УТВЕРЖДАЮ

И.о. ректора федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный университет», доктор филологических наук, профессор

_____ Скаковская Л.Н.

«29» 08 2019 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный университет» на диссертационную работу Лесниковой Валерии Олеговны «Спонтанная эволюция доменной структуры сегнетоэлектрических кристаллов группы триглицинсульфата», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Актуальность темы диссертации

Одним из фундаментальных направлений современной физики конденсированного состояния вещества является исследование физических процессов, происходящих в *реальных* (неупорядоченных, частично упорядоченных, содержащих дефекты и примеси) кристаллах, в том числе, и в сегнетоэлектрических. Основная цель таких исследований – изучение неравновесных состояний и динамического поведения этих неоднородных и нелинейных по своей природе систем. На этом пути были разработаны новые методы исследования и новые технологии управления свойствами материалов, обеспечившие стремительное развитие многофункциональной микроэлектроники, перспективную тенденцию в развитии которой определяет идея управления свойствами сегнетоэлектрических материалов путем создания заданных стабильных доменных структур, обладающих параметрами, необходимыми для практического использования, воплотившаяся в области «доменной инженерии».

В связи с этим исследования эволюции доменной структуры, как естественной, так и вызванной внешними воздействиями, механизмов движения доменных и межфазных границ, их взаимодействия с дефектами, а

также связанных с нею изменений диэлектрического отклика, являются особенно актуальными.

Диссертационная работа В.О. Лесниковой, выполненная в русле указанного направления, посвящена исследованию естественной спонтанной эволюции неравновесной доменной структуры модельных сегнетоэлектрических кристаллов группы триглицинсульфата (ТГС), возникающей после быстрого перевода кристалла в сегнетоэлектрическую фазу. Исследования закономерностей формирования равновесной доменной структуры проводились в критической области температур в пределах 1°С вблизи точки Кюри T_C, где может сказываться влияние флуктуационных эффектов, и которая наиболее интересна для изучения механизма ФП второго рода, анализа эволюции доменов на стадии их формирования и особенностей поведения макроскопических термодинамических параметров. Исследовались предварительно аттестованные по диэлектрическим параметрам сегнетоэлектрические кристаллы группы ТГС – высококачественный чистый, и содержащие специально введенные дефекты разного типа – примесные и радиационные, что принципиально отличает эту работу от всех исследований, выполненных ранее. Двумерные доменные конфигурации на поверхностях (010) образцов исследованных кристаллов были визуализированы методом атомной силовой микроскопии, являющимся в настоящее время наиболее эффективным для изучения свойств поверхности и доменной структуры сегнетоэлектриков. Анализ эволюционной кинетики доменной структуры проводился по временным зависимостям ее основных топологических параметров, рассчитанных, как с помощью пространственно-временных корреляционных функций, так и непосредственно из полученных изображений.

Структура и содержание диссертации

Диссертационная работа В.О. Лесниковой состоит из введения, четырех глав основного текста, заключения и списка цитированной литературы.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования; определены объекты исследования; представлены положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Приведены сведения о личном вкладе автора, публикациях по теме диссертации и об апробации работы.

В **первой главе** проведен обзор научной литературы по теме исследования. Сделан вывод о недостаточном объеме данных, касающихся

закономерностей формирования доменной структуры сегнетоэлектрических кристаллов, особенно, для температур, близких к точке фазового перехода, где исследования спонтанной эволюции доменной структуры кристалла ТГС практически не проводились.

Вторая глава посвящена обоснованию выбора объектов исследования, методов исследования и визуализации доменной структуры кристаллов ТГС, а также расчета пространственно-временных корреляционных функций и основных параметров доменной структуры.

В **третьей главе** представлены результаты исследования температурных и временных зависимостей доменной составляющей низкочастотной диэлектрической проницаемости кристаллов триглицинсульфата и сегнетовой соли. Доменная компонента диэлектрической проницаемости кристаллов была определена по разности температурных зависимостей диэлектрической проницаемости, измеренных при охлаждении из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую и нагревании из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую. Показано, что дефекты разной природы, подавляя доменную компоненту диэлектрических параметров, сохраняют для полидоменного кристалла неизменными закономерности, предсказываемые термодинамической теорией сегнетоэлектрических фазовых переходов второго рода для монодоменного состояния идеального кристалла.

Исследования в слабых и сильных полях диэлектрических свойств кристалла ТГС, выращенного методом понижения температуры с переводом в процессе роста через точку Кюри, показали, что наивысшие значения диэлектрической проницаемости демонстрирует объемная область кристалла, соответствующая температурам роста вблизи точки фазового перехода.

В **четвертой главе** представлены результаты исследования самопроизвольной эволюции доменной структуры кристаллов ТГС вдоль двух направлений в плоскости (010). Рассчитаны пространственно-временные корреляционные функции доменных картин; получены временные зависимости характеристической длины, как меры среднего размера доменов, и проведено их сравнение с временными зависимостями реальных размеров доменов. Временные зависимости числа доменов и периметра доменных границ сопоставлены с соответствующими зависимостями низкочастотной диэлектрической проницаемости. Найдены временные зависимости площадей доменов противоположного знака, отражающих зарядовое состояние полярной поверхности исследуемых кристаллов.

Показано, что в узком интервале вблизи температуры фазового перехода наблюдаемое укрупнение доменной структуры всех исследованных кристаллов ТГС в целом подчиняется кинетическим закономерностям упорядочения двухфазных систем различной природы со скалярным параметром порядка: наблюдается степенная зависимость характеристической длины $L_c(t)$ от времени и скейлинговое поведение корреляционных функций для разных моментов времени. Впервые установлено, что показатель степени α зависимости $L_c(t)$ в исследованном температурном интервале не является постоянной величиной, уменьшаясь при удалении от точки Кюри. Абсолютное значение данного показателя степени считается критерием консервативности параметра порядка эволюционирующей системы, и этот результат работы показывает, что в исследованном температурном интервале кристаллы ТГС ведут себя как системы с меняющейся консервативностью параметра порядка, причем кристаллы с дефектами начинают вести себя как консервативные ($\alpha \approx 0{,}3$) на меньшем удалении от точки Кюри ($\Delta T_C \approx 0{,}5$К) в то время, как чистый кристалл практически во всем исследованном интервале температур ΔT_C = 1 К ведёт себя как система с неконсервативным макроскопическим параметром порядка ($\alpha \approx 0{,}5$), а состояние с консервативным параметром порядка по сделанным оценкам должно наступить при ΔT_C = 2–3 К.

В непосредственной близости к температуре фазового перехода (ΔT_C = 0,1–0,3К) кинетика упорядочения не описывается существующими теоретическими моделями ($\alpha \approx 1$), что указывает на необходимость дополнительных экспериментальных, и теоретических исследований в этой области.

Обнаруженное аномальное поведение связанного заряда на поверхности чистого кристалла ТГС при ΔT_C = 0,1ºС в первые 30 минут после прохождения фазового перехода, объясняется тем, что в этих условиях кристалл является открытой, чувствительной к слабым изменениям внешних условий системой, характеризуемой неконсервативным параметром порядка, что, как показано в работе, не свойственно кристаллам с дефектами.

В **Заключении** сформулированы основные результаты диссертационной работы.

Научная значимость результатов диссертационной работы В.О. Лесниковой заключается в существенном развитии преставлений о самопроизвольном (спонтанном) формировании доменной структуры

сегнетоэлектрических кристаллов. К наиболее общезначимым **новым** результатам можно отнести следующие.

1. Релаксационное поведение доменной структуры кристаллов ТГС – высокочистого, и с внедренными дефектами – впервые исследовано методом АСМ в узком интервале температур вблизи фазового перехода, и показано, что развитие полосчатой – наиболее реальной – доменной структуры происходит анизотропно, с разной скоростью смещения доменных границ вдоль кристаллографических направлений [001] и [100].

2. Спонтанная эволюция доменной структуры кристаллов группы ТГС вблизи температуры фазового перехода подчиняется общим, универсальным для кинетики упорядочения двухфазных систем разной природы закономерностям, которыми являются: степенной закон изменения во времени размеров областей двух фаз (доменов), и скейлинговое поведение доменной структуры.

3. Изменение (уменьшение) абсолютных значений показателей степени в полученных временных зависимостях характеристической длины и среднего размера доменов при удалении от точки Кюри указывает на изменение степени консервативности системы (доменная структура кристалла ТГС) в процессе ее эволюции. Переход к консервативному состоянию при понижении температуры происходит раньше в кристаллах со структурными дефектами.

4. Впервые для кристаллов высокочистого ТГС и ТГС с примесными и радиационными дефектами экспериментально получены температурные и временные зависимости доменной составляющей диэлектрической проницаемости, измеренной в слабом переменном электрическом поле. Показано, что закономерности термодинамической теории сегнетоэлектрических фазовых переходов второго рода, установленные для монодоменного кристалла, выполняются и для полидоменных кристаллов с дефектами различной природы, подавляющими доменный вклад в диэлектрические параметры кристаллов.

Достоверность научных результатов, полученных в диссертационной работе, обеспечена использованием современных методов и экспериментального оборудования для исследования сегнетоэлектрических кристаллов и визуализации их доменной структуры, а также сравнением ряда результатов с имеющимися данными других авторов. Надежность и обоснованность научных положений, выносимых на защиту, подтверждены независимыми экспертными оценками рецензентов научных журналов, входящих в перечень ВАК РФ, Scopus и Web of Science, в которых опубликованы статьи, содержащие основные результаты работы. Апробация

диссертационной работы выполнена на международных и всероссийских научных конференциях.

Практическая значимость. Результаты работы, имеющие значение для развития представлений о поведении доменных структур в реальных сегнетоэлектрических материалах и разработки способов направленного формирования требуемых доменных конфигураций, могут быть использованы при проведении фундаментальных и прикладных исследований в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН, Красноярском научном центре СО РАН, Российском технологическом университете – МИРЭА, Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Южном и Уральском федеральных университетах, Тверском государственном университете, Воронежском и Волгоградском государственных технических университетах, в других университетах и научных центрах.

Замечания по диссертационной работе.

1. В тексте диссертации указано (стр.65), что «при $T \leq 47°C$ $\varepsilon_{реш}$ составляет лишь шестую часть $\varepsilon_{дом}$, а в интервале $47°C \div T_C$ – еще меньше, т.е. в совершенном кристалле ТГС практически все особенности проявления $\varepsilon_{изм}$ вблизи T_C обусловлены кинетикой доменной структуры». Однако это справедливо для низкочастотной диэлектрической проницаемости в отсутствие постоянных смещающих полей, превышающих коэрцитивное, в противном случае доменный вклад можно значительно уменьшить.
2. В работе использованы «омоложенные» образцы и «состаренные». Из текста диссертации не вполне ясно, как они состарены, и в чем проявляется старение образцов.
3. На рис. 3.5 целесообразно было бы условно указать область раздела параэлектрической и сегнетоэлектрической ростовых областей, при этом необходимо уточнить, что подразумевается под качеством сегнетоэлектрического кристалла, потому что для одних целей (например, для пироэлектрических применений) образцы могут быть качественными в другом смысле.
4. В работе рассматривается параметр α, который определяет кинетику характеристической длины. При этом рассматриваются только доменные границы, выходящие на поверхность, и вопрос о влиянии кинетики доменных границ на параметр α в глубине кристалла остается открытым. С какой степенью точности измеряется величина α?
5. Консервативность параметра порядка и консервативность поля параметра порядка – это одно и тоже или все-таки различные понятия? Кроме того

понятие «консервативность параметра порядка» рассматривается только на стр. 107 диссертации, но вводится вначале текста без каких-либо пояснений, что затрудняет прочтение диссертации.

6. В работе использована не вполне удачная терминология:

– «**омоложение** кристалла в парафазе», это выдержка образца при $T > T_C$;

– «**положительные**» и «**отрицательные**» домены, термин домен значает область с определенным направлением спонтанной поляризации;

– «**перенос параметра порядка** от границ с высокой степенью кривизны к областям с низкой степенью кривизны путем диффузии через межфазную границу», речь идет об изменении параметра порядка в определенном направлении;

– «**униполярность доменной структуры**», есть униполярность кристалла или образца;

– «**Компонента** $\varepsilon'_{дом}$ в кристаллах с дефектами также **локализована** преимущественно **вблизи** $\boldsymbol{T_C}$», непонятно, как величина, определяющая некоторое свойство, может быть локализована вблизи некоторой температуры

– и ряд других.

7. В работе также присутствуют опечатки:

– стр. 41 «работа, выполняемая силой на бесконечно малом радиусе dR, составляет $4\pi FR2dR$», очевидно работа равна $4\pi FR^2dR$;

– на стр. 70 и 71 перепутаны ссылки на рисунки 3.5 и 3.6;

– и др.

Приведенные замечания не снижают общего положительного мнения о диссертации, представляющей собой научно-квалификационную работу на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, в которой на основании исследований, выполненных ее автором – В.О.Лесниковой, получены новые, научно обоснованные результаты, имеющие значение для развития такого актуального направления физики конденсированного состояния, как доменная инженерия сегнетоэлектриков.

Автореферат диссертации отражает основное содержание диссертации.

Основные материалы диссертационного исследования достаточно полно изложены в 12 научных работах, среди которых 6 работ опубликовано в изданиях, включенных в перечень ВАК РФ, 1 работа индексируются базой данных Web of Science, и 1 работа индексируются базой данных Scopus и 4 базой данных Chemical Abstracts.

Тема, содержание и результаты диссертации Лесниковой В.О. отвечают паспорту специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния».

Диссертационная работа соответствует требованиям п.п. 9, 10, 11, 13, 14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г., а её автор Лесникова Валерия Олеговна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния».

Работа заслушана и обсуждена на заседании кафедры физики конденсированного состояния федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный университет» 28 августа 2019 г., протокол №1.

Отзыв составлен Солнышкиным Александром Валентиновичем, доцентом, доктором физико-математических наук (по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»), профессором кафедры физики конденсированного состояния федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный университет».

Солнышкин Александр Валентинович _____ А.В.Солнышкин
(4822)58-14-93 (доб. 108); Solnyshkin.AV@tversu.ru
доктор физико-математических наук,
профессор кафедры физики конденсированного состояния

Пастушенков Юрий Григорьевич,
(4822)58-14-93 (доб. 107); Pastushenkov.YG@tversu.ru
заведующий кафедрой физики конденсированного состояния
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»,
доктор физико-математических наук,
профессор _____ Ю.Г.Пастушенков

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
Адрес: 170100, Тверская область, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33
Тел.: (4822) 34-24-52, факс: (4822) 32-12-74
Сайт университета: https://www.tversu.ru

Подпись Солнышкина А.В.
УДОСТОВЕРЯЮ
Ученый секретарь Совета Тверского государственного университета
Кравченко П.Н.

Подпись Пастушенкова Ю.Г.
УДОСТОВЕРЯЮ
Ученый секретарь Совета Тверского государственного университета
Кравченко П.Н.

ОБЩИЙ ОТДЕЛ