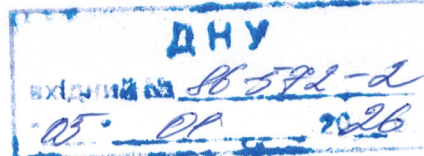


ВІДГУК



офіційного опонента на дисертаційну роботу

Сідака Василя Михайловича

«Релаксаційні явища та структурні дефекти у кристалах натрій-бісмутового титанату», представлену на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

Актуальність теми дослідження. Дисертаційна робота Сідака В.М. присвячена дослідженню релаксаційних явищ і природи структурних дефектів у кристалах натрій-бісмутового титанату $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ та твердих розчинах на його основі. Тематика дослідження належить до актуальних напрямів сучасної фізики твердого тіла та матеріалознавства функціональних діелектричних матеріалів.

Актуальність обраної теми зумовлена, по-перше, зростаючою потребою у створенні екологічно безпечних безсвинцевих п'єзоелектричних матеріалів, що є альтернативою широко застосовуваній, але токсичній п'єзокераміці на основі $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT). По-друге, кристали та кераміка на основі $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ - вважаються одними з найперспективніших матеріалів для практичного використання, однак їх впровадження суттєво обмежене неповним розумінням ролі власних дефектів кристалічної ґратки та механізмів релаксаційних процесів.

Особливої значущості набувають дослідження взаємозв'язку «дефектна структура – фізичні властивості», оскільки саме дефекти визначають електричну поляризацію, перенесення заряду, діелектричну релаксацію та оптичні явища у сегнетоелектриках-релаксорах. Дисертаційна робота Сідака В.М. є актуальною, науково обґрунтованою та відповідає пріоритетним напрямам розвитку фізики функціональних оксидних матеріалів.

Структура та зміст дисертації. Дисертація є завершеним науковим дослідженням, структура та обсяг якого відповідають вимогам нормативних документів. Робота складається зі вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та додатку. Повний обсяг дисертації становить 152 сторінки, з яких основний текст займає 117 сторінок. Робота ілюстрована 54

рисунками та містить 3 таблиці. Список використаних джерел налічує 124 найменування.

Перший розділ має оглядовий характер і присвячений аналізу сучасного стану досліджень сегнетоелектриків-релаксорів із перовскітною структурою, зокрема матеріалів на основі натрій-бісмутового титанату. Розглянуто основні уявлення про релаксаційні явища, роль структурних і точкових дефектів, а також проаналізовано літературні дані щодо електричних та оптичних властивостей подібних систем.

У **другому розділі** детально описано технологію отримання монокристалів і твердих розчинів NBT та NBT–BT, методики підготовки зразків, а також комплекс експериментальних методів, використаних у роботі. Наведено характеристики вимірювальних установок і обґрунтовано вибір методів дослідження.

Третій розділ містить ключові результати дослідження діелектричної релаксації. Виявлено та проаналізовано аномальний високотемпературний пік діелектричної проникності (~ 700 K), який ідентифіковано як наслідок об'ємно-зарядової поляризації на границях полярних нанодоменів. Розроблено оригінальну математичну модель, що поєднує релаксаційний формалізм Коула – Коула з кінетичним рівнянням розпаду нерівноважної поляризації. Це дозволило кількісно описати температурну еволюцію діелектричних спектрів та визначити енергетичні параметри релаксаторів.

У **четвертому розділі** досліджено механізми електропровідності. За допомогою методу імпедансної спектроскопії розділено внески в провідність від об'єму кристала та приповерхневого шару. Встановлено змішаний іонно-електронний характер провідності та показано, що термічна обробка дозволяє керувати типом носіїв заряду: від переважно іонного (через вакансії кисню) до електронного (стрибова провідність по іонах титану).

П'ятий розділ присвячено вивченню оптичних властивостей досліджуваних кристалів. Проаналізовано спектри оптичного поглинання та фотолюмінесценції, встановлено природу відповідних електронних переходів і показано їх зв'язок із дефектною структурою та локальними спотвореннями кристалічної ґратки.

Загальні висновки узагальнюють основні результати дослідження, логічно випливають з наведеного у роботі матеріалу та відображають ступінь досягнення поставленої мети.

Ступінь обґрунтованості наукових положень і достовірність результатів. Основні наукові положення, висновки та рекомендації, сформульовані в дисертаційній роботі, є достатньо обґрунтованими та базуються на значному обсязі експериментальних досліджень. Автором використано сучасний комплекс методів фізики твердого тіла, зокрема діелектричну та імпедансну спектроскопію, вимірювання електропровідності, спектроскопію оптичного поглинання та фотолюмінесценції.

Достовірність висновків і рекомендацій практичного характеру підтверджується використанням сучасних наукових положень, апробованих методик та обґрунтованим обсягом аналітичних та експериментальних досліджень.

В процесі детального аналізу дисертаційної роботи та реферату не виявлено висновків та тверджень, що викликають сумніви.

Наукова новизна отриманих результатів. Ознайомлення зі змістом дисертації та поданими на захист положеннями дає підстави стверджувати, що робота характеризується суттєвою науковою новизною. Автором отримано результати, які не мають прямих аналогів у відомих публікаціях і водночас логічно вписуються у сучасні уявлення про фізику сегнетоелектриків-релаксорів.

Зокрема, заслуговує на увагу встановлення фізичної природи високотемпературної діелектричної аномалії у кристалах NBT та NBT–BT, яку обґрунтовано пов'язано з об'ємно-зарядовою поляризацією на межах полярних нанорозмірних областей. Важливим є також виявлення ролі кисневих вакансій і центрів Ti^{3+} як визначальних дефектів, що формують як діелектричні, так і провідні та оптичні властивості досліджуваних матеріалів.

Науково значущим результатом є запропонована автором модель діелектричної релаксації, яка враховує нерівноважний характер релаксорного стану і дозволяє узгоджено описувати експериментальні дані у широкому температурно-частотному діапазоні.

Вперше встановлено, що оптичні спектри визначаються переходами в іонах Ti^{3+} з різною локальною симетрією (включно з комплексами $Ti^{3+}-V_O$). Показано, що саме ці дефекти одночасно контролюють як оптичні, так і діелектричні властивості кристалів.

Сукупність отриманих результатів свідчить про самостійність дослідження та глибоке розуміння автором фізичних процесів, що відбуваються у складних оксидних діелектриках.

Наукова та практична цінність отриманих результатів. Практичне значення дисертаційної роботи полягає у можливості використання отриманих результатів для цілеспрямованого керування дефектною структурою кристалів NBT і NBT–BT з метою оптимізації їх електричних та оптичних характеристик. Запропоновані підходи до контролю вмісту кисневих вакансій шляхом термічної обробки можуть бути використані при розробці технологій виготовлення безсвинцевих п'єзоелектричних матеріалів.

Результати роботи доцільно застосовувати у науково-дослідних та дослідно-конструкторських розробках у галузі функціональної електроніки, сенсорики та п'єзотехніки, а також у навчальному процесі закладів вищої освіти при викладанні спеціальних курсів з фізики твердого тіла та матеріалознавства.

Зауваження до дисертації. Позитивно оцінюючи загальний науковий рівень дисертаційної роботи, слід водночас відзначити низку зауважень і дискусійних моментів, які мають переважно рекомендаційний характер і можуть бути враховані автором у подальших дослідженнях:

1. У роботі доцільно було б детальніше проаналізувати зв'язок між мікроскопічними механізмами релаксації та макроскопічними електромеханічними параметрами, а також обговорити перспективи оптимізації функціональних властивостей шляхом керування дефектною підсистемою.

2. У дисертації основну увагу зосереджено на температурно-частотних залежностях електричних властивостей, тоді як вплив механічних напружень на релаксаційні процеси практично не аналізується.

3. Механізми переносу заряду (розділ 4) автор обговорює на основі аналізу діаграм Найквіста ($Z''-Z'$). Незрозуміло, чому при розгляді діелектричної релаксації в розділі 3 не використовується представлення експериментальних

даних в комплексній площині діелектричної проникності (діаграми Коула – Коула).

4. Інтерпретація природи діелектричної релаксації видається дещо суперечливою. Автор пов'язує високотемпературну аномалію ϵ з об'ємно-зарядовою поляризацією, що характерна для неоднорідних середовищ і зазвичай описується в рамках ефекту Максвелла – Вагнера. Однак при комп'ютерному моделюванні та аналізі експериментальних даних було використано формулу Коула – Коула, яка традиційно описує орієнтаційну поляризацію диполів. Потребує додаткового обґрунтування застосування в роботі формули Коула – Коула, характерної для дипольної релаксації, тому що явища об'ємно-зарядової поляризації зазвичай розглядаються в рамках ефекту Максвелла – Вагнера.

5. Інтерпретація ролі кисневих вакансій і дефектних комплексів типу $Ti^{3+}-V_O$ є переконливою, проте потребувала б додаткового підтвердження з використанням незалежних експериментальних методів, зокрема ЕПР або рентгенівської фотоелектронної спектроскопії.

6. У роботі (зокрема в розділах 3 та 4) автор пояснює зміни діелектричних властивостей та електропровідності зміною концентрації кисневих вакансій (V_O) внаслідок термічної обробки. Проте в тексті дисертації не наведено методики кількісної оцінки вмісту цих вакансій. Чи проводилися розрахунки абсолютної концентрації дефектів, чи оцінка носила виключно якісний характер, що дещо обмежує доказову базу запропонованих моделей?

Наведені зауваження мають рекомендаційний характер, не впливають на загальну позитивну оцінку дисертації та не знижують її наукової цінності.

Повнота викладу результатів у публікаціях. Основні наукові результати дисертаційної роботи достатньо повно відображені у публікаціях здобувача. За темою дисертації опубліковано 23 наукові праці, з яких статті у зарубіжних рецензованих журналах, що індексуються у міжнародних наукометричних базах Web of Science та Scopus, а також у фахових виданнях України категорій А і Б. Зміст публікацій відповідає основним положенням дисертації, що виносяться на захист, і свідчить про апробацію результатів на належному науковому рівні.

Публікації відображають основний зміст дисертації з необхідною повнотою, рівень апробації є достатнім. Автореферат відповідає змісту дисертації, його написано у відповідності до існуючих нормативних вимог.

ВИСНОВОК

Проведений аналіз змісту і основних положень дисертації Сідака Василя Михайловича «Релаксаційні явища та структурні дефекти у кристалах натрій-бісмутного титанату» дозволяє стверджувати, що робота є завершеним науковим дослідженням, в ній отримані нові і достовірні результати. Дисертація відповідає паспорту спеціальності 01.04.07 – «Фізика твердого тіла».

Враховуючи викладене, вважаю, що дана дисертація є завершеною науковою працею, за своїм обсягом, кількістю та якістю публікацій, науковою та практичною значимістю повністю відповідає усім вимогам МОН України до кандидатських дисертацій, має бути оцінена позитивно, а її автор, Сідак Василь Михайлович, заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент:

кандидат фізико-математичних наук, доцент,
доцент кафедри мікробіології, вірусології,
імунології, епідеміології та медико-біологічної
фізики й інформатики

Дніпровського медичного державного
університету



Наталія ФІЛОНЕНКО

