

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу ТОПЧИЁВА Анатолия Андреевича «Влияние модификаторов на диэлектрические свойства и формирование структуры керамики на основе цирконата – титаната свинца», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

Интерес к пьезоэлектрическим керамикам, вызванный большими возможностями их технического применения: от классических пьезоакустических преобразователей до интеллектуальных конструкций в структуре микро электромеханических систем, не ослабевает. В последнее время наблюдается рост заинтересованности в использовании пьезоэлектриков в создании и применении «интеллектуальных» материалов и структур. Наиболее востребованными пьезоэлектрическими материалами являются модифицированные системы на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС). Не смотря на множество публикаций и использование разнообразных модификаторов для бессвинцовых пьезоэлектрических керамик и построению многокомпонентных систем на основе ниобата натрия и титаната бария, на настоящий момент все еще отсутствуют бессвинцовые пьезокерамические материалы, имеющие надежную воспроизводимость и технологическую достижимость необходимых для практического использования параметров.

Таким образом, диссертационная работа, *цель* которой заключается в выявлении влияния модификаторов и конечной температуры спекания на структуру и физические свойства керамики на основе цирконата-титаната свинца, и на особенности электрофизических свойств и микроструктуры керамики, металлизированной по различным технологиям, несомненно, обладает **актуальностью и практической значимостью.**

Основное содержание работы опубликовано в 9 статьях, из них 3 в журналах, цитируемых в базах данных Web of Science и Scopus.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Работа содержит 131 страница основного текста, 81 рисунок, 19 таблиц, список литературы из 115 наименований.

Во введении дана общая характеристика работы, обоснована актуальность темы, определена цель исследований, поставлены задачи работы. Показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Сформулированы основные научные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения об апробации работы, публикациях по теме диссертации, структуре и объеме работы, отмечен **личный вклад** автора.

Сформулированные цель и задачи работы отвечают **критериям новизны**, важны для установления механизмов вхождения модифицирующих добавок в процессе спекания образцов и их влияния на формирование структуры и сегнетоэлектрические свойства пьезокерамик.

Первая глава диссертации посвящена обзору литературы и постановке задачи исследований. Представлено описание микроструктуры сегнетоэлектрических керамик. Отмечены модификаторы, вводимые в керамику для улучшения характеристик в зависимости от конкретного применения. В литературном обзоре подробно описаны способы металлизации пьезоэлектрических керамик. Особое внимание уделено сравнительно новому способу – металлизации в ВЧ или СВЧ электромагнитном поле. На основе анализа литературных данных сформулирована постановка задач исследований.

Во второй главе описаны используемые в работе современные экспериментальные методики по исследованию структуры: растровой электронной микроскопии (РЭМ) и режим силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМП) атомно-силовой микроскопии (АСМ); и диэлектрических свойств. Приведены сравнительные исследования боковых сколов и фронтальной поверхности сегнетоэлектрической керамики. Отмечается отсутствие существенных различий в форме и размерах зерен в глубине образца и на поверхности, в тоже время у зерен на свободной (фронтальной) поверхности наблюдаются ступени роста, свидетельствующие о том, что процесс рекристаллизации в ходе спекания на поверхности образца осуществляется за счет бокового роста зерен. В третьем пункте главы перечислены исследуемые в диссертации модифицированные составы ЦТС: ЦТС-19; ЦТБС; ЦТССт; ЦТСНВ; ЦТС-46, представлен технологический регламент спекания образцов ЦТС-46, на

основании которого обоснован выбор режимов спекания исследуемых в диссертации образцов.

Основные результаты работы и их обсуждение представлены третьей и четвертой главах диссертации.

В третьей главе рассмотрено влияния модификаторов на структурные особенности промышленных составов керамики ЦТС и равномерность их вхождения в образцы. Установлено, что для всех составов характерно повышенное содержание кислорода и пониженное содержание свинца, по сравнению с данными соответствующими химической формуле. Расхождение объяснено тем, что в процессе спекания керамики свинец частично улетучивается, а его место может занимать кислород. Отдельное место в главе занимает описание цикла исследований по влиянию способа металлизации (по промышленной технологии и СВЧ–металлизация) на структуру и диэлектрические свойства керамик ЦТС с различными модифицирующими добавками. В качестве интересного результата данного исследования можно отметить, что толщина приповерхностной области, в которой наблюдается «спекание» зерен в процессе промышленной металлизации зависит от типа модифицирующих добавок и наблюдается не у всех составов, тогда как разогрев поверхности при СВЧ–металлизации приводит к сильному «спеканию» зерен у всех исследуемых составов керамики ЦТС. Исследования комплексной диэлектрической проницаемости в интервале частот 20 Гц – 1 МГц показали отсутствие дисперсии и не выявили существенных различий в ходе частотных зависимостей действительной и мнимой составляющих у образцов с разным типом электродов. Установлено, что введение модификаторов в виде оксидов цинка, висмута и марганца приводит не только к уменьшению размера зерен керамики ЦТС, но и оказывает влияние на частотный диапазон диэлектрической дисперсии.

Четвертая глава посвящена сравнительному анализу физических свойств образцов сегнетоэлектрической керамики системы ЦТС-46, спеченных при различных температурах с выдержкой во времени и без. Показано, что у керамики ЦТС-46 существует «пороговая» температура спекания – 950 °С, выше которой рост зерен в процессе рекристаллизации прекращается. Исследования на РЭМ выявили области с аномальной структурой у образцов, спеченных при

температурах 890 – 930 °С. Кроме зерен обычной формы, у этих образцов наблюдаются «спёки» значительно большего размера. Сделан интересный вывод о том, что элементы модифицирующих оксидов материала ЦТС-46, составляющие эти образования, улетучиваются в процессе спекания. Исследование доменной структуры методом силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика показало присутствие сегнетоэлектрических доменов уже в образцах, спеченных на 100 градусов ниже температуры спекания, соответствующей технологическому регламенту.

Сравнительный анализ частотных зависимостей диэлектрической проницаемости выявил наличие у образцов, спеченных без выдержки, аномалии в области низких частот, отсутствующие у образцов, спеченных с выдержкой во времени. Сделано предположение, что именно введение в состав ЦТС-46 соответствующих модифицирующих оксидов (PbO, ZrO₂, TiO₂, SrO, WO₃, Bi₂O₃, Ni₂O₃, CdO, GeO₂) является причиной различия в поведении диэлектрической проницаемости на низких частотах. В тоже время, поскольку модифицирующие оксиды испаряются в процессе спекания, то на свойства керамики ЦТС влияют не сами модифицирующие добавки. Они играют роль катализаторов в процессе формирования структуры зерен при спекании образцов.

Не смотря на то, что на первый взгляд в третьей и четвертой главе рассматриваются различные вопросы, их цельность подтверждается обобщенными научными положениями, выносимыми на защиту. Рассмотренные выше результаты полностью отражены в **выводах**, на основании которых можно заключить, что все поставленные задачи в диссертационной работе успешно решены.

Работа выполнена на высоком экспериментальном уровне, который определяет достоверность полученных данных. Основное содержание работы опубликовано в 9 статьях, из них 3 в журналах, цитируемых в базах данных Web of Science и Scopus. Результаты апробированы на всероссийских и международных конференциях. Автореферат достаточно полно отражает основное содержание диссертации.

По диссертационной работе имеются следующие *замечания*:

1. В тексте диссертационной работы присутствует большое количество орфографических, синтаксических, стилистических ошибок и опечаток: стр.

26 – «...сербезно...»; стр. 39 – «...pezoresponse...»; стр. 47 – «...при температуре 300°K...»; стр. 11, ссылка на литературу указана [9], а должно быть [19]; формулы (1) – (4) наверняка взяты из литературы, требуются ссылки; стр. 84 – первое предложение – ошибка в ссылке на рис. 3.33, должно быть рис. 3.32; стр. 20, последний абзац «Последние детальные исследования [27, 48, 49] области морфотропной границы керамики ЦТС дают эволюцию фазовых превращений, представленную на рис. 1.7.», рис. 1.7 – ссылка [25] – Ротенберг, Б. А. Микроструктура и диэлектрические свойства керамики $Ba[Ti_{1-x}(Ln_{1/2}Nb_{1/2})_x]O_3$. / Б.А. Ротенберг, О.В. Рубинштейн, С.В. Штельмах, В.В. Павшуков, И.К. Боричева // Неорганические материалы. - 2014. - Т. 50, № 8. - С. 921.; рис. 1.8., таблица 1.1 – нет указания на источник литературы.

2. Стр. 55, рис. 2.15 – с какой целью представлены РЭМ изображения поверхности пленок ЦТС-46?
3. Глава 3, п. 3.1.1 – не описана процедура определения размера зерен по РЭМ изображениям. Нужно было приводить гистограммы распределения, как например сделано в работе Yan X. et al. Soft and hard piezoelectric ceramics for vibration energy harvesting //Crystals. – 2020. – Т. 10. – №. 10. – С. 907. (<https://doi.org/10.3390/cryst10100907>); таблица 3.1. Что такое «цент»?
4. Нет информации о значении шероховатости поверхности и размере зерен, определенных по результатам сканирующей зондовой микроскопии: рис. 3.19 – 3.22, это же относится и к рис. 4.1; значения размеров доменов по данным СМП даны только в автореферате диссертации.
5. Из рис. 3.35(б) можно было бы определить значение константы Кюри-Вейса для керамики на основе цирконата – титаната свинца и сделать сравнение с литературными данными.

Тем не менее, отмеченные недостатки не снижают общего высокого уровня представленной диссертационной работы, поэтому не являются принципиальными для ее общей положительной оценки.

Считаю, что по актуальности, научной новизне, объему проведенных исследований и практической значимости диссертационная работа Топчиёва А.А. «Влияние модификаторов на диэлектрические свойства и формирование структуры

керамики на основе цирконата – титаната свинца» отвечает критериям «Положения о присуждении ученых степеней» (п.п. 9-14) утвержденного постановлением Российской Федерации № 842 от 24.09. 2013г., и соответствует паспорту специальности «Физика конденсированного состояния», а её автор Топчиёв Анатолий Андреевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

27 октября 2021 г.

Ph.D., кандидат физ.-мат. наук,
заведующий лабораторией физики
оксидных сегнетоэлектриков НИТУ
«МИСиС»
119049, Москва, Ленинский пр, д. 4
Тел.: +7495-955-0151
E-mail: dm.kiselev@misis.ru

Киселев Дмитрий Александрович