



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное
бюджетное образовательное
учреждение высшего
профессионального образования
«Воронежский государственный
технический университет»
(ФГБОУ ВПО «ВГТУ», ВГТУ)

Московский пр-т, д. 14, Воронеж, 394026
Тел./факс (473) 246-42-65
E-mail: mail@vorstu.ru,
<http://www.vorstu.ru>
ОКПО 02068083, ОГРН 1033600070448
ИНН/КПП 3662020886/366601001

«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор ВГТУ
Петренко В.Р.



ноября 2015 г.

№ _____
На № _____ от _____

ОТЗЫВ

ведущей организации о диссертации *Лисицына Владимира Сергеевича*
«Пироэлектрические свойства и состояние поляризации монокристаллов
твердых растворов ниобата бария стронция и ниобата бария кальция»,
представленной на соискание ученой степени кандидата физико-
математических наук по специальности 01.04.07 – «Физика
конденсированного состояния»

В последние годы в физике твердого тела существенно возрос интерес к частично или полностью неупорядоченным материалам. Это связано с тем, что физика упорядоченных систем в значительной мере уже разработана, тогда как физика неупорядоченных конденсированных сред находится в начале своего развития, которое стимулируется большой практической значимостью неупорядоченных материалов.

В частности, объектами пристального внимания исследователей стали сегнетоэлектрики с существенно размытым фазовым переходом (релаксоры) и дипольные стекла. Эти соединения являются типичными параэлектриками в высокотемпературной фазе, однако, ниже температуры перехода в релаксорное или состояние дипольного стекла они демонстрируют свойства, являющиеся универсальными для стеклообразных систем, в том числе канонических стекол. Прежде всего, это длительные релаксационные процессы (релаксация поляризации, диэлектрической восприимчивости, упругих модулей и т.д.), а также существенная зависимость ряда физических свойств от условий перехода в низкотемпературное состояние.

Типичными представителями релаксорных сегнетоэлектриков являются кристаллы со структурой типа вольфрамовой бронзы, которые благодаря наличию электрооптических, фоторефрактивных, пьезоэлектрических и

пироэлектрических свойств, представляются перспективными для практического использования в изделиях электронной техники. К семейству этих кристаллов, в частности, относятся твердые растворы ниобата бария стронция ($\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$) и ниобата бария кальция ($\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$).

Во многих случаях, связанных с практическим применением, образцы поляризуют. При этом значение остаточной поляризации материала и вид ее распределения по толщине образца в значительной степени определяют эксплуатационные характеристики материала.

В связи с вышеизложенным диссертация *В.С. Лисицына*, основной **целью** которой стало экспериментальное установление закономерностей влияния состава твердых растворов ниобата бария стронция и ниобата бария кальция на стабильность поляризованного состояния является, несомненно, **актуальной**.

В соответствии с поставленной целью диссертантом был решен ряд задач, включающий:

- измерение пироэлектрического коэффициента твердых растворов ниобата бария - стронция и ниобата бария - кальция в широком интервале температур;

- исследование влияния состава на пироэлектрический отклик монокристаллов $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0,25 < x < 0,75$) и $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0,28 < x < 0,32$);

- изучить влияние циклического изменения температуры и переменного электрического поля на состояние поляризации в исследуемых материалах.

На основании большого объема проведенных экспериментальных исследований и их анализа автором получен ряд важных, принципиально **новых результатов**, среди которых наиболее интересными, на наш взгляд, являются следующие:

1. Установлено, что определяющее влияние на характер распределения поляризации по толщине образцов монокристаллов твердых растворов ниобата бария - стронция и ниобата бария - кальция оказывают случайные распределения ионов основного и замещающего состава. Пироотклик и петли диэлектрического гистерезиса в монокристаллах $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0,25 < x < 0,75$) и $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0,28 < x < 0,32$) наблюдаются при температурах выше температуры Кюри.

2. В процессе нагрева кристаллов $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Sr}_{0,72}\text{Ba}_{0,28}\text{Nb}_2\text{O}_6$, обладающих релаксорными свойствами, на стороне $+P_s$ возникает слой с инверсной поляризацией.

3. Выявлено, что в процессе охлаждения из параэлектрической фазы кристаллов $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$, $\text{Sr}_{0,70}\text{Ba}_{0,30}\text{Nb}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_{0,30}\text{Ba}_{0,70}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Ca}_{0,32}\text{Ba}_{0,68}\text{Nb}_2\text{O}_6$ образуется система встречных доменов с направлением поляризации противоположным градиенту температуры и направленному к центру образца.

4. Показано, что после охлаждения из параэлектрической фазы в кристаллах $\text{Sr}_{0,26}\text{Ba}_{0,74}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Sr}_{0,35}\text{Ba}_{0,65}\text{Nb}_2\text{O}_6$ поляризованное состояние сохраняется.

Отметим, что полученные в работе результаты представляются **достоверными**, а выводы и основные положения, выносимые на защиту - **обоснованными**, что, в частности, обеспечивается использованием апробированных экспериментальных методик, воспроизводимостью полученных результатов и их соответствием основным законам физики твердого тела, а также известным литературным данным.

Диссертация состоит из введения, четырех разделов и заключения, изложенных на 130 страницах машинописного текста, включая 85 рисунков, 5 таблиц и список литературы из 152 наименований.

Во введении сформулированы задачи, решаемые в диссертационной работе, обоснована их актуальность, новизна и практическая значимость.

В первой главе сделан литературный обзор по теме исследования. Рассмотрены диэлектрические свойства кристаллов $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ с разным процентным вхождением основного (Ba) и замещающего состава (Sr или Ca), которые демонстрируют наличие или отсутствие релаксорных свойств у исследуемых образцов.

Описана кристаллическая структура типа вольфрамовой бронзы. Проанализировано влияние композиционного разупорядочения в твердых растворах на их физические свойства, в частности, на размытие фазового перехода. Отмечены факторы, влияющие на степень упорядочения ионов в твердых растворах. Описаны характерные особенности сегнетоэлектриков-релаксоров.

На основе анализа литературных данных сформулирована постановка задачи исследований.

Вторая глава посвящена описанию методик исследования. Рассмотрены основы динамического метода изучения пироэлектрических свойств. Изложен метод анализа состояния поляризации по глубине образца сегнетоэлектрического материала, определяемого на основе анализа временной зависимости пироотклика в условиях прямоугольной модуляции теплового потока.

В третьей главе изложены результаты экспериментальных исследований температурных зависимостей пироэлектрического коэффициента кристаллов $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ динамическим методом. Измерения проводились для сторон образца соответствующих положительному ($+P_s$), так и отрицательному ($-P_s$) «знакам» вектора поляризации.

Установлено, что если для температурных зависимостей пиротока, наблюдаемых на стороне $+P_s$, прослеживается четкая зависимость величины пирокоэффициента в максимуме от концентрации x , то для стороны $-P_s$ величина пиротока произвольно изменяется при изменении концентрации замещающего компонента.

Для составов $\text{Sr}_{0,35}\text{Ba}_{0,65}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Sr}_{0,26}\text{Ba}_{0,74}\text{Nb}_2\text{O}_6$, выше температуры максимума пироотклика обнаружено изменение знака пирокоэффициента.

Четвертая глава содержит сведения о пространственном распределении поляризации в монокристаллах ниобата бария - стронция и

ниобата бария - кальция и ее зависимости от концентрации основного и замещающего состава.

Анализ профиля поляризации по толщине образцов показал, что для всех исследованных образцов значение пирокоэффициента со стороны, соответствующей положительному знаку вектора поляризации, меньше чем на противоположной стороне. Воздействие переменным электрическим полем 900 В/мм на образцы ниобата бария - кальция приводит к их частичной деполяризации вследствие формирования системы встречных доменов, в которых поляризация направлена от поверхности в глубину образца. У кристаллов $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Sr}_{0,70}\text{Ba}_{0,30}\text{Nb}_2\text{O}_6$ аналогичная система доменов возникает в процессе нагрева до температур, близких к температуре фазового перехода.

При этом если, в процессе нагрева, при подходе к температуре фазового перехода, поляризация с обеих сторон образцов направлена от поверхности вглубь образца, то после охлаждения из параэлектрической фазы вектор поляризации направлен из глубины к поверхности.

У кристаллов $\text{Sr}_{0,35}\text{Ba}_{0,65}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и $\text{Sr}_{0,26}\text{Ba}_{0,74}\text{Nb}_2\text{O}_6$, не обладающих релаксорными свойствами, состояние поляризации в образцах после каждого цикла нагрев-охлаждение воспроизводится.

Изучение электрополевых зависимостей поляризации показало исчезновение петель сегнетоэлектрического гистерезиса для кристаллов $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ при температурах значительно ниже температуры максимума диэлектрической проницаемости. В случае кристаллов $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ такие петли наблюдались и выше температуры максимума диэлектрической проницаемости.

Полученные в эксперименте особенности профилей распределения остаточной поляризации и электрополевые зависимости поляризации обсуждаются в рамках концепции случайных полей.

Изложенные в диссертации результаты достаточно хорошо обоснованы и прошли апробацию на 11 международных и всероссийских конференциях. На основе проведенных исследований опубликовано пять научных работ, в том числе четыре - в изданиях, *рекомендованных ВАК РФ*.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Диссертация *В.С. Лисицына* имеет важное **практическое значение**. Полученная в ней совокупность экспериментальных данных о пироэлектрических свойствах монокристаллов твердых растворов ниобата бария - стронция и ниобата бария - кальция, а также сведения относительно стабильности этих материалов по отношению тепловому воздействию и воздействию переменных электрических полей представляют интерес для лабораторий и исследовательских центров, занимающихся разработкой датчиков теплового излучения и тепловизоров.

Установленные в работе закономерности протекания электрофизических процессов в неоднородных сегнетоэлектрических материалах могут быть востребованы научными коллективами, занимающимися проблемами сегнетоэлектриков, в частности релаксорных сегнетоэлектриков, и их применением. Например, ИК РАН им. А.В. Шубникова (г. Москва), ФТИ им. Иоффе РАН (г. С.-Петербург), Институт физики ЮФУ (г. Ростов – на Дону), Воронежский государственный университет, Корпорация НПО "Риф" (г. Воронеж), Московский институт радиотехники, электроники и автоматики (университет), НПО "Микрон" (г. Зеленоград), Уральский государственный университет, Казанский государственный университет и др.

Вместе с тем, диссертация не лишена *недостатков*, некоторые из которых отмечены ниже:

1. Отдельные положения, выносимые на защиту, сформулированы неудачно. Например, положение: «Состояние поляризации в кристаллах SBN и CBN, подвергнутых термоциклированию, зависит от процентного вхождения и вида ионов замещающего состава» - представляется априорно очевидным.

2. На стр. 27 автор утверждает: «Релаксация диэлектрической проницаемости в сегнетоэлектриках типа вольфрамовой бронзы описывается соотношением Фогеля-Фулчера.» Это неверно, поскольку соотношение Фогеля-Фулчера описывает температурную зависимость времени релаксации, а не сам процесс релаксации.

3. В главе 3 нет сведений об исследуемых образцах и способах их аттестации, а также полностью отсутствует информация о погрешностях измерений.

4. На стр. 60 автор, имея в виду, что кристаллы нагревались в ходе эксперимента выше температуры Кюри, пишет: «Образцы SBN26 и SBN35 сохраняли поляризованное состояние, тогда как образцы SBN50, SBN61 и SBN70 полностью деполяризовались». На стр. 66 автор, обсуждая этот вопрос, говорит: «По всей видимости, это обусловлено наличием (в первом случае) и отсутствием (во втором случае) у образцов релаксорных свойств». К сожалению, из текста не ясно, на чем основано такое предположение. Так же не ясно, почему в случае первых двух кристаллов униполярное состояние спонтанно возникает после их охлаждения из параэлектрической фазы? Это неочевидное обстоятельство в диссертации не обсуждается.

5. На стр. 90 читаем: «...отжиг (5 часов при температуре 200 °С) приводит к перераспределению ионов Sr и Ba в структуре кристаллов».

На наш взгляд это маловероятно.

6. При обсуждении экспериментальных результатов автор говорит о случайных полях, порождаемых неравномерным распределением катионов Ba и Sr, при этом не принимаются в расчет другие дефекты кристаллической решетки, взаимодействующие, как с доменными границами, так и полярными микрообластями.

7. В тексте диссертации имеются отступления от общепринятых правил оформления (в списке литературы диссертации отсутствуют многие

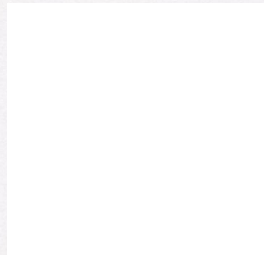
свои работы, указанные в автореферате, а в некоторых работах других авторов нет названия статей), имеются отдельные опечатки (например, с. 70, 71, 82).

Заключение по диссертации

Сделанные замечания не уменьшают ценность работы и не влияют на ее основные выводы и защищаемые положения. Диссертация по актуальности избранной темы, степени обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в работе, их достоверности и новизне соответствует критериям Положения о присуждении учёных степеней (п.9–п.14), утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24.09.2013 г., а ее автор *В.С. Лисицын* заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Отзыв заслушан и обсужден на заседании кафедры физики твердого тела Воронежского государственного технического университета 2 ноября 2015 г., протокол № 8.

Заведующий кафедрой ФТТ,
профессор, д.ф.-м.н.



Калинин Ю.Е.

Служебный адрес и телефон: 394026, г. Воронеж, Московский проспект, 14 (ауд. 225); kalinin48@mail.ru; телефон: +7 (473) 246-66-47.

