

## ВІДГУК

офіційного опонента д.ф.-м.н. Калабухової К.М.  
на дисертацію Юрченко Лесі Петрівни

"Дослідження методом електронного парамагнітного резонансу дефектної структури сегнетоелектричних матеріалів зі структурою перовськіту", подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

Детальний аналіз дисертації Юрченко Л.П., яка присвячена дослідженню впливу легуючих домішок та дефектів на структуру та властивості сегнетоелектричних матеріалів зі структурою перовськіту методами радіоспектроскопії та діелектричної спектроскопії, дозволяє сформулювати наступні узагальнені висновки щодо актуальності, ступеня обґрунтованості основних наукових положень, висновків, рекомендацій, достовірності, наукової новизни, практичного значення, а також загальної оцінки роботи.

### **Актуальність теми дисертаційного дослідження.**

Науковий інтерес до властивостей функціональних перовськітоподібних оксидів  $ABO_3$  обумовлений тим, що ці матеріали можуть бути використані при виготовленні електромеханічних перетворювачів, сенсорів, оптичних модуляторів, елементів пам'яті, конденсаторів високої ємності, магнітоелектричних пристроїв, пристроїв спінтроники тощо. Ключовою перевагою цих матеріалів є те, що їх властивості можна спеціально задавати шляхом введення в них відповідних домішок, які здатні за допомогою іонізації та оберненого захвату електричного заряду змінювати електричні параметри матеріалу.

У зв'язку з цим проведене у роботі дослідження впливу легуючих домішок та дефектів на структуру та властивості сегнетоелектричних матеріалів зі структурою перовськіту методами радіоспектроскопії та діелектричної спектроскопії, є цілком обґрунтованими. А поставлені у роботі наукові задачі, як-то визначення статичних та динамічних властивостей нанокластерів в релаксорному сегнетоелектрику  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  та його твердому розчині з  $PbTiO_3$ , вивчення залежності магнітоелектричного ефекту від розмірів зерен/частинок у мультифероїках фериту вісмуту  $BiFeO_3$  та Fe-вміщуючих перовськітах  $PbFe_{1/2}B_{1/2}O_3$  ( $B = Nb, Ta$ ), визначення впливу домішок та дефектів кристалічної ґратки кераміки на основі  $BaTiO_3$  на характеристики позитивного температурного коефіцієнту опору, визначення природи структурних дефектів та домішок у кераміці та нанопорошках  $SrTiO_3$ , а також у твердих розчинах на основі цирконату-титанату свинцю (PZT) є цілком актуальними та важливими.



Актуальність теми підтверджується також і тим, що дисертаційна робота виконана у рамках держбюджетних тем та міжнародних проектів. Автор є одним з виконавців цих робіт, і його науковий внесок в них відображений в дисертації.

**Основні наукові положення, висновки і рекомендації, що сформульовані у дисертації, ступінь їх обґрунтованості і достовірності.**

Достовірність та надійність отриманих у дисертаційній роботі результатів забезпечується застосуванням таких сучасних методів досліджень як електронний парамагнітний резонанс (ЕПР), ядерний магнітний резонанс (ЯМР), та метод діелектричної спектроскопії, використанням чисельних розрахунків та симуляції експериментальних спектрів ЕПР з використанням програми Peakfit для розділення резонансних ліній ЕПР, надійною відтворюваністю, повторюваністю результатів та доброю їх узгодженістю з літературними даними. Наведені в дисертаційній роботі теоретичні обґрунтування та експериментальні дослідження виконані коректно на високому науковому рівні. Висновки, які сформульовані в дисертаційній роботі, містять нові науково обґрунтовані експериментальні результати, які є суттєвими для розробки сегнетоелектричних матеріалів зі структурою перовськіту з оптимальним складом та вмістом певних домішок для отримання матеріалів з наперед заданими корисними характеристиками.

### **Наукова новизна дисертаційної роботи**

Дисертантом отримані наступні основні наукові результати:

1. Встановлені статичні та динамічні властивості полярних нанокластерів в релаксорному сегнетоелектрику магніюобата свинцю  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PMN)) та його твердому розчині з титанатом свинцю  $\text{PbTiO}_3$  (PT). Встановлено, що додавання титанату свинцю пригнічує реорієнтаційну динаміку полярних нанокластерів у магніюобаті свинцю та наводить поляризацію за рахунок гальмування їхнього руху.

2. Вперше спостережено феромагнітний спіно-хвильовий резонанс у наночастинках мультифероїка фериту вісмуту  $\text{BiFeO}_3$  в помірних магнітних полях при кімнатній температурі завдяки розмірним ефектам та руйнування спінової циклоїди. Проведене теоретичне моделювання залежності магнітоелектричного ефекту від середнього розміру зерна у мультифероїках-перовськітах.

3. Вперше ідентифіковано об'ємні та поверхневі домішкові та дефектні центри у нанопорошках титанату стронцію  $\text{SrTiO}_3$ , легованих хромом, до яких належать іони  $\text{Cr}^{3+}$  в об'ємі та на поверхні, іони  $\text{Ti}^{3+}$ , поверхневі іони  $\text{Cr}^{5+}$  та дефекти від кисню у різному зарядовому стані ( $\text{O}^-$  та  $\text{O}_2^-$ ), що з'являються у спектрі ЕПР при зменшенні розміру частинок.



4. Вперше встановлено вплив типу домішок (Sr, Ce, Nb та Mn) та їх концентрації на існування позитивного температурного коефіцієнту опору (ПТКО) при кімнатній температурі у титанаті барію  $\text{BaTiO}_3$ .

5. Вперше вивчено вплив легуючих домішок та внутрішніх дефектів на структуру та властивості керамічних матеріалів на основі цирконату-титанату свинцю PZT. Встановлено, що збільшення вмісту заліза від 0 до 0,4 ваг. % призводить до спотворення ґратки і покращення п'єзоелектричних властивостей досліджуваних структур, в той час як додавання нікелю пригнічує ріст зерен та збільшує міцність кераміки.

### **Практичне значення одержаних результатів.**

Практичне значення дисертаційної роботи полягає в наступному:

1. Спостережений магнітоелектричний ефект у мультифероїку фериту вісмуту  $\text{BiFeO}_3$  в помірних магнітних полях при кімнатній температурі відкриває можливості використання його у різних типах магнітоелектричної пам'яті, швидкісних запам'ятовуючих пристроях.

2. Встановлений вплив типу домішок (Sr, Ce, Nb та Mn) та їх концентрації на виникнення ПТКО при кімнатній температурі у титанаті барію  $\text{BaTiO}_3$  відкриває можливості створення на їх основі новітніх сегнетоелектричних матеріалів для виробництва позисторів.

3. Встановлені статичні та динамічні властивості полярних нанокластерів в релаксорному сегнетоелектрику магноніобата свинцю PMN та його твердому розчині з титанатом свинцю PT дозволять покращити п'єзоелектричні та електромеханічні властивості матеріалу, який використовується при виробництві актюаторів, сенсорів та інших електромеханічних пристроїв.

4. Результати дослідження дефектної структури твердих розчинів на основі цирконату-титанату свинцю (PZT) можуть бути використані для оптимізації технології виготовлення кераміки на їх основі із заданими електрофізичними параметрами, корисними при розробці керамічних елементів різноманітних радіотехнічних пристроїв.

### **Повнота викладення наукових положень, висновків та рекомендацій в опублікованих працях.**

Основні положення дисертаційної роботи опубліковані в 16 наукових працях, з них 2 статті у вітчизняних фахових виданнях та 7 статей у закордонних виданнях, п'ять з яких включені до міжнародної наукометричної бази даних Scopus, а також 7 публікацій у матеріалах та тезах доповідей на міжнародних наукових конференціях.

Обсяг друкованих робіт та їх кількість відповідають вимогам МОН України щодо публікації основного змісту дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук.



### Аналіз змісту дисертації

Дисертація складається з вступу, п'яти розділів, висновків і списку використаних літературних джерел, її повний обсяг складає 158 сторінок. Дисертація містить 46 рисунків та 5 таблиць. Перелік використаної літератури в дисертаційному дослідженні складає 178 найменувань.

У *вступі* Юрченко Л.П. обґрунтувала актуальність теми дисертаційної роботи, сформулювала мету та задачі досліджень, виклала наукову новизну та практичну значимість отриманих результатів, навела дані про особистий внесок, публікації та апробацію результатів досліджень.

У *першому розділі* надано огляд літератури по релаксорним сегнетоелектрикам, зокрема їх перспективність для застосування в ультразвуковій техніці, медичній діагностиці, системах високоточного позиціонування, обґрунтовано вибір типу релаксорного сегнетоелектрику та методу його дослідження. В результаті перший розділ присвячено високотемпературним (290–800 К) дослідженням релаксорної кераміки магніюобату свинцю  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PMN) та його твердих розчинів з титанатом свинцю  $\text{PbTiO}_3$  (PT) методом ЕПР з метою вивчення реорієнтаційної динаміки полярних нанокластерів та визначення їх часу релаксації. У якості парамагнітного зонду були використані іони  $\text{Mn}^{2+}$ , спектри ЕПР яких відрізнялися по ширині та інтенсивності в залежності від їх кристалічного оточення. У першому розділі також наведені результати дослідження діелектричних характеристик твердих розчинів PMN-PT, які дозволили оцінити розмір зерен (6 мкм), при яких можна отримати оптимальні діелектричні характеристики матеріалу.

У *другому розділі* представлено результати дослідження магнітних властивостей нанорозмірного мультифероїка фериту вісмуту  $\text{BiFeO}_3$ . Спостережений сигнал ЕПР було віднесено до феромагнітного спінохвильового резонансу, який виникає у фериті вісмуту через розмірні ефекти. Також в розділі представлені результати теоретичного дослідження залежності магнітоелектричного ефекту у нанозеренних кераміках мультифероїків-перовськітів від середнього розміру зерна.

У *третьому розділі* представлено результати дослідження та аналіз спектрів ЕПР кераміки титанату барію  $\text{BaTiO}_3$ , легованої Nb, Sr, Ce та Mn. При кімнатній температурі спостерігався спектр іонів  $\text{Mn}^{2+}$ , інтенсивність якого сильно знижувалась з ростом концентрації Sr, що пов'язано зі зменшенням розміру зерен кераміки при збільшенні концентрації Sr. Також у розділі представлені результати вимірів температурної залежності питомого опору керамічних зразків титанату барію  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ , легованих невеликою кількістю добавок ніобію (0,3 ат.%) та марганцю (0,1 ат.%). У кераміки титанату барію  $\text{BaTiO}_3$  виявлено ефект позитивного температурного коефіцієнту опору при температурах, близьких до кімнатної, при вмісті



стронцію більше 35 ат. % та концентраціях церію, ніобію та марганцю 0,1–0,3 ат. %. Таким чином було встановлено вплив типу домішок (Sr, Ce, Nb та Mn) та їх концентрації на виникнення позитивного температурного коефіцієнту опору (ПТКО) при кімнатній температурі у титанату барію  $\text{BaTiO}_3$ .

У *четвертому розділі* наведені результати експериментального дослідження спектрів ЕПР нанопорошків титанату стронцію  $\text{SrTiO}_3$ , легованих хромом. Були виявлені спектри ЕПР від домішкових іонів  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , що заміщують  $\text{Ti}^{4+}$ , а також парамагнітні центри з вакансіями кисню або стронцію. Вивчено спектри ЕПР  $\text{Cr}^{3+}$  у залежності від розміру зерен та температури відпалу. Також представлені результати дослідження методом ЕПР домішок у нанозеренній кераміці  $\text{SrTiO}_3$ , легованій іонами Ва та Са. Визначена локальна структура домішкових та власних дефектів.

У *п'ятому розділі* наведені результати досліджень методом ЕПР оточення й природи кількох домішкових та точкових дефектів у кераміці на основі цирконату-титанату свинцю (PZT) різного складу, їх вплив на структурні, морфологічні й електрофізичні властивості. Було досліджено зразки цирконату-титанату свинцю з додаванням різної кількості оксидів заліза, ніобію, нікелю. Отримані складні спектри ЕПР були проаналізовані з використанням програми Peakfit для розділення резонансних ліній спектрів. Так, виявлення спектрів ЕПР від заліза  $\text{Fe}^{3+}$  з аксіальною, ромбічною та кубічною симетрією, а також дефектних центрів заліза з кисневою вакансією свідчить про те, що іони заліза можуть бути спіновими зондами локальної структури кристалічної ґратки цирконату-титанату свинцю PZT. Це стосується й інших домішок, таких як нікель. Також було проведене порівняння отриманих результатів з даними дослідження методом ЯМР.

**Загальні висновки** по дисертаційній роботі відповідають її змісту, конкретно і стисло висвітлюють основні наукові результати.

Загалом можна зазначити, що дисертаційна робота є закінченою науковою роботою, в якій отримані нові наукові результати, що мають теоретичну та практичну цінність.

### **Дискусійні положення та зауваження щодо дисертаційного дослідження**

Разом з тим, по дисертаційній роботі слід зробити наступні зауваження:

1. Звісно, що спектр спін-хвильового резонансу виникає у нанорозмірних мультифероїках за рахунок градієнту магнітного поля. Чим обумовлена поява градієнту магнітного поля у фериті вісмуту  $\text{BiFeO}_3$ ?

2. На стор. 42 в таблиці 1.1 вказана відносна інтенсивність ліній спектра ЕПР  $\text{Mn}^{2+}$  в магноніобаті свинцю PMN та у його твердому розчині з титанатом свинцю  $\text{PbTiO}_3$  (PT) (спектр 3). Не ясно відносно якої інтенсивності спектру ЕПР  $\text{Mn}^{2+}$  проводилась її оцінка.



3. Проведена оцінка областей, збагачених Ті, в магноніобаті свинцю РМН та у його твердому розчині з титанатом свинцю  $\text{PbTiO}_3$  (РТ) із відносної інтенсивності спектра ЕПР  $\text{Mn}^{2+}$ , наведеної у таблиці 1.1, викликає деякі сумніви. Це пов'язано з тим, що порівняння інтенсивності спектру  $\text{Mn}^{2+}$  у РМН з різним вмістом РТ проводилось не при однакових температурах, а в діапазоні температур від 430 К до 700 К інтенсивність спектру  $\text{Mn}^{2+}$  змінюється від 12 % до 16 % в обох зразках. Так, у температурному інтервалі від 430 К до 575 К інтенсивність спектру  $\text{Mn}^{2+}$  в РМН-7.5 РТ змінюється від 12 % до 16 %. У температурному інтервалі від 580 К до 710 К інтенсивність спектру  $\text{Mn}^{2+}$  в РМН-33 РТ також змінюється від 12 % до 17 %. В той же час даних при  $T = 760$  К, наведених для РМН-33 РТ (21 %) не наведено для РМН-7.5РТ.

4. В формулі 1.6 на стор. 45 вказано, що параметр  $\delta$  це параметр розмитості переходу, в той же час за абзац нижче цей параметр визначається як параметр, що характеризує температурну стабільність.

5. На рис. 3.3 у спектрі ЕПР кераміки титанату барію  $\text{BaTiO}_3$ , легованої  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , не обговорюються два слабких сигнали ЕПР, які спостерігаються у малих магнітних полях.

6. Аналіз спектру ЕПР, спостереженого у легованої залізом кераміки  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Ti}_{0.475}\text{Zr}_{0.525})\text{O}_3 + y\text{Fe}_2\text{O}_3$ , наведеного на рис. 5.2, викликає ряд запитань. Як можна пояснити той факт, що у нелегованої залізом  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Ti}_{0.475}\text{Zr}_{0.525})\text{O}_3$  спектр ЕПР від іонів заліза з кубічною симетрією (лінія 4) має найбільшу інтенсивність, а потім при додаванні заліза інтенсивність її значно спадає? Але при концентрації 0.4 % вже з'являється обмінна лінія 5, яку також було віднесено до кубічного центру заліза. В той же час інші лінії ЕПР від аксіального та ромбічного центра заліза ведуть себе логічно та значно зростають з додаванням заліза. Також не зрозуміло, чому одну лінію ЕПР з  $g_{\text{eff}}^3 \approx 4,3$  віднесено до двох ромбічних центрів заліза.

Є декілька зауважень до оформлення дисертаційної роботи:

В таблиці 1.2 відсутні назви стовбців з діелектричними та електромеханічними параметрами зразків. Не вказано, з яким вмістом РТ наводяться дані для зразків РМН-РТ. Позначення зразків римськими цифрами на рис. 1.11, 1.12, 1.13 та в таблиці 1.2 перешкоджає порівнянню отриманих даних. На стор. 112 помилково вказані рис. 4.2 та 4.3 замість 5.2 та 5.3. При записі спин-гамільтоніанів для домішкових іонів доречно було би вказувати їх електронний спин. Наприклад, формула (4.1), що записана для іонів  $\text{Cr}^{3+}$  ( $S = 3/2$ ).

У тексті дисертаційної роботи зустрічаються деякі невдалі фрази та неточності, наприклад: незрозумілий вираз «підвищує п'єзоелектричні та електромеханічні властивості» (стор 5 автореферату), або «зниження електрофізичних властивостей» (стор. 106); «внутрішні дефекти» доцільно було б замінити на «власні дефекти».



Проте зазначені зауваження жодним чином не знижують загальної позитивної оцінки роботи, а лише можуть слугувати предметом наукової дискусії під час захисту представленої дисертаційної роботи

### Загальна оцінка дисертаційної роботи

Дисертація Юрченко Лесі Петрівни є структурованою, цілісною, завершеною науково-дослідною роботою, а отримані в ній результати вирішують актуальну задачу дослідження впливу легуючих домішок та дефектів на структуру та властивості сегнетоелектричних матеріалів зі структурою перовськіту методами ЕПР та діелектричної спектроскопії.

Автореферат відповідає основним науковим положенням дисертації, ідентичний змісту дисертації та повно відображає зміст отриманих результатів. Оформлення дисертаційної роботи та автореферату в цілому, з урахуванням зазначених вище зауважень, відповідає діючим нормативним документам.

Таким чином, на підставі аналізу дисертаційної роботи Юрченко Л.П., автореферату дисертації, публікацій дисертанта у фахових наукових виданнях можна зробити висновок, що дисертаційна робота виконана на належному експериментальному, теоретичному та методичному рівні та відповідає вимогам щодо дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук, зокрема пп. 9, 11, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567, а автор дисертації Юрченко Леся Петрівна заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

Офіційний опонент

провідний науковий співробітник

Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова

НАН України

доктор фіз.-мат. наук



К.М. Калабухова

підпис К.М. Калабухової підтверджую:

Вчений секретар ІФН України

ім. В.Є.Лашкарьова НАН України

д.х.н., професор



В.М.Томашик