

УТВЕРЖДАЮ:



Проректор по науке

Уральского федерального университета

А.В. Германенко/

«21» сентября 2022 г

ОТЗЫВ

ведущей организации

на диссертационную работу Зайцевой Ирины Валерьевны
«Исследование полярных свойств сегнетоэлектриков
в параэлектрической фазе оптическими методами»,
представленную на соискании ученой степени кандидата физико-математических наук
по специальности 1.3.6 – оптика.

Диссертационная работа Зайцевой Ирины Валерьевны посвящена применению спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и рассеяния Мандельштама-Бриллианта (РМБ), и генерации второй оптической гармоники (ГВГ) для исследования полярных свойств в сегнетоэлектриках и релаксорах (сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом) при изменении температуры. Тема исследования связана с одним из актуальных направлений материаловедения и нанотехнологий, а также с решением фундаментальных и прикладных задач современной физики твердого тела. В диссертации Зайцевой Ирины Валерьевны представлено сравнение температурной эволюции локальных полярных областей в сегнетоэлектриках и релаксорах. Несмотря на то, что локальные полярные области, возникающие в параэлектрической фазе, характерны для релаксоров, некоторые предпосылки образования подобных областей обнаружены и в некоторых классических сегнетоэлектриках. Наличие локальных полярных областей установлено по отклонениям температурного поведения макроскопических свойств (показателя преломления, упругих модулей и коэффициента линейного расширения) от высокотемпературного монотонного поведения. Однако, непосредственное наблюдение данных областей затруднено в связи с их малыми размерами и коротким временем жизни. Как следствие, до сих пор не решен ряд фундаментальных задач в этом направлении. По сравнению с используемыми до настоящего времени методами исследования метод ГВГ со спектральным разрешением представляется весьма перспективным для выявления локальных полярных областей в centrosymmetric фазе. А сравнение результатов, полученных с помощью ГВГ, КРС и РМБ, дает полную картину температурной эволюции локальных полярных областей. В связи с этим, актуальной представляется основная **цель диссертационной работы Зайцевой И.В.:** развитие и применение методов оптической

спектроскопии (ГВГ, КРС и РМБ) для регистрации локальных полярных областей и определения их температурного поведения в сегнетоэлектриках и релаксорах.

Основное содержание диссертации изложено в шести главах.

Первая глава носит обзорный характер. В ней обсуждаются отличия релаксоров от классических сегнетоэлектриков, в том числе механизм образования локальных полярных областей нанометрового масштаба в релаксорах и возможность образования подобных областей в некоторых классических сегнетоэлектриках. Обсуждаются преимущества и недостатки различных методов исследования локальных полярных областей, а также приводится обоснование выбора объектов для изучения и сравнения температурной эволюции данных областей. Приведен краткий обзор по существующим в настоящее время исследованиям выбранных объектов.

Вторая глава посвящена описанию применяемых в данной диссертационной работе оптических методов для регистрации локальных полярных областей и определению их температурной зависимости.

В третьей и четвертой главах представлено описание созданных диссертантом экспериментальных установок для регистрации и измерения температурного поведения локальных полярных областей в исследуемых образцах. Описано оборудование, использовавшееся для проведения экспериментов, а также обсуждаются различные аспекты пробоподготовки для каждого метода исследования (ГВГ, КРС и РМБ).

Пятая глава посвящена исследованию кристаллов ниобата бария стронция SBN-100х, которые в зависимости от состава демонстрируют свойства как релаксора, так и классического сегнетоэлектрика. Показано, что во всех исследованных кристаллах (SBN-33, SBN-50, SBN-61, SBN-75) в параэлектрической фазе присутствует ненулевой сигнал ГВГ. Данный сигнал интерпретируется диссертантом как наличие суммарного дипольного момента в локальных полярных областях. Также показано, что с повышением температуры уменьшается интегральная интенсивность сигнала ГВГ. Кроме того, представлено применение ГВГ для определения температуры сегнетоэлектрического фазового перехода (ФП). Показано, что определенные с помощью ГВГ значения температур ФП совпадают с литературными данными, полученными из диэлектрической спектроскопии и измерений пирозлектрического коэффициента. Во второй части главы представлен анализ спектральной формы центрального пика (ЦП), измеренного с помощью КРС. Для всех кристаллов спектральная форма ЦП в низкочастотном пределе описывается функцией ω^α , где показатель степени $0 < \alpha < 1$, где α уменьшается от 0.7 до 0.3 при приближении к температуре ФП в параэлектрической фазе. Этот экспериментальный факт указывает на то, что в окрестности ФП имеет место широкое распределение времен релаксации. Также обсуждаются результаты,

полученные с помощью РМБ. Показано, что позиция и ширина линии РМБ, измеренной в геометрии рассеяния $Z(XX)\bar{Z}$ (когда вектор акустической волны направлен вдоль оси Z), существенно изменяются в centrosymmetric фазе при приближении к ФП. Позиция и ширина линии РМБ, измеренной в геометрии рассеяния $X(ZZ)\bar{X}$ (когда вектор акустической волны направлен поперек оси Z), практически не чувствительны к ФП. Основное внимание уделяется анализу температурного поведения упругого модуля, значение которого вычисляется из позиции линии РМБ в геометрии рассеяния $Z(XX)\bar{Z}$. Существенное отклонение упругого модуля в широком диапазоне температур выше ФП в SBN-50, SBN-61, SBN-75 отнесено за счет взаимодействия акустической волны с локальными полярными областями, вызванного эффектом электрострикции. В последней части главы приведено качественное сравнение всех результатов, полученных методами ГВГ, РМБ, КРС. Дополнительно приведено сравнение с температурными зависимостями линейных деформаций. Продемонстрировано, хорошее согласие полученных результатов.

Шестая глава посвящена исследованию с помощью ГВГ и КРС сегнетоэлектрических порошков титаната бария ($BaTiO_3$), которые под действием высоких негидростатических давлений могут приобретать некоторые релаксорные свойства. В прессованных порошках $BaTiO_3$ обнаружен ненулевой сигнал ГВГ выше температуры ФП, обусловленный наличием локальных полярных областей. В данной главе представлен разработанный диссертантом метод определения величины приложенных и остаточных механических напряжений в образце $BaTiO_3$ по $E(TO)$ линии КРС в условиях негидростатического прессования в аппарате с алмазными наковальнями. Также показано, что температурные зависимости интегральной интенсивности $E(TO)$ линии КРС $BaTiO_3$ качественно совпадают с температурными зависимостями сигнала ГВГ.

К наиболее значимым результатам диссертации можно отнести следующее:

1. Дана интерпретация ненулевого сигнала ГВГ, регистрируемого во всех исследованных кристаллах SBN-100x в параэлектрической фазе. Показано, что температурные зависимости ГВГ, упругого модуля в геометрии рассеяния $Z(XX)Z$, и линейных деформаций одинаково описываются температурно-зависимым дипольным моментом в локальных неcentrosymmetric областях в параэлектрической фазе.
2. Показано, что в семействе кристаллов SBN-100x центральный пик в спектрах КРС характеризует релаксационный процесс со множеством времен релаксации. Это указывает на то, что кристаллы SBN-33 и SBN-50, которые относятся к классическим сегнетоэлектрикам, проявляют некоторые свойства релаксоров.

3. Продемонстрирована возможность оценки величины ОМН, ответственных за изменение свойств порошка, по сдвигу $E(ТО)$ линии КРС.
4. Экспериментально показано, что интегральная интенсивность $E(ТО)$ линии в спектрах КРС $BaTiO_3$ описывается температурно-зависимым дипольным моментом в локальных статических областях, аналогично сигналу ГВГ.

Обоснованность и достоверность результатов, выводов и защищаемых положений подтверждается корректным применением современных экспериментальных методов, использованием современной теории и методов анализа. Достоверность полученных результатов также подтверждается воспроизводимыми результатами экспериментов, апробацией основных результатов на научных конференциях и научных статьях.

Научная значимость результатов заключается в развитии методов КРС, РМБ и ГВГ для регистрации локальных полярных областей в параэлектрической фазе в релаксорах и сегнетоэлектриках, а также в получении новых фундаментальных знаний.

Диссертационное исследование представляет **значительный практический интерес** в том, что развитые применяемые оптические методы и подходы могут применяться для исследования широкого класса сегнетоэлектрических материалов.

Соответствие автореферата основным положениям диссертации

Автореферат полностью отражает содержание, научные положения, выводы, научную новизну, фундаментальную и практическую значимость диссертации, а также содержит информацию об основных полученных результатах.

Апробация работы

Основные результаты, полученные в рамках диссертационной работы, опубликованы в 18 научных работах, в том числе в 9 статьях в изданиях, включенных в перечень ВАК. Результаты диссертационной работы были доложены на 9 международных и всероссийских конференциях.

Следует отметить, что диссертационная работа не лишена отдельных недостатков.

1. В диссертации основное внимание уделяется применению методов ГВГ, КРС и РМБ для регистрации локальных полярных областей в релаксорах и сегнетоэлектриках. Одним из основных экспериментов является исследование порошков $BaTiO_3$, которые демонстрируют релаксорные свойства в результате приложения высоких негидростатических механических напряжений. В главе 6 представлены результаты, полученные в прессованных порошках $BaTiO_3$ с помощью ГВГ и КРС. Однако,

отсутствуют результаты, полученные с помощью РМБ. Отсутствие данных измерений необходимо обосновать.

2. На странице 91 на рис. 35 представлена зависимость сдвига позиции $E(TO)$ линии от величины приложенных негидростатических механических напряжений. Видно, что в пределе малого сдвига $E(TO)$ линии КРС зависимость не линейна и неясно насколько корректно при этом использовать выражение 6.1.3.
3. В главе 5 на рис. 18 представлены производные температурных зависимостей квадратного корня из сигнала ГВГ для всех исследуемых кристаллов SBN-100x. Приведено обсуждение определения температуры фазового перехода по данным кривым и дальнейшее сравнение с данными из диэлектрической спектроскопии и измерений пьезоэлектрического коэффициента. Вместе с тем в SBN-61 и SBN-75, которые являются релаксорными сегнетоэлектриками такой анализ не применим.
4. На стр. 83 на рис. 31 представлено сравнение данных, полученных методами ГВГ, РМБ и из измерений линейных деформаций, но не показано как с этими данными согласуются результаты измерений центрального пика из КРС.

Отмеченные недостатки не влияют на качество полученных результатов и не снижают ее фундаментальной и практической значимости.

Заключение по работе

Диссертационная работа Зайцевой И.В. выполнена на высоком научно-техническом уровне и представляет собой цельное научное исследование, которое содержит решение актуальных научных задач и вносит значительный вклад в понимание механизма ФП.

На основании вышеизложенного считаем, что текст диссертации Зайцевой И.В. по актуальности, научной новизне и практической значимости, а также объему выполненных исследований соответствует всем требованиям, предъявляемым ВАК к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Автор диссертации заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.6 – Оптика.

Отзыв на диссертацию Зайцевой И.В. «Исследование полярных свойств сегнетоэлектриков в параэлектрической фазе оптическими методами» обсужден и утвержден на заседании кафедры физики конденсированного состояния и наноразмерных систем института естественных наук и математики ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина». Протокол N 8 от 09 сентября 2022 года. Присутствовало: 30 человек. Проголосовало «за» - 30 человек, «против» - 0 человек, «воздержалось» - 0 человек.

Отзыв составлен главным научным сотрудником института физики и прикладной математики, профессором кафедры физики конденсированного состояния и наноразмерных систем института естественных наук и математики ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого

Президента России Б.Н. Ельцина», доктором физико-математических наук (специальность 01.04.10) Шуром Владимиром Яковлевичем. Составитель отзыва согласен на включение своих персональных данных в аттестационные документы соискателя и их дальнейшую обработку.

Главный научный сотрудник ФГАОУ ВО

«УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

доктор физико-математических наук, профессор

Шур Владимир Яковлевич

19 сентября 2022 г.

Сведения об организации:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19, тел: +7(343) 389-95-68, e-mail: vladimir.shur@urfu.ru, сайт: www.urfu.ru, nanocenter.urfu.ru

