

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Милинского Алексея Юрьевича «Сегнетоэлектрические фазовые переходы в матричных и смесевых композитах», представленной на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния

Актуальность. В последнее время значительно возрос интерес к исследованиям физических свойств неоднородных сегнетоэлектрических материалов. Данные материалы могут содержать неоднородности, обусловленные неоднородностью химического состава, распределением спонтанной поляризации, присутствием включений несегнетоэлектрической фазы, слоями объемного заряда и т.д. В частности, к таким структурам с заранее созданными неоднородностями относятся композитные материалы. Создание композитных материалов на основе сегнетоэлектриков является одним из приоритетных направлений в физике твердого тела и физической электронике, поскольку подобные структуры рассматриваются как «умные» материалы, свойства которых зависят от внешних условий.

Особое место среди композитов занимают сегнетоэлектрические матричные композиты на основе нанопористых матриц. На физические свойства таких структур оказывают влияние эффекты, связанные с размерами и геометрией сетки пор. Кроме того, существенную роль играют степень заполнения пористой матрицы, взаимодействие частиц со стенками матрицы и между собой. В совокупности эти факторы приводят к тому, что характеристики частиц в ограниченной геометрии могут значительно отличаться от характеристик как соответствующих объемных материалов, так и от изолированных малых частиц. Физические свойства таких материалов пока слабо изучены. В связи с чем вопрос об исследовании и прогнозировании эффективных физических свойств матричных нанокompозитов является актуальным.

Целью данной работы являлось выявление вклада различных механизмов, влияющих на температуры фазовых переходов компонентов в смесевых и матричных композитах на основе сегнетоэлектриков и на их диэлектрические свойства.

В качестве объектов исследования были выбраны: композиты сегнетоэлектрик-сегнетоэлектрик, смесь порошков сегнетоэлектриков, композитная керамика сегнетоэлектрик-мультиферроик, двойные солевые системы, нанокompозиты на основе нанопористых матриц с внедренными сегнетоэлектриками.

В работе поставлены и решены следующие задачи:

1. Изготовлены смесевые и матричные композиты, отличающиеся размерами сегнетоэлектрических частиц, значениями спонтанной поляризации и температурой фазовых переходов компонентов.

2. Экспериментально исследованы эффекты взаимодействия в смесях сегнетоэлектрических порошков методом дифференциального термического анализа.
3. Получены температурные зависимости линейных и нелинейных диэлектрических свойств изготовленных композитов. Проанализированы изменения этих свойств в зависимости от состава композитов.
4. Выявлены механизмы взаимодействия, влияющие на сдвиг температур фазовых переходов в смесевых сегнетоэлектрических композитах.
5. Определено влияние материала матрицы на фазовые переходы сегнетоэлектрических включений в составе матричных нанокompозитов.

Научная новизна **выполненной диссертации заключается** в развитии метода нелинейной диэлектрической спектроскопии и расширении границ его применимости для микро- и нанокompозитных материалов на основе сегнетоэлектриков и мультиферроиков.

Принципиально **новыми** являются следующие результаты:

1. Показано, что электрические взаимодействия проявляются на сравнительно больших расстояниях в смеси сегнетоэлектрических порошков бромид диизопропиламмония $C_6H_{16}NBr$ (DIPAB) и титаната свинца $PbTiO_3$, оказывая влияние на сегнетоэлектрические фазовые переходы DIPAB.

2. Установлено, что в сегнетоэлектрических нанокompозитах $KNO_3/MCM-41$ (3,7 и 2,6 нм), KNO_3/Al_2O_3 (240 и 45 нм) происходит стабилизация сегнетоэлектрического состояния в нитрате калия. Температурный интервал сегнетоэлектрической фазы определяется типом нанопористой матрицы и размером пор.

3. Показано, что для композитной керамики $(BiFeO_3)_{1-x}/(BaTiO_3)_x$ увеличение доли $BaTiO_3$ приводит к росту нелинейности и понижению температуры Нееля $BiFeO_3$.

4. Впервые установлено, что формирование сегнетоэлектрической фазы в иодиде диизопропиламмония $C_6H_{16}NI$ (DIPAI) определяется температурной предысторией. Сегнетоэлектрическая фаза возникает после нагрева образца до 420 К.

5. Впервые для тиомочевины, внедренной в наноразмерные силикатные матрицы MCM-41 и Al_2O_3 , выявлено существенное увеличение температуры Кюри. Величина ее сдвига составляет 15, 21 и 31 К для нанокompозитов $SC(NH_2)_2/MCM-41$ (4,0 нм), $SC(NH_2)_2/Al_2O_3$ (100 нм) и $SC(NH_2)_2/MCM-41$ (60 нм) соответственно.

Характеристика содержания диссертационного исследования. Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения, хорошо оформлена, написана ясным языком, включает 121 рисунок, 17 таблиц, и библиографию из 282 наименований. Общий объем диссертации – 232 стр. машинописного текста.

Первая глава представляет обзор подходов, применяемых для теоретического описания фазовых переходов в сегнетоэлектриках, рассмотрены особенности сегнетоэлектрических материалов в наноразмерном состоянии. Представлены теоретические основы метода нелинейной диэлектрической спектроскопии. Во второй главе рассмотрены имеющиеся в литературе экспериментальные данные по исследованию сегнетоэлектриков методом нелинейной диэлектрической спектроскопии. Третья глава посвящена обзору основных свойств используемых веществ, описаны методики приготовления и исследования смесевых и матричных композитов. В четвертой главе представлены результаты экспериментальных исследований композитов $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$, $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{PbTiO}_3)_{0,10}$ и $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{LiNbO}_3)_{0,10}$, смеси порошков (DIPAB и PbTiO_3), композитной керамики $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ и двойных солевых систем $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_3)_x$, $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$ и $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_2)_x$. Пятая глава посвящена результатам экспериментальных исследований диэлектрических свойств композитов на основе нанопористых материалов (SBA-15 и MCM-41; пленки Al_2O_3 , опалы) и растворимых сегнетоэлектриков (KNO_3 , KIO_3 , NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NX}$).

Автореферат диссертации полностью отражает содержание диссертации. Результаты диссертации прошли хорошую апробацию: неоднократно докладывались на международных, всероссийских и региональных конференциях. По теме диссертации опубликовано 50 работ в ведущих рецензируемых отечественных и зарубежных журналах, входящих в перечень ВАК РФ.

Основные результаты работы:

1. Установлено, что для двойных солевых систем на основе нитрата калия по величине диэлектрической проницаемости, диэлектрических потерь и коэффициента нелинейности наиболее перспективным является состав $(\text{KNO}_3)_{0,9}/(\text{NaNO}_3)_{0,1}$. Для нанокompозитов $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{KNO}_3/\text{MCM-41}$ на основе нитрата калия обнаружено увеличение температурной области существования сегнетофазы с уменьшением размера пор.

2. Установлено, что для нанокompозитов $\text{KIO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ наблюдается понижение температуры фазовых переходов из триклинной фазы IV в триклинную фазу III (на 5 К) и из триклинной фазы III в моноклинную фазу II (на 24 К). Для нанокompозитов $\text{KIO}_3/\text{HKЦ}$ наблюдается повышение температур фазовых переходов из триклинной фазы IV в триклинную фазу III (на 20 К) и из триклинной фазы III в моноклинную фазу II (на 24 К).

3. Обнаружено, что для смеси порошков сегнетоэлектриков DIPAB и PbTiO_3 и композитов $(\text{DIPAB})_x/(\text{PbTiO}_3)_{1-x}$ на их основе электрические взаимодействия приводят к возникновению новых фазовых переходов DIPAB. Установлено, что для нанокompозитов $\text{DIPAB}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с размерами пор Al_2O_3 330 и 100 нм температура Кюри понижается на 3,6 и 8 К соответственно,

эффективная диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь уменьшаются, по сравнению с объемными образцами.

Выявлено влияние тепловой предыстории на возникновение сегнетоэлектрической фазы в иодиде диизопропиламмония. Для DIPAI в порах Al_2O_3 сегнетоэлектричество наблюдается между двумя фазовыми переходами как при нагреве, так и при охлаждении. Уменьшение размеров пор Al_2O_3 приводит к снижению температурной области, в которой существует сегнетоэлектрическая фаза. Эффективная диэлектрическая проницаемость и коэффициент третьей гармоники для нанокompозитов меньше, чем для объемного образца.

4. Обнаружено снижение температуры Нееля BiFeO_3 в композитной керамике $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ при увеличении содержания BaTiO_3 . Обнаружено увеличение диэлектрической проницаемости и коэффициента третьей гармоники для композитной керамики $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ при увеличении x .

Достоверность результатов и обоснованность выводов диссертации определяется применением современных методов исследования, воспроизводимостью результатов и их соответствием современным теоретическим представлениям.

Практическая значимость работы. Развитие микро- и наноэлектроники привело к широкому использованию сегнетоэлектриков в качестве различных элементов интегральных электронных приборов, размеры которых лежат в нанометровой области. Полученные автором результаты уточняют имеющуюся информацию о диэлектрических линейных и нелинейных свойствах сегнетоэлектрических композитов и нанокompозитов, а также о зависимости этих свойств от состава и размеров включений. Расширяют представления о механизмах взаимодействия между компонентами полярных композитов, что позволяет создавать материалы с заранее известными характеристиками путем изменения размеров частиц и взаимного расположения компонентов матричных и смесевых композитов.

По диссертации имеется ряд замечаний:

1. Для исследования композитной керамики $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ автор использует методы диэлектрических исследований и метод ДТА. Логичнее было бы исследовать магнитные свойства, но таких исследований выполнено не было, почему?

2. На рис. 3.5.2 в эквивалентной схеме каково назначение конденсатора C_2 ? Это никак не комментируется.

3. Используемая автором для расчета свободной энергии формула 4.5.1 никак не учитывает размер сегнетоэлектрических частиц. Насколько такой выбор обоснован?

4. В пункте 5 научной новизны утверждается, что сдвиг температуры Кюри зависит от величины пор, однако зависимость эта немонотонная, судя по изложенному материалу.

5. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры приведена и при нагревании, и при охлаждении образцов (рисунок 5.1.3), а для третьей гармоники только при охлаждении (рисунок 5.1.4), почему?

6. В заключении диссертации (п.3) говорится об увеличении коэффициента нелинейности при уменьшении размера пор в $(\text{SC}(\text{NH}_2))/\text{Al}_2\text{O}_3$ по сравнению с объемной тиомочевинной $(\text{SC}(\text{NH}_2))$, но в тексте диссертации никак это не объясняется.

7. Имеются замечания к содержанию автореферата, в частности, на стр.3 автореферата первый и второй абзацы начинаются одинаковым предложением. В некоторых местах автор обозначает компоненты композиционного материала аббревиатурой, в других химической формулой, что затрудняет понимание изложенных результатов (например, п. 2 и п. 5 научной новизны содержат аббревиатуру МСМ-41, а в п. 7 защищаемых положений SiO_2). В п. 6 заключения приводятся результаты для DIPAC и DIPAI, однако в тексте автореферата они не обсуждаются.

Указанные замечания не снижают общей положительной оценки диссертации, её высокого научного уровня, практической значимости, достоверности и новизны основных выводов.

В целом, диссертация представляет собой завершённую работу, в которой на основании выполненных автором экспериментальных исследований предложены теоретические положения, объясняющие вклад различных механизмов в изменение сегнетоэлектрических свойств компонентов композитов. По своей актуальности, новизне, объёму результатов и убедительности выводов диссертационная работа Алексея Юрьевича Милинского «Сегнетоэлектрические фазовые переходы в матричных и смесевых композитах» отвечает положению ВАК о присуждении ученых степеней, а ее автор заслуживает ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния.

Доктор физико-математических наук
по специальности 01.04.05 – оптика, профессор,
главный научный сотрудник НИИ радиофотоники и
оптоэлектроники ПАО «Пермская научно-производственная
приборостроительная компания»,
Адрес: 614007, г. Пермь, ул. 25 Октября, 106
тел. +7 (342) 240-05-02; e-mail: krishtop@isp.ru

Криштоп Виктор Владимирович

Подпись Криштопа В.В. заверяю
Зам. директора по организационному развитию
и управлению персоналом

Кузнецов И.К.