

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **Андрониковой Дарьи Александровны** "Фазовые переходы в чистом и допированном цирконате свинца", представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния.

Представленная диссертация посвящена исследованию модельного антисегнетоэлектрика – цирконата свинца и его твердого раствора с титанатом свинца. Эти соединения известны с 50-х годов и, из-за уникальных электромеханических свойств, являются одними из основных промышленных пьезоматериалов, занимая более 70 % рынка. Однако, несмотря на технологическую важность и продолжительную историю исследований, понимание механизмов возникновения нестабильности решетки и аномалий диэлектрической проницаемости в антисегнетоэлектрической фазе в этих соединениях остается далеким от завершенности. В этой связи, **научная значимость и актуальность** исследований природы фазовых переходов не вызывает сомнений.

Изучение микроскопических механизмов, сопровождающих фазовый переход в антисегнетоэлектрическое состояние, на атомном уровне является предметом диссертации. Методы исследований – упругое, неупругое, а также, диффузное рассеяние синхротронного излучения – одни из самых эффективных методик в структурных исследованиях.

Объекты исследований – монокристаллические образцы цирконата свинца $PbZrO_3$ и цирконата-титаната свинца $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ с малыми концентрациями титана, в очень интересной и слабо исследованной области фазовой диаграммы, где реализуется антисегнетоэлектрическое состояние. Следует заметить, что в последние десятилетия внимание исследователей возвращается к антисегнетоэлектрикам, что обусловлено фундаментальными вопросами природы антисегнетоэлектрического состояния.

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав и заключения. По материалам диссертации опубликовано 24 работы, из них 16 тезисов докладов и 8 статей в ведущих российских и международных физических журналах. Работа в полном объеме была представлена на всероссийских и международных конференциях.

Итак, что сделано.

Монокристалл **цирконата свинца** был исследован методами дифракции, диффузного и неупругого рассеяния синхротронного излучения. По температурной эволюции

дифракционной картины, прежде всего по эволюции сверхструктурных рефлексов с разными законами погасаний, которые соответствуют разным типам атомных смещений, установлена последовательность фазовых переходов, из параэлектрической в антисегнетоэлектрическую фазу, через некоторую промежуточную фазу.

Неупругое рассеяние синхротронного излучения показало, что акустические поперечные фононы с поляризацией в плоскости распространения, имеют аномально низкую энергию и "смягчаются" с понижением температуры. Однако, при этом энергия оптических фононов, распространяющихся в том же направлении, практически не зависит от температуры.

Наблюдается центральный пик, критический рост интенсивности которого удовлетворительно описывается в рамках теории среднего поля с использованием критической температуры, определенной из температурной зависимости диэлектрической проницаемости. Это означает, во-первых, что центральный пик, действительно есть следствие ангармонизма фононной моды, и, во-вторых, наблюдаемое поведение можно интерпретировать, как взаимодействие "мягкой" акустической фононной ветви с независимой от температуры релаксационной степенью свободы. В этом случае, центральный пик является свидетельством сегнетоэлектрической неустойчивости, приводящей к критической температурной зависимости диэлектрической проницаемости. Релаксационная степень свободы может быть связана с прыжковой модой, возникающей вследствие перескоков ионов свинца.

Анализ неупругих спектров, измеренных в разных точках зоны Бриллюэна, показывает наличие сильного межмодового взаимодействия поперечной акустической моды с сегнетоактивной поперечной оптической модой, иными словами, "смягчающаяся" оптическая фононная ветвь "давит" акустическую ветвь. Смягчение поперечной акустической моды и приводит к фазовому переходу первого рода в антисегнетоэлектрическую фазу.

Вышеприведенные результаты подтверждаются измерениями диффузного рассеяния синхротронного излучения в параэлектрической фазе. Поскольку температурная зависимость интенсивности диффузного рассеяния в окрестности центра зоны Бриллюэна хорошо согласуется с температурной зависимостью диэлектрической проницаемости, очевидна связь диффузного рассеяния с флуктуациями поляризации, ответственными за рост диэлектрической проницаемости при приближении к фазовому переходу.

Для подтверждения вышеприведенной интерпретации результатов эксперимента выполнена параметризация низкоэнергетических фононных ветвей с использованием

теоретической модели Вакса. Полученная с помощью этой модели информация об энергиях низкоэнергетических фононных возбуждений и их векторах поляризации была использована для моделирования анизотропного диффузного рассеяния в параэлектрической фазе. Хорошее качественное совпадение модельного описания и эксперимента позволяет сделать вывод, что низкоэнергетичные перечные акустические и оптические фононы, распространяющиеся в одном направлении $\langle 110 \rangle$, действительно играют основную роль в установлении сегнетоэлектричества.

Большое место в диссертации занимает исследование **твердых растворов цирконата свинца с титанатом свинца** в области малых концентраций титана с антисегнетоэлектрическими свойствами.

Из картины распределения сверхструктурных отражений в промежуточной фазе в разных точках зоны Бриллюэна установлен канал несоразмерного фазового перехода, который состоит из комбинации двух несоразмерных векторов. Наблюдаемая квазикубическая дифракционная картина обусловлена сосуществованием большого числа структурных доменов, что сильно усложняет анализ. Детальная расшифровка структуры выходит за рамки диссертации и, по-видимому, является следующим этапом исследований в этом направлении.

Как и в цирконате свинца, так и в твердых растворах, анализ неупругого рассеяния синхротронного излучения показал, что акустические фононы в направлении $\langle 110 \rangle$ имеют низкую энергию, анизотропны и испытывают "смягчение" при приближении к температуре фазового перехода. Также установлено наличие межмодового взаимодействия акустической и оптической фононных ветвей.

Однако, в отличие от цирконата свинца, в твердых растворах в параэлектрической фазе обнаружены две критические области: в центре зоны Бриллюэна и на границе зоны в окрестности М-точки, что проявляется в наличии двух центральных пиков в спектрах неупругого рассеяния. Причем максимум центрального пика, наблюдаемого в окрестности границы зоны Бриллюэна, смещен относительно М-точки. Диффузное рассеяние также показывает асимметрию на границе зоны Бриллюэна, критически зависящее от температуры, что имеет прямую связь с центральным пиком в спектрах неупругого рассеяния.

Две критические области интерпретированы как сосуществование двух типов флуктуаций: флуктуации поляризации в центре зоны Бриллюэна и флуктуации несоразмерно-модулированного параметра порядка на границе зоны Бриллюэна. Для объяснения несоразмерного фазового перехода в промежуточную фазу диссертантом

предложен механизм биквадратичной связи соответствующих параметров порядка, при которой сегнетоэлектрические флуктуации индуцируют несоразмерную неустойчивость. На атомном уровне такой механизм проявляется в виде взаимодействия оптической моды, связанной с поворотами кислородных октаэдров, и акустической моды на границе зоны Бриллюэна.

У меня несколько вопросов физического характера.

1. Авторы наблюдали вторые гармоники сателлитов в промежуточной фазе. Можно ли сказать, что это проявление не синусоидальной, более сложной модуляции атомных смещений (поворотов)?
2. Нет никакой информации о длинах корреляций флуктуаций и их температурной эволюции в парамагнитной области, которую, казалось бы, можно было извлечь из диффузного рассеяния.

Все полученные в диссертации результаты являются новыми и очень интересными. Не сомневаюсь, что они будут востребованы научным сообществом. Уровень проведенных исследований очень высокий, использованы современные теоретические подходы, проведено сравнение предсказаний теории с экспериментальными данными и показано их хорошее соответствие, что демонстрирует высокую квалификацию автора.

Диссертация очень высокого уровня, написана грамотно, логично построена и аккуратно оформлена, количество опечаток весьма незначительно. Полученные автором результаты достоверны, выводы и защищаемые положения обоснованы. По каждой главе сделаны четкие выводы.

Автореферат соответствует основному содержанию диссертации.

Заключение: диссертация Андрониковой Дарьи Александровны "Фазовые переходы в чистом и допированном цирконате свинца" полностью удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук и соответствует п. 9 "Положения о присуждении ученых степеней", утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – "физика конденсированного состояния".

ОФИЦИАЛЬНЫЙ ОППОНЕНТ

Голосовский Игорь Викторович, доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник Отделения нейтронных исследований,
ФГБУ «Петербургский Институт Ядерной Физики им. Б. П. Константинова»,
Национального исследовательского центра «Курчатовский Институт», г. Гатчина

Контактные данные:

Почтовый адрес: 188300, Ленинградская обл., г. Гатчина, Орлова роща, д. 1

Телефон: +7 921 344 54 72

Электронная почта: golosovsky_iv@pnpi.nrcki.ru

18 февраля 2019.

/ Голосовский И. В./