



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе НИУ МИЭТ,

д. т. н., профессор,

С. А. Гаврилов

«09» 09 2023 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Кислюка Александра Михайловича «Электрофизические свойства заряженных доменных стенок в восстановленном ниобате лития», представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа, предоставленная на отзыв, состоит из введения, трёх глав, заключения и списка используемых источников из 265 наименований, изложена на 122 страницах машинописного текста, включает 45 иллюстраций и 3 таблицы.

Актуальность темы диссертационного исследования

Заряженные доменные стенки (ЗДС) в сегнетоэлектрических материалах интересны с фундаментальной и прикладной точек зрения, так как они обладают электрофизическими свойствами, отличными от объёмных. Морфология ЗДС определяется комплексом свойств материала, в особенности кристаллической структурой и электрофизикой. В работе Кислюка А. М. исследованы электрофизические свойства и морфология ЗДС, сформированных в химически восстановленных бидоменных монокристаллах ниобата лития (LiNbO_3). ЗДС типов «голова-к-голове» (Н-Н) и «хвост-к-хвосту» (Т-Т) характеризуются наличием сильного локального электрического поля, индуцированного связанными зарядами ионов. Свободные носители заряда под действием электрического поля концентрируются вблизи ЗДС, вследствие чего может формироваться проводящий канал внутри диэлектрического материала.

Автором диссертации определены механизмы электропроводности бидоменных кристаллов LiNbO_3 , прошедших восстановительный отжиг и оценены энергии активации подвижности поляронов в монодоменной области и в заряженных доменных стенках кристалла. В работе предложена модель, описывающая вольт-амперные характеристики, полученные при помощи токовой атомно-силовой микроскопии, и позволяющая определить распределение концентраций носителей заряда, аккумулирующихся на ЗДС.

Уникальные свойства ЗДС в монокристаллах LiNbO_3 могут быть использованы в различных приборах, включая новые типы компьютерной памяти, мемристоры для нейроморфных вычислений и различные устройства, работающие на стыке электроники, оптики и механики.

Общая характеристика работы

Во Введении автором работы представлена актуальность выбранной темы диссертационной работы, формулируются цели и задачи, научная новизна и значимость работы, излагается структура диссертации.

Глава 1 является обзором литературы, в котором рассматриваются структура кристаллов LiNbO_3 , дефектность, электрофизические свойства и методы формирования сегнетоэлектрической доменной структуры. Детально проанализированы природа сегнетоэлектрических свойств, динамика фазового перехода, модели дефектообразования в условиях отклонения состава от стехиометрического. Перечислены механизмы транспорта носителей заряда в кристаллах ниобата лития. Кислюком А. М. проделана серьезная аналитическая работа и обобщены данные значительного количества статей, посвящённым различным механизмам электропроводности и методам их обнаружения. Приводится обзор свойств сегнетоэлектрических доменных стенок.

В Главе 2 диссертационной работы описаны методики пробоподготовки, выполнения измерений и анализа экспериментальных данных. Подробно описаны все стадии подготовки образцов, технологических параметров, применяемых для формирования бидоменной сегнетоэлектрической структуры и проведения восстановительных отжигов. Автор диссертации подробно описывает методы исследования электрофизических свойств: основы силовой микроскопии пьезоотклика, токовой атомно силовой микроскопии, Кельвин-зондовой силовой микроскопии. Приведены модельные расчеты концентрации и подвижности носителей заряда вблизи ЗДС.

В Главе 3 приводятся результаты полученные в ходе выполнения диссертационной работы. Изучен эффект локальной переполаризации сегнетоэлектрических доменов с помощью приложения электрического потенциала к кантилеверу атомно-силового микроскопа (АСМ) вблизи ЗДС типа Н-Н и Т-Т в химически восстановленных и невосстановленных кристаллах, проведено сравнение с процессами переключения в монодоменной области. Обнаружено, что ЗДС типа Н-Н экранирует электрическое поле, индуцирующее переполаризацию, и препятствует росту доменов с противоположной стороны от ЗДС. Установлено, что ЗДС типа Н-Н имеют повышенную электропроводность по сравнению с монодоменной областью при приложении положительного напряжения к зонду АСМ, а ток через ЗДС типа Т-Т не отличается от тока монодоменной области. Экспериментально показано, что с увеличением температуры электропроводность вблизи ЗДС типа Н-Н уменьшается по сравнению с монодоменной областью. Для ЗДС типа Н-Н энергия активации дрейфовой подвижности поляронов составляет $\approx 0,79 \pm 0,06$ эВ. Энергия активации дрейфовой подвижности поляронов в монодоменной области составляет $\approx 0,64 \pm 0,04$ эВ. Показано, что заряженные доменные стенки типа Н-Н проявляют эффект резистивного переключения, заключающийся в значительном уменьшении тока, протекающего через границу после приложения положительного импульса напряжения.

В Заключение автор делает выводы, полученные при выполнении диссертационной работы. Диссертация выполнена на очень высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Результаты, полученные при выполнении диссертации, опубликованы в ведущих рецензируемых научных журналах (6 статей и 1 патент), входящих в перечень ВАК, и представлены на национальных и международных научных конференциях (6 докладов). Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации.

Анализ научных положений, выносимых на защиту

На защиту автор выносит 6 научных положений, которые обоснованы в главах 2 и 3.

Первое положение, выносимое на защиту, касается значительного улучшения технологии формирования иглообразных доменов. Возможность контролируемого формирования таких доменных включений является перспективной для создания устройств сегнетоэлектрической памяти.

Второе положение, выносимое на защиту, детально обосновывается в главе 3 на основе собственных результатов автора, а также некоторого количества цитируемых ранних работ.

Третье положение, выносимое на защиту, доказывается в рамках приведённой модели. Зависимость концентрации зарядов от расстояния до ЗДС сводится к нахождению дебаевской длины, которая определяется шириной области повышенной проводимости ЗДС, а максимальная концентрация носителей заряда на ЗДС определяется потенциалом на ЗДС. Эти величины экспериментально установлены в главе 3.3.

Четвёртое положение, выносимое на защиту, имеет значительный фундаментальный интерес. Методика определения доминирующих механизмов электропроводности подтверждается большим количеством литературных источников, приведённых в главе 1.

Пятое положение, выносимое на защиту, доказывается в рамках анализа вольт-амперных характеристик измеряемых после приложения импульса переключения. Важность положения для диссертации и доменной инженерии в целом заключается в возможности создания новых типов компьютерной памяти и мемристоров для нейроморфных вычислений.

Шестое положение, выносимое на защиту, имеет значительный прикладной интерес. Действительно, продемонстрированная данными временной стабильности деградация электропроводности является важным техническим параметром при изготовлении и эксплуатации устройств на основе ЗДС и требует дальнейших более глубоких исследований.

Все научные положения обоснованы автором в достаточной степени, формулировки и достоверность не вызывают сомнений.

Теоретическая и практическая ценность диссертации

Результаты, полученные в диссертационной работе, могут быть использованы в различных приборах, включая новые типы компьютерной памяти, мемристоров для нейроморфных вычислений и различные устройства, работающие на стыке электроники, оптики и механики. Бидоменные кристаллы перспективны для использования в прецизионных актюаторах, низкочастотных датчиках вибрации и магнитного поля (в составе композитного магнитоэлектрика), а также в устройствах сбора бросовой энергии.

Научная новизна

Впервые проведены комплексные исследования электропроводности и морфологии иглообразных доменов, индуцированных приложением электрического напряжения в бидоменных кристаллах LiNbO_3 , модифицированных восстановительным отжигом.

Обнаружено влияние заряженных доменных стенок типа «голова-к-голове» на форму и размер иглообразного домена, индуцированного в непосредственной близости к доменной стенке.

Обнаружено возникновение протяженного углубления при восстановительном отжиге, совпадающего с линией заряженной доменной стенки, в бидоменных монокристаллах LiNbO_3 .

Определены механизмы электропроводности бидоменных кристаллов LiNbO_3 , прошедших восстановительный отжиг. Оценены энергии активации подвижности поляронов в монодоменной области и в заряженных доменных стенках кристалла.

Обнаружено, что электропроводностью доменных стенок в восстановленном LiNbO_3 можно управлять с помощью внешнего электрического напряжения.

Впервые обнаружен эффект деградации электропроводности со временем заряженных доменных стенок в кристаллах восстановленного LiNbO_3 .

Достоверность и надёжность результатов

Для проведения исследования были использованы коммерчески доступные пластины монокристаллического LiNbO_3 конгруэнтного состава. Roditi International является ведущим мировым дистрибьютором высококачественных кристаллов для пьезоэлектрических, лазерных и оптических приложений. Все образцы были изготовлены по одинаковым отработанным методикам. Визуализацию доменной структуры дополнительно проводили методом селективного химического травления в смеси азотной и плавиковой кислот на образцах-свидетелях. Достоверность и воспроизводимость результатов измерений методами АСМ подтверждались контролем стандартных образцов и использованием отработанных методик измерений. Представленные результаты были опубликованы автором в журналах, индексируемых в базах Web of Science, Scopus, и представлены на международных научных конференциях.

Рекомендации по использованию результатов диссертации

Новые результаты, полученные в работе, представляют интерес для инженеров и ученых, специализирующихся в физике сегнетоэлектриков, сенсорике, кристаллофизике и электронике. Предложенные технологические подходы могут быть рекомендованы для использования в таких организациях, как Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова Российской академии наук (Москва), НИУ ИТМО (Санкт-Петербург), АО «НИИФИ» (Пенза).

Замечания

При общем положительном впечатлении от диссертационной работы Кислюка А. М. следует, тем не менее, сделать ряд замечаний:

1. В диссертации показано, что ЗДС типа Н-Н проявляют эффект резистивного переключения, однако не приведены данные о стабильности проводящего состояния при многократной регистрации вольт-амперных характеристик.

2. В работе для визуализации ЗДС типа Н-Н применяется метод токовой атомно-силовой микроскопии, однако отсутствует детальное пояснение невозможности визуализации ЗДС типа Т-Т этим методом.

3. Хотя статистическая значимость профилей тока, полученных при сканировании с различным напряжением, представленных на рисунке 32, б не вызывает сомнений, на графиках не хватает значений ошибки измерений.

4. В главе 3.6 показано большое количество ожидаемых конфигураций локальной доменной структуры, сформированной высоковольтными импульсами различной полярности,

однако вольт-амперные характеристики, приведённые на рисунке 43 соответствуют только некоторым из них.

Указанные замечания не снижают общего высокого научного уровня и ценности работы диссертанта. Поставленные цели достигнуты, задачи решены, полученные данные не вызывают сомнения. Работа является логически целостным и завершённым научным исследованием, в рамках которого получен ряд новых результатов, представляющих несомненный фундаментальный и практический интерес. Материал диссертации изложен последовательно, рисунки и графики полно иллюстрируют полученные автором результаты.

Таким образом, диссертация Кислюка Александра Михайловича «Электрофизические свойства заряженных доменных стенок в восстановленном ниобате лития» представляет собой законченное научное исследование, выполненное на высоком уровне, и полностью удовлетворяет требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском технологическом университете «МИСИС», а ее автор заслуживает присвоения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

Диссертация Кислюка А. М. и отзыв заслушаны, обсуждены и утверждены на заседании Ученого совета Института «Перспективных материалов и технологий» НИУ МИЭТ. На заседании присутствовало 18 человек из 22 членов Совета. Результаты голосования: «за» — 18 чел., «против» — нет, «воздержалось» — нет. Протокол заседания №28 от «31» августа 2023 г.

Зам. директора по НД Института ПМТ, к.т.н.



Дронов А.А.

Профессор, д.т.н.



Штерн Ю.И.

Ученый секретарь Института ПМТ, к.х.н.



Михайлова М.С.

Сведения о ведущей организации

Полное наименование организации	федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники»
Сокращенное наименование организации	Национальный исследовательский университет «МИЭТ», НИУ МИЭТ, МИЭТ
Ведомственная принадлежность	Министерство науки и высшего образования РФ
Почтовый адрес организации с указанием индекса	124498, г. Москва, г. Зеленоград, площадь Шокина, дом 1.
Телефон с указанием кода города	8 (499) 731-44-41
Адрес электронной почты	netadm@miee.ru
Адрес официального сайта в	https://www.miet.ru/

сети «Интернет»

Руководитель организации

Уполномоченный

Должность

Ученая степень

Ученое звание

Список основных

публикаций работников

ведущей организации по

тематике диссертации в

рецензируемых научных

изданиях за последние 5 лет

(не более 15 публикаций)

Беспалов Владимир Александрович

Гаврилов Сергей Александрович

Проректор по научной работе

Доктор технических наук

Профессор

1. A. Grigoriev, S. Lebedev, A. Timofeev Measuring system of vibration diagnostic with the metrological self-control function // International Journal of Engineering and Advanced Technology. – 2019. – Т. 9. – №. 1. – С. 6639-6646.

2. K. D. Baklanova, A. V. Solnyshkin, I. L. Kislova, S. I. Gudkov, A. N. Belov, V. I. Shevyakov, R. N. Zhukov, D. A. Kiselev, M. D. Malinkovich Pyroelectric properties and local piezoelectric response of lithium niobate thin films // physica status solidi (a). – 2018. – Т. 215. – №. 5. – С. 1700690.

3. M.S.Ivanova, M.V.Silibin, V.A.Khomchenko, T.Nikitin, A.S.Kalinin, D.V.Karpinsky, I.Bdikin, V.V.Polyakov, R.Fausto, J.A.Paixão. Strong impact of LiNbO₃ fillers on local electromechanical and electrochemical properties of P (VDF-TrFe) polymer disclosed via scanning probe microscopy // Applied Surface Science. – 2019. – Т. 470. – С. 1093-1100.

4. S. I. Gudkov, M. V. Kamenshchikov, A. V. Solnyshkin, I. L. Kislova, A. N. Belov, D. A. Kiselev, R. N. Zhukov, M. D. Malinkovich. Dielectric dispersion in thin LiNbO₃ films // Ferroelectrics. – 2019. – Т. 544. – №. 1. – С. 62-67.

5. A. Thura, B. M. Simonov, S. P. Tymoshenkov Investigation of the Effects of Random Vibration on the Characteristics of Micromechanical Accelerometers // Russian Microelectronics. – 2020. – Т. 49. – №. 7. – С. 532-537.

6. A. N. Morozovska, E. A. Eliseev, I. S. Vorotiahin, M. V. Silibin, S. V. Kalinin, N. V. Morozovsky. Control of polarization reversal temperature behavior by surface screening in thin ferroelectric films // Acta Materialia. – 2018. – Т. 160. – С. 57-71.

7. A. N. Morozovska, E. A. Eliseev, D. V. Karpinsky, M. V. Silibin, R. Vasudevan, S. V. Kalinin, Y. A. Genenko. Mesoscopic theory of defect ordering–disordering transitions in thin oxide films // Scientific reports. – 2020. – Т. 10. – №. 1. – С. 1-13.

8. D.V. Karpinsky, M.V. Silibin, D.V. Zhaludkevich, S.I. Latushka, V.V. Sikolenko, D.M. Többens, D. Sheptyakov, V.A. Khomchenko, A.A. Belik. Crystal and Magnetic Structure Transitions in BiMnO₃+ δ Ceramics Driven by Cation Vacancies and Temperature // Materials. – 2021. – Т. 14. – №. 19. – С. 5805.

9. D.V. Karpinsky, M.V. Silibin, D.V. Zhaludkevich,

- S.I. Latushka, A.V. Sysa, V.V. Sikolenko, A.L. Zhaludkevich, V.A. Khomchenko, A. Franz, K. Mazeika, D. Baltrunas, A. Kareiva. Magnetic properties of BiFeO₃–BaTiO₃ ceramics in the morphotropic phase boundary: A role of crystal structure and structural parameters // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2021. – T. 539. – C. 168409.
10. D.V. Karpinsky, M.V. Silibin, S.I. Latushka, D.V. Zhaludkevich, V.V. Sikolenko, H.Al-Ghamdi, A.H. Almuqrin, M.I. Sayyed, A.A. Belik. Structural and Magnetic Phase Transitions in BiFe_{1-x}MnxO₃ Solid Solution Driven by Temperature // *Nanomaterials*. – 2022. – T. 12. – №. 9. – C. 1565.
11. S. M. Afonin. Rigidity of a multilayer piezoelectric actuator for the nano and micro range // *Russian Engineering Research*. – 2021. – T. 41. – №. 4. – C. 285-288.
12. S. M. Afonin. Absolute Stability of Control System for Deformation of Electromagnetoelastic Actuator Under Random Impacts in Nanoresearch // *International Conference on Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications*. – Springer, Cham, 2021. – C. 519-531.
13. A. Pakalniškis, R. Skaudžius, D.V. Zhaludkevich, S.I. Latushka, V. Sikolenko, A.V. Sysa, M. Silibin, K. Mažeika, D. Baltrūnas, G. Niaura, M. Talaikis, D.V. Karpinsky, A. Kareiva. Pressure induced phase transitions in Sm-doped BiFeO₃ in the morphotropic phase boundary // *Materials Chemistry and Physics*. – 2022. – T. 277. – C. 125458.