

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о диссертации *Ушакова Андрея Дмитриевича «Исследование эволюции доменной структуры при переключении поляризации кристаллов семейства многоосного релаксорного сегнетоэлектрика магнониобата-титаната свинца»*, представленной на соискание степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Развитие современного приборостроения, электроники, оптомеханических и микроэлектромеханических систем, специального медицинского оборудования тесно связано с поиском и применением новых материалов, обладающих высокими и стабильными электромеханическими свойствами. Наряду с совершенствованием уже известных материалов проводится целенаправленное синтезирование и исследование новых перспективных соединений, обладающих высокими пьезоэлектрическими коэффициентами, или гигантской электрострикцией.

Особый интерес в этой связи вызывают релаксорные сегнетоэлектрики, некоторые из которых обладают гигантской электрострикцией. Такие соединения чрезвычайно важны для практических применений, и вместе с тем, они весьма притягательны и с академической точки зрения, поскольку являются удобными объектами для изучения кооперативных процессов в слабоупорядоченных сегнетоэлектриках.

На сегодняшний день, пожалуй, наиболее всесторонне изучена структура и физические свойства релаксорного сегнетоэлектрика магнониобата свинца, открытого В.А. Юсуповым, Г.А. Смоленским и А.И. Аграновской в конце 50-х годов прошлого столетия. Надежно установлено, что случайное заполнение катионами Mg^{2+} и Nb^{5+} позиции «В» в перовскитной структуре $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ приводит к размытому сегнетоэлектрическому фазовому переходу, реализующемуся в широком интервале приблизительно от 300 К до абсолютного нуля. Высокая структурная лабильность в области перехода обуславливает экстремальные значения диэлектрических и электромеханических свойств кристалла.

Однако практическое применение $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ затруднено из-за низкой температуры, в которой реализуется релаксорное состояние. Вместе с тем, она может быть значительно повышена в твердых растворах магнониобата - титаната свинца и др. твердых растворах этого материала. При этом по мере возрастания концентрации второй компоненты твердого раствора материал утрачивает свойства релаксора и становится «обычным» сегнетоэлектриком.

Надо заметить, что формирование доменной структуры и ее кинетика по мере перехода от «обычного» сегнетоэлектрика к «релаксорному» в твердых растворах магнониобата - титаната свинца, до сих пор систематически не исследовались. Вместе с тем, состояние доменной структуры существенно влияет на поляризационные, диэлектрические и электромеханические свойства материала, определяющие его эксплуатационные характеристики.

В связи с этим диссертация *Ушакова А. Д.*, целью которой стало «экспериментальное исследование эволюции доменной структуры при переключении поляриза-

ции кристаллов семейства многоосного релаксорного сегнетоэлектрика магнониобата - титаната свинца (PMN-PT)» представляется актуальной, как для физики конденсированного состояния, так и для развития технологии функциональных материалов.

В ходе работы над диссертацией были решены следующие задачи:

1. Исследованы особенности эволюции доменной структуры при переключении поляризации в кристаллах PMN-PT в различных фазах при приложении поля вдоль полярных и неполярных осей с использованием *in situ* оптической визуализации.

2. Проведен сравнительный анализ токов переключения и соответствующих последовательностей мгновенных оптических изображений доменной структуры при переключении поляризации.

3. Исследованы изображения статической доменной структуры, полученные методами оптической микроскопии и силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика, с целью выявления основных типов доменов и особенностей их формирования.

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка использованных источников. Общий объем работы составляет 124 страницы, включая 76 рисунков, 6 таблиц, список литературы из 174 наименований.

Работа **хорошо апробирована**. Ее основные результаты были представлены на 12 международных и российских конференциях и семинарах, опубликованы в 23 печатных работах (в том числе в девяти статьях в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК и в 14 тезисах Всероссийских и международных конференций). Публикации соискателя соответствуют изложенному материалу.

Автореферат диссертации соответствует содержанию и структуре диссертации и адекватно отражает полученные в работе результаты.

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 основные свойства пьезоэлектриков, сегнетоэлектриков и релаксорных сегнетоэлектриков, описаны различные типы доменных структур и стенок многоосных сегнетоэлектриков. Приведены основные физические параметры исследуемого материала – магнониобата-титаната свинца.

Во второй главе изложены сведения о методах получения и аттестации образцов, описаны экспериментальные методы исследования и оборудование для их реализации. Представлены сведения о порядке проведения эксперимента.

Третья глава посвящена изучению кинетики доменной структуры в пластинах образца T001-PMN-PT (0,61PMN-0,39PT), обладающего тетрагональной симметрией в низкотемпературной фазе.

Для переполяризации образца использовалась последовательность биполярных трапецевидных импульсов электрического поля напряженностью до 600 В/мм. Обнаружено смещение границ a -доменов неправильной формы в направлениях $\langle 011 \rangle$ со скоростью до 7 мм/с. Скорость бокового роста a -домена составила около 15 мм/с.

Наряду с этим наблюдались группы иглообразных доменов, ориентированных вдоль направлений $\langle 111 \rangle$. Этот тип структуры был отнесён к заряженным доменным стенкам (ЗДС) типа «голова-к-голове» или «хвост-к-хвосту».

Образование c -доменов под действием поля начинается на полярной поверхности. Переключение поляризации сопровождается их ростом и слиянием. Средняя скорость бокового движения стенок c -доменов составила около 50 мкм/с.

Всего установлено три этапа эволюции доменной структуры: (1) - образование и рост a -доменов, (2) - образование заряженных доменных стенок на пересечениях a -доменов, (3) - образование и рост c -доменов неправильной формы.

Анализ тока переключения показал, что при прямом переключении в токе имеются два пика разной интенсивности.

Форма тока переключения была проанализирована в рамках теории Колмогорова - Авраами, модифицированной для описания кинетики роста сегнетоэлектрических доменов в образцах конечного объема. Процесс переключения поляризации был разделен на две части с учетом геометрической катастрофы в момент t_{cat} , соответствующей изменению модели и размерности роста с $\alpha(2D)$ на $\beta(1D)$. В α -модели количество доменов увеличивается при переключении, а в β -модели растут домены, возникшие в начале переключения.

В четвертой главе представлены результаты исследования эволюции доменной структуры в монокристалле 0,72PMN-0,28PT (R111-PMN-PT), принадлежащего к ромбоэдрической сингонии.

Изучение мгновенных оптических изображений доменных структур, полученных при переключении поляризации, позволило выявить три типа доменных структур: (1) - широкие полосовые домены, вытянутые в направлениях $[011\bar{0}]$, $[1\bar{0}01]$ и $[11\bar{0}0]$; (2) - узкие полосовые домены, вытянутые вдоль $[112\bar{0}]$, $[12\bar{0}1]$ и $[2\bar{0}11]$; (3) - область неправильной формы.

Начальная доменная структура состоит из широких и узких полосовых доменов, которые растут при приложении поля и формируют «плотную доменную структуру». Затем, возникающая область неправильной формы полностью вытесняет «плотную доменную структуру». Широкие и узкие полосовые домены появляются вновь после выключения поля.

Анализ изображения поверхности, полученный по данным силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМПО), позволил утверждать, что широкие полосовые домены представляют собой a -домены в c -доменной структуре с той же вертикальной компонентой P_z . Угол наклона доменных стенок к плоскости (111) – $54,5^\circ$ характерен для 71° доменной стенки.

В образцах с известной ориентацией полярных осей были измерены вертикальный и латеральный СМПО-сигналы. Показано, что $a\downarrow$ -домены в области пересечения двух $a\uparrow$ -доменов имеют вертикальные доменные стенки $(011\bar{0})$, $(1\bar{0}01)$ и $(11\bar{0}0)$, а на пересечении двух $a\uparrow$ -доменов имеются $c\downarrow$ -домены микронного размера, которые могут играть роль зародышей при дальнейшем переключении.

Выделены стадии эволюции доменной структуры при переключении поляризации в образце R111-PMN-PT из начального состояния, представляющего собой совокупность $c\uparrow$ -доменов с небольшим числом $a\uparrow$ -доменов и их пересечений.

Установлено, что ток, рассчитанный из данных об изменении площади c -доменов (так называемый «оптический ток», имеет форму аналогичную току переключения. Его анализ показал, что аномалия, наблюдаемая на электрополевой зависимости тока «переключения» вызвана ускорением бокового движения границ $c\downarrow$ -доменов.

Изучена температурная зависимость диэлектрической проницаемости материала и получены петли диэлектрического гистерезиса $P(E)$. В интервале температур 100 - 120 °С наблюдаются «тройные» петли диэлектрического гистерезиса, обусловленное по мнению автора переходом от макродоменной структуры к микродоменной. При температурах от 120 до 160°С зависимости $P(E)$ приобретают форму «двойных» петель диэлектрического гистерезиса. Автор связывает это с возникновением «деполяризующих полей, создаваемых связанными зарядами на границах неполярных включений в релаксорной фазе».

В пятой главе рассмотрены результаты изучения доменной структуры в (001)-ориентированных кристаллах PIN-PMN-PT ромбоэдрической фазы при поляризации переменным полем.

Показано, что при переключении переменным полем первый импульс приводит к изменению доменной структуры аналогичному переключению постоянным полем. При переходе от частично поляризованного к *поляризованному переменным полем* доменному состоянию при переключении последующими импульсами выделены две сосуществующие доменные структуры: замороженные домены с заряженными стенками – состоящие из переплетённых узких доменов, ориентированных вдоль направлений [100] и [010] и линзовидная доменная структура, состоящая из доменов с контрастными стенками, ориентированными вдоль направлений [110] и $\bar{[110]}$.

Обнаружено, что локальный пьезоэлектрический коэффициент области, соответствующий «замороженной доменной структуре» значительно ниже, чем в частично поляризованном состоянии.

Показано, что линзовидная доменная структура играет основную роль при переключении поляризации. В переключенном переменным полем образце приложение растущего поля вызывает зарождение и рост узких (микрометровой ширины) игловидных доменов, ориентированных вдоль направлений [110] и $\bar{[110]}$ при $E = 210$ В/мм. При $E = 225$ В/мм домены, становятся линзовидными и сливаются друг с другом.

Было обнаружено, что рост линзовидной доменной структуры и уменьшение объема «замороженных» доменов при каждом акте переключения поляризации приводит к росту пьезокоэффициента d_{33} . Найденная закономерность позволила получить образец с рекордно высоким пьезоэлектрическим модулем $d_{33} = 2830 \pm 30$ пКл/Н.

Шестая глава посвящена изучению динамики доменной структуры в кристаллах твердого раствора 0,69PMN-0,31PT (R001-PMN-PT). Обнаружено, что исходная структура состоит из однородно распределенных доменов микронных размеров. Анализ изображений силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика выделить две пересекающиеся структуры нерегулярных доменов: удлиненные 180-

градусные домены шириной около 3-5 мкм неправильной формы и продолговатые иглообразные «71-градусные» домены шириной около 2 мкм.

Рассмотрена эволюция доменной структуры при приложении постоянного электрического поля с амплитудой в диапазоне от 80 до 170 В/мм. Прямое переключение начинается с быстрого роста узких игловидных доменов, ориентированных вдоль направлений $[110]$ и $[\bar{1}10]$ от края электрода со скоростью около 25 мм/с при $E_s = 115$ В/мм с последующим расширением и слиянием растущих доменов. При обратном переключении процесс переполяризации происходит в три раза быстрее.

Ток переключения имеет гладкую форму, соответствующую непрерывному движению доменов. Анализ экспериментальных данных на основе соотношений, полученных в рамках теории Колмогорова-Аврами, модифицированной для описания кинетики сегнетоэлектрических доменов в образцах конечных размеров показал, что полевая зависимость характерного времени обеих стадий подчиняется закону активационному закону.

Визуализация доменной структуры с помощью силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика показала, что в результате переключения исходная структура распалась на тонкие полосовые домены шириной около 100 нм. Заметен эффект отклонения направлений доменных стенок от характерных для ромбоэдрической фазы направлений, что по мнению автора обусловлено присутствием моноклинной фазы, индуцированной электрическим полем, что возможно ввиду близости состава к области морфотропной границы фаз.

В заключении сформулированы основные результаты выводы по диссертации.

На основании проведенных экспериментальных исследований соискателем получен ряд важных, принципиально **новых результатов**:

1. Для исследования эволюции доменной структуры в кристаллах семейства PMN-PT использована комбинированная методика *in situ* оптической визуализации и регистрации тока переключения.

2. При переключении поляризации вдоль полярных осей в монодоменных образцах PMN-PT тетрагональной и ромбоэдрической фаз выявлены конкурирующие процессы эволюции доменной структуры: рост *a*-доменов, образование нейтральных и заряженных доменных стенок на пересечении *a*-доменов и рост *c*-доменов неправильной формы.

3. Формирование «двойных» и «тройных» петель диэлектрического гистерезиса в PMN-PT в ромбоэдрической фазе в температурных диапазонах, соответствующих релаксорной фазе, при переключении электрическим полем, направленным вдоль $[111]$.

4. Показано, что увеличение пьезоэлектрического коэффициента при переключении поляризации переменным полем, приложенным вдоль направления $[001]$ в ромбоэдрической фазе монокристалла PIN-PMN-PT, обусловлено постепенным уменьшением доли «вмороженной» доменной структуры.

Отметим, что полученные в работе результаты представляются **достоверными**, а выводы и основные положения, выносимые на защиту - **обоснованными**, что, в частности обеспечивается использованием апробированных экспериментальных методик, воспроизводимостью полученных результатов и их соответстви-

ем основным законам физики твердого тела, а также известным литературным данным.

Диссертация *А. Д. Ушакова* имеет важное **практическое значение**.

Наиболее значимым практическим результатом на наш взгляд является предложенный автором метод поляризации монокристаллов P1N-PMN-PT с использованием переменного электрического поля, позволивший получить рекордно высокое значение пьезоэлектрического модуля $d_{33} = 2830 \pm 30$ пКл/Н.

Данный способ представляют интерес для лабораторий и научных центров, занимающихся проблемами сегнетоэлектричества и пьезотехники.

Таковыми центрами, в частности, являются: ИК РАН (г. Москва), Институт физики имени Л. В. Киренского СО РАН, Институт физики ЮФУ (г. Ростов-на-Дону), Воронежский государственный университет, Тверской государственный университет, ФТИ РАН им. Иоффе, г. С.-Петербург, Московский технологический университет (МИЭРА) и др.

Вместе с тем, работа не лишена **недостатков**, некоторые из которых отмечены ниже.

1. Рецензируемая диссертация представляет собой экспериментальную работу. Вместе с тем в ее методической части отсутствуют сведения о погрешностях измерений и анализ их происхождения.

2. На стр. 59 утверждается, что «Минимальные смещения, детектируемые данной установкой, составили $10^{-2} \div 10^{-4}$ Å [128–133]». Принимая во внимание, что размеры электрона оцениваются $1,4 \cdot 10^{-4}$ Å, такое утверждение вызывает сомнения.

Возникает вопрос, каким образом осуществлялась поверка установки и что использовали в качестве эталона длины?

3. В работе встречаются утверждения, обоснование которых в диссертации отсутствует. Например.

3.1. В параграфах «*Научная новизна*» и «*Заключение*» можно прочитать: «Формирование «двойных» и «тройных» петель диэлектрического гистерезиса... объяснено за счёт влияния деполяризующих полей, создаваемых связанными зарядами на фазовых границах неполярных включений».

3.2. Утверждение на стр. 84, подраздел «*Краткие выводы*»: «5. Поведение переключенных областей при нагреве до 170 °С было объяснено за счёт динамического поведения полярных нанобластей».

4. На стр. 63, 70 обсуждаются движение доменных границ под действием переменного электрического поля. К сожалению, автор не поясняет предысторию образца. В частности, не ясно, идёт ли описание первого цикла переполяризации, или образец предварительно прошел электротренировку, в ходе которой подвижные дефекты, взаимодействующие с границами доменов, были равномерно распределены по объёму образца?

5. Использование соотношений, вытекающих из теории Колмогорова - Джонсона - Мела - Аврамы для описания кинетики доменных границ в диссертации не обосновывается. Поэтому и интерпретация полученных результатов вызывает вопросы. Например, в процессе поляризации участвуют и «а» - и «с» - домены, обладающие различной подвижностью и дающие различный вклад в поляризацию, что не учитывается формулами. Не учитывается процесс зародышеобразования, о котором автор пишет на стр. 65.

Вместе с тем, сделанные замечания не изменяют общей положительной оценки диссертации *Ушакова А. Д.* Работа содержит новые научные результаты и является полноценным научным исследованием в области физики сегнетоэлектриков.

Заключение по диссертации.

Диссертация *Ушакова Андрея Дмитриевича «Исследование эволюции доменной структуры при переключении поляризации кристаллов семейства многоосного релаксорного сегнетоэлектрика магнониобата-титаната свинца»* представляет собой законченное научное исследование. Полученные автором результаты, научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, обоснованы и достоверны, обладают высоким уровнем новизны и имеют как теоретическое, так и практическое значение.

По объему, научной новизне полученных результатов, актуальности и достоверности диссертационная работа соответствует требованиям пункта 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, а ее автор *Ушаков Андрей Дмитриевич* заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент,
Профессор кафедры физики твердого тела Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Воронежский государственный технический университет",
доктор физико-математических наук,
профессор

-
7

Коротков
Леонид
Николаевич

29.10.2021 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Воронежский государственный технический университет"
Адрес: 394026 г. Воронеж, Московский проспект, 14
Раб. телефон: +7 (473) 246 66 47
e-mail: l_korotkov@mail.ru

Подпись Короткова Л.Н. удостоверяю
Ученый секретарь ученого совета ВГТУ

Трофимов В.П.

