

ВІДГУК

офіційного опонента доктора фіз.-мат. наук, професора, завідувача кафедри фізики твердого тіла та оптоелектроніки Дніпровського національного університету ім. О.Гончара Трубіщина Михайла Павловича

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

Дисертаційну роботу Юрченко Л. П. присвячено дослідженню методами радіоспектроскопії та діелектричної спектроскопії властивостей сегнетоелектричних матеріалів зі структурою перовськіту із загальною формулою ABO_3 . Вплив певних чинників, зокрема, температури, домішок або розмірних ефектів призводить до поляризації матеріалу, тобто виникнення спонтанного електричного дипольного моменту. Легування, зміни режимів температурної обробки, контроль над розміром зерен при спіканні кераміки дозволяють ефективно керувати властивостями таких матеріалів. Завдяки високій сприйнятливості, сегнетоелектрики знаходять широке застосування в різноманітних пристроях електронної техніки, зокрема, в п'єзоперетворювачах, датчиках, п'єзодвигунах, в елементах пам'яті, медичних приладах, тощо. Дисертанткою досліджено широкий набір сегнетоелектриків сімейства ABO_3 , які вже широко використовуються, або є найбільш перспективними для практичного застосування. Вивчалися як традиційні керамічні матеріали, так і нанорозмірні порошки та кераміки, що є особливо актуальним у даний час, коли мініатюризація приладів переходить до нанометрового діапазону. Детально вивчено залежності властивостей від типу та концентрації легуючих домішок і дефектів, розміру наночастинок або зерен кераміки. Треба зазначити також актуальність дослідження мультифероїків – багатофункціональних матеріалів, які дозволяють змінювати електричну поляризацію магнітним полем і, навпаки, змінювати намагніченість електричним полем.

Дослідження проводились у рамках держбюджетних тем МОН України, а також в рамках низки міжнародних проектів, що свідчить про високу актуальність вирішуваних задач для фундаментальної фізики твердого тіла та прикладного матеріалознавства.

В дисертації чітко сформульовано мету, для досягнення якої було поставлено такі завдання: дослідити статичні та динамічні властивості полярних нанокластерів в релаксорному сегнетоелектрику $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ та його твердому розчині з PbTiO_3 за спектрами ЕПР; з'ясувати залежності магнітних властивостей нанорозмірних мультифероїків від розмірів зерен/частинок; з'ясувати умови існування позитивного температурного коефіцієнту опору при кімнатній температурі у сегнетоелектрику BaTiO_3 ; дослідити природу структурних дефектів та домішок, вплив умов синтезу та теплової обробки на властивості кераміки та нанопорошків SrTiO_3 ; методами діелектричної та радіоспектроскопії дослідити вплив легуючих домішок на структуру та характеристики кераміки на основі $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ різного складу.

В якості експериментальних методів дослідження застосовано радіоспектроскопію (ЕПР та ЯМР) і діелектричну спектроскопію. Порівняльний аналіз даних про локальні та макроскопічні властивості дозволив встановити фізичні механізми впливу домішок та власних дефектів, розмірних явищ на практично значущі параметри досліджуваних сполук.

Основні результати роботи дисертантка отримала вперше. Зокрема, високотемпературні дослідження ЕПР у кристалах $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) та його твердих розчинах дозволили отримати унікальну інформацію про поведінку полярних нанокластерів. Це дало підстави для розуміння процесів, що визначають властивості сегнетоелектриків-релаксорів.

Вперше експериментально показано існування слабого феромагнетизму у нанорозмірних частинках мультифероїка фериту вісмуту завдяки спостереженню спін-хвильового резонансу.

Завдяки високій чутливості ЕПР у нанопорошках SrTiO_3 ідентифіковано власні та домішкові дефекти, що розташовані всередині та у приповерхневому шарі наночастинок. Також метод ЕПР дозволив ґрунтовно дослідити структурні характеристики керамічних зразків на основі $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ з додаванням різного типу та вмісту домішок, пояснити механізми впливу цих домішок на властивості цього матеріалу. Проведене дослідження дало детальну інформацію про вплив хімічного складу, власних дефектів та домішок на структурні та електрофізичні характеристики сегнетоелектричних матеріалів. Отримана інформація дала змогу визначити оптимальні режими синтезу досліджуваних сполук і є цінною для створення нових високоефективних функціональних матеріалів на основі кристалів сімейства перовськіту.

Результати дисертаційного дослідження опубліковані у 9 статтях у

міжнародних наукових журналах, що входять до баз даних Scopus, WoS та у фахових виданнях. Матеріали дисертації апробовано та викладено у 2 матеріалах і 5 тезах міжнародних наукових конференцій.

Дисертація викладена на 158 сторінках, містить 46 рисунків, 5 таблиць та список 178 використаних джерел. Вона складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку літератури. У додатку наведено список опублікованих робіт за темою дисертації.

У вступі обгрунтована актуальність теми дисертаційної роботи, зазначено її зв'язок з науковими програмами і темами, сформульована мета та завдання досліджень, вказано застосовані методи, викладено наукову новизну та практичну значимість отриманих результатів, наведено дані про особистий внесок дисертантки, публікації та апробацію результатів досліджень, а також структуру дисертації.

У першому розділі дисертації викладено результати високотемпературного дослідження релаксорного сегнетоелектрика $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) та його твердих розчинів з PbTiO_3 (PT) з різними співвідношеннями компонентів. Незвичні властивості цих неупорядкованих систем пов'язані з існуванням локальних нанорозмірних областей. Аналіз спектрів ЕПР досліджених релаксорних сегнетоелектриків показав наявність рухового звуження ліній спектру іонів марганцю, що містяться в рухливих полярних нанокластерах. Це свідчить про реорієнтаційний рух нанокластерів. Розрахунок часу релаксації показав, що саме ці кластери відповідають за релаксорні властивості PMN та його твердих розчинів з PT. Проведені у роботі діелектричні дослідження твердих розчинів PMN–PT показали позитивний вплив додаткового легування лантаном на корисні для практичного використання діелектричні характеристики цих матеріалів.

Другий розділ присвячений експериментальним та теоретичним дослідженням властивостей мультифероїків. Особливий інтерес викликає практичне використання нанорозмірних матеріалів, тому об'єктом дослідження методом ЕПР були нанорозмірні порошки фериту вісмуту BiFeO_3 . Завдяки розмірним ефектам у цьому матеріалі вдалося спостерігати спін-хвильовий феромагнітний резонанс, не зафіксований в об'ємних матеріалах. Теоретичне дослідження нанорозмірних мультифероїків показало, що існує можливість завдяки розмірним ефектам збільшити коефіцієнт магнітоелектричного зв'язку, що є нагальним завданням для створення нових функціональних матеріалів для сучасної електронної техніки.

У третьому розділі викладено результати дослідження методом ЕПР класичного сегнетоелектрика BaTiO_3 . Однією з особливо корисних для використання властивостей цього матеріалу є ефект позитивного

температурного коефіцієнту опору (ПТКО). Детально досліджено вплив різного типу домішок на цей ефект. Зазвичай ефект ПТКО спостерігається при температурах, значно вищих за кімнатну. Для практичного застосування необхідно знизити температуру, при якій відбувається стрибок опору, до значень, близьких до кімнатної. У дисертаційній роботі цього вдалося досягти завдяки легуванню BaTiO_3 домішками кількох типів, а саме: стронцію та церію, ніобію й марганцю. Вимірювання електроопору дозволили встановити співвідношення концентрацій цих домішок для досягнення потрібної величини та температурного діапазону ефекту ПТКО.

Четвертий розділ містить результати дослідження методом ЕПР кераміки та нанопорошків віртуального сегнетоелектрика SrTiO_3 . Комп'ютерний аналіз спектрів нанорозмірних порошоків $\text{SrTiO}_3:\text{Cr}$ дозволив виділити лінії від іонів хрому у різних зарядових станах, що містяться всередині та у приповерхневому шарі наночастинок. Аналіз змін виду спектрів ЕПР та інтенсивності ліній дозволив встановити вплив технології отримання та температурної обробки зразків на розмір наночастинок.

У п'ятому розділі представлено результати дослідження твердих розчинів на основі цирконату-титанату свинцю $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT), який є найбільш широко використовуваним п'єзоелектричним матеріалом. Спектри ЕПР було записано для широкого набору зразків з додаванням різної кількості заліза, нікелю, надлишку іонів свинцю та з різним співвідношенням концентрацій свинцю і титану. Вивчені природа та оточення кількох домішкових точкових дефектів. Зокрема, виявлено спектри ЕПР іонів Fe^{3+} різної симетрії. Аналіз спектрів ЕПР в залежності від концентрації різних домішок дозволив встановити оптимальні концентрації домішок нікелю та заліза, при яких деформація структури і процеси перезарядки іонів підвищують п'єзоелектричні характеристики досліджених матеріалів. Отримані за допомогою методу ЕПР дані підкріплені результатами дослідження ядерного магнітного резонансу.

Всі основні положення дисертації підсумовуються у Висновках, які повно і ясно відображають основні результати роботи.

Зазначу, що результати дисертації є новими, а основні положення та висновки є добре обґрунтованими. Достовірність результатів забезпечена застосуванням потужного комплексу структурних, радіоспектроскопічних та електрофізичних методів експериментального дослідження, а також комп'ютерною обробкою експериментальних даних. Поза сумнівом, що результати дисертації мають практичне значення і дозволяють визначити оптимальні режими синтезу нових високоефективних функціональних матеріалів.

Разом з тим, до роботи можна зробити деякі зауваження, зокрема:

1. В описі експериментальних методик у Розділі 1.2 не наведено інформації про діелектричні виміри та визначення ρ 'езоконстант.

2. Приведені у Розділі 1.3 значення g -факторів спектрів Mn та Fe мають високу точність, 5 знаків, при ширині ліній 400–500 Гс. На мій погляд, таку точність виміру g -фактора отримати складно. В дисертації потрібно було б привести похибку вимірів не тільки в цьому розділі, але також і в інших розділах.

3. В таблиці 1.2 приведені дані діелектричних та електромеханічних параметрів зразків твердих розчинів PMN-PT, але такі позначення як M_{11} , d_{33} не розшифровані, що ускладнює розуміння тексту.

4. В розділі 3 багато уваги приділено вивченню ефекту позитивного температурного коефіцієнту електричного опору. Повідомляється про розробку позисторної кераміки на основі BaTiO_3 , чутливість якої перевищує у 4-7 разів параметри існуючих аналогів. Але практично немає обговорення фізичної природи цього ефекту. Відповідно, не проаналізовано використання яких механізмів дозволило досягти настільки істотного підвищення чутливості розробленої кераміки.

5. При обговоренні гетеровалентних домішок заміщення (розділи 3-5) в якості зарядової компенсації, як правило, розглядається перезарядка власних іонів решітки. Однак, відомо, що для щільноупакованих структур типовими є дефекти типу Шоттки і зарядова компенсація при гетеровалентному легування може забезпечуватися аніонними або катіонними вакансіями. Можна очікувати, що електричні явища в легованих сполуках будуть включати також іонну складову. Думаю, діелектрична спектроскопія зразків, термічно оброблених в різних атмосферах, дала б змогу обговорити можливість іонних внесків в провідність та поляризацію легованих сполук.

Зазначені зауваження не є принциповими і не знижують позитивної оцінки дисертаційної роботи Юрченко Л. П.

Автореферат дисертації за змістом і формою відповідає дисертаційній роботі і відображає зміст її основних наукових положень. Оформлення дисертаційної роботи та автореферату відповідає діючим нормативним документам.

Дисертація є завершеною науково-дослідною роботою, що містить великий обсяг експериментальних досліджень широкого кола сегнетоелектричних матеріалів зі структурою перовськіту. Основні результати, отримані в дисертації, є новими, мають наукову та практичну цінність і можуть бути використані при створенні нових матеріалів і розробці пристроїв електронної техніки.

Вважаю, що дисертаційна робота “Дослідження методом електронного парамагнітного резонансу дефектної структури сегнетоелектричних матеріалів зі структурою перовськіту” за своїм науковим рівнем, актуальністю виконаних досліджень, новизною наукових результатів, практичним значенням та аргументованістю висновків повністю відповідає вимогам до кандидатських дисертацій, встановленим пп. 9, 11, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567, а її автор Юрченко Леся Петрівна заслуговує присудження їй наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент

доктор фіз.-мат. наук, професор,
зав. кафедри фізики твердого тіла
та оптоелектроніки Дніпровського національного
університету ім. О.Гончара

 М.П. Трубіцин

підпис М. П. Трубіцина завіряю,
Вчений секретар Дніпровського національного
університету ім. О.Гончара,
кандидат фіз.-мат. наук, доцент


04.10.18р.

 Т.В. Ходанен

