

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о диссертации Раевской Светланы Игоревны «Влияние электрического и магнитного полей на свойства релаксоров и мультиферроиков на основе сложных оксидов $PbB'_nB''_mO_3$ семейства перовскита», представленной на соискание учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Среди ряда актуальных направлений в физике твердого тела важную роль, как с позиций фундаментальной науки, так и с прикладной точки зрения играют исследования различных классов не только упорядоченных, но и неупорядоченных или не полностью упорядоченных материалов, которые встречаются несравненно чаще, а в практическом отношении никак не менее важны, чем идеальные кристаллы. Значение таких исследований для установления условий возникновения упорядоченных и неупорядоченных фаз, влияния на них внешних полей разной природы, описания происходящих в них процессов упорядочения и релаксации трудно переоценить, а многочисленные уже имеющиеся и предполагаемые в перспективе применения активных диэлектриков в современной микро- и нанoeлектронике, оптоэлектронике и пьезотехнике являются мощным стимулом глубокого к ним интереса.

Поэтому, диссертация Раевской С.И. «Влияние электрического и магнитного полей на свойства релаксоров и мультиферроиков на основе сложных оксидов $PbB'_nB''_mO_3$ семейства перовскита», посвященная исследованию влияния электрического и магнитного полей, а также степени упорядочения ионов B' и B'' , изменяемой путем легирования, использования различных методов получения материалов и др., на диэлектрические, магнитные, пьезоэлектрические и пирoeлектрические свойства сложных перовскитов $PbB'_nB''_mO_3$ несомненно является актуальной в области физики конденсированного состояния.

Прежде, чем подробно анализировать содержание и основные положения оппонируемой диссертации, необходимо отметить вполне обоснованный выбор объектов исследования, перечень которых включает в себя столь разные вещества как кристаллы и керамики со структурой сложного перовскита, твердые растворы, релаксоры, содержащие свинец и бессвинцовые перовскиты, а также кристаллы со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы.

Диссертация состоит из введения, шести глав и заключения, списка цитированной литературы, списка основных публикаций автора по теме работы и приложения, содержащего перечень используемых сокращений и обозначений. Содержание работы изложено на 193 страницах, включая 114 рисунков и библиографию из 175 наименований отечественных и зарубежных источников.

Не останавливаясь подробно на содержании отдельных глав диссертации, рассмотрим наиболее важные результаты, полученные в работе и выносимые на защиту положения.

В первой главе автор делает аналитический обзор свойств и структуры релаксоров и сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом. Проанализированы довольно разрозненные и зачастую противоречивые экспериментальные данные о влиянии электрического и магнитного полей, а также композиционного упорядочения катионов B' и B'' на диэлектрические и магнитные свойства тройных оксидов $PbB_n'B_m''O_3$. Приведенные в первой главе сведения дают возможность более свободно использовать их в следующих главах при обсуждении полученных результатов.

Вторая глава посвящена методам получения образцов соединений, исследуемых в диссертации, а также методам исследования и используемой аппаратуре. В работе исследована весьма представительная репрезентативная группа тройных оксидов $PbB_n'B_m''O_3$, причем многие из них представлены как в виде монокристаллов, так и в виде керамики. Для получения керамических образцов помимо традиционного твердофазного синтеза был использован синтез под высоким давлением и высокоэнергетическая механическая активация процесса синтеза, что позволило достичь значительных успехов в изменении степени

композиционного упорядочения ионов B' и B'' в ряде тройных оксидов $PbB_n'B_m''O_3$ и фактически впервые провести комплексные исследования нового мультиферроика $PbFe_{1/2}Sb_{1/2}O_3$, который при атмосферном давлении в структуре перовскита не синтезируется.

В главе описаны несколько традиционных, хорошо апробированных экспериментальных методов исследования: диэлектрической проницаемости, магнитной восприимчивости, пьезоэлектрического коэффициента и использовавшейся в этих измерениях современной научной аппаратуры. Кроме того, в работе использовался сравнительно новый, разработанный в НИИ физики ЮФУ, метод определения температуры магнитных фазовых переходов по изменению с температурой мессбауэровских спектров.

В третьей главе изложены результаты исследования фазовых переходов в сложных перовскитах-мультиферроиках $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$, $PbFe_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ и $PbFe_{1/2}Sb_{1/2}O_3$. Хотя $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ и $PbFe_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ исследуются уже много лет, данные об их диэлектрических свойствах и природе фазовых переходов весьма противоречивы, что связано с высокой проводимостью сложных оксидов, содержащих в своем составе железо. Легирование литием позволило автору получить керамические образцы $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$, $PbFe_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ и твердые растворы на их основе с низкой электропроводностью и проводить измерения в сильных электрических полях. Эти данные вместе с исследованиями диэлектрических свойств кристаллов $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ и $PbFe_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ дали возможность установить, что $PbFe_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ является не релаксором, а сегнетоэлектриком с размытым фазовым переходом, в то время как кристаллы $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ являются сегнетоэлектриками не с размытым, а с четким фазовым переходом.

Наиболее интересным результатом являются впервые проведенные комплексные исследования синтезированного под высоким давлением мультиферроика $PbFe_{1/2}Sb_{1/2}O_3$. В нем обнаружен очень высокий релаксационный максимум магнитной восприимчивости при $T \approx 150$ К. Изменение его высоты и температурного положения с частотой позволило заключить, что $PbFe_{1/2}Sb_{1/2}O_3$ является магнитным аналогом сегнетоэлектрических релаксоров. Предложена модель, объясняющая большую магнитную восприимчивость $PbFe_{1/2}Sb_{1/2}O_3$ высокой степенью упорядочения ионов железа и сурьмы, что с одной стороны пре-

пятствует перколяции магнитного момента атомов железа в кристаллической решетке, а, с другой стороны, этот порядок не является полностью совершенным. Последнее приводит к появлению динамических магнитных нанобластей с большими фрустрированными магнитными суперспинами.

В четвертой главе рассмотрены результаты исследования влияния постоянного электрического поля E на диэлектрические, пьезоэлектрические и пироэлектрические свойства сложных перовскитов. Установлены новые характерные черты E, T -фазовых диаграмм релаксоров: пороговая зависимость от E температуры $T_{m\epsilon}$ максимума диэлектрической проницаемости и наличие квазивертикальной линии в области температуры Фогеля–Фулчера, которая разделяет сегнетоэлектрическую и релаксорную фазы. Особого упоминания заслуживает обнаружение критической природы полевой зависимости пироэлектрического отклика, что позволило предложить новые способы управления чувствительностью и рабочим интервалом температур пироэлектрических датчиков путем приложения сравнительно небольшого электрического поля.

В пятой главе на основе исследования диэлектрической управляемости большого числа сложных перовскитов в виде керамики и кристаллов с различной степенью размытия максимума диэлектрической проницаемости установлены закономерности изменения температуры максимума диэлектрической управляемости от напряженности электрического поля.

Шестая глава посвящена исследованию влияния композиционного упорядочения на свойства сложных перовскитов. Из нескольких известных методов управления степенью упорядочения основное внимание в диссертации уделено сравнительно новому технологическому методу - высокоэнергетической механической активации. Установлена высокая эффективность такой активации для управления как температурами, так и величиной частотного сдвига максимума диэлектрической проницаемости, что автор объясняет сильным влиянием высокоэнергетической механической активации на корреляционную длину композиционного порядка. В пользу такого объяснения свидетельствуют данные мессбауэровских исследований механически активированной керамики $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ и $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$.

Диссертация соответствует формуле и направлениям исследований 1, 2 и 6 паспорта научной специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния для физико-математических наук. Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Основные результаты, вошедшие в диссертацию, достаточно полно опубликованы в международных и отечественных изданиях и обсуждались на международных и всероссийских конференциях.

Положительной чертой диссертации является разумное сочетание тщательно выполненных экспериментальных исследований с развитием идейной стороны рассматриваемой проблемы. Развиваемые в диссертации физические представления о процессах и явлениях в релаксорах и мультиферроиках на основе сложных оксидов в целом не вызывают принципиальных возражений.

Оценивая значение оппонируемой работы для науки и техники, следует отметить ряд аспектов. Во-первых, идеи, физические представления и результаты, полученные в диссертации, несомненно будут полезными при решении ряда фундаментальных вопросов физики твердого тела, таких как взаимосвязь свойств идеальных и реальных кристаллов, изучение особенностей фазовых переходов в сложных перовскитах с не полностью упорядоченной структурой, целенаправленное изменение физических характеристик вещества под действием внешних полей разной природы, накопление экспериментального материала для дальнейшей разработки актуальных теоретических вопросов путем разработки, проверки и совершенствования модельных представлений и др. Во-вторых, результаты работы могут быть творчески использованы для создания новых материалов и устройств с необходимыми для практики свойствами. Следует отметить, что отдельные результаты исследований уже были использованы при разработке нового способа получения материала и нового пьезоэлектрического элемента, о чем свидетельствуют полученные автором два патента Российской Федерации.

В диссертации содержится настолько обширный и разнообразный материал, что он, естественно, не мог быть освещен одинаково глубоко во всех ее разделах и содержит некоторые недостатки и погрешности:

1. Следовало бы обсудить возможный электрострикционный вклад в наблюдаемые полевые зависимости пьезомодуля, поскольку температура максимума пьезомодуля с ростом напряженности электрического поля смещается к температуре максимума диэлектрической проницаемости, где, как известно, электрострикция достигает больших величин.
2. Использование соотношения Фогеля-Фулчера для аппроксимации частотной зависимости температуры максимума действительной части диэлектрической проницаемости не корректно, поскольку оно описывает связь между временем релаксации и температурой, при которой наблюдается максимум мнимой (а не действительной) компоненты диэлектрической проницаемости.
3. При анализе полевой зависимости диэлектрической проницаемости, не обсуждается роль поверхностных слоев исследуемых образцов, которые в некоторых случаях могут оказывать заметное влияние на диэлектрические свойства кристаллов.
4. Желательно было бы больше внимания уделить обобщению результатов, полученных для большого количества (более 10 составов) разных исследованных материалов, с целью построения более общей микроскопической картины изменения структуры и связанных с нею электрофизических свойств.
5. В тексте диссертации встречаются неудачные выражения, ошибки, опечатки. Например, используются разные обозначения одной и той же величины. В тексте диссертации (см., например, стр. 90) и на рисунках, для обозначения действительной части диэлектрической проницаемости в одних случаях используется ϵ , а в других ϵ' . Неправильно употреблен оборот «за счет» (стр. 149) вместо «вследствие» или «в результате». В списке литературы нарушено единообразие в оформлении ссылок на статьи. Например, в позициях 9, 11-14 списка и др. от-

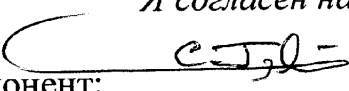
сутствует фамилия первого автора перед названием статьи, а других позициях она есть.

Однако сделанные замечания не снижают общего благоприятного впечатления от работы в целом.

Считаю, что диссертация «Влияние электрического и магнитного полей на свойства релаксоров и мультиферроиков на основе сложных оксидов $PbB'_nB''_mO_3$ семейства перовскита» по своей актуальности, новизне, масштабу проведенных исследований, а также практической значимости полученных результатов полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени доктора наук, установленным действующим Положением о присуждении ученых степеней ФГАОУ ВО "Южный федеральный университет", а ее автор Раевская Светлана Игоревна заслуживает присуждения ей искомой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

24.11.2023 г.

Я согласен на обработку моих персональных данных:

Официальный оппонент:  Гриднев Станислав Александрович

доктор физико-математических наук по специальности 01.04.07 Физика конденсированного состояния, профессор, ФГБОУ ВО "Воронежский государственный технический университет", факультет радиотехники и электроники, кафедра твердотельной электроники, профессор.

Адрес: 394026, г. Воронеж, Московский пр., 14, Воронежский государственный технический университет, факультет радиотехники и электроники, кафедра твердотельной электроники, телефон: +7(473) 246-66-47; E-mail: s_gridnev@mail.ru.

Подпись Гриднева Станислава Александровича заверяю

Проректор
и инноваций



Алексей Викторович Башкиров