

## Отзыв

официального оппонента о диссертации Стеклёновой Любови Сергеевны «Диэлектрические свойства тетрахлорцинка рублидия в нанопористых матрицах оксида кремния и оксида алюминия», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния

В последние годы значительно возрос интерес к сегнетоактивным композиционным материалам с нано- и субмикронным размером неоднородностей. С одной стороны, это вызвано потенциальными возможностями их практического применения в качестве различных датчиков, элементов микросистемной техники и электронной памяти. С другой стороны, данные объекты характеризуются комплексом нерешенных для них фундаментальных физических проблем, главной из которых является установление закономерностей влияния размерного фактора на фазовые переходы и поведение основных свойств сегнетоэлектрических включений в условиях их сильного взаимодействия с материалом пористой матрицы.

Исследователи, работающие в этом направлении, как в нашей стране, так и за ее пределами, пока далеки от описания основных закономерностей, характерных для наноразмерных сегнетоэлектриков, которые в настоящее время находятся на этапе накопления экспериментальных данных, получаемых для разных объектов с применением различных экспериментальных методик.

Публикуемые результаты зачастую противоречивы, что препятствует их обобщению и анализу с единых позиций. Это обстоятельство требует существенного расширения числа исследуемых объектов и способов их получения с целью накопления массива экспериментальных данных.

В этой связи нельзя не отметить, что попыток изучения проявлений размерного эффекта в таких уникальных материалах, какими являются сегнетоэлектрики с несоразмерными фазами, до сих пор не предпринималось.

Поэтому диссертация Любови Сергеевны Стеклёновой, посвященная исследованию композитов на основе модельного сегнетоэлектрика с несоразмерной фазой - тетрахлорцинка рублидия, внедренного в пористые

диэлектрические матрицы с нанометровыми размерами пор, несомненно, является **актуальной**, как в научном, так и в практическом отношении.

Тема диссертации соответствует Перечню приоритетных направлений фундаментальных исследований, утвержденному Президиумом РАН (раздел 1.2 – «Физика конденсированного состояния вещества»).

Работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы из 130 наименований. Ее основная часть представлена на 108 страницах и включает 3 таблицы и 64 рисунка.

Во **Введении** обоснованы: актуальность темы, выбор объектов и методик исследования; сформулированы: цель и задачи работы, новизна и значимость полученных результатов, основные положения, выносимые на защиту; представлены сведения об апробации работы и о публикациях автора.

**Первая глава** представляет собой обзор литературы по основным свойствам сегнетоэлектриков с несоразмерными фазами. Обсуждаются кристаллическая структура и физические свойства тетрахлорцинка рубидия ( $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ ). Рассмотрены вопросы строения и методов получения пористых оксидов кремния и алюминия. Отдельный параграф посвящен композиционным материалам на основе нанопористых матриц, заполненных полярными диэлектриками.

Во **второй главе** изложены методы приготовления образцов композиционных материалов.

Для проведения экспериментов в настоящей работе использовали образцы композитов, полученных внедрением тетрахлорцинка рубидия из насыщенного водного раствора в пористые матрицы двух типов:

- матрицы пористых стекол диоксида кремния  $\text{SiO}_2$  с нерегулярной разветвленной структурой пор со средним размером пор около 320, 46 и 5 нм;
- пористые матрицы оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с упорядоченной столбчатой структурой, со средним диаметром пор около 300, 90 и 30 нм.

Дано детальное описание применявшихся экспериментальных методик и установок, приведены оценки погрешностей измерений.

В **третьей главе** представлены результаты экспериментального изучения особенностей кристаллической структуры, диэлектрических,

акустических и тепловых свойств  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  в пористых стеклах на основе диоксида кремния и их анализ.

Особое внимание уделено влиянию размеров пор на температуры перехода из нормальной параэлектрической в несоразмерную фазу ( $T_i$ ), сегнетоэлектрического фазового перехода ( $T_C$ ) и перехода в доменной структуре ( $T^*$ ). Отмечено слабое влияние размеров пор матрицы зафиксировано на температуры  $T_i$  и  $T^*$ .

На основе анализа спектров рентгеновского рассеяния для синтезированных композитов на основе пористых стекол диоксида кремния делается заключение, что переход в несоразмерную фазу при температуре  $T_i \approx 310 \text{ K}$  представляет собой фазовый переход второго рода.

Исследования теплоемкости показали, что четкий пик теплоемкости около  $232 \text{ K}$  имеет такой же вид, что и аномалия теплоемкости для монокристаллического тетрахлорцинка рубидия в окрестностях  $T_C$ . Это говорит о том, что данный пик теплоемкости обусловлен сегнетоэлектрическим фазовым переходом.

Обнаружено значительное повышение температуры сегнетоэлектрического фазового перехода в наночастицах  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  в пористых матрицах.

Изучение дисперсии мнимой компоненты диэлектрической проницаемости показало, что динамика замораживания подвижности доменных границ вблизи  $T^*$  подчиняется эмпирическому закону Фогеля – Фулчера.

**Четвертая глава** посвящена обсуждению диэлектрических свойств тетрахлорцинка рубидия в пористых пленках оксида алюминия. Обнаружено существенное влияние термической предыстории образца на его диэлектрические свойства.

Выявлен аномально широкий гистерезис диэлектрической проницаемости, захватывающий всю область температур, используемых в эксперименте. Установлена необратимость ее температурной зависимости, что говорит о неэргодичности реализовавшегося в композиционных материалах состояния.

Анализ полученных результатов позволил соискателю сделать вывод об отсутствии сегнетоэлектрического фазового перехода в нанокристаллитах  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  в пористых матрицах  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с диаметром пор 90 нм и менее.

В **Заключении** сформулированы основные выводы по результатам исследований.

Диссертация логически выверена, экспериментальные зависимости для композиционных материалов каждый раз сопоставляются с аналогичными, полученными для объемных моно- и поликристаллического образцов тетрахлорцинка рублидия. Для объяснения собственных результатов автор широко и грамотно использует известные литературные сведения, модельные представления о тепловой дипольной поляризации, что убеждает в **достоверности** основных результатов этой работы и **обоснованности положений**, выносимых на защиту.

Работа **хорошо апробирована**. Ее основные результаты были представлены на многочисленных международных и российских конференциях и опубликованы в 22 научных работах, в том числе 5 – в изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

Диссертация отвечает паспорту специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния. Ее автореферат соответствует содержанию и структуре диссертации и адекватно отражает полученные в работе результаты. Публикации соискателя соответствуют изложенному материалу и достаточно полно отражены в публикациях, в том числе и по перечню изданий ВАК.

Автором получен ряд новых результатов, наиболее важными из которых, являются следующие.

1. Показано, что в нанокристаллитах тетрахлорцинка рублидия в матрице пористого стекла со средним диаметром пор 46 нм реализуется сегнетоэлектрический фазовый переход, температура которого примерно на 50 К выше, чем в объемном материале. Обосновано предположение, что столь значительное повышение температуры Кюри связано с ограничением увеличения длины пространственной модуляции структуры несоизмерной фазы конечными размерами нанокристаллитов.

2. Установлено, что в нанокристаллитах  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  в пористых матрицах  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с «малыми» размерами пор (5 нм для матриц  $\text{SiO}_2$  и 90 нм для

матриц  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) сегнетоэлектрическая фаза не реализуется. Это связано с взаимодействием внедренного материала с внутренней поверхностью пор, наиболее сильного в случае матриц  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

3. Обнаружено, что в сегнетоэлектрической фазе наночастиц  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  в пористых матрицах  $\text{SiO}_2$  с размерами пор 46 и 320 нм образуется доменная структура, которая «замораживается» при  $T^* \approx 160$  К, приблизительно такой же, как и в объемном материале.

4. Для нанокристаллитов тетрахлорцинката рубидия в матрице пористого стекла со средним диаметром пор 46 нм выявлена заметная дисперсия диэлектрического отклика на частотах 5 – 500 кГц, глубина которой существенно возрастает с понижением температуры вплоть до температур  $T^* \approx 160$  К. Это свидетельствует об увеличении эффективного дипольного момента «релаксаторов» и их концентрации с понижением температуры, а также достаточно медленных процессах релаксации поляризации.

Таким образом, обобщая сделанный анализ, следует отметить, что Стеклёной Л.С. получен обширный экспериментальный материал по чрезвычайно сложному вопросу, связанному с влиянием диэлектрической матрицы окружения на изменения структуры и свойств несоразмерных включений, который, несомненно, будет полезен лабораториям и научным центрам, занимающимся исследованиями наноразмерных ферроиков и их применениями.

Диссертация по количеству, качеству и новизне полученных результатов производит благоприятное впечатление, при этом она не лишена отдельных недостатков.

1. На стр. 70 диссертации обсуждается температурная зависимость сверхструктурной линии, наблюдаемой в рентгено-дифракционном эксперименте. Поскольку интенсивность пика плавно увеличивается от нуля по мере охлаждения образца, делается вывод, что несоразмерный фазовый переход во внедренных кристаллитах, является переходом второго рода. Отметим, плавная зависимость интенсивности линии может иметь место и в случае размытого фазового перехода.

2. Для образцов композитов  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$  обнаружен аномально широкий температурный гистерезис диэлектрической проницаемости,

простирающийся далеко в нормальную параэлектрическую фазу. К сожалению, в диссертации нет исчерпывающего объяснения этому интересному экспериментальному факту.

3. Помимо этого в диссертации отсутствуют попытки теоретического или модельного описания влияния изменения размеров пор матрицы на функциональные физические свойства синтезируемых на ее основе композитов.

Сделанные замечания не затрагивают основных положений и выводов диссертационной работы и не влияют на ее общую положительную оценку.

Диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение важной задачи по установлению закономерностей поведения диэлектрических и механических свойств сегнетоэлектрика с несоразмерной фазой, внедренного в линейную диэлектрическую матрицу, имеющей существенное значение для физики нано-структурированных конденсированных систем с особыми электрическими свойствами.

Диссертация Стеклёновой Л.С. по всем параметрам соответствует требованиям ВАК РФ, паспорту специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния и критериям «Положения о присуждении ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Стеклёнова Л.С. – заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент  Сидоркин Александр Степанович

Доктор физико-математических наук, профессор,  
профессор кафедры экспериментальной физики  
ФГБОУ ВО Воронежский государственный университет  
394018, Россия, г. Воронеж, Университетская площадь,  
e-mail: sidorkin@phys.vsu.ru

Рабочий телефон: 7473-228-11-60 доб.18-60

