

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Куликова Антона Геннадьевича

«Образование приповерхностных структур в кристаллах парателлурита и тетрабората лития при миграции носителей заряда во внешнем электрическом поле»,

представленную к защите на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности

01.04.18 – «Кристаллография, физика кристаллов».

Диссертационная работа Куликова А. Г. посвящена изучению процесса образования и характеристик приповерхностных структур в парателлурите и тетраборате лития с использованием *in-situ* метода рентгеновской дифрактометрии и электрофизических измерений. Проведены исследования эволюции дифракционной картины в процессе установления равновесного состояния при подаче электрического поля высокой напряженности.

Современные устройства микроэлектроники, вычислительной техники, фотоники и энергетики обычно связаны с использованием в своей основе планарных интерфейсов и тонких пленок с заданными свойствами. В последнее время начались поиски путей управления характеристиками функциональных материалов. Одна из таких возможностей недавно была предложена учеными из Германии и РФ (коллективом с участием автора диссертации) путем создания перестраиваемых приповерхностных структур в монокристаллах за счет миграции носителей заряда во внешнем электрическом поле.

В связи с этим, представленное в диссертационной работе Куликова А. Г. исследование является весьма актуальным. Проведено комплексное изучение влияния внешнего электрического поля на ряд монокристаллов, таких как диэлектрический лантан-галлиевый силикат ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$), парателлурит (TeO_2) с вакансионным типом проводимости и тетраборат лития ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) с ионно-вакансионным типом проводимости.

Диссертация включает в себя введение, четыре главы, общие выводы и результаты работы, а также список литературы.

В **первой главе** представлен литературный обзор, который содержит в себе разделы, посвященные методам изучения структурного совершенства кристаллов и рентгенодифракционным методам исследования влияния внешних воздействий на кристаллические материалы. Кроме того, в данной главе рассмотрены различные типы дефектов и структурных изменений в кристаллах за счет миграции носителей заряда ионного типа, также описан механизм формирования двойного электрического слоя у поверхности полупроводников и диэлектриков.

Вторая глава посвящена детальному описанию используемых в работе рентгенодифракционных методик и разработке подходов времяразрешающей рентгеновской дифрактометрии для изучения быстропротекающих обратимых и необратимых процессов структурных изменений в монокристаллах в условиях внешних воздействий с высоким пространственным и временным разрешением и локализацией по глубине. Разрабатываемые подходы также включают в себя тестирование элемента адаптивной изгибающей рентгеновской оптики для управления параметрами рентгеновского пучка в различных режимах работы.

В **третьей главе** с помощью *in-situ* рентгенодифракционных и электрофизических методов исследован процесс перестройки реальной структуры в приповерхностном слое кристаллов TeO_2 при приложении к нему постоянного внешнего электрического поля, проявляющийся в виде изменения параметров и формы дифракционных пиков. Доказывается, что данный обратимый процесс соответствует образованию экранирующего слоя у границы раздела диэлектрик-металл за счет миграции кислородных вакансий во внешнем электрическом поле.

В **четвертой главе** представлены результаты рентгенодифракционного *in-situ* исследования динамики процесса перераспределения ионов лития и кислородных вакансий в кристаллах $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ под воздействием внешнего постоянного и импульсного электрического поля, приложенного вдоль направления полярной оси [001], которые дополнены измерениями кинетики проводимости.

Каждая глава диссертационной работы имеет отдельное **заключение**, в котором отражены основные представленные в ней результаты. Общие **выводы** присутствуют в конце диссертации и в полной мере отражают научные результаты. В качестве **наиболее важных** можно выделить следующие **результаты работы**:

1. Для исследования динамики перемещения заряженных дефектов в кристалле наряду с традиционными методами измерения электрофизических параметров использованы разработанные в рамках данной работы методики рентгеновской дифракционной диагностики, которые позволяют получать информацию о структурных изменениях в исследуемом объекте с высоким пространственным и временным разрешением. Наиболее интересной частью исследования является изучение временных характеристик уширения дифракционных кривых и типов деформаций, возникающих в кристаллах TeO_2 и $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ в электрическом поле высокой напряженности.

2. Впервые рентгенодифракционными методами обнаружены и исследованы два типа эффектов структурных изменений в приповерхностных слоях монокристаллов парателлуриата за счет миграции носителей заряда во внешнем электрическом поле. Первый

эффект – уширение пика дифракционного отражения – вызван неоднородной по глубине пьезоэлектрической деформацией из-за возникновения градиента напряженности экранирующего электрического поля вблизи поверхности. Второй эффект – сдвиг дифракционного максимума – вызван деформацией кристаллической решетки за счет изменения концентрации носителей заряда в экранирующем слое. Изучена кинетика и анизотропия процесса. Определена толщина приповерхностного слоя индуцированных деформаций в парателлурите.

3. Впервые в монокристаллах тетрабората лития помимо вклада в проводимость за счет миграции ионов лития зафиксирован вклад миграции вакансий кислорода при превышении пороговой напряженности внешнего электрического поля вдоль полярной оси [001]. Длительное воздействие полей высокой напряженности вызывает в кристалле $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ квази необратимые с длительным временем релаксации структурные изменения с эффектом памяти.

4. Определена локализация слоя с повышенной концентрацией ионов лития, скапливающихся под действием внешнего электрического поля у отрицательно заряженной поверхности монокристалла тетрабората лития, путем оценки относительного изменения интегральной интенсивности дифракционных пиков кратных порядков с различной глубиной экстинкции.

Следует отметить, что содержание исследований, как это следует из анализа основных – третьей и четвертой глав диссертации, соответствует паспорту специальности 01.04.18 – Кристаллография, физика кристаллов.

Представленные результаты обладают очевидной **научной новизной**. Впервые в кристаллах парателлурита и тетрабората лития обнаружены структурные изменения, возникающие после превышения пороговой напряженности внешнего электрического поля, и установлена их причина. Определен ряд ключевых характеристик наблюдаемых эффектов, вызванных процессом миграции носителей заряда: приповерхностный характер, кинетика, анизотропия.

Диссертационная работа имеет серьезную **практическую значимость**, так как предлагает механизм контролируемого локального управления структурной организацией функциональных материалов за счет внешнего воздействия электрическим полем, что крайне перспективно с точки зрения прикладного использования, например, для создания прецизионных устройств микроэлектроники, маломощных накопителей энергии, новейших систем хранения информации и сенсоров. Разработанные средства исследования индуцированных внешними воздействиями процессов бесконтактными рентгеновскими

методами найдут применение для изучения свойств мультиферроиков, перовскитов и оксидных полупроводников.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием прецизионного экспериментального оборудования, повторяемостью и комплементарностью получаемых различными методами результатов. Также достоверность результатов подтверждается апробацией материала устными и стендовыми докладами на большом количестве российских и международных конференций.

Личный вклад диссертанта отражен в большой объеме работы, включающей в себя подготовку образцов, модернизацию аппаратной базы (трехкристального рентгеновского спектрометра), разработку и тестирование времяразрешающей методики, проведение нескольких этапов экспериментальных исследований различными методами, обработку и анализ полученных результатов. Вся работа проделана лично автором или при его непосредственном участии.

Автореферат диссертации достаточно ясно отражает содержание диссертационной работы.

К диссертационной работе Куликова А. Г. имеется несколько **замечаний**:

1. Аппроксимация графиков кинетик проводимости и уширения пиков дифракционного отражения проводилась экспоненциальными функциями, хотя для направления [100] парателлурифта говорится про два характера уширения – экспоненциальный и линейный. Кроме того, не представлена погрешность определения времени насыщения и релаксации указанных характеристик из аппроксимации временных зависимостей (таблицы 3.1, 3.3, 4.1 и рисунки 3.5, 3.8, 3.9, 3.10, 4.2).

2. Отсутствует информация о начальной концентрации кислородных вакансий в кристаллах, измеренная, например, методом ЭПР, и влиянии отжига на изменение стехиометрии по кислороду.

3. В работе применяются рентгеновские методы для исследования процессов, вызванных миграцией носителей заряда во внешнем электрическом поле. Однако, влияние самого рентгеновского излучения на возможное изменение проводимости кристалла и перераспределение дефектов в кристалле никак не обсуждается.

4. В тексте диссертации и в подписях к рисункам (рис. 1.14, 2.16, 4.7) содержится некоторое количество опечаток (порядка десятка) и неудачных формулировок.

Сделанные замечания не портят общего положительного впечатления о работе Куликова А. Г. и не могут повлиять на ее высокую оценку. Публикации автора сделаны в престижных рецензируемых журналах, отраженных в списке ВАК. Диссертация

достаточного объема (205 страниц) содержит исчерпывающий набор литературных ссылок на публикации (226 пунктов), имеющих прямое отношение к теме исследования, написана внятнм языком, хорошо оформлена.

Диссертация Куликова А. Г. представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, соответствующую всем критериям и требованиям раздела II Положения о присуждении ученых степеней утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции 01.10.2018), а ее автор, Куликов Антон Геннадьевич, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.18 – «Кристаллография, физика кристаллов».

Отзыв составил:

Официальный оппонент

СОЛДАТОВ АЛЕКСАНДР ВЛАДИМИРОВИЧ

Александр

[Handwritten signature]

«20» апреля 2020 г.

Доктор физико-математических наук (специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния), профессор

директор Международного исследовательского института интеллектуальных материалов ФГАОУВО «Южный федеральный университет»,

Почтовый адрес: 344090, ул. Андрея Сладкова, д.178/24, г. Ростов-на-Дону, Россия

Телефон: +7(863) 2199724

E-mail: soldatov@sfedu.ru

Подпись д.ф.-м.н., профессора А. В. Солдатова удостоверяю

Личную подпись Солдатов А.В. удостоверяю
секретарь Совета
Южного федерального университета
Мирошниченко О.С.

