

## 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 к защите на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук по специальности  
01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Основное содержание диссертационной работы Владимира Сергеевича Лисицына включает в себя исследование условий, влияющих на стабильность и свойства поляризованного состояния монокристаллов твердых растворов ниобата бария стронция ( $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ) и ниобата бария кальция ( $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ). Эти кристаллы обладают целым рядом сосуществующих аномальных физических характеристик, интересных и перспективных для решения различного рода прикладных задач.  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  и  $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  востребованы при решении задач электрооптики, обладают большим пьезоэлектрическим откликом, проявляют фоторефрактивный и пироэлектрический эффекты. Этим фактически определяется актуальность выбранной тематики исследования. Но не только интересы прикладной науки делают  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN) и  $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (CBN) интересными объектами для экспериментальных исследований. Дело в том, что (1) оба вещества сегнетоэлектрики и (2) в относительно широком интервале концентраций  $x$  элементы Ba и Sr, Ba и Ca, разупорядочено размещены по, так называемым (см. ниже), пентагональным пустотам типа A2, расположенных по правильной системе точек  $(x, y, 0)$ . Разупорядочение элементов, по какой-либо системе правильных точек пространственной группы симметрии сегнетоэлектрика считается признаком, предвещающим релаксорное поведение сегнетоэлектрических восприимчивостей и зависимости температуры фазового перехода от внешних условий. В твёрдых растворах  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  этот прогноз реализуется. Отрицательный ответ на этот же вопрос о свойствах CBN, получен в работе В.С. Лисицына. Разработанной количественной теории релаксорного поведения упорядочивающихся твёрдых растворов на данный момент не существует. Поэтому не существует и ответа

на вопрос: Что следует ожидать в других бертоллидах? В литературе обсуждаются только модели, объясняющие на уровне качественных соображений отдельные факты. Поэтому рецензируемая диссертационная работа В.С. Лисицына, посвящённая экспериментальному исследованию зависимости свойств SBN и CBN от внешних условий, вдвойне актуальна, как сточки зрения прикладной, так и сточки зрения фундаментальной науки.

Твёрдые растворы  $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$  и  $Ca_xBa_{1-x}Nb_2O_6$  характеризуются сложной слоистой структурой калий вольфрамовой бронзы, содержащей структурообразующие точечные (линейные) вакансии, три типа пустот («каналов» или линейных вакансий), расположенных в структуре калий вольфрамовой бронзы вдоль тетрагональной оси  $c$  и параллельно друг другу. Каналы отличаются структурой и усреднённой площадью поперечного сечения, а также симметрией и объёмом расширенных участков («пустот»), которые, естественно, с разной вероятностью заполняются ионами разных металлов. Различают пустоты: тетрагональные (A1), пентагональные (A2) и тригональные (C). Малые по размеру тригональные пустоты в стехиометрическом ниобате бария-стронция всегда вакантны, средние тетрагональные пустоты заполняются малыми ионами стронция ( $R(Sr^{2+}) = 1.2\text{\AA}$ ). Пустоты A2 с равной вероятностью заполняются ионами  $Ba$  ( $R(Ba^{2+}) = 1.4\text{\AA}$ ) и  $Sr$ . В диссертационной работе В.С. Лисицына приведены наглядные рисунки, позволяющие представить, как сложность структуры калий вольфрамовой бронзы, так и увидеть необходимость появления структурообразующих вакансий даже в дальтонидах с химической формулой  $(A1)_2(A2)_4(C)_4(B1)_2(B2)_8O_{30}$ . Столь сложная структура на локальном (кристаллографическом) уровне, по всей видимости (именно в этих соединениях точная связь не прослежена), и является ответственной за многообразие и стохастичность распределения в кристалле неоднородностей мезоскопического масштаба (субмикронных размеров).<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> Конечно, существование мезоскопических поляризованных областей невозможно объяснить в рамках модели стохастического распределения ионов  $Ba$  и  $Sr$  по пентагональным пустотам. Для описания механизма образования поляризованных областей необходимо включить в модель взаимодействия, например, между ионами, заполняющими тетрагональные и пентагональные пустоты. Малая разница электроотрицательностей  $Ba$  и  $Sr$  заставляет предположить, что это взаимодействие обусловлено деформацией связей металл-кислород. Если это так, то поляризованы только интерфейсы, отделяющие «поляризованные»(?) области от нейтральной

Многочисленные эксперименты показывают, что именно мезоскопическая структура монокристаллов  $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ , которая характеризуется наличием однородных по составу областей субмикронного размера, окружённых также однородной по составу матрицей, определяет лабильность их свойств. Лабильность структуры и свойств указывает на слабость взаимодействий, ответственных за стабилизацию мезоскопических «полярных» областей в структуре  $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ . Она же определяет зависимость свойств монокристаллов  $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$  от (1) процентного содержания замещающего состава (x), (2) термодинамической предыстории, (3) воздействия внешних постоянных и переменных полей, (4) геометрии расположения измерительных датчиков и последовательности проводимых измерений. Диссертационная работа В.С. Лисицына посвящена экспериментальному исследованию этих зависимостей.

Работа разделена на четыре главы, введение, заключения и списка цитируемой литературы из 149 наименований (152 номера).

Введение содержит обязательные сведения. Оно построено по стандартной схеме и, потому, обсуждению не подлежит.

Первая глава содержит литературный обзор. Очень подробный, со ссылками на литературу, начиная с первых работ группы Г.А. Смоленского по сегнетоэлектрическим релаксорам, и заканчивая работами 2015 года. По релаксорам ежегодно выходит более 1000 публикаций. Все эти работы обсудить невозможно. Но автор диссертации выбрал правильный срез работ, который отражает все основные идеи и тенденции, имеющие непосредственное отношение к работе. В частности отмечены уже установленные предшественниками соискателя совпадения и различия в температурных и частотных зависимостях диэлектрических откликов SBN и CBN. Отмечено сильное влияние примесей редкоземельных элементов, даже если примесь составляет 0.2%. Обсуждая первую главу, не могу не отметить подобранные автором прекрасные графические изображения структуры калий вольфрамовых бронз (рис. 1.4, 1.9, 1.10, 1.26). Надеюсь, что такие рисунки смогу использовать в своём спецкурсе и даже на матрицы. Однако, должен заметить, что моё представление о природе «полярных» «нанорегионов» в бастроне отличается от общепринятого, которое изложено в обсуждаемой диссертации и которого придерживается автор диссертации.

лекциях по ФТТ.

Обзор заканчивается постановкой задачи диссертационной работы: «исследование стабильности поляризованного состояния монокристаллов твердых растворов ниобата бария-стронция  $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$  и ниобата бария кальция  $Ca_xBa_{1-x}Nb_2O_6$  в зависимости от процентного содержания замещающего состава»

По введению есть и несколько замечаний. Во-первых, введение носит описательный характер того, что сделано, иногда, даже с повторами. Автор избегает какой-либо критики предшественников. Определённые сомнения относительно полноты модели Random field я уже высказал в примечании на стр 3. Во-вторых, очень много описок и грамматических ошибок, что заставляет предположить, что диссертацию писали в спешке и потом не читали. (Повторы в литературных ссылках. Так, совпадают ссылки [1] и [18]. Описки и опечатки типа «знак деформации» стр. 19 есть почти на каждой странице. Я не считаю, что такие опечатки существенны и отмечаю их в отзыве на диссертацию первый раз в жизни. Но, вместе с тем, надеюсь, что для автора этой диссертации, сделанное замечание будет полезным в его дальнейшей работе. Считаю, что не следует портить хорошую работу плохим оформлением.)

Вторая глава диссертации В.С. Лисицына содержит описание статических и динамических методов измерения пирокоэффициентов. В работе рассматриваются и используются как статические, так и динамические методы измерения. Подробно обсуждаются вопросы точности определения пирокоэффициентов. В слабых полях, которые не переводят релаксор в мономерное состояние, кристалл характеризуется эффективным (усреднённым по образцу) пирокоэффициентом, методы измерения которого совпадают с методами измерения мономерного образца. Проблемы возникают, потому, что для определения локальных значений возникающего при изменении температуры заряда необходимо знать распределение поляризации внутри образца в зависимости от внешних полей и температуры термостата, при которой производится измерение. При интерпретации полученных значений разности потенциалов, так же необходимо учитывать возможное возникновение токов, связанных с освобождением связанных зарядов, а также скачкообразное возникновение проводимости кристалла. Последнее особенно важно не просмотреть вблизи температур перестройки мезоскопической структуры.

Все эти и подобные тонкости эксперимента, определяющие точность полученных выводов, подробно анализируются в главе 2 диссертации В.С. Лисицына, при этом учитываются конкретные способы нагрева и охлаждения образцов и общая схема проводимых измерений. Исследования пиротоков в работе В.С. Лисицына производились динамическим методом: «Single-frequency Thermal Square Wave Method». В качестве безинерционных источников тепла использовались ИК-светодиоды или полупроводниковые лазеры. Эффективная (суммарная) поляризация определялась стандартно по петле гистерезиса. В общем, изложение методики измерений и анализ возможных погрешностей измерений, присутствующие в этой главе, показывают добротность и надёжность полученных В.С. Лисицыным экспериментальных данных.

Третья глава посвящена исследованию пироэлектрических свойств SBN. Зависимости пиротока и пироэлектрической поляризации SBN от температуры и состава проводились на образцах, которые поляризовались при  $T \sim 300K$  полем  $E = 500 \text{ V/mm}$ . Образец с  $\sim 70\%$  Sr поляризовался при  $T \sim 273K$ , так как его температура сегнетоэлектрического перехода близка к комнатной. Измерение пирокоэффициентов проводились методом TSV на образцах, изготовленных в форме пластинки толщиной 1 мм. Нагрев производился, как со стороны, заряженной положительным, так и со стороны, заряженной отрицательным зарядом. Оказалось, что температурные зависимости пирокоэффициента кристаллов, обладают типичной зависимостью для всех сегнетоэлектриков (резкий максимум при температуре фазового перехода). Специфика SBN проявилась в том, что пироток в максимуме, измеренный на кристаллах с малым содержанием стронция (SBN-26), нагреваемых со стороны заряженной положительно, более чем в два раза превосходит пироток, наблюдаемый в кристаллах, нагреваемых с противоположной стороны. При более высокой концентрации стронция (SBN-35), кривые определяющие зависимость пиротока от температуры с обеих сторон практически совпадают. В кристаллах SBN-50 эффект противоположен эффекту наблюдаемому в SBN-26. Для SBN-61 пироток, индуцированный тепловым потоком, идущим со стороны образца, заряженной положительно, неожиданно изменяет знак при температуре близкой к температуре максимума пирокоэффициента. Аналогичная, но более гладкая зависимость пирокоэффициента

от температуры наблюдается и в SBN-70. Тепловой поток, направленный с противоположной стороны не приводит к изменению знака пирокоэффициента ни при одном из составов, но неожиданно выявляет немонотонную зависимость от состава значений максимумов пирокоэффициентов. Максимальное значение соответствует SBN-50. Кроме этого, оказалось, что кристаллы SBN50, SBN61 и SBN70, в отличие от SBN26 и SBN35, не возвращаются к исходному поляризованному состоянию после охлаждения из параэлектрической фазы. Кроме этих исследований, в третьей главе представлены результаты измерения температурной зависимости пиротока от скорости нагрева и охлаждения. В этой же главе представлены результаты измерения зависимости пироэлектрических характеристик SBN-61 допированного 0.2% примеси европия или рениума. В третьей главе присутствуют и другие результаты измерений пироэлектрических свойств твёрдых растворов SBN. Мы не описываем их подробно, поскольку они, в основном уточняют ожидаемые результаты количественными данными.

Процитированные в отзыве результаты диссертационной работы В.С. Лисицына поставили перед теорией много дополнительных вопросов и составят базу для прикладных исследований. Подробное изложение методики измерений, приведенное во второй главе, даёт все основания для того, чтобы уверенно опираться на результаты этих измерений. Это собственно и есть основная цель и заслуга экспериментальной работы.

В четвёртой главе изучаются практически важные вопросы влияния термоциклирования на пироэлектрические свойства SBN и CBN/

Качественно интересным результатом в этой главе следует признать обнаруженное В.С. Лисицыным изменение знака пирокоэффициента кристалла SBN-61 и SBN-70 внутри образца после охлаждения из парафазы, причём суммарное направление поляризации после охлаждения противоположно состоянию поляризации, имеющему место в районе фазового перехода. На основе сравнения свойств SBN-61 и SBN-35 автор диссертации делает правдоподобное заключение, что различие в стабильности поляризованного состояния в SBN-35 и его лабильности в SBN-61 связано с тем, что SBN-61 проявляет релаксорные свойства, а SBN-35 нет.

Кроме отмеченных качественных различий пироэффекта в релаксорах SBN-

61 и SBN-70 и образцах с меньшим содержанием стронция В.С. Лисицын приводит результаты ряда количественных измерений пьезоэлектрических свойств твёрдых растворов SBN. Кроме этого, в 4-ой главе приводятся исследования по стабилизации полярного состояния в SBN. В частности, показано, что предварительный отжиг кристалла SBN-61 способствует более однородного распределения поляризации по толщине образца во внешнем электрическом поле. Подробно исследуется метод стабилизации полярного состояния SBN-61 за счёт допирования его малой (0.2%) примесью *Eu* и *Rh*. При этом достигается более однородное распределение поляризации по толщине кристаллов SBN-61.

Значительная часть четвёртой главы посвящена результатам исследования пьезоэлектрических свойств твёрдых растворов кальций–барий ниобатов. Ионный радиус *Ca* значительно меньше ионного радиуса *Sr*, и поэтому твёрдые растворы CBN существуют в области диаграммы состояний, ограниченной значением концентраций *Ca* 20–40 at.%.

В ряде работ, предшествовавших диссертационной работе В.С. Лисицына высказывалось мнение, что CBN проявляет релаксорные свойства. Как убедительно показано в работе В.С. Лисицына, растворы CBN не проявляют свойств, характерных для сегнетоэлектриков-релаксоров, но являются пьезоэлектриками, интересными с точки зрения возможных приложений. Интерес вызван тем, что температура Кюри этих сегнетоэлектриков выше комнатной. Анализ профиля распределения пьезоэлектрической поляризации внутри образца CBN, изготовленного в форме пластинки толщиной 1мм, выявил наличие примерно симметрично распределённых встречных доменов. Вектора поляризации вблизи поверхности образца после охлаждения из параэлектрической фазы, направлены от центра пластины к её границам, в противоположность тому, что наблюдается в SBN-61

Кроме этого, исследование пьезоэлектрических свойств CBN дополнено измерениями зависимости поляризации твёрдых растворов CBN от поля при разных температурах и составах. В этой главе также исследовалось влияние малых примесей *Eu* на вид распределения поляризации внутри образца. Установлено, что присадки европия делают распределение поляризации по образцу более однородным.

Последний раздел диссертации посвящён описанию наиболее важных результатов и формулировке основных выводов.

Мои замечания сводятся к одному общему утверждению: набор экспериментальных данных и возникающих при их анализе вопросов перерос «критическую массу». Чтобы что-то осталось в Науке о пироэлектричестве необходимо больше уделять внимание теоретическим обобщениям. Поскольку пироэффект не является термодинамическим явлением в полном смысле этого слова, то ожидать построения единой теории не следует. Но разработка теории пироэффекта в конкретных веществах вполне по силам автору диссертации. На данный момент он является самым эрудированным в области литературных данных о свойствах SBN и CBN. Моё пожелание состоит в том, чтобы В.С. Лисицын, не откладывая на будущее, продолжил работу именно в этом направлении.

Излагая общее мнение о работе В.С. Лисицына, представленной к защите, должен признать, что представленная диссертационная работа В.С. Лисицына является завершённой квалификационной работой.

Представленная диссертационная работа соответствует всем требованиям пунктов 9–14 действующего положения ВАК Минобрнауки РФ по присуждению учёной степени кандидата физико-математических наук. Автор работы – Лисицын Владимир Сергеевич, безусловно, заслуживает присуждения искомой учёной степени кандидата физико – математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

#### **Официальный оппонент**

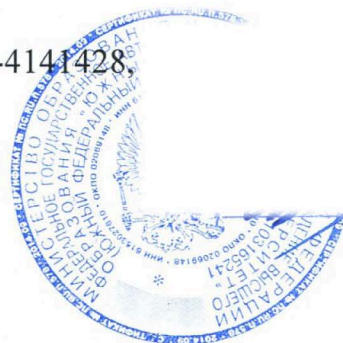
Заведующий отделом теоретической физики

Научно-исследовательского института физики федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования "Южный федеральный университет", д.ф.-м.н. (01.04.07 – физика конденсированного состояния), профессор,

Заслуженный деятель науки РФ

Юрий Михайлович Гуфан

дом. адрес 344082 Ростов-на-Дону,  
ул. М. Горького, д.69, кв.6 тел. 8-909-4141428  
[yurii.gufan@gmail.com](mailto:yurii.gufan@gmail.com)



02.12.2015 г. 8