

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу МЕРЕДЕЛИНОЙ Татьяны Александровны «Влияние процессов экранирования на диэлектрические свойства и температуру Кюри проводящих сегнетоэлектрических материалов», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Интерес к проводящим сегнетоэлектрикам связан с сосуществованием в этих веществах полупроводниковых и сегнетоэлектрических свойств, благодаря чему в них наиболее существенно проявляются эффекты, связанные с электрон-фононным взаимодействием. С макроскопической точки зрения влияние свободных носителей зарядов на свойства сегнетоэлектриков сводится к экранированию спонтанной поляризации, связанному с ним приэлектродному распределению потенциала, особенностям статики и динамики доменных границ в проводящих кристаллах. На микроскопическом уровне свободные электроны в сегнетоэлектриках приводят к экранированию поля отдельных ионов и, как следствие, изменению упругих констант, решеточных частот и энергии всей системы. Присутствие свободных носителей заряда в кристалле приводит к изменениям температуры Кюри, спонтанной поляризации, диэлектрических и пьезоэлектрических свойств, причем влияние электронной подсистемы на фононный спектр увеличивается по мере уменьшения ширины запрещенной зоны.

Несмотря на большое число экспериментальных и теоретических работ по исследованию сегнетоэлектриков-полупроводников, до сих пор нет законченной картины влияния свободных электронов на сегнетоэлектрические свойства кристалла, что делает данную работу *актуальной в теоретическом плане*.

С другой стороны, в последнее время возрос интерес к неоднородным, в том числе проводящим сегнетоэлектрическим микро- и наноструктурам, которые становятся более перспективными для практических применений по сравнению с однородными материалами. В этой связи данные исследования являются *актуальными и в практическом плане*.

**Целью** диссертационной работы является установление физических механизмов влияния свободных носителей заряда на диэлектрические свойства и температуру Кюри неоднородных сегнетоэлектрических структур.

**В качестве объектов исследований** выбраны следующие материалы: проводящие монокристаллы  $\text{KNbO}_3$ , допированные Sm; гетероструктуры на

основе пленок  $\text{BaTiO}_3$  ( $n$ -типа) и кремниевых подложек ( $p$ -типа); проводящие композиты  $(\text{KN}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te})_x$  ( $x = 0,2; 0,3; 0,4$ ); композиты на основе пористых металлических матриц с внедренными сегнетоэлектриками  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$  и TGS.

Для достижения указанной цели были решены *следующие задачи*:

1. Исследованы температурные и частотные зависимости диэлектрической проницаемости проводящих монокристаллов  $\text{KNbO}_3$  с разными концентрациями свободных носителей.

2. Исследованы вольт-амперные и вольт-фарадные характеристики гетероструктур на основе  $n$ -типа пленок  $\text{BaTiO}_3$  и  $p$ -типа кремниевых подложек.

3. Исследованы линейные и нелинейные диэлектрические свойства пленок  $\text{BaTiO}_3$  (70 и 100 нм), полученных методом импульсно-лазерного осаждения на кремниевой подложке.

4. Изучено влияние  $\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}$  на диэлектрические свойства композитов  $(\text{KN}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te})_x$  ( $x = 0,2; 0,3; 0,4$ ).

5. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы фазовые переходы для сегнетоэлектриков  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$ , TGS в порах (2-20 мкм) металлических матриц.

6. Сопоставлены экспериментальные результаты с теоретическими оценками и результатами других авторов.

**Научная новизна** диссертационной работы:

1. Впервые методом генерации третьей гармоники исследованы нелинейные диэлектрические свойства проводящих пленок  $\text{BaTiO}_3$  толщиной 70 нм на кремниевой подложке и определены температурные сдвиги фазовых переходов.

2. Изучено влияние  $\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}$  на сегнетоэлектрические свойства композитов  $(\text{KN}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te})_x$  ( $x = 0,2; 0,3; 0,4$ ) и обнаружен дополнительный механизм поляризации в сегнетоэлектрической фазе.

3. Применение метода дифференциальной сканирующей калориметрии позволило впервые исследовать фазовые переходы для сегнетоэлектриков в порах металлических матриц и обнаружить сдвиги  $T_c$  для  $\text{KNO}_3$  и  $\text{NaNO}_2$ .

Для выполнения исследований был использован арсенал различных экспериментальных методов: линейной и нелинейной диэлектрической спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии. Производился целенаправленный поиск и отбор исследуемых материалов: проводящих сегнетоэлектрических монокристаллов, гетероструктур и композитов.

Представленная диссертационная работа состоит из введения, трёх глав, заключения и списка литературы из 239 наименований, работа изложена на 119

(в автореферате указано 118 с.) страницах основного текста, содержит 45 рисунков и 2 таблицы.

**Во введении** сформулированы основные цели и задачи диссертационной работы, обоснована актуальность проведенных исследований, определены новизна и научная значимость полученных результатов, приведены положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлен литературный обзор существующих в настоящее время теоретических подходов к описанию структурных фазовых переходов в сегнетоэлектриках и механизмов влияния свободных носителей заряда на параметры сегнетоэлектрических кристаллов. В этой же главе приводится обзор экспериментальных работ, связанных с исследованием влияния электронной подсистемы на сегнетоэлектрические свойства кристаллов, и рассмотрены особенности неоднородных сегнетоэлектрических систем.

**Во второй главе** рассмотрены основные характеристики изучаемых в диссертационной работе сегнетоэлектриков и технология приготовления образцов. Описаны методики проведения электрических и калориметрических измерений для определения свойств сегнетоэлектриков. Рассмотрены возможности применяемых методов и точность измерения параметров исследуемых сегнетоэлектрических систем.

**В третьей главе** приводятся экспериментальные результаты по исследованию свойств проводящих сегнетоэлектрических материалов и структур.

Первый параграф главы освещает результаты исследования влияния проводимости на диэлектрические свойства ниобата калия. В эксперименте использовались номинально чистые кристаллы  $\text{KNbO}_3$  и кристаллы с добавкой  $\text{Sm}$  имеющие различную проводимость. Установлено, что диэлектрическая проницаемость номинально чистых образцов слабо зависит от частоты, а её значения совпадают при нагреве и охлаждении. Тангенс диэлектрических потерь для беспримесных кристаллов лежит в пределах от 0,05 при низких температурах, до 0,3-0,4 в районе верхнего фазового перехода.

В проводящих кристаллах  $\text{KNbO}_3$   $\epsilon'$  растет с увеличением концентрации носителей заряда и уменьшается с ростом частоты измерительного поля. Тангенс диэлектрических потерь в исследованном диапазоне частот имеет немонотонный характер; максимум  $\text{tg}\delta(f)$  с увеличением концентрации носителей сдвигается в сторону более высоких частот, одновременно наблюдается увеличение его абсолютного значения. В процессе нагревания в диапазоне температур 628-633 К перед фазовым переходом наблюдается максимум  $\epsilon'(T)$ , который увеличивается с понижением частоты. Наличие максимума  $\epsilon'(T)$  перед фазовым переходом на низких частотах объясняется наличием двух механизмов влияния на величину результирующей поляризации. Это активационный рост проводимости при высоких температурах, который увеличивает эффективную проницаемость, и уменьшение спонтанной поляризации перед фазовым переходом, которое ведет к обратному эффекту. Наличие проводимости в  $\text{KNbO}_3$

приводит к тому, что действительная часть диэлектрической проницаемости при нагреве и охлаждении имеет различные значения.

Показано, что наличие носителей заряда в сегнетоэлектрических кристаллах приводит к возникновению межслоевой поляризации с большими временами релаксации. При выходе кристалла из квазиравновесного состояния, как при нагреве, так и при охлаждении, происходит перестройка доменной структуры и соответственно перераспределение носителей заряда. Процесс перестройки доменной структуры и последующего перераспределения зарядов является достаточно медленным и зависит от концентрации свободных носителей и предыстории образца.

Во втором параграфе главы приводятся результаты исследования нанопленочных *n-p* гетероструктур  $\text{BaTiO}_3/\text{Si}$ . Анализ вольт-амперных характеристик показал, что при комнатной температуре структура обладает хорошими выпрямляющими свойствами. При температурах выше 343 К на обратных ветвях вольтамперных характеристик появляются петли гистерезиса, которые не исчезают выше температуры Кюри. Последнее нельзя объяснить переполяризацией сегнетоэлектрика, и, по-видимому, связано с накоплением на барьерном слое носителей зарядов с большими временами релаксации. Для повышения точности определения температур фазовых переходов в гетероструктуре  $\text{BaTiO}_3/\text{Si}$  были проведены исследования температурной зависимости коэффициента генерации третьей гармоники  $\gamma_3$ . Различия температур фазовых переходов в пленке и монокристалле  $\text{BaTiO}_3$  сводятся к расширению температурного гистерезиса для двух высокотемпературных фазовых переходов и схлопыванию гистерезиса при низкотемпературном переходе. Предполагается, что изменения в характере фазовых переходов могут быть обусловлены как возможными механическими напряжениями в пленке, вызванными различием постоянных решеток титаната бария и кремния, так и проводимостью.

Результаты исследования диэлектрических свойств сегнетоэлектрических композитов представлены в параграфе 3.3. Как показали исследования, для керамики  $\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te}(\text{Ga})$  наблюдается сильное размытие фазового перехода и существенная зависимость  $\epsilon'$  от частоты. В композитах  $(\text{KN}_2\text{PO}_4)_{1-x}/(\text{Pb}_{0,95}\text{Ge}_{0,05}\text{Te})_x$  с увеличением  $x$  диэлектрическая проницаемость значительно возрастает и сильно зависит от частоты. Кроме того, в композитах наблюдается температурный гистерезис фазового перехода, зависящий от состава: максимальное значение  $\Delta T_c$  составило 2 К для  $x=0,4$ .

Параграф 3.4 главы 3 посвящен калориметрическим исследованиям сегнетоэлектриков в порах металлических матриц. Результаты измерений поликристаллического нитрата калия и нитрата калия в матрице из пористого тантала методом сканирующей калориметрии при охлаждении после первого прогрева образцов до температуры 453 К говорят о том, что в порах матрицы происходит расширение области существования сегнетоэлектрического состояния  $\text{KNO}_3$ , при этом температура  $T_{\text{II-III}}$  снижается с 395 К до 392 К, а  $T_{\text{III-I}}$  — от 375 К до 366 К. Калориметрические исследования для образцов

поликристаллического  $\text{NaNO}_2$  и  $\text{NaNO}_2$  в металлической пористой матрице показали, что для  $\text{NaNO}_2$  в матрице наблюдается сдвиг температуры фазового перехода в область более низких температур (от 435 К для объемного до 431 К для  $\text{NaNO}_2$  в порах). Для образца триглицинсульфата, внедренного в проводящую матрицу, аномалия теплоемкости наблюдается при той же температуре (322 К), что и у объемного поликристаллического образца. Показано, что сдвиг температуры Кюри для  $\text{KNO}_3$  и  $\text{NaNO}_2$  и отсутствие сдвига для TGS может быть обусловлен малым изменением энергии электрического взаимодействия частиц TGS с матрицей.

Рассмотренные выше результаты обобщены в выводах, из которых следует, что не только свободные электроны в самих сегнетоэлектриках, но и электроны металлической пористой матрицы, экранируя спонтанную поляризацию частиц, приводят к сдвигу фазовых переходов в сегнетоэлектриках. Таким образом можно заключить, что все поставленные задачи в диссертационной работе успешно решены.

Работа выполнена на высоком экспериментальном уровне, который определяет достоверность полученных данных. Основное содержание диссертационной работы опубликовано в 6 статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК; результаты апробированы на всероссийских и международных конференциях. Автореферат достаточно полно отражает основное содержание диссертации.

По диссертационной работе имеются следующие *замечания*:

1. В главе 3, раздел 3.2. – не хватает результатов сканирующей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа пленок  $\text{BaTiO}_3$ , про которые говорится на стр. 45 диссертации.
2. В этом же разделе было бы полезно представить экспериментальные данные для пленки  $\text{BaTiO}_3$  толщиной 100 нм.
3. Глава 2 (стр. 46) и глава 3, параграф 3.4 – не представлены результаты сканирующей электронной микроскопии по степени заполнения пор танталовой матрицы сегнетоэлектрическими компонентами.
4. В автореферате неверно указаны страницы статьи [6]: Меределина Т.А. и др. Известия РАН. Серия физическая. Т.80. №9. (2016).
5. В тексте диссертационной работы имеются опечатки и некорректные определения.

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

Считаю, что по актуальности, научной новизне, объему проведенных исследований и практической значимости диссертационная работа Меределиной Т.А. «Влияние процессов экранирования на диэлектрические свойства и температуру Кюри проводящих сегнетоэлектрических материалов» соответствует требованиям п.9 Положения о присуждении ученых степеней, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Меределина Татьяна Александровна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

05 апреля 2017 г.

Ph.D., кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник кафедры материаловедения полупроводников и диэлектриков НИТУ «МИСиС»  
119049, Москва, Ленинский пр, д. 4  
Тел.: +7495-955-0151  
E-mail: dm.kiselev@misis.ru



Киселев Дмитрий Александрович

