

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Кузенка Данила Володимировича

"Нелінійні ефекти в п'єзокераміці на основі твердих розчинів

$\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ",

яка подана на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

Дисертаційна робота Кузенка Данила Володимировича "Нелінійні ефекти в п'єзокераміці на основі твердих розчинів $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ " присвячена рішення актуального наукового завдання пов'язаного із дослідженням релаксаційної поведінки сегнетокераміки; отриманню зв'язків особливостей цих об'єктів із необоротною зміною їхніх як п'єзо- і сегнетоелектричних властивостей, так і структури.

Метою дисертаційної роботи є встановлення фізичної природи та закономірностей релаксаційних процесів, які відбуваються після припинення впливу зовнішніх чинників у твердих розчинах $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ та побудова фізичної моделі цих процесів.

Проблема встановлення залежності фізичних властивостей п'єзоелектричних керамічних матеріалів від зовнішніх впливів, релаксаційних процесів, стабільності та оборотності-необоротності їх властивостей у фізиці сегнетокераміки не є новою. Прямий п'єзоэффект та зворотний п'єзоэффект були відкриті ще братами Жаком і П'єром Кюрі в 1880-1881 рр. Не дивлячись на те, що п'єзоэффекти давно відомі, дослідження в цій області вкрай важливі й на цей час як в науковому так і в практичному плані. У побуті можна спостерігати п'єзоэффект, наприклад, в запальничці, де іскра утворюється від натиску на п'єзо-пластинку, при медичній діагностиці з використанням ультразвукової діагностики (УЗД), в якій використовуються п'єзоелектричні джерело і сенсор ультразвуку. Передовою областю п'єзоелектрики є скануюча зондова мікроскопія (СЗМ). З п'єзоелектриків

виготовляють елементи зондових мікроскопів, які здійснюють переміщення зонда в площині зразка з точністю до $0,01 \text{ \AA}$ і інше.

Останнім часом, виникли нові важливі задачі, що потребують п'єзоелектриків із вдосконаленими характеристиками для широкого використання у сучасній техніці в якості елемента датчика тиску. Існують п'єзоелектричні детонатори, джерела звуку величезної потужності, мініатюрні трансформатори, кварцові резонатори для високо стабільних генераторів частоти, п'єзокерамічні фільтри, ультразвукові лінії затримки та інше.

Найбільш широке застосування в цих цілях окрім класичного кристалічного кварцу отримали нові матеріали. Серед них, поляризована п'єзокераміка, яка виготовлена з полікристалічних сегнетоелектриків, наприклад, з цирконату - титанату свинцю.

У дисертаційній роботі Кузенка Д. В. представлені наукові та практичні результати, які були отримані автором внаслідок проведення експериментальних досліджень релаксаційної поведінки п'єзоелектричних сегнетоелектричних керамічних матеріалів на основі твердих розчинів $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ після припинення дії на них зовнішніх чинників (постійного і змінного електричного поля, температурного відпалу, механічного одновісного стиску). Розглянуто як їх індивідуальну дію, так й в комплексі із дією постійного електричного поля. Важливо, що ці впливи було здійснено в режимах оборотної і необоротної зміни властивостей.

Таким чином, *тема дисертаційної роботи є актуальною*. Про її актуальність свідчить також те, що низка наукових та практичних результатів, викладених у дисертаційній роботі, були отриманні у ході виконання здобувачем досліджень за такими держбюджетними НДР:

1. «Синтез та дослідження властивостей наноструктурних матеріалів на основі складних оксидів та карбідів» (2007–2009 рр., номер державної реєстрації 01070010669).

2. «Дослідження впливу впорядкованої кристалічної текстури і наномасштабних структур на властивості безсвинцевої кераміки: синтез та консолідація, електрофізичні властивості» (2007–2009 рр., номер державної реєстрації 0107U010667).

3. «П'єзокераміка в екстремальних умовах: формування наноструктури, електрофізичні властивості, технологічні аспекти» (2007–2009 рр., номер державної реєстрації 0110U000367).

4. «Розробка основ нових технологічних процесів отримання функціональних та конструкційних матеріалів на базі тугоплавких сполук, феритів та п'єзоелектриків нового покоління» (2010–2012 рр., номер державної реєстрації 0110U000366).

5. «Фізичні і фізико-хімічні механізми утворення нових п'єзокерамічних матеріалів, що є структурними нанокомпозитами. Нові безсвинцеві матеріали», (2010–2012 рр., номер державної реєстрації 0110U000367).

Коли йдеться про вивчення властивостей і розробку нових п'єзоелектричних матеріалів, завжди виникає питання “до якої наукової спеціальності відносяться такі дослідження?”. Якщо відкрити Паспорт спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла (галузь науки: фізико-математичні науки), то у ньому зазначено, що формула цієї спеціальності сформульована так: “Галузь науки, яка експериментально та теоретично вивчає структури, фізичні властивості та кінетичні явища в кристалічних та аморфних середовищах, вплив зовнішніх полів, іонізуючої радіації, потоків частинок на мікро- і макропроцеси при різних умовах (температура, тиск тощо). Дослідження використовують методи або містять результати, що можуть бути використані для матеріалів різних типів”, а серед перерахованих напрямків дослідження за цією спеціальністю є:

– Вивчення впливу зовнішніх чинників (температури, механічних напружень, статичних електричних полів) на фізичні властивості твердих тіл

і встановлення особливостей кінетичних і релаксаційних процесів, зумовлених цим впливом;

– Дефекти кристалічної будови, еволюція дефектної структури під впливом зовнішніх чинників, взаємодія дефектів, вплив дефектної структури на фізико-механічні та кінетичні властивості твердих тіл.

Таким чином, *результати, що отримані у дисертаційній роботі Кузенка Д. В., відповідають Паспорту спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла (галузь науки: фізико-математичні науки)* і вище перерахованим напрямкам дослідження за цією спеціальністю.

Новизна отриманих результатів

Дисертаційна робота Кузенка Д.В. безумовно містить *низку нових результатів*. Серед них, в першу чергу, хочу виділити такі:

1. Експериментальний доказ того, що після дії температури, електричного поля, механічного напруження релаксація діелектричної проникності сегнетокераміки $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ описується логарифмічним законом. Такий результат вказує на наявність низки часів релаксації у полікристалічних твердих розчинах $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, що містять структурні дефекти із різною енергією активації.

Цей результат, є характерним для кераміки, *що вказує на достовірність отриманих результатів*.

2. Доведення того, що інтервали $E_c - E_{кр}$ і $T_C - T_{кр}$ зростають при переході з ромбоєдричної області фазової діаграми твердих розчинів $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ у тетрагональну. Це пояснюється більш високими значеннями однорідного параметру деформації тетрагональної структури у порівнянні із ромбоєдричною.

3. Встановлення того, що нелінійна залежність релаксаційних характеристик п'єзоелектричної кераміки на основі $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ від амплітуди зовнішніх чинників визначається перебудовою доменної структури цього твердотілого об'єкту.

Достовірність отриманих результатів

Про достовірність результатів, отриманих в дисертації Кузенка Д. В, крім вище наведеного в першому пункті мого відгуку, щодо новизни отриманих результатів, свідчать як застосування сучасних методів дослідження, так і їх широкий спектр.

Теоретичне значення результатів дисертації

Серед результатів, що мають теоретичне значення, в першу чергу хочу підкреслити такі:

1. Розробка модельного опису механізму довготривалої релаксації, в основі якої лежить зміна зарядового стану дефектів кристалічної ґратки (кисневих вакансій), та опис її стадій.

2. Подальший розвиток уявлення про те, що релаксація у полікристалічних сегнетоелектричних матеріалах відбувається за логарифмічним законом.

3. Встановлення того, що нелінійна залежність релаксаційних характеристик п'єзоелектричної кераміки на основі $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ від амплітуди зовнішніх чинників визначається перебудовою доменної структури цього об'єкту.

Практичне значення результатів дисертації

Результати, які отримані у дисертації Кузенка Д. В. мають практичне значення. Серед них, перш за все, мають бути виділені такі:

1. Прогнозування властивостей зразків у процесі старіння, яке базується на доведеному в дисертації логарифмічному закону релаксації.

2. Оцінки можливості збільшення терміну експлуатації п'єзокерамічних елементів у складі радіоелектронної апаратури. Ці оцінки базуються на отриманих у дисертаційній роботі значеннях граничних амплітуд, які поділяють діапазони оборотних-необоротних змін властивостей п'єзоелектричної кераміки.

3. Цілеспрямований пошук нових високоефективних п'єзоелектричних

керамічних матеріалів, який базується на запропонованому в дисертаційній роботі механізмі релаксації післядії, яка є довготривалою.

Структура дисертації

Вступ має класичний зміст де обґрунтовано доцільність виконання досліджень і актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та визначено основні завдання щодо її досягнення, представлено інформацію про об'єкт, предмет та методи досліджень, наукову новизну та практичну значимість одержаних результатів. Висвітлено особистий внесок здобувача, відомості про апробацію результатів роботи та публікації за темою дисертації.

Перший розділ "Нелінійні і релаксаційні процеси у сегнетоелектриках" присвячено огляду літературних даних за темою дисертації. Аналіз літературних даних наведено в обсязі оптимальному для подальшого обговорення результатів, отриманих в дисертації.

У другому розділі "Експериментальна частина" наведено опис методик приготування зразків, експериментальних установок і методики вимірювань, що використовувались в роботі.

Досліджувались виготовлені за керамічною технологією п'єзокерамічні елементи на основі твердих розчинів $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($0.45 \leq x \leq 0.60$) різної сегнетожорсткості.

У третьому розділі "Довготривала релаксація в п'єзокераміці $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$. Лінійні оборотні процеси" отримано наступні важливі результати. Доведено, що в лінійному режимі, тобто, коли до п'єзоелектричних керамічних зразків прикладені зовнішні впливи малої амплітуди, відбувається довготривала релаксація властивостей зразка до вихідного стану. Якщо зовнішні чинники мають різну природу, то довготривала релаксація властивостей описується логарифмічним законом. Кузенко Д. В. зробив логічний висновок про те, що такий характер релаксації після припинення впливів вказує на її єдиний механізм і природу. Важливим

є й наступний результат про те, що часи впливу і післядії розрізняються на 3 порядки величини. Все це дало можливість автору запропонувати модель механізму релаксації післядії, яка розглядається як довготривалий процес. З фізичної точки зору такий опис базується на уявленнях про дефекти кристалічної ґратки – кисневі вакансії, їх перетворенні в F -центри із наступною релаксацією.

Запропонована модель релаксації пояснює такі особливості релаксаційної поведінки досліджуваних сегнетокерамічних зразків. По-перше, значну різницю часів дії зовнішніх чинників і післядії. Під час зовнішніх впливів відбувається вивільнення електронів, які після зняття таких впливів захоплюються кисневими вакансіями. Це захоплення електронів протікає із утворенням F -центрів і, як результат, виникає додаткове електричне поле. Воно впливає на величину діелектричної проникності. Цей процес відбувається дуже швидко. Подальший розпад заряджених дефектів вже відбувається тривалий час (десятки годин), що й обумовлює довготривалу релаксацію.

У четвертому розділі "Нелінійність релаксаційних характеристик і структурні зміни, спричинені температурним відпалом" наведено результати дослідження нелінійності релаксаційних характеристик та їх зв'язок із структурними змінами, що виникають внаслідок термічного відпалу зразків.

Для цих досліджень були вибрані тверді розчини $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (сегнетожорсткі і сегнетом'які). Вміст Zr іонів змінювався в інтервалі $0.45 \leq x \leq 0.60$. У результаті досліджень було отримано, що після термічного впливу релаксація властивостей досліджених зразків проходить за законом, який є близьким до логарифмічного. Максимум швидкості релаксації спостерігається при температурах відпалу нижче точки Кюрі ($T_{\text{кр}} < T_C$). Нелінійна залежність швидкості релаксації діелектричної проникності після термічного впливу зразків обумовлена розупорядкуванням їх доменної структури. Для зразків, які відповідають різним ділянкам фазової діаграми

твердих розчинів $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, температурний інтервал $T_C - T_{кр}$, в якому відбувається розпад доменної структури, є різним. Для зразків із тетрагональною структурою він більший ніж для зразків із ромбоєдричною структурою. Автор пов'язує цю відмінність із більшим значенням однорідного параметра деформації δ в тетрагональних зразках у порівнянні з ромбоєдричними. Виявлено вплив поляризованості зразків на нелінійну температурну залежність швидкості релаксації. Термодинамічний аналіз температурної залежності залишкової поляризації $P(T)$ методами феноменологічної теорії фазових переходів другого роду показав, що відхилення експериментальної залежності $P(T)$ від теоретичної в температурній точці $T_{кр}$ пояснюється внеском доменної поляризації у загальну поляризацію сегнетоелектрика. Підкреслено, що отримані результати повністю відповідають запропонованій моделі згідно із якою довготривала релаксація обумовлена зміною зарядового стану кисневих вакансій кристалічної ґратки.

У п'ятому розділі "Нелінійність сегнетоелектричних властивостей релаксаційних характеристик, структурні зміни, які викликані електричним полем" представлені результати експериментального вивчення релаксаційних процесів, що виникають після впливу постійного електричного поля з напруженістю, яка здатна викликати перебудову доменної структури зразка. Досліджувані зразки – тверді розчини $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($0.45 \leq x \leq 0.60$). Розглянуто релаксаційні процеси часткової та повної переполяризації, які виникають під дією постійного електричного поля.

Зауваження до роботи

1. Дискусійною є, на мій погляд, назва дисертації, бо об'єктом дослідження даної роботи є релаксаційні процеси після зовнішніх впливів. Саме вони викликають оборотні, або необоротні зміни властивостей п'єзоелектричної кераміки. В назві дисертації зазначено "нелінійні ефекти". Звичайно, дисертант досліджував й такі процеси, коли рівень збудження

викликав нелінійні амплітудні залежності як коефіцієнтів релаксації, так й п'єзо- і діелектричних властивостей. Все ж таки на мою думку, в назві краще було би зробити акцент саме на релаксаційних особливостях поведінки досліджуваних зразків.

2. Для пояснення ефекту довготривалої релаксації здобувачем була запропонована модель релаксації заряджених F -центрів, які виникають за наявності вільних електронів. Водночас, при температурах вимірювання релаксації питомий опір п'єзокераміки ЦТС складає 10^{10} - 10^{12} Ом·м, що знижує ймовірність активації електронної провідності в межах досліджуваних температур і електричних полів. На цьому тлі, може стати важливим механізм, який забезпечує інжекцію електронів у приповерхневі шари зразка, тобто той, що обумовлено міграцією електронів із металевих електродів. Разом із тим, можливість такого пояснення недостатньо проаналізована в дисертації.

3. Для проведення аналізу релаксаційних залежностей діелектричної проникності здобувач побудував графіки в напівлогарифмічному масштабі, відкладаючи по осі абсцис логарифм часу. В то же час, фізика релаксаційних явищ має багато прикладів умовного опису довготривалої релаксації розтягнутою експонентою від часу, коли реально існує кілька підсистем із різними часами релаксації. Чи є фізичний зміст у такій логарифмічній апроксимації? Чи розглядав дисертант можливість апроксимації кількома експонентами?

4. На сторінках 95-96 дисертації обговорюються результати вивчення довготривалої релаксації після комплексного впливу електричного поля і нагріву зразків складу $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$. При цьому аналізується залежність часу релаксації від температури в різних електричних полях. Виникає питання: чому не досліджено зміну петель діелектричного гістерезису P - E при різних температурах? Чи можлива релаксація петлі гістерезису P - E після температурного відпалу зразків?

5. У дисертаційній роботі на сторінках 100 і 128 наведено ділянки рентгенівських дифрактограм для окремих дублетних ліній в межах $1-2^\circ$. Чому не показана вихідна рентгенограма зразків? Чому відносна зміна дублетних ліній при різних температурах відпалу і при переполяризації зразків проаналізована саме для цих кристалографічних площин? Чим все це обумовлено?

6. Для визначення рівня мікронапружень в об'ємі зерен в результаті температурного відпалу дисертантом була побудована температурна залежність ширини β дифракційного максимуму на половині висоти піку дифракційної лінії для зразка складу $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$ (сторінка 102 дисертації). Виходячи з цього, можна оцінити відносну деформацію методом інтегральної ширини. Але ці обчислення не виконані в дисертації. Чому? Також не зрозуміло чому в дисертації не наведені вихідні рентгенограми зразків.

7. У дисертації зазначено, що після відпалу при критичній температурі відбувається зміна структури рентгенівських ліній для зразків складу $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$ і $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42})\text{O}_3$ (Рис.4.8 та 4.9 дисертації). Але для детального вивчення процесу зміни доменної структури потрібно використовувати трансмісійну електронну або ж п'єзоелектричну силову мікроскопію. Збільшення скануючої електронної мікроскопії, яка використана в дисертації (сторінка 101 дисертації), не дає змоги спостерігати зміни доменної структури безпосередньо.

Наведені зауваження не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи Кузенка Д. В., а скоріше мають дискусійний характер.

Висновок

Дисертаційна робота Кузенка Данила Володимировича "Нелінійні ефекти в п'єзокераміці на основі твердих розчинів $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ " є **закінченим науковим дослідженням**. Мета та задачі досягнуті. Дисертація написана чіткою мовою, а текст автореферату вірно відбиває зміст дисертації.

Виходячи із вищенаведеного можна зробити такий висновок. Дисертація Кузенка Данила Володимировича "Нелінійні ефекти в п'єзокераміці на основі твердих розчинів $Pb(Zr,Ti)O_3$ " виконана на високому науковому рівні, який відповідає вимогам п.п. 9, 11, 12 "Порядку присудження наукових ступенів", затвердженого постановою Кабінету Міністрів України №567 від 24.07.2013, а її автор Кузенко Данило Володимирович – заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент
доктор фізико-математичних наук,
професор, завідувачий відділу
гетероструктурованих матеріалів
Інституту сцинтиляційних
матеріалів, НАН України




Микола Захарович Галунов

Підпис М.З. Галунова

З А С В І Д Ч У Ю:

Учений секретар Інституту
сцинтиляційних матеріалів
НАН України,
кандидат технічних наук



 Юрій Миколайович Дацько
19.04.21

Відгук отриманий 20.04.21
Учений секретар спеціалізованої вченої ради Д64.071.03
Олена Шурінова