

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

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

Сегнетоэлектрики с несоразмерными фазами (НФ) в свое время вызвали огромный интерес у исследователей и были достаточно всесторонне изучены. Было обнаружено, что эти материалы отнюдь не являются экзотической малочисленной группой кристаллов, а составляют довольно обширный класс сегнетоэлектриков, характеризующихся весьма необычными физическими свойствами. Такими, например, как длительные времена диэлектрической и механической релаксации, наблюдаемой в широком интервале температур, включающем области несоразмерной и соразмерной сегнетоэлектрической фаз и др.

Надо заметить, что физические свойства наноразмерных сегнетоэлектриков с НФ, в отличие от периодически модулированных магнитных структур, до настоящего времени систематически никто не исследовал. Вместе с тем, из-за разрушения периодической поляризованной структуры вследствие размерного эффекта, а также благодаря «закреплению» атомных смещений на поверхности нанокристаллитов, можно ожидать кардинального изменения свойств наноматериала в сравнении с объемным образцом.

В связи с вышеизложенным полагаю, что тема диссертации Стеклёновой Л. С., целью которой стало установление закономерностей влияния размеров кристаллитов тетрахлорцинка рублидия, инкорпорированного в пористые диэлектрические матрицы с нанометровыми размерами пор, на его физические свойства, безусловно является **актуальной**.

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

Работа **хорошо апробирована**. Основные научные результаты были представлены на 10 международных и российских конференциях и семинарах и достаточно полно отражены в 22 публикациях, в том числе и по перечню изданий ВАК.

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.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. *Во введении* соискателем обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель и поставлены основные задачи, определены объекты исследования, отмечены новизна и практическая ценность полученных результатов. Отмечен личный вклад автора. Изложены основные научные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения о публикациях, апробации работы, ее структуре и объеме.

Первая глава содержит литературный обзор по теме диссертации. Представлены общие сведения о сегнетоэлектриках с НФ. Обсуждаются закономерности проявления размерного эффекта в наноразмерных сегнетоэлектриках. Изложены данные о структуре и физических свойствах тетрахлорцинка рубидия.

Во второй главе описана методика получения композиционных образцов на основе тетрахлорцинка рубидия и пористых матриц двух типов: SiO_2 с нерегулярной разветвленной структурой и Al_2O_3 с упорядоченной столбчатой структурой. Также в данном разделе изложены экспериментальные методы исследования и сделаны оценки погрешностей измерений.

Третья глава посвящена изучению особенностей кристаллической структуры, диэлектрических, акустических и тепловых свойств тетрахлорцинка рубидия в пористых стеклах на основе диоксида кремния.

Анализ спектров рентгеновского рассеяния для композита RS-46, полученных для интервала температур 140 – 320 К, показал появление ниже температуры $T_i \approx 310$ К сверхструктурного пика $(2/3 \ 2 \ 0)$, интенсивность которого плавно увеличивается от нуля по мере охлаждения образца, что свидетельствует о фазовом переходе второго рода.

Определена структура кристаллитов Rb_2ZnCl_4 в условиях «ограниченной геометрии» при температурах 320 К, 205 К и 143 К.

Обсуждаются диэлектрические свойства композитов RS-5, RS-46 и RS-320, а также инфранизкочастотные упругие и неупругие свойства композита RS-5.

Анализ полученных результатов, в частности, показал, что температура перехода в несоразмерную фазу в частицах Rb_2ZnCl_4 , внедренных в пористую матрицу, несущественно изменяется по сравнению с массивным образцом. В нанокристаллитах тетрахлорцинка рубидия в составе композитов RS-46 и RS-320 реализуется сегнетоэлектрический фазовый переход, температура которого приблизительно на 50 К выше, чем в объемном материале. Сегнетоэлектрический фазовый переход в наночастицах Rb_2ZnCl_4 в матрице с размерами пор ≈ 5 нм в условиях эксперимента не выявлен.

В главе 4 рассмотрены диэлектрические свойства тетрахлорцинка рубидия в пористых пленках оксида алюминия. Обнаружен широкий гистерезис диэлектрической проницаемости во всем экспериментально достижимом диапазоне температур.

Специальные исследования, проведенные на образце RA-90 выявили неэргодичность, реализовавшегося при низких температурах состояния.

Показано, что в нанокристаллитах Rb_2ZnCl_4 , внедренных в пористые матрицы Al_2O_3 с размерами пор 90 нм и 30 нм сегнетоэлектрическая фаза не реализуется, из-за взаимодействия внедренного материала с внутренней поверхностью пор. Вместе с тем в сегнетоэлектрической фазе наночастиц Rb_2ZnCl_4 входящих в композит RA-300 образуется доменная структура, которая «замораживается» при $T^* \approx 160$ К, приблизительно такой же, как и в объемном материале.

Суммируя все вышеизложенное, можно сказать, что большой объем экспериментальных исследований, выполненных Л.С. Стеклёновой, позволил получить **новые научные результаты**.

Соискателем впервые получена совокупность данных о тетрахлорцинке рубидия в наноструктурированном состоянии в составе композитов на основе матриц оксида кремния и оксида алюминия. Обнаружен аномально широкий температурный гистерезис диэлектрической

проницаемости при циклическом изменении температуры для всех исследованных композиционных материалов.

В работе экспериментально показано, что в нанокристаллитах тетрахлорцинката рубидия, внедренных в пористые стеклянные матрицы со средним размером сквозных пор около 46 и 320 нм, реализуется сегнетоэлектрический фазовый переход, температура которого значительно выше, чем в объемном Rb_2ZnCl_4 . В этих же образцах, а также в композите $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ со средним диаметром пор матрицы 300 нм, установлено, что при низких температурах формируется доменная структура, подвижность которой «замораживается» при температуре $T^* \approx 160$ К, как и в объемном материале.

Показано, что в композитах с «малыми» размерами пор матрицы (5 нм для SiO_2 и 90 нм для Al_2O_3) сегнетоэлектрическая фаза в нанокристаллитах Rb_2ZnCl_4 не реализуется, из-за взаимодействия внедренного материала с внутренней поверхностью пор.

Обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, обусловлена корректными формулировками цели и задач диссертационного исследования, применением аттестованных методик измерений и современных методов обработки экспериментальных данных, надежной статистикой экспериментов, согласием с результатами других авторов и непротиворечивостью известным физическим моделям.

Достоверность полученных результатов и их значимость для физики наноразмерных сегнетоэлектриков, как важного раздела физики конденсированного состояния, не вызывает сомнений.

Диссертация Л.С. Стеклёновой имеет важное **практическое значение**. Соискателем разработана лабораторная методика внедрения соли тетрахлорцинката рубидия в пористые матрицы.

Установленные в ходе исследований физические закономерности углубляют представления о природе физических явлений в сегнетоэлектриках с несоразмерными фазами. Результаты данной работы могут быть востребованы в научных лабораториях, занимающихся проблемами сегнетоэлектрических явлений и нанотехнологиями при

разработке электронных устройств на основе нанокomпозиционных материалов.

Вместе с тем, работа не лишена недостатков и у оппонента имеются следующие **замечания**.

1. Из текста диссертации (раздел 2.3) не ясно проводились ли исследования (электронная микроскопия) однородности внедрения Rb_2ZnCl_4 в поры композитов. В частности, возможно ли образование перколяционных кластеров в композитах на основе пористого диоксида кремния?

2. На стр. 64 утверждается, что: “Наличие гистерезиса говорит о том, что данный фазовый переход является переходом первого рода. ” Однако появление гистерезиса низкочастотной диэлектрической проницаемости может быть связано и с процессами, происходящими на мезоскопическом масштабе, о чем автор сообщает далее на стр. 68.: “Учитывая известную зависимость ΔT_C в Rb_2ZnCl_4 от содержания дефектов кристаллической решетки, вызванную пиннингом ими межфазных границ [112], приходим к очевидному выводу, что степень несовершенства кристаллической решетки поликристаллического тетрахлорцинка рубидия выше в сравнении с монокристаллическим.” В связи с вышесказанным, необходимы дополнительные аргументы в пользу сделанного утверждения о первородности фазового перехода.

3. Для корректной аппроксимации экспериментальных данных (рис. 3.24) с помощью эмпирического соотношения Фогеля-Фулчера (три подгоночных параметра), используемых четырех точек явно недостаточно.

4. Не ясны причины формирования аномалии ϵ' и $\text{tg}\delta$ при $T = 275$ К на температурных зависимостях RA-30 (рис. 4.5). По какой причине автор не рассматривает один из фазовых переходов в качестве возможной причины возникновения аномалий?

5. В работе не приведены результаты рентгенодифракционных исследований композитов с различным диаметром пор, что затрудняет оценку размерного эффекта (ограниченной геометрии) на структурные параметры сегнетоэлектрической фазы.

6. Непонятно, как был ориентирован кристалл Rb_2ZnCl_4 , исследуемый в работе (раздел 3.2).

7. В автореферате ссылка на рис. 3б приведена раньше, чем на рис. 3а.

Сделанные выше замечания не влияют на положительное впечатление от диссертации, которая 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, утвержденного постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 (в редакции 2018 г), предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Автор диссертации «Диэлектрические свойства тетрахлорцинка рублидия в нанопористых матрицах оксида кремния и оксида алюминия» Стекленева Любовь Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук

по специальностям 01.04.18 – кристаллография,

физика кристаллов и 01.04.07 – физика

конденсированного состояния,

ведущий научный сотрудник НИИ

физики ФГАОУ ВО «Южный

федеральный университет» _____  Таланов Михаил Валерьевич

Почтовый адрес: 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194

Телефон: +7(863)243-36-76, e-mail: mvtalanov@gmail.com

Подпись Таланова М.В. удостоверяю,

директор НИИ физики ФГАОУ ВО «Ю

федеральный университет», д.ф.-м.н. _____

30.01.2023

_____ Вербенко И.А.