

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Раевской Светланы Игоревны
«ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО И МАГНИТНОГО ПОЛЕЙ НА
СВОЙСТВА РЕЛАКСОРОВ И МУЛЬТИФЕРРОИКОВ НА ОСНОВЕ
СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $PbB'_nB''_mO_3$ СЕМЕЙСТВА ПЕРОВСКИТА»,
представленную на соискание учёной степени доктора физико-
математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного
состояния

Разработка способов управления функциональными свойствами сегнетоэлектрических (СЭ) материалов, перспективных для создания новых элементов устройств современной пьезотехники, опто- и микроэлектроники, устройств передачи и хранения информации и накопления энергии, относится к основным тенденциям развития современной физики конденсированного состояния и материаловедения.

Среди наиболее актуальных направлений следует выделить исследования сложных перовскитов $PbB'_nB''_mO_3$, характеризующихся гигантскими диэлектрическими и пьезоэлектрическими откликами в широком интервале температур, а также - сочетанием сегнетоэлектрических и магнитных свойств у составов, содержащих магнитные катионы. Актуальны также исследования механизмов влияния электрических полей, степени упорядочения катионов B'_n и B''_m и технологий их получения.

Таким образом, тема диссертации Раевской С.И., целью которой является установление особенностей E,T - и x,T -фазовых диаграмм модифицированных перовскитных релаксоров и мультиферроиков, исследование возможности управления температурами их фазовых переходов и свойствами с помощью электрического и магнитного полей, а также технологическими методами, является актуальной.

Работа представляет собой комплексное систематическое исследование, основные задачи которого включают получение и исследования диэлектрических, СЭ, пьезоэлектрических, пирозлектрических

и магнитных свойств перовскитов $PbB'_nB''_mO_3$ и твёрдых растворов на их основе. Задачи работы также включают получение керамических образцов с низкой электропроводностью, исследование влияния условий получения на их диэлектрические и магнитные свойства. В задачи работы также входят исследования кристаллов одноосного релаксора $Ba_{0.25}Sr_{0.75}Nb_2O_6$ (SBN-75) со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы, кристаллы и керамика бессвинцовых перовскитов $NaNbO_3$ и $BaTiO_3$ и твердых растворов на их основе с сегнето- и антисегнетоэлектрическими (АСЭ) фазовыми переходами.

Объектами исследования являются монокристаллы и керамики, полученные синтезом под высоким давлением, с использованием высокоэнергетической механоактивации, а также - твердофазным синтезом.

Сформулированные цель и задачи работы отвечают **критериям новизны**, важны для понимания механизмов улучшения характеристик материалов релаксоров и мультиферроиков и способствуют созданию новых функциональных материалов. Диссертация состоит из введения, шести глав и заключения, изложена на 193 страницах машинописного текста, включает 124 рисунка, библиографию из 175 наименований и список публикаций автора по теме работы, содержащий 88 наименований и 2 патента.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы ее цель и задачи, перечислены объекты исследования, показаны научная новизна и практическая значимость основных результатов и выводов, представлены основные научные положения, выносимые на защиту, описаны апробация результатов работы, личный вклад автора и структура работы.

В первой главе (литературном обзоре) приведены сведения о СЭ, релаксорных и магнитных свойствах оксидов $PbB'_nB''_mO_3$ (B' - In, Sc, Yb, Fe; B'' - Nb, Ta) со структурой перовскита. Проанализированы данные о влиянии электрического поля, упорядочения катионов B' и B'' и методов получения на их свойства. Отмечена противоречивость литературных данных.

Во второй главе описаны методы получения образцов исследованных в работе соединений: монокристаллов $PbMg_{2/3}Nb_{1/3}O_3$ (PMN), Pb_2MgWO_6

(PMgW), $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT), $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PFN), $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ (PFT), $(1-x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ (PFN-PT), выращенных различными методами, а также керамик и твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (PFN-BFN), $(1-x)\text{PFN}$ - $x\text{PbYb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PFN-PYN), PMN-PT, PFT, PFT-PT, PMN, PMgW, PFN, PFS, PFN-PFS, PFN-PMN, NaNbO_3 и BaTiO_3 , полученных твердофазным синтезом, синтезом под высоким (4–6 ГПа) давлением или с использованием высокоэнергетической механоактивации,.

Образцы исследованы с использованием комплекса физико-химических методов исследований: порошковой рентгеновской дифракции, диэлектрических и магнитных измерений, мессбауэровской спектроскопии, определены пьезоэлектрические и магнитоэлектрические коэффициенты, значения пьезоэлектрического модуля d_{31} .

Глава 3 посвящена исследованию перовскитов-мультиферроиков PFN, PFT, PFS и твердых растворов на основе PFN, свойства которых зависят от степени композиционного упорядочения. Установлено, что при высокой степени упорядочения они характеризуются четкими СЭ или АСЭ фазовыми переходами, а при сильном разупорядочении - релаксорными свойствами с температурой максимума $\varepsilon(T)$, увеличивающейся с ростом частоты измерительного поля. Для снижения проводимости использовали легирование катионами Li^+ , что привело к снижению оптимальных температур обжига PFN и PFT, уменьшению проводимости на 5 - 7 порядков и размытию фазовых переходов. Показана зависимость релаксорных свойств керамик и монокристаллов PFT, полученных разными методами.

Также исследованы диэлектрические и магнитные свойства высокоупорядоченного мультиферроика $\text{PbFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$ (PFS), полученного синтезом под высоким давлением, построена фазовая диаграмма T - H в широком (140 К) диапазоне температур. Предложена модель магнитных состояний в PFS, включающая возникновение гигантских суперспинов, обусловленных антиферромагнитным (АФМ) взаимодействием, переход в фазу суперспинового стекла и переход в АФМ фазу в слабых магнитных полях при охлаждении.

Учитывая противоречивость литературных данных, исследованы диэлектрические свойства BFN и твердых растворов $(1-x)\text{PFN}-x\text{BFN}$ в широком интервале температур и частот. Установлено, что зависимости $\varepsilon(T)$ составов при $x=0$ характеризуются частотно-независимыми максимумами, характерными для обычных сегнетоэлектриков, при $0.1 \leq x \leq 0.3$, частотно-зависимыми максимумами, характерными для релаксорных несобственных сегнетоэлектриков при $x=0.5$, и далее - типичными для диэлектриков с релаксационной поляризацией $\varepsilon(T)$.

Доказано, что BFN является параэлектриком, а его гигантские значения ε' обусловлены внешними механизмами (поляризацией Максвелла–Вагнера).

Глава 4 посвящена исследованию влияния постоянного электрического поля на диэлектрические, пьезоэлектрические и пирозэлектрические свойства кристаллов сложных перовскитов при различных значениях напряженности E постоянного электрического поля. Обнаружен пороговый характер зависимости $T_{\text{ме}}(E)$ у большого числа релаксоров и СЭ с размытыми фазовыми переходами, объясняемый наличием в них внутренних случайных электрических полей. Сравнение зависимостей пьезомодуля $d_{31}(E)$ и $T_{\text{ме}}(E)$ кристаллов PMN-PT показало, что критическое поле зависимости $d_{31}(E)$ близко к пороговому полю $T_{\text{ме}}(E)$ кристаллов близкого состава. Также показано, что критическая зависимость пьезоотклика наблюдается для релаксорных кристаллов PMN-PT, далеких от морфотропной области, и подтверждено совпадение критического поля, определенного по зависимости $d_{31}(E)$, с пороговым полем для $T_{\text{ме}}(E)$.

В результате исследования эффектов, обусловленных магнитоэлектрическим (МЕ) взаимодействием, в кристаллах и керамиках PFN, PFT и твердых растворах $(1-x)\text{PFN}-x\text{PT}$ обнаружены аномалии СЭ свойств в области АФМ фазового перехода и МЕ эффекта в области СЭ-ПЭ фазового перехода.

Фазовые переходы в оксидах $\text{PbB}'_n\text{B}''_m\text{O}_3$ исследованы также методом генерации второй оптической гармоники (ГВГ), измеряемая интенсивность которого $I_{2\omega}$ определяется усредненной величиной поляризации $\langle P^2_{\text{loc}} \rangle$ в локальных областях в объеме кристалла. На зависимости $I_{2\omega}(T)$ кристалла PMN обнаружены аномалии при температурах, соответствующих температурам

Бернса, Фогеля-Фулчера и температуре T^* , ниже которой полярные нанобласти взаимодействуют. Для PFN и BaTiO₃ показано, что такие аномалии и температуры, обусловленные наличием полярных нанобластей, наблюдаются и в обычных СЭ с четким ФП. В мультиферроике PFN, аномалии $I_{2\omega}(T)$ наблюдали также в области температуры Нееля и в районе 220-250 К, где наблюдались аномалии параметров Рамановского спектра.

Глава 5 посвящена исследованию диэлектрической управляемости сложных перовскитов $n(T)$. Показано, что электрическое поле сильно влияет на температуру T_{me} и на высоту максимума $\varepsilon(T)$. В результате исследования $n(T)$ выявлены максимумы, соответствующие индуцированию СЭ фазы и более низкий, представляющий интерес для практических применений. При достаточно сильных полях температура максимума управляемости T_{mn} ниже температуры T_{me} максимума $\varepsilon(T)$, и эта разность увеличивается с ростом поля. Установлена максимальная управляемость при $T_{me}(E=0)$.

Глава 6 посвящена исследованию влияния композиционного упорядочения на свойства сложных перовскитов. Для управления степенью дальнего порядка S использован метод высокоэнергетической механоактивации (МА). Показано сокращение времени синтеза при использовании высокоэнергетической планетарно-центрифужной мельницы-активатора. Исследовано влияние МА на степень упорядочения катионов в разупорядоченных керамиках PFN и PMN, проведены измерения температуры ТМ магнитного перехода. Методом Мессбауэровской спектроскопии установлена зависимость температуры перехода в АФМ фазу от температуры обжига образцов у PFN и PFT, согласующаяся с зависимостью диэлектрического поведения в сложных перовскитах от степени упорядочения катионов B' и B'' .

Исследовано влияние высокоэнергетической механоактивации (МА) также на свойства сложных перовскитов с дальним порядком катионов В. В PYN, PIN, PST, PIT и PMgW при изменении условий МА T_{me} изменялась в широких пределах. Проанализирована сильная зависимость свойств PMgW от температуры обжига. Доказано, что основной причиной уменьшения T_{me} МА

керамик PMgW, является не встраивание ионов Fe в решетку, а влияние высокоэнергетической механоактивации на степень ближнего упорядочения.

Результаты проведенных исследований зависимостей диэлектрических, пьезоэлектрических, пироэлектрических, магнитных свойств от температуры, состава, способа получения, напряженности постоянного электрического поля для сложных перовскитов и твёрдых растворов использованы для построения фазовых x, T - и E, T - диаграмм.

В отдельном разделе представлены основные результаты и выводы диссертационной работы. Отметим наиболее важные **новые результаты**, полученные диссертантом.

Для релаксоров и сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом установлено, что температура $T_{m\epsilon}$ максимума ϵ не зависит от напряженности E электрического поля (или уменьшается при малых полях), но выше определенного порогового поля увеличивается с ростом E . Определена величина порогового поля зависимости $T_{m\epsilon}(E)$ в кристаллах и керамиках с различной степенью размытия максимума $\epsilon(T)$. Показано, что релаксорные свойства проявляются только при значениях E меньше порогового, а пороговый характер зависимости $T_{m\epsilon}(E)$ обусловлен наличием в объеме образцов случайных электрических полей.

Обнаружена критическая зависимость пьезомодуля d_{31} от напряженности E постоянного электрического поля в кристаллах PMN-хРТ с ориентацией (001). Установлено, что максимумы $d_{31}(E)$ соответствуют значениям порогового поля для зависимостей $T_{m\epsilon}(E)$.

Установлено наличие на фазовой $E-T$ диаграмме релаксоров новой почти вертикальной границы в области температуры Фогеля-Фулчера, связанной с появлением макроскопического состояния, возникающего при замораживании полярных нанообластей.

Обнаружена критическая зависимость пироэлектрического коэффициента от напряженности постоянного электрического поля в кристаллах и керамике PMN-РТ, в керамике PFT и кристаллах SBN-75,

величина критического поля в которых одинакова для пиро- и пьезооткликов и соответствует излому или минимуму на зависимостях $T_{me}(E)$.

Выявлены аномалии температурных зависимостей СЭ свойств PFN и PFT вблизи температуры АФМ фазового перехода и аномалии температурных зависимостей магнитоэлектрического коэффициента PFN и PFN-хРТ в области температур, соответствующих переходам в стеклодипольную фазу, АФМ, СЭ и сегнето-параэлектрическому фазовым переходам.

Установлено, что в твердых растворах $(1-x)PFN-xAFN$ ($A = Ba, Ca$), понижение температуры T_M магнитного фазового перехода в области пороговой концентрации второго компонента ($x_0 \approx 10 - 15$ мол. %) сопровождается разрушением магнитного и СЭ дальнего порядка и появлением релаксорных свойств.

В высокоупорядоченном мультиферроике PFS, полученном синтезом под высоким давлением, обнаружено наличие релаксационного максимума магнитной восприимчивости при 150 К, высота которого в слабых полях примерно на порядок, а температура на 100-150К выше, чем в неупорядоченных перовскитах PFN и PFT. Установлена возможность значительного подавления частотной зависимости температуры T_{me} максимума $\varepsilon(T)$ керамик перовскитов $PbB'_nB''_mO_3$ при использовании высокоэнергетической МА.

По содержанию и оформлению диссертации можно сделать ряд замечаний.

1. В главе 2 автор не указывает, каким образом предотвращалось испарение оксида свинца при спекании керамик свинецсодержащих перовскитов, не обосновывает количество вводимой при получении керамик PFN и PFT добавки Li_2CO_3 , играющей ключевую роль в уменьшении высокой проводимости и повышении электрической прочности этих перовскитов.
2. В научном положении 2 гигантская частотно-зависимая магнитная восприимчивость керамики мультиферроика $PbFe_{1/2}Sb_{1/2}O_3$, синтезированного под высоким давлением объясняется высокой степенью упорядочения катионов железа, но не подтверждается экспериментами.

3. В диссертации не обсуждаются приведенные на рисунках 3.19 и 4.25 температурные зависимости интенсивности дублета в мёссбауэровском спектре, нормированной на её значение при 300 К, которая ниже температуры магнитного перехода не уменьшается до нуля, как можно было бы предполагать, а остаётся весьма значительной $\sim 0,2$.
4. Диссертант использует термин "парамагнитоэлектрический эффект", по сути являющийся квадратичным магнитоэлектрическим эффектом.
5. В тексте диссертации и в подписях к рисункам отсутствуют сведения о длительности механосинтеза исследуемых образцов и не обсуждается влияние длительности механоактивации на свойства получаемой керамики.
6. В диссертации автор не обсуждает вопрос о стехиометрии полученных керамик Рb-содержащих твердых растворов по кислороду, тогда как известно, что для титанатов на их основе возможен его дефицит, зависящий от условий получения образцов.
7. Рисунки достаточно информативны, однако оформлены не единообразно: единицы измерений и панели обозначены то русскими, то латинскими буквами, надписи на рисунках сделаны то на русском, то на английском языке, температура приводится в градусах Цельсия или Кельвина.
8. В текстах автореферата и диссертации имеются также опечатки и стилистические неточности.

В целом указанные замечания и отмеченные неточности не снижают положительную оценку диссертации, являющейся законченной научной квалификационной работой, в которой содержится решение задач, имеющих важное значение для физики конденсированного состояния и для производства материалов и приборов электронной техники.

Полученные Раевской С.И. результаты имеют несомненную практическую значимость. Разработанные методики получения обеспечивают получение образцов с улучшенными характеристиками, Установлена возможность управления величиной и температурой максимумов температурной зависимости пьезомодуля и пироккоэффициента кристаллов и керамик при приложении постоянного электрического поля,

установлена возможность за счет использования высокоэнергетической МА значительного подавления частотной зависимости температуры T_{me} релаксоров при сохранении достаточно высоких значений ε , что расширяет перспективы их применения в качестве конденсаторных материалов

Основные результаты работы опубликованы в 88 работах, включая 86 статей в рецензируемых журналах (из них 33 статьи в журналах первой и второй квартилей согласно SJR) и сборниках трудов международных конференций, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, а также в виде оформленных патентов РФ «Многослойный пироэлектрический чувствительный элемент» и «Способ получения монофазного $PbIn_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ индий танталата свинца со структурой перовскита» Результаты работы доложены на многочисленных Всероссийских и Международных научных конференциях в 2011 – 2020 годах.

Обоснованность, достоверность и надежность полученных в диссертации результатов не вызывает сомнений и подтверждается использованием комплекса взаимодополняющих метрологически аттестованных современных экспериментальных методов и апробированных теоретических моделей, корреляцией расчетных и экспериментальных зависимостей, непротиворечивостью результатам литературных данных.

Автореферат написан хорошим научным языком и дает достаточно полное представление о проделанной работе и полученных результатах.

В целом, диссертационная работа Раевской И.С. «Влияние электрического и магнитного полей на свойства релаксоров и мультиферроиков на основе сложных оксидов $PbB'_nB''_mO_3$ семейства перовскита», представленная на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, является завершенной научно-квалификационной работой и выполнена на высоком научном уровне. По актуальности, научной новизне, уровню и объему проведенных исследований, теоретической и практической значимости, достоверности полученных результатов диссертация соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением

Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 №842 и соответствуют требованиям, предусмотренным пунктами 2.3 и 2.4 действующего «Положения о присуждении учёных степеней в Южном федеральном университете», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор – Раевская Светлана Игоревна заслуживает присуждения ей искомой ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Согласна на обработку моих персональных данных



Политова Екатерина Дмитриевна

Главный научный сотрудник Лаборатории функциональных нанокompозитов
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук»
Доктор физико-математических наук (02.00.04. Физическая химия)

Профессор

Адрес: 119991, Москва, ул. Косыгина, 4

тел.: +7(909)647-45-97

e-mail: politova@nifhi.ru

Подпись Е.Д. Политовой удостоверяю

И.о. директора ФИЦ ХФ РАН

Доктор физико-математических наук



Чертович Александр Викторович

Телефон: +7(495) 939-71-84

E-mail: chertov@chph.ras.ru

28.11.2023