

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА ЮФУ801.01.06,

созданного на базе Научно-исследовательского института физики
федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего
образования «Южный федеральный университет»,
о диссертации на соискание ученой степени **доктора** наук

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 20.12.2023, № 37

О присуждении Раевской Светлане Игоревне ученой степени доктора физико-математических наук.

Диссертация «Влияние электрического и магнитного полей на свойства релаксоров и мультиферроиков на основе сложных оксидов $PbB'_nB''_mO_3$ семейства перовскита» по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния, принята к защите 07 сентября 2023 года (протокол № 29) диссертационным советом ЮФУ801.01.06, созданным на базе НИИ физики ЮФУ по приказу 306-ОД от 01 ноября 2022 года.

Соискатель - **Раевская** Светлана Игоревна, 1978 года рождения, диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук «**Диэлектрические свойства монокристаллов и керамики твердых растворов на основе ниобата натрия**» и получила диплом кандидата физико-математических наук по решению диссертационного совета Д212.208.05 Ростовского государственного университета от 13 октября 2006 г., протоколом № 64 и решению Высшей аттестационной комиссии РФ №2к/97 от 12 января 2007 года.

Диссертация выполнена в отделе интеллектуальных материалов и нанотехнологий Научно-исследовательского института физики ЮФУ.

Научный консультант – **Резниченко** Лариса Андреевна, главный научный сотрудник, заведующий отделом интеллектуальных материалов и нанотехнологий НИИ физики, доктор физико-математических наук, профессор.

Официальные оппоненты: **Гриднев** Станислав Александрович, доктор физико-математических наук, профессор, Воронежский государственный технический университет, профессор кафедры твердотельной электроники; **Малышкина** Ольга Витальевна, доктор физико-математических наук, профессор, Тверской

государственный университет, профессор кафедры компьютерной безопасности и математических методов управления и **Политова** Екатерина Дмитриевна, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории функциональных нанокompозитов Федерального исследовательского центра химической физики имени Н. Н. Семенова Российской академии наук, Москва, дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Список основных научных трудов по теме диссертации, в котором представлены 88 публикаций, среди которых 86 статей и глав в зарубежных монографиях общим объёмом 49.0 п. л. в соавторстве, из которых соискателю принадлежит 6.0 п. л., в ведущих рецензируемых российских и зарубежных международных научных изданиях, индексируемых базами данных Scopus, Web of Science (включая 12 статей в журналах первой и второй квартилей согласно системе SJR) и / или РИНЦ, а также 2 патента В них основное содержание диссертации полностью отражено.

Наиболее значительные работы соискателя:

1. Dielectric and piezoelectric properties of (001)-oriented $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ single crystals with $0.1 \leq x \leq 0.4$ / A.S. Emelyanov, **S.I. Raevskaya**, F.I. Savenko, V.Yu. Topolov, I.P. Raevski, A.V. Turik, A.L. Kholkin // Solid State Communications. – 2007. – Vol. 143, № 3. – P. 188-192.
2. Quasivertical line in the phase diagram of single crystals of $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ ($x=0.00, 0.06, 0.13$, and 0.24) with a giant piezoelectric effect/ **S. I. Raevskaya**, A. S. Emelyanov, F. I. Savenko, M. S. Panchelyuga, I. P. Raevski, S. A. Prosandeev, Eugene, V. Colla, Haydn Chen, S. G. Lu, R. Blinc, Z. Kutnjak, P. Gemeiner, B. Dkhil, L. S. Kamzina // Physical Review B. – 2007. – Vol. 76, No 6. – Art. № 060101(4p.).
3. Theory of the dielectric nonlinearity in ferroelectric relaxors in the vicinity of the Vogel-Fulcher temperature under dc bias fields /S. Prosandeev, M. Panchelyuga, **S. Raevskaya**, I. Raevski // Applied Physics Letters. – 2007. – Vol. 91, № 24. – Art. № 242904(3 p.).
4. Critical nature of the giant field-induced pyroelectric response in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ single crystals / **S. I. Raevskaya**, Yu. N. Zakharov, A. G. Lutokhin, A. S. Emelyanov, I. P. Raevski, M. S. Panchelyuga, V. V. Titov, S. A. Prosandeev // Applied Physics Letters. – 2008. – Vol. 93, № 4. – Art. № 042903 (3 p.).
5. Peculiarities of Temperature and Field Dependence of Tunability in $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ Ceramics with Differing Grain Sizes / J. Zhai, H. Chen, C.C. Chou, **S.I. Raevskaya**, S.A. Prosandeev, I.P. Raevski // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – Vol. 509, № 20. – P. 6113-6116.
6. Bias field effect on the dielectric and pyroelectric response of single crystal of uniaxial relaxor $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6$ / **S.I. Raevskaya**, A.G. Lutokhin, A. M. Pugachev, I.P. Raevski, V.V. Titov, Yu.N. Zakharov, D.V. Suzdalev, E.M. Panchenko, S. A. Prosandeev // Ferroelectrics. – 2012. – Vol. 440, № 1. – P. 59-66.
7. Dielectric and Mossbauer Studies of Ferroelectric and Magnetic Phase Transitions in A-Site and B-Site Substituted Multiferroic $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ / I.P. Raevski, S.P. Kubrin, **S.I. Raevskaya**, S. A. Prosandeev, M.A. Malitskaya, V.V. Titov, D. A. Sarychev, A.V. Blazhevich, I.N. Zakharchenko // IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control. – 2012. – Vol. 59, № 9. – P. 1872-1878.
8. Broken Local Symmetry in Paraelectric BaTiO_3 Proved by Second Harmonic Generation / A.M. Pugachev, V.I. Kovalevskii, N.V. Surovtsev, S. Kojima, S.A. Prosandeev, I.P. Raevski, **S.I. Raevskaya** // Physical Review Letters. – 2012. – Vol. 108, № 24. – Art. № 247601 (5 p.).
9. Macroscopic and local piezoelectric properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 single crystals exhibiting giant piezoelectric response/ V.V. Shvartsman, A.L. Kholkin, I.P. Raevski, **S.I. Raevskaya**, F.I. Savenko, A.S. Emelyanov. // Journal of Applied Physics. – 2013. – Vol. 113, № 18. – Art. № 187208 (4 p.).

10. Superspin glass phase and hierarchy of interactions in multiferroic $\text{PbFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$: An analog of ferroelectric relaxors?/V.V. Laguta, V.A. Stephanovich, M. Savinov, M. Marysko, R.O. Kuzian, N.M. Olekhnovich, A.V. Pushkarev, Yu.V. Radyush, I.P. Raevski, **S.I. Raevskaya**, S.A. Prosandeev. // New Journal of Physics. – 2014. – Vol.16.– Art. № 11304(19 p).

На автореферат диссертации поступили шесть положительных отзывов, в четырех из которых имеются замечания. В отзыве **Солнышкина А. В.** (ТГУ, Тверь) имеются три замечания или вопроса: **1)** «...не вполне ясно, как регистрировался пироэлектрический отклик и рассчитывалась величина пироэлектрического коэффициента»; **2)** комментарий к рис. 1... является констатацией факта о значительном влиянии температуры отжига на удельную электропроводность образцов, при этом не понятно, почему это происходит и о каком механизме проводимости идет речь»; **3)** «...очень часто приводятся примеры поведения того или иного материала, в частности, в зависимости от температуры, но не понятно, о кристаллах или о керамике идет речь, например, комментарии и подписи к рис. 4 и 5»; **4)** «совершенно не понятны аномалии диэлектрических и пироэлектрических свойств ферротанталата свинца, лежащие глубоко в сегнетоэлектрических фазах (рис. 5)».

В отзыве **Шура В. Я.** (УФУ имени Первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург) имеются два замечания: **1)** «...нигде не расшифрованы аббревиатуры ZFC и FC и нигде не обсуждаются различия поведения восприимчивостей для ZFC и FC. Если FC... — это охлаждение в постоянном электрическом поле, то какова была величина этого поля?» и **2)** «Рисунки оформлены не единообразно, температура указана то в К, то в °С, панели и подписи на рисунках указаны то на русском, то на английском языке». В отзыве **Горева М. В.** (ИФ имени Л. В. Киренского СО РАН, Красноярск) сделано четыре замечания: **1)** «...автор описывает подробно методы получения образцов..., их характеристики, исследования физических свойств, однако здесь нет упоминаний о методах исследования пьезоэлектрических свойств.»; **2)** «... отмечается зависимость пьезоэлектрических свойств от напряженности электрического поля, при этом в тексте и на рисунках фигурирует только пьезомодуль d_{31} . Почему внимание уделяется лишь этому пьезомодулю, и нет ли такой зависимости для d_{33} ?»; **3)** В третьем научном положении ... указывается на «... наличие квазивертикальной линии ... которая разделяет сегнетоэлектрическую и релаксорную фазы и соответствует фазовому переходу, обусловленному возникновением неполярного параметра порядка». Что за

неполярный параметр порядка при этом возникает?; 4) На рисунках ... температурная шкала приводится в градусах то Кельвина, то Цельсия, а местами не обозначена вообще (рис. 3 а, b)». **Коротков Л. Н.** (ВГТУ, Воронеж) сделал одно замечание: «На стр. 17-18 обсуждается магнитное упорядочение в мультиферроике $PbFe_{1/2}Sb_{1/2}O_3$, при этом автор использует понятие "фаза суперспинового стекла". На наш взгляд применять понятие "фаза" по отношению к состоянию спинового стекла некорректно, поскольку последнее является неравновесным». В отзывах **Магкоева Т. Т.** (СОГУ имени К. Л. Хетагурова, Владикавказ) и **Магомадова Р. М.** (ЧГУ имени А. А. Кадырова», Грозный) замечаний и вопросов не обнаружено.

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что **Гриднев С. А.** - специалист в физике сегнетоэлектриков, сегнетоэластиков и мультиферроиков в виде керамики, монокристаллов и пленок, изменений их физических свойств при различных фазовых переходах и применений материалов на их основе в электронике; **Малышкина О. В.** – специалист в создании и исследовании моно-, поликристаллических перспективных материалов в том числе и имеющих перовскитоподобные структуры, а также технологий их изготовления и **Политова Е. Д.** - специалист широкого профиля по исследованию сегнето-, пьезо- и диэлектрических соединений и материалов и фазовых переходов в них в различных условиях и их физических свойств, которые могут быть реализованы в различных устройствах электроники.

Диссертационный совет отмечает, что в результате выполненных соискателем исследований структуры и физических свойств тройных перовскитов состава $PbB'_nB''_mO_3$ и твердых растворов на их основе, в том числе и под воздействием электрических и магнитных полей, *доказан* пороговый характер зависимостей температуры $T_{m\epsilon}$ максимума диэлектрической проницаемости ϵ , величины максимумов температурных зависимостей пьезомодуля $|d_{31}|$ и динамического пироэлектрического коэффициента γ от напряженности E воздействующего постоянного электрического поля и соответствие для кристаллов системы $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3 - PbTiO_3$ порогового поля этих зависимостей критическому полю концевой критической точки на фазовой E, T -диаграмме $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3 - PbTiO_3$; *уточнены* фазовые E, T -диаграммы кристаллов твердых растворов системы $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3 - PbTiO_3$, для которых *доказано* наличие в области температуры Фогеля – Фулчера новой практически вертикальной границы

на этих диаграммах, которая связана с появлением макроскопического состояния, возникающего вследствие замораживания полярных нанобластей. На температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ нового синтезированного под высоким давлением высокоупорядоченного мультиферроика $\text{PbFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$ (степень упорядочения около 90%) обнаружен вблизи $T = 150$ К-гигантский релаксационный максимум, высота которого в слабых (до $H = 50$ Э) полях почти на порядок больше, а температура – на (100...150) К выше, чем у неупорядоченных перовскитов $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ и $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ с аналогичными максимумами свойств, доказано, что частотный сдвиг максимума магнитной восприимчивости описывается соотношением Фогеля – Фулчера, и на основе этого доказано, что $\text{PbFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$ является магнитным аналогом сегнетоэлектрика-релаксора.

Теоретическая значимость исследования определяется тем, что построены фазовые T - x -диаграммы керамических твердых растворов $(1-x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ и $(1-x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ для широкой области температур; уточнено положение границы между областями стабильности их тетрагональной и моноклинной фаз; изложены и доказаны следующие важные научные результаты: 1) в отличие от общепринятых представлений, ферротанталат свинца $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ является не релаксором, а сегнетоэлектриком с размытым фазовым переходом, о чем свидетельствуют макроскопические структурные фазовые переходы и частотный сдвиг $T_{m\varepsilon}$ менее 1 К в диапазоне $(10^2...10^6)$ Гц, тогда как кристаллы феррониобата свинца $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ являются сегнетоэлектриками не с размытым, а с четким фазовым переходом; 2) гигантская частотно-зависимая магнитная восприимчивость χ керамики синтезированного под высоким давлением нового мультиферроика $\text{PbFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$ обусловлена высокой степенью упорядочения ионов железа и сурьмы, что, с одной стороны, препятствует перколяции магнитного момента атомов железа в кристаллической решетке, а с другой – этот порядок не является полностью совершенным, что приводит к появлению динамических магнитных нанобластей с большими фрустрированными магнитными суперспинами; 3) характерными чертами E , T -диаграмм релаксоров является пороговая полевая зависимость температуры $T_{m\varepsilon}(E)$ максимума $\varepsilon'(T)$ с изломом или минимумом зависимости $T_{m\varepsilon}(E)$,

соответствующим критическому полю, а также наличие на E, T -диаграммах в области температуры Фогеля – Фулчера квазивертикальной линии, которая разделяет сегнетоэлектрическую и релаксорную фазы и соответствует фазовому переходу, обусловленному возникновением неполярного параметра порядка;

4) помимо критической зависимости пьезоэлектрических свойств от напряженности электрического поля E в релаксорах наблюдается критическая зависимость максимальной величины пьезоэлектрического коэффициента γ_m от E , причем напряженность критического поля примерно соответствует излому или минимуму зависимости $T_{m\varepsilon}(E)$, в то время как у сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом зависимость $\gamma_m(E)$ максимума не имеет, а испытывает насыщение;

5) температура T_{mn} максимума диэлектрической управляемости n всегда ниже температуры $T_{m\varepsilon}$ максимума $\varepsilon'(T)$ при достаточно сильных электрических полях, а зависимость $T_{mn}(E)$ выражена всегда слабее, чем зависимость $T_{m\varepsilon}(E)$;

6) высокоэнергетический механосинтез является эффективным методом управления как температурами максимума $\varepsilon'(T)$, так и степенью проявления релаксорных свойств исследуемых тройных перовскитов и твердых растворов на их основе, за счет сильного влияния композиционного порядка на корреляционную длину.

Значение полученных результатов для практики в том, что предложено использовать высокоэнергетическую механоактивацию для полного или частичного подавления частотной зависимости температуры максимума диэлектрической проницаемости керамических релаксоров при сохранении высоких значений ε (порядка 10^4), что расширяет перспективы их применения в качестве конденсаторных материалов; разработан в соавторстве с другими исследователями пьезоэлектрический датчик, и предложен способ получения монофазного соединения $\text{PbIn}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ со структурой перовскита, защищенные патентами на изобретения.

Достоверность полученных результатов обусловлена использованием комплекса взаимодополняющих экспериментальных методов, применением апробированных методик экспериментальных исследований и метрологически аттестованной прецизионной технологической и измерительной аппаратуры, а также разработанных модельных подходов; обеспечением согласия результатов,

полученных с использованием различных методов и проведением исследований порядка 30 различных индивидуальных соединений и составов твердых растворов на их основе и *установлено*, что основные результаты и выводы диссертации не противоречат данным, представленным в независимых источниках.

Личный вклад автора состоит в том, что она предложила направление исследований, поставила цель и задачи, выбрала перспективные объекты, приняла личное участие в измерениях пьезо-, пиро-, диэлектрических и магнитных свойств в широком интервале внешних воздействий, проводила обработку полученных экспериментальных данных, обобщила и описала все полученные результаты и сформулировала научные положения и выводы. Совместно с научным консультантом автор проводила корректировку направления и целей исследований, обсуждение, обобщение и интерпретацию научных результатов, положений и выводов, а также подготовку публикаций и докладов по теме диссертации.

На заседании 20.12.2023 диссертационный совет отметил, что диссертация соответствует критериям раздела 2 действующего «Положения о присуждении ученых степеней в федеральном государственном автономном учреждении высшего образования «Южный федеральный университет» и принял решение присудить Раевской С. И. ученую степень доктора физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 9 докторов наук по научной специальности рассматриваемой диссертации, участвующих в заседании, из 21 человека, входящего в состав Совета (дополнительные члены в состав Совета не вводились), проголосовали: за – 18, против – 0, недействительных бюллетеней 0.

Председатель диссертационного
совета ЮФУ801.01.06 Тер-Оганесян Никита Валерьевич

Ученый секретарь диссертационного
совета ЮФУ801.01.06 Гегузина Галина Александровна
27.12.2023

