

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу ЛИСИЦЫНА Владимира Сергеевича "Пироэлектрические свойства и состояние поляризации монокристаллов твердых растворов ниобата бария стронция и ниобата бария кальция", представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Современное развитие электроники невозможно без создания новых сегнетоактивных материалов с необходимыми свойствами. Одними из наиболее перспективных для использования предполагаются твердые растворы сегнетоэлектриков, которые обладают в той или иной степени разупорядоченной структурой. Это позволяет управлять физическими характеристиками материала (температура фазового перехода, диэлектрическая проницаемость, пироэлектрический коэффициент и другие), варьируя его состав и соотношение компонент.

Диссертационная работа Лисицына В.С. посвящена экспериментальному изучению пироэлектрическим методом сегнетоэлектрических монокристаллических твердых растворов со структурой типа вольфрамовой бронзы. В работе исследованы твердые растворы ниобата бария стронция (SBN) и ниобата бария кальция (CBN) в зависимости от процентного содержания замещающего состава. Экспериментальные данные о пироэлектрических свойствах и пространственном распределении поляризации весьма важны и информативны для понимания механизма формирования полярного состояния в сегнетоэлектрических материалах, поэтому направление диссертационной работы Лисицына В.С. следует признать весьма *актуальным*, а постановку соответствующих исследований – *своевременной*.

Достоверность и обоснованность полученных в работе соискателя результатов и выводов подтверждается выбором современных экспериментальных методов исследования и анализа полученных данных, а также сопоставлением полученных результатов с экспериментальными и теоретическими результатами других авторов.

Представленная диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов и списка литературы из 152 наименований, изложена на 130 страницах текста и содержит 85 рисунков и 5 таблиц.

Во введении обоснована актуальность темы исследований, сформулированы цель и основные задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, описана методология и методы исследования, а также перечислены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен подробный обзор литературных данных о структуре и свойствах исследуемых соединений. Описывается, при каких условиях кристаллы SBN и CBN могут проявлять или не проявлять релаксорных свойств. Приведены сведения о структуре типа калий-вольфрамовой бронзы, детально обсуждены релаксорные свойства сегнетоэлектриков, физические причины их появления, теоретические модели, применяющиеся для их объяснения. Обзор литературы обстоятельно освещает современное состояние в данной области исследований и дает ясное представление об ограниченности данных о стабильности полярного состояния в исследованных материалах, что позволило автору сформулировать основные цели и задачи исследования.

Вторая глава диссертации является методической; в ней подробно описаны используемые в работе методы, их фундаментальные основы, преимущества и достоверность. Для достижения поставленных целей автор использует динамический метод измерения пиротока с использованием прямоугольной модуляции теплового потока и осциллографический метод определения спонтанной поляризации.

В 3 и 4 главах приведены оригинальные результаты экспериментальных исследований и их обсуждение. Третья глава посвящена температурным исследованиям пироэлектрических свойств кристаллов SBN и CBN. Установлена зависимость температуры и величины максимума пирокоэффициента от состава образцов. Показано, что кристаллы SBN, обладающие релаксорными свойствами, а именно SBN50, SBN61 и SBN70, не сохраняют поляризованное состояние после охлаждения из параэлектрической фазы, а также проявляют наличие приповерхностного слоя с инверсной поляризацией. Диссертантом также экспериментально обнаружено, что величина максимума пиротока по-разному зависит от состава кристаллов SBN

и CBN при измерениях на противоположных сторонах образца, соответствующих положительному или отрицательному концу вектора поляризации.

В главе 4 автором проведен анализ состояния поляризации в кристаллах SBN и CBN. Более подробно, при помощи метода прямоугольной модуляции теплового потока, изучены причины изменения поляризации в поверхностном слое кристаллов SBN. Показано, что именно релаксорные свойства кристаллов SBN являются причиной возникновения инверсного слоя и нестабильного состояния поляризации. На примере образца SBN61 показано, что более однородного распределения поляризации по толщине можно достичь путем высокотемпературного отжига, а также при легировании ионами родия и европия. Данные эффекты диссертант связывает с перераспределением ионов стронция и бария в структуре образца, в процессе чего происходит минимизация случайных полей, препятствующих однородной поляризации. Также отмечается, что введение ионов европия стабилизирует и сегнетоэлектрические свойства SBN61.

Рассмотренные выше результаты обобщены в выводах, из которых следует, что все поставленные задачи были решены успешно. Работа выполнена на высоком экспериментальном уровне, который определяет достоверность полученных данных.

Среди научных результатов, имеющих важное научное и практическое значение, хотелось бы отметить следующие:

1. Впервые получены и проанализированы зависимости пьезоэлектрических свойств и состояния поляризации монокристаллов твердых растворов ниобата бария стронция и ниобата бария кальция от концентрации замещающего состава;
2. Установлено, что, в соответствии с концепцией теории случайных полей, определяющее влияние на характер распределения поляризации по толщине образцов монокристаллов твердых растворов оказывают случайные распределения ионов основного и замещающего состава;
3. Показано, что в процессе охлаждения из параэлектрической фазы кристаллов SBN61, SBN70, CBN30 и CBN32 образуется система встречных доменов, с направлением поляризации противоположно градиенту температур в объеме образца;

4. Установлено, что у кристаллов CBN при $x=0,28$, $0,30$ и $0,32$ отсутствуют релаксорные свойства;
5. Продемонстрировано, что высокотемпературный отжиг или введение примеси европия в монокристаллы SBN61 стабилизирует состояние поляризации в образце.

Диссертационная работа Лисицына В.С. не лишена некоторых недочетов:

1. Во введении употребляются аббревиатуры CBN28, CBN30, CBN32, использованные для обозначения образцов, хотя расшифровка дается только в Главе 1. Это же замечание относится и к автореферату (где вообще не приведены расшифровки).
2. Поскольку это экспериментальное исследование, то желательно было бы привести погрешности измерений.
3. В п.3.2, где приводится описание влияния примесей на пьезоэлектрические свойства SBN61, хотелось бы увидеть сопоставление температурных зависимостей чистого и легированного кристалла.
4. В ряде случаев материал диссертации представлен достаточно небрежно. Например, в тексте имеются два рисунка с номером 1.5; нет подписей к таблицам 1.2 и 1.3; из подписи к рис. 1.12 не ясно, для каких материалов приведены графики; нет расшифровки условных обозначений на рис. 1.8 и 1.10; на некоторых графиках подписи осей выполнены на английском языке (рис. 1.11, 1.22, 1.27); подписи рис. 3.5 и 3.6 идентичны. В списке литературы не отформатированы индексы ([14], [47]), отсутствует название статьи в [30] и [104].

Работа не свободна от недочетов в оформлении, например, большая часть рисунков, видимо, в оригинале были выполнены в цвете, но в тексте они присутствуют в черно-белом варианте, что иногда затрудняет восприятие материала. Это также относится и к автореферату (рис. 1). К сожалению, в тексте также много пунктуационных ошибок.

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

По материалам исследования автором опубликованы 5 работ, в том числе 4 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК для диссертаций по данной специальности, результаты апробированы на международных конференциях. Автореферат достаточно полно отражает основное содержание диссертации.

По актуальности, научной новизне, объему проведенных исследований и практической значимости диссертационная работа "Пироэлектрические свойства и состояние поляризации монокристаллов твердых растворов ниобата бария стронция и ниобата бария кальция" отвечает всем требованиям пунктов 9-14 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", предъявляемым ВАК к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842), а ее автор Лисицын Владимир Сергеевич, несомненно, заслуживает присуждения степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Старший научный сотрудник
кафедры физики полимеров и кристаллов
физического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова
кандидат физико-математических наук, доцент

Мальшкина Инна Александровна

Подпись к.ф.-м.н., доцента Мальшковой И.А. заверяю.

Декан физического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова
доктор физико-математических наук, профессор

Сысоев Н.Н.

Физический факультет
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова
Почтовый адрес: 199991, РФ, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 2, МГУ имени М.В.Ломоносова,
физический факультет, кафедра физики полимеров и кристаллов
Электронный адрес: malysh@polly.phys.msu.ru
Телефон: +7(495)939-44-08