

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Попова Ивана Ивановича «Акустическая и диэлектрическая релаксация в твердых растворах титаната бария-стронция», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности

1.3.8. Физика конденсированного состояния

В физике конденсированного состояния особую роль играют исследования разупорядоченных сегнетоэлектрических материалов, характеризующихся наличием большого числа дефектов различной природы, таких как структурные несовершенства, атомы примеси, флуктуации состава, границы зёрен и другие. Присутствие дефектов и структурного разупорядочения могут не только существенно изменять свойства сегнетоэлектрического образца, но и привести, например, к размытию фазового перехода и возникновению релаксорного состояния. Большинство релаксоров даже при низких температурах находятся в псевдокубической фазе, и их переход из релаксорного в параэлектрическое состояние не сопровождается изменением структуры, которое можно было бы определить дифракционными методами, что существенно усложняет исследование таких материалов. Отсутствие макроскопической поляризации при наличии полярных нанообластей также заставляет исследователей находить новые возможности для изучения сегнетоэлектрических релаксоров. Такие исследования имеют фундаментальное значение, поскольку относятся к актуальнейшей и нерешённой до конца проблеме физики конденсированного состояния – проблеме фазовых переходов в сильно неупорядоченных системах. Поэтому диссертация Попова И.И., посвященная получению и исследованию сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом, установлению закономерностей, связанных с образованием полярных нанообластей, и изучению влияния структурных неоднородностей материала

на особенности диэлектрических, упругих и неупругих свойств, несомненно, является актуальной в области физики полярных диэлектриков.

Тематика диссертации соответствует «Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации», утверждённой Указом Президента Российской Федерации от 1 декабря 2016 г. № 642 (направление Н1 – «Переход к передовым цифровым, интеллектуальным производственным технологиям, роботизированным системам, новым материалам и способам конструирования, создание систем обработки больших объёмов данных, машинного обучения и искусственного интеллекта»).

На основе экспериментальных исследований по выявлению роли изовалентного и неизовалентного замещения ионов в позиции А перовскитной структуры ABO_3 в размытии фазового перехода в твёрдых растворах $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ и $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$, легированном атомами висмута, а также изучения влияния кинетики фазового превращения, постоянного электрического поля, электронной подсистемы (добавка атомов лантана) на диэлектрические, упругие и неупругие свойства твёрдого раствора $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$, автором был получен ряд новых интересных результатов, наиболее важными из которых, на мой взгляд, являются следующие:

1. С помощью модифицированной теории Ландау – Девоншира на основе полученных автором экспериментальных данных были найдены температурные зависимости локального параметра порядка для твёрдого раствора $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$, что позволило объяснить отклонение от закона Кюри – Вейсса, связанное с корреляцией между полярными нанобластями, возникающими при температуре Бернса в кристалле.

2. Экспериментально обнаружен кроссовер перехода в релаксорное состояние при добавлении 6 ат. % висмута к твёрдому раствору $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$ по выполнению закона Фогеля – Фулчера и уплощению функции распределения времен релаксации. Для неизовалентного замещения ионов

Ba^{2+} и Sr^{2+} ионами Bi^{3+} определена доминирующая роль кислородных вакансий в обеспечении электронейтральности образца.

3. Увеличение внутреннего трения в керамике $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$ ниже температуры Кюри и его скачок после включения/выключения постоянного электрического поля объясняется ростом подвижности оторвавшихся от точечных дефектов доменных стенок с увеличением напряженности внешнего поля.

4. Анализ температурных зависимостей диэлектрической проницаемости ϵ в твёрдом растворе $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$, легированном висмутом, в рамках модели Исупова-Смоленского, а также модифицированного закона Кюри-Вейсса (степенная зависимость) и статистической модели показал, что наилучшим образом размытый пик ϵ в релаксорном состоянии (т.е. при содержании висмута > 6 ат. %) описывается с помощью статистического моделирования.

5. Максимумы внутреннего трения и тангенса угла диэлектрических потерь вблизи точки Кюри в твёрдом растворе $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$ растут при увеличении скорости нагрева и уменьшении измерительной частоты, что объясняется в рамках модели флуктуационного образования зародышей новой фазы и кинетики межфазных границ при фазовом переходе первого рода. Данный аспект затрагивает слабо изученную проблему установления особенностей фазовых переходов первого рода в условиях ограниченной геометрии и представляет особый интерес для физики конденсированного состояния.

6. Проведено разделение вкладов флуктуационного и доменного механизмов, определяемых возможностью отдельных полярных областей переключаться термоактивационно, в механические и диэлектрические потери твердого раствора $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$.

7. Обнаружено, что добавление 0,2 масс % La в твердый раствор $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$ повышает число свободных электронов, экранирующих поле

заряженных дефектов, что уменьшает торможение доменных стенок и повышает внутреннее трение в материале.

Представленные в диссертации результаты имеют не только научную, но и практическую значимость. Полученные экспериментальные результаты могут найти применение в научных лабораториях и научных центрах, занимающихся проблемами сегнетоэлектричества, в частности разработкой бессвинцовых релаксорных материалов и устройств на основе сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом. Достоверность полученных результатов обеспечивается их воспроизводимостью на большом количестве образцов с использованием надежных и проверенных методик.

Основные научные результаты достаточно полно отражены в публикациях: по теме диссертации опубликовано 11 научных работ, в том числе 4 работы опубликованы в журналах, индексируемых в базах Web of Science и Scopus. Основные положения и научные результаты диссертации докладывались на международных и всероссийских научных конференциях и семинарах. Автореферат правильно отражает содержание диссертации.

Однако диссертация не лишена некоторых недостатков, в этой связи можно отметить:

1. Для объяснения отклонения от закона Кюри-Вейсса в случае размытого фазового перехода в твердом растворе $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ диссертант использовал модифицированную теорию Ландау – Девошира с разложением свободной энергии в ряд по поляризации с точностью до членов четвертого порядка, хотя титанат бария имеет фазовый переход первого рода, для исследования которого в разложении свободной энергии необходимо учитывать члены шестого порядка включительно. Насколько правомерным является пренебрежение членами шестого порядка?

2. Представляет научный интерес установление причин размытия фазового перехода первого рода в керамике $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$ в сильном внешнем электрическом поле, выявленного по отклонению температуры максимума

диэлектрической проницаемости от линейной зависимости с ростом напряженности поля, предсказываемой термодинамической теорией (с. 93, рис. 4.8).

3. Из текста диссертации не ясен принцип построения пунктирных кривых в координатных плоскостях $Q^{-1}(T)$ при $\nu \rightarrow 0$, $1/f \rightarrow 0$ (с. 82 рис. 4.2) и $\text{tg}\delta(T)$ при $1/f \rightarrow 0$ (с. 85 рис. 4.3, б).

4. Присутствуют технические ошибки:

а) не приведена экспериментальная температурная зависимость диэлектрической проницаемости твердого раствора $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$, легированного 8% Вi (с. 73 рис. 3.15, г) с которой сравниваются кривые, построенные по формулам (3.15) и (3.16);

б) для рис. 3.17 на с. 77 и рис. 3.18 на с. 78 отсутствует расшифровка цифр у соответствующих кривых, вероятно, они отвечают разным ат. % Вi в твердом растворе $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$;

в) приведены неверные ссылки на литературные источники: [110] на с. 69 и [116] на с. 84;

г) ссылку «рис. 2, б)» необходимо заменить ссылкой «рис. 3.18» на с. 78;

д) в расшифровке формулы (1.2) на с. 34, выражающей закон Фогеля – Фулчера, присутствует величина T_m , хотя в самой формуле она отсутствует;

е) в формуле (3.1) на с. 58 пропущены операторы суммирования « \sum_i » у ранжированных переменных, а в формуле (4.1) и в последнем абзаце на с. 83 отсутствует нижний индекс «тах» для максимума внутреннего трения Q^{-1} ;

ж) в формуле (3.21) на с. 75 не расшифрован параметр « ν », остается догадываться, что это частота внешнего электрического поля, обозначенная ранее как « f »;

з) в последней строке на с. 62 выражение «отклонение от поведения Кюри – Вейсса» следует заменить фразой «отклонение от закона Кюри – Вейсса», а в начале последнего предложения главы 3 (с. 79) следует удалить фразу «С ростом потенциального барьера E_b ».

Однако данные недостатки не снижают общей положительной оценки диссертации.

На основе изложенного считаю, что диссертация Попова Ивана Ивановича «Акустическая и диэлектрическая релаксация в твердых растворах титаната бария-стронция» по своей актуальности, новизне и совокупности полученных результатов, несмотря на отмеченные недостатки, соответствует критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней, предъявляемым ВАК РФ к диссертациям, а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Доктор физико-математических наук,
профессор кафедры математики
ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная
академия имени профессора
Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»
(г. Воронеж)



Андрей Витальевич Шуба

Адрес: Россия, 394064, г. Воронеж,
ул. Старых Большевиков, 54 «А»
Телефон: +79515660127
E-mail: shandvit@rambler.ru

Подпись
Помощник

яю.
роевого отдела



А. Саввин

07 февраля 2023 г.