

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе НИУ МИЭТ,

д. т. н., профессор,

С. А. Гаврилов



« 10 » _____ 2023 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Ильиной Татьяны Сергеевны «Состав, структура и сегнетоэлектрические свойства керамик на основе KNN», представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа, предоставленная на отзыв, состоит из введения, пяти глав, заключения и списка используемых источников из 231 наименования, изложена на 108 страницах машинописного текста, включает 58 иллюстраций и 19 таблиц.

Актуальность темы диссертационного исследования

Установление взаимосвязи состава структуры и свойств бессвинцовых керамик на основе ниобата калия натрия интересно как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Проблема замены высокотоксичных пьезокерамик на основе цирконата титаната свинца продиктована требованиями экологической защиты окружающей среды, а ниобат калия натрия является перспективным кандидатом на роль материала для замены цирконата титаната свинца. Характеристики материалов на основе $K_xNa_{1-x}NbO_3$ (KNN) определяются комплексом свойств, в особенности типом легирующих добавок, кристаллической структурой и условиями синтеза. В работе Ильиной Т.С. установлены закономерности связей состав-структура-сегнетоэлектрические свойства керамик на основе KNN при использовании комплекса аналитических методов: силовая микроскопия пьезоэлектрического отклика (СМП), рентгеновская дифракция (РД), растровая электронная микроскопия (РЭМ), энерго-дисперсионный анализ (ЭДС) и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС).

Автором Ильиной Т.С. впервые проведено исследование элементного состава KNN керамик с использованием двух аналитических методов (ЭДС, РФЭС) и установлены зависимости содержания сегнетоэлектрической фазы от отношения $(K+Na)/Nb$.

Изучение механизмов улучшения сегнетоэлектрических свойств керамик на основе KNN является актуальной задачей современной науки, а изучение химического состояния элементов способствует решению проблем, связанных с технологией синтеза.

Комплексный подход в изучении свойств, а именно одновременное исследование фазового состава, элементного состава и свойств каждой из фаз, дает незаменимую информацию для регулирования сегнетоэлектрических свойств.

Общая характеристика работы

Во Введении автором работы представлена актуальность выбранной темы диссертационной работы, формулируются цели и задачи, научная новизна и значимость работы, излагается структура диссертации.

Глава 1 является обзором литературы, в котором рассматривается кристаллическая структура кристаллов $K_xNa_{1-x}NbO_3$, типы и свойства фазовых границ, а также способы их формирования. Детально проанализированы особенности легирования, принципы выбора легирующих элементов, основанные на величине ионных радиусов, электроотрицательности и валентности. Рассмотрены особенности возможной кристаллической структуры KNN – ромбической, тетрагональной и кубической. Кроме того, детально рассмотрено влияние легирования на температуры фазовых переходов и величины пьезоэлектрических коэффициентов.

В Главе 2 диссертационной работы описаны методики выполнения измерений и анализа экспериментальных данных. Подробно описаны методы исследования, применяемых для изучения свойств образцов. Кристаллическая структура исследована методом рентгеновской дифракции, доменная сегнетоэлектрическая структура методом силовой микроскопии пьезоотклика, а состав керамик на основе KNN изучен методами энерго-дисперсионного анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

В Главах 3–5 приводятся результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы. Методом силовой микроскопии исследованы шесть серий составов керамик, в результате чего рассчитано содержание сегнетоэлектрической фазы. Выделены наиболее эффективные составы, для которых проведено исследование элементного и фазового составов. Отмечено

увеличение процентного содержание сегнетоэлектрической фазы при легировании ионами Ag^+ , Ba^{2+} , Zr^{4+} . Продemonстрировано одновременное использование методов силовой микроскопии пьезоотклика, получение изображений фазового контраста и состава фаз для одной и той же локальной области. Обнаружено два химических состояния, одно из которых свидетельствует о наличии вторичной фазы.

В Заключение автор делает выводы, полученные при выполнении диссертационной работы. Диссертация выполнена на очень высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Результаты, полученные при выполнении диссертации, опубликованы в ведущих рецензируемых научных журналах (4 статьи), входящих в перечень ВАК/Scopus, и представлены на национальных и международных научных конференциях (5 докладов). Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации.

Анализ научных положений, выносимых на защиту

На защиту автор выносит 6 научных положений, которые обоснованы в главах 2 и 3.

Первое положение, выносимое на защиту, касается положительного влияния концентраций легирующих добавок AgNO_3 и BaZrO_3 на процентное содержание сегнетоэлектрической фазы керамик KNN, что является перспективным для совершенствования условий синтеза.

Второе положение, выносимое на защиту, детально рассматривается и обосновывается в главе 3 (подглавы 3.4 и 3.5) на основе собственных результатов автора.

Третье положение, выносимое на защиту, доказывается в рамках исследований фазового состава, проведенных методом рентгеновской дифракции, и полученных методом Ритвельда характеристик фаз. Экспериментально установлено сосуществование ромбоэдрической и тетрагональной фаз в составах $(1-x)\text{KNN} - x\text{BaZrO}_3 + 1\% \text{SiO}_2$.

Четвёртое положение, выносимое на защиту, имеет значительный фундаментальный интерес. Обнаруженная корреляция содержания вторичной фазы и концентрации ионов калия, рассчитанная по фотоэлектронному спектру K 2p в области $E_{\text{св}} = 292 - 293$ эВ, отмечена впервые и является необходимой научной основой в понимании механизмов улучшения сегнетоэлектрических свойств ниобата калия натрия.

Пятое положение, выносимое на защиту, имеет значительный прикладной интерес. Действительно, продемонстрированное одновременное применение комплекса аналитических методов исследования свойств (РД, РЭМ, ЭДС, СМП,

РФЭС) является необходимым инструментом для понимания и обоснования зависимостей сегнетоэлектрических свойств, кристаллической структуры и типа легирования.

Все научные положения обоснованы автором в достаточной степени, формулировки и достоверность не вызывают сомнений.

Теоретическая и практическая ценность диссертации

Результаты, полученные в диссертационной работе, могут быть использованы с целью совершенствования технологии синтеза и контроля качества получаемых твердых растворов, включая использование более эффективных легирующих ионов с целью улучшения сегнетоэлектрических свойств. Керамики ниобата калия натрия перспективны для использования в различных областях техники, включая микроактюаторы, ультразвуковую диагностику, манометры.

Научная новизна

Впервые проведено комплексное исследование элементного состава KNN керамик с использованием двух аналитических методов (ЭДС, РФЭС). Одновременное исследование локальной области керамики на основе KNN методом силовой микроскопии пьезоотклика и энерго-дисперсионной спектроскопии также проведено впервые.

Обнаружено два неэквивалентных состояния калия при проведении анализа рентгеновских фотоэлектронных спектров, одно из которых идентифицировано как химическое состояние калия, находящегося в составе несегнетоактивной фазы. Проведен анализ кристаллических структур KNbO_3 и $\text{K}_6\text{Nb}_{10.8}\text{O}_{30}$, на основании чего вынесено предположение о возможной причине сдвига фотоэлектронного спектра K 2p.

Достоверность и надёжность результатов

Достоверность и воспроизводимость результатов измерений методами СМП, РД, РЭМ, ЭДС и РФЭС подтверждалась контролем стандартных образцов и использованием отработанных методик измерений. Все образцы керамик были изготовлены по отработанным методикам. Представленные результаты опубликованы автором в журналах, индексируемых в базах Web of Science, Scopus, и представлены на международных научных конференциях.

Рекомендации по использованию результатов диссертации

Новые результаты, полученные в работе, представляют интерес для инженеров и ученых, специализирующихся в физике сегнетоэлектриков и химии твердого тела. Предложенный комплекс методик исследования может быть рекомендован для использования в таких организациях, как АО «НИИ «Элпа» (Зеленоград), НИИ физики ЮФУ (Ростов-на-Дону), ООО "Аврора-ЭЛМА" (Волгоград).

Некоторые замечания

При общем положительном впечатлении от диссертационной работы Ильиной Т.С. следует, тем не менее, сделать ряд замечаний:

1. В литературном обзоре отсутствует информация о доменной структуре и процессах локального переключения поляризации, полученные с помощью методов сканирующей зондовой микроскопии.
2. Отсутствие Z-шкалы на рисунках 22, 23 и 48 не дает полного представления о стабильности индуцированного состояния поляризации в течении длительного времени. Необходимо было представить профили и соответствующие графики стабильности (релаксации) поляризации.
3. Имеется ряд опечаток и неточностей: в тексте диссертации часто приводится неполная химическая формула $BaZr$ и AgN ; присутствует некорректная ссылка [209] в списке литературы.

Указанные замечания не снижают общего высокого научного уровня и ценности работы диссертанта. Поставленные цели достигнуты, задачи решены, полученные данные не вызывают сомнения. Работа является логически целостным и завершенным научным исследованием, в рамках которого получен ряд новых результатов, представляющих несомненный фундаментальный и практический интерес. Материал диссертации изложен последовательно, рисунки и графики полно иллюстрируют полученные автором результаты.

Таким образом, диссертация Ильиной Татьяны Сергеевны «Состав, структура и сегнетоэлектрические свойства керамик на основе KNN» представляет собой законченное научное исследование, которое выполнено на высоком уровне и в которой содержится решение научной задачи установления закономерностей состав-структура-сегнетоэлектрические свойства керамик на основе KNN, имеющей значение для развития соответствующей отрасли знаний, и полностью удовлетворяет требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в «Национальном исследовательском технологическом университете «МИСИС», а ее автор заслуживает присвоения ученой степени

кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

Диссертация Ильиной Т.С. и отзыв заслушаны, обсуждены и утверждены на заседании Ученого совета института Перспективных материалов и технологий НИУ МИЭТ (протокол № 2 от «18» октября 2023 г.). Отзыв одобрен единогласно участвовавшими в заседании членами Ученого совета в количестве 17 человек путем открытого голосования: «за» 17 человек, «против» – нет, «воздержались» – нет.

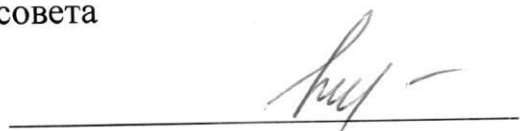
Отзыв составили и подписали:

д.т.н., проф.



Д. Г. Громов

уч. секретарь Ученого совета
института ПМТ
к.х.н., доцент



М. С. Михайлова

Дата подписания отзыва: « 19 » октября 2023 г.

Даём свое согласие на обработку персональных данных.

Подписи сотрудников НИУ МИЭТ удостоверяю
Нач. ОРП
Национального исследовательского
университета «МИЭТ»



Е. И. Данилова



Сведения о ведущей организации

Наименование: федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники»

Адрес: 124498, г. Москва, г. Зеленоград, площадь Шокина, дом 1

Телефон: +7- (499) 731-44-41

Электронная почта: netadm@miee.ru

Официальный сайт: <https://miet.ru/>