

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Кузенка Данила Володимировича

«Нелінійні ефекти в п'єзокераміці на основі твердих розчинів $Pb(Zr,Ti)O_3$ »,

яка подана на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

Актуальність та практичне значення роботи

Загальною рисою функціональних матеріалів є можливість керувати їх фізичними властивостями шляхом прикладення зовнішніх полів. На сьогодні такі матеріали знайшли широке застосування у пристроях сучасної електроніки. Одними з найбільш широко застосовуваних функціональних матеріалів є п'єзоелектрики. Серед інших п'єзоелектричних матеріалів треба виділити кераміку на основі твердих розчинів цирконату-титанату свинцю $Pb(Zr,Ti)O_3$ (ЦТС), яка володіє високими п'єзоелектричними параметрами, має просту технологію виробництва та низьку собівартість. Робочі елементи з п'єзокераміки ЦТС широко використовуються для створення датчиків різноманітних типів, потужних випромінювачів ультразвуку і ударних хвиль, п'єзотрансформаторів, п'єзорезонансних фільтрів, ліній затримки, електромеханічних актуаторів та ін. На початок XXI сторіччя об'єми виробництва елементної бази на основі п'єзоелектричної кераміки перевищили 20 млрд. доларів.

Одночасно з широким використанням активно розвиваються дослідницькі роботи, спрямовані на пошук нових фізичних ефектів, обумовлених впливом зовнішніх чинників, та розширення кола використання кераміки ЦТС. Один з напрямків пов'язаний з використанням п'єзоелектричних елементів в періодичних (або квазіперіодичних) режимах типу «старт-стоп». Стабільність роботи при таких режимах залежить від здатності матеріалу відновлювати свої параметри після припинення дії зовнішніх полів.

Дисертаційну роботу Д. В. Кузенка присвячено дослідженню релаксаційних явищ в п'єзокераміці на основі твердих розчинів $Pb(Zr,Ti)O_3$. Здобувачем сформульована задача встановлення взаємозв'язку між релаксацією діелектричних і п'єзоелектричних параметрів п'єзоелементів зі структурними дефектами, що виникають під час дії і розпадаються після «вимкнення» зовнішнього чинника (теплового, електричного, механічного). Це дослідження є актуальним, оскільки для практичного застосування п'єзоелементів необхідно враховувати максимально допустимі амплітуди зовнішніх полів. При цьому зміна робочих параметрів п'єзоелемента (резонансної частоти, електричної ємності) можуть мати як оборотний так і необоротний характер після припинення дії збуджуючого фактору. Існуючі уявлення фізики твердого тіла дозволяють встановити взаємозв'язок між змінами фізичних властивостей та перетвореннями кристалічної

структури п'єзоелектричних матеріалів. Але поки немає однозначної відповіді на питання про причини виникнення довготривалої релаксації фізичних параметрів після припинення дії зовнішнього теплового, електричного або механічного впливу. Також є предметом дискусії можливість пояснити релаксаційну поведінку після дії різних фізичних полів з позиції однієї фізичної моделі.

Зовнішні дії можуть приводити до оборотних та необоротних змін параметрів п'єзоелектричних матеріалів. Встановлення причин виникнення необоротної зміни поляризованого стану п'єзоелектричного матеріалу, визначення граничних температур та електричних полів, вище яких відбуваються необоротні процеси, є важливим завданням фізики п'єзоелектрики. Це питання пов'язане з проблемою стабільності кристалічних структур різної симетрії після припинення дії зовнішніх чинників.

У дисертаційній роботі Д.В. Кузенка проведено дослідження релаксаційної поведінки структурних параметрів, діелектричних і п'єзоелектричних властивостей п'єзокераміки ЦТС, вивчено залежності параметрів релаксації від хімічного складу, амплітуди зовнішніх полів. Дисертаційна робота виконувалася в рамках ряду держбюджетних науково-дослідних проектів, перелік яких наведено в дисертації і в авторефераті. Перемога у конкурсах держбюджетних проектів підтверджує практичну значимість проведених досліджень.

Таким чином, дисертаційну роботу присвячено вирішенню наукового завдання, яке є актуальним як з фундаментальної, так і з практичної точок зору.

Обґрунтованість наукових висновків дисертації базується на комплексному характері проведених досліджень. Експериментальні результати отримано із залученням різних експериментальних методів і проаналізовано з використанням сучасних теорій та моделей фізики твердого тіла. У дисертації використані традиційні експериментальні методи, які дозволяють одержувати відтворювані результати. Серед них діелектрична та п'єзорезонансна спектроскопії, вимірювання петель діелектричного гістерезису і температурних залежностей залишкової поляризації. Зміни структурного стану матеріалу внаслідок впливу зовнішніх факторів встановлено на основі даних рентгеноструктурного аналізу. Інтерпретацію отриманих результатів проведено з використанням базових положень фізики твердого тіла і фізики сегнетоелектрики. Так, відмінність протяжності інтервалів температур і електричних полів, для яких відбувається необоротна зміна поляризованого стану для твердих розчинів ЦТС з ромбоєдричною та тетрагональною симетрією, пов'язано з параметром деформації елементарної комірки.

Висновки дисертаційної роботи узгоджуються з існуючими уявленнями і літературними даними. Автор дає загальне пояснення процесам довготривалої релаксації після різного роду збуджень – механічних, електричних, температурних. Одним з ключових моментів роботи є запропонований єдиний логарифмічний закон релаксації

після дії зовнішніх чинників різної фізичної природи. Це дозволило авторові побудувати модель довготривалої релаксації на основі єдиного механізму. Ця модель базується на загальновідомому факті, що кисневі вакансії є типовими дефектами для оксидів, і, зокрема, твердих розчинів ЦТС. Внаслідок прикладення зовнішніх полів на основі цих вакансій можливе утворення F -центрів в процесі виділення деполяризаційного або піроелектричного заряду. Після зняття збудження відбувається розпад F -центрів, який обумовлює довготривалу релаксацію фізичних параметрів. Запропоновану модель підтверджено результатами проведених експериментів. Зокрема, пояснено нелінійний характер релаксаційного процесу, існування максимумів на польових і температурних залежностях швидкості релаксації.

Отримані результати обговорені та пояснені на основі фундаментальних положень фізики твердого тіла з урахуванням сучасних наукових досягнень. Висновки дисертації є цілком обґрунтованими.

Достовірність отриманих в дисертації результатів ґрунтується на використанні автором сучасних експериментальних і розрахункових методів, які є стандартними та апробованими. Такими методами є: реєстрація петель діелектричного гістерезису за схемою Соєра-Таусра; визначення п'єзоелектричних коефіцієнтів методом пасивного чотирьополосника; діелектричні вимірювання за мостовою схемою; метод Берлінкорта; рентгенофазові дослідження. Виміри властивостей п'єзоелектричної кераміки проводилися з використанням сучасного обладнання.

Автором проведено детальний аналіз літературних джерел за темою дисертації, всебічно обговорено поведінку властивостей п'єзокераміки в залежності від амплітуди зовнішнього впливу. Добре видно, що автор в повній мірі володіє матеріалом за цією проблематикою.

Наукова новизна дисертаційної роботи Кузенка Д.В. полягає в тому, що в ній вперше визначено механізм та запропоновано єдину модель довготривалої релаксації, яка має місце після припинення дії зовнішнього збудника (нагріву, електричного поля, одноосьового стиснення). Оскільки вивченню довготривалої релаксації в п'єзоелектричних керамічних матеріалах на основі твердих розчинів ЦТС раніше уваги практично не приділялося, в літературі майже відсутні результати подібних досліджень. Тому основні результати дисертації отримано вперше. Серед найбільш значущих можна виділити такі.

1. Експериментально встановлено логарифмічний закон релаксації діелектричної проникності п'єзокераміки $Pb(Zr,Ti)O_3$, який є спільним для всіх досліджуваних зовнішніх впливів (нагрів, електричне поле, одноосьове стиснення). Це дало можливість здобувачу в подальшому розробити єдину модель довготривалої релаксації.

2. Вперше для твердих розчинів ЦТС встановлено нелінійну залежність релаксаційного процесу від амплітуди зовнішніх чинників – зафіксовано наявність максимуму на польовій та температурній залежностях швидкості релаксації нижче коерцитивного поля E_c або температури Кюрі T_C , відповідно. Встановлено, що такий максимум спостерігається як для поляризованих так і неполяризованих зразків. Цей факт є важливим для розуміння механізму довготривалої релаксації.

3. Визначено інтервали зворотної та незворотної релаксації при зовнішніх діях різної природи. Знайдено зв'язок інтервалу незворотної релаксації з перетвореннями структури матеріалу. Встановлено зв'язок інтервалу незворотної релаксації з фазовим складом твердого розчину.

4. На основі запропонованої моделі пояснено відмінність процесів релаксації в сегнетом'яких та сегнетожорстких п'єзоелектричних матеріалах на основі ЦТС.

5. Вперше встановлено зв'язок нелінійних залежностей релаксаційних характеристик з перебудовою доменної структури.

6. Запропоновано єдину модель, яка пояснює механізм виникнення довготривалої релаксації у твердих розчинах ЦТС після зняття дії зовнішнього чинника. Модель передбачає захоплення електронів кисневими вакансіями та утворення F -центрів під час прикладення зовнішніх полів. Після припинення дії захоплений заряд звільнюється, що призводить до довготривалої релаксації до рівноважного стану.

Наукове значення дисертаційної роботи полягає у побудові єдиної моделі довготривалої релаксації діелектричної проникності п'єзокераміки на основі твердих розчинів ЦТС, яка виникає після припинення дії зовнішніх чинників – нагріву, електричного поля, механічного одноосевого тиску. Дана модель пов'язує релаксацію властивостей п'єзокерамічних зразків з довготривалими (до кількох діб) процесами утворення і розпаду F -центрів.

Практичне значення дисертації полягає у визначенні допустимих режимів використання п'єзокерамічних елементів в складі функціональних пристроїв. Урахування винайдених закономірностей дозволяє збільшити термін експлуатації таких пристроїв. Отримані експериментальні результати і сформульовані висновки розширюють знання про поведінку п'єзокерамічних елементів при підвищених амплітудах термічного збудження і електричного поля. Модель, запропонована автором роботи, сприятиме створенню нових матеріалів з підвищеною стабільністю робочих параметрів.

Основні результати дисертації повністю викладено в 10 наукових працях у фахових журналах, серед яких такі міжнародні видання як "Ferroelectrics" та "Journal of Advanced Dielectrics" (чотири наукові праці) та вітчизняні журнали "Functional Materials", "Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies" (шість наукових праць). Матеріали дисертації опубліковано у 12 тезах доповідей на вітчизняних і міжнародних конференціях

і семінарах. Серед наукових праць дев'ять опубліковані у журналах, які входять до міжнародних наукометричних баз Web of Science та Scopus.

Кількість і якість опублікованих робіт відповідає встановленим вимогам до кандидатських дисертацій.

Зауваження до роботи

Водночас до дисертаційної роботи можна висловити деякі **зауваження**.

1. Припускається, що у довготривалій релаксації фізичних властивостей ключову роль відіграють F -центри. Але не ясно, які саме експериментальні дані свідчать про наявність таких центрів у досліджуваних матеріалах, практично не обговорюється модель F -центрів.

2. Зазначена мета дисертації «...встановлення фізичної природи та закономірностей релаксаційних процесів...» не повністю узгоджується з назвою роботи «Нелінійні ефекти в п'єзокераміці ...».

3. В експерименті автор використовував срібні електроди. Навіть при помірних температурах можлива дифузія іонів Ag в об'єм п'єзокераміки. Бажано було провести додаткові дослідження з використанням електродів з інших матеріалів. Можливий вплив типу і матеріалу електродів на електричні властивості дав би додаткову інформацію про механізми релаксаційних процесів.

4. При вивченні релаксаційних процесів після зняття механічного збудження, автор використав максимальні тиски до 166 МПа (стор.68), що значно нижче межі механічної міцності. Варто було б дослідити релаксаційні процеси і перевірити запропоновану модель для більш широкого інтервалу тисків.

5. При дослідженні релаксації діелектричної проникності варто було б провести виміри не тільки на фіксованій частоті (1 кГц), але й для більш широкого інтервалу частот вимірювального поля. Наявність частотної дисперсії дала б додаткову інформацію про механізми спостережуваних явищ.

6. У роботі зустрічаються окремі друкарські помилки та неточності. Наприклад: - підпис до рис.1.3 (стор. 36) «... на вставці ..», але на рис. 1.3 не одна, а дві вставки; - густина ρ на стор.59 вимірюється у г/см^3 , але формула (2.1) дає безрозмірну, тобто відносну величину; - «... поле прагне до нуля... », «...прямує..» (стор. 82); «...напрявлені...» (стор.108), «...направлено...» (стор.143) – спрямовано; - деякі джерела даються не за стандартом (наприклад, [137]) та ін. Є зауваження до використання термінології. Не розділяються поняття втоми та старіння матеріалу. За текстом температура приводиться у переліку зовнішніх чинників (поряд з електричним, механічним полями), але це є фізична величина, що характеризує термодинамічно рівноважний стан макроскопічної (багаточастинкової) системи, а не зовнішній чинник.

Проте, висловлені зауваження не є принциповими, не ставлять під сумнів достовірність результатів та обґрунтованість висновків, не знижують їх наукового та практичного значення. В цілому дисертація залишає позитивне враження як завершена робота, а наукові положення, що виносяться на захист, знаходяться на високому науковому рівні.

Автореферат вірно відображає зміст дисертації, актуальність і мету дослідження, отримані результати, наукові положення та висновки роботи.

Висновок щодо відповідності дисертації встановленим вимогам.

Дисертаційна робота Д.В. Кузенко є науковою роботою, яка відповідає вимогам, що ставляться до кандидатських дисертацій. Сформульовані висновки базуються на експериментах, проведених автором самостійно або в колективі зі співавторами опублікованих робіт. Наукові праці опубліковані у фахових журналах і повністю відповідають змісту дисертації. Результати дослідження пройшли апробацію на конференціях і семінарах. Дисертацію написано чіткою мовою, матеріал систематизовано та викладено логічно, рукопис оформлено відповідно до існуючих вимог.

Дисертація Кузенка Д.В. «Нелінійні ефекти в п'єзокераміці на основі твердих розчинів $Pb(Zr,Ti)O_3$ » є **завершеним науковим дослідженням**, у якому успішно виконано поставлене наукове завдання та отримано нові експериментальні результати.

За обсягом проведених досліджень, новизною і практичною цінністю отриманих наукових результатів, а також високим науковим рівнем дисертаційна робота повністю відповідає вимогам п.п. 9, 11, 12 "Порядку присудження наукових ступенів", затвердженого постановою Кабінету Міністрів України №567 від 24.07.2013 до кандидатських дисертацій, а її автор Д. В. Кузенко заслуговує на присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент,
професор кафедри експериментальної фізики
Дніпровського національного університету ім. Олеся Гончара,
доктор фізико-математичних наук, професор,

Михайло ТРУБЦІН



Особистий підпис Трубціна М. П.

ЗАСВІДЧУЮ:

Вчений секретар Вченої ради

Дніпровського національного університету ім. Олеся Гончара

доцент, кандидат фізико-математичних наук



Тетяна ХОДАНЕН

20.04.21.

Взгук отримали
22.04.21.

Учений секретар спеціалізованої вченої ради Д 64.051.03.
Олена Шурілова