

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе
Федерального государственного
бюджетного
общеобразовательного учреждения
высшего образования
«Дальневосточный
государственный университет
путей сообщения»,
к.т.н., доцент

А.Р. Едигарян

2021 года

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу
Милинского Алексея Юрьевича

на тему:

Сегнетоэлектрические фазовые переходы в матричных и смесевых композитах
по специальности 1.3.8 — физика конденсированного состояния
на соискание ученой степени доктора физико-математических наук.

Актуальность избранной темы.

Сегнетоэлектрические материалы находят широкое применение во многих областях современной техники благодаря широкому спектру функциональных свойств, таких как высокие значения диэлектрической проницаемости, спонтанная поляризация, высокая оптическая и диэлектрическая нелинейность и т.д. В последнее время в связи с необходимостью оптимизации свойств полярных материалов возрос интерес к исследованию композитов, как в объемном, так и в наноструктурном исполнении. Интерес к композитам связан с их возможностью обладать аномальными свойствами, не присущими чистым сегнетоэлектрикам. Определение механизмов взаимодействия между компонентами композитов является важной задачей с фундаментальной точки зрения для создания электрически управляемых полярных материалов с заранее заданными свойствами. Поэтому тема диссертационной работы Милинского А.Ю. представляется весьма актуальной.

Диссертационная работа Милинского А.Ю. посвящена выявлению вклада различных механизмов, влияющих на температуры фазовых переходов компонентов в смесевых и матричных композитах на основе сегнетоэлектриков и на их диэлектрические

свойства. По материалам диссертации опубликовано 57 научных работ: 50 статей в рецензируемых отечественных и зарубежных журналах, 7 свидетельств о государственной регистрации программы для ЭВМ. Результаты неоднократно докладывались на всероссийских и международных конференциях и хорошо известны специалистам в нашей стране и за рубежом.

Новизна исследования и полученных результатов.

Степень новизны исследования и полученных результатов диссертации определяется, в частности, следующим:

- 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;
- 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.
- показано, что электрические взаимодействия проявляются на сравнительно больших расстояниях в смеси сегнетоэлектрических порошков бромида диизопропиламмония $C_6H_{16}NBr$ (DIPAB) и титаната свинца $PbTiO_3$, оказывая влияние на сегнетоэлектрические фазовые переходы DIPAB;
- 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;
- показано, что для композитной керамики $(BiFeO_3)_{1-x}/(BaTiO_3)_x$ увеличение доли $BaTiO_3$ приводит к росту нелинейности и понижению температуры Нееля $BiFeO_3$;

Практическая значимость.

Сегнетоэлектрические микро- и нанокompозиты обладают значительной нелинейной зависимостью величины диэлектрической проницаемости от поля. Это позволяет создавать электрически управляемые материалы с заранее заданными характеристиками путем изменения размера и взаимного расположения компонентов для создания функциональных устройств микро- и нанoeлектроники. Полученные в представленном исследовании результаты уточняют имеющуюся научную информацию о линейных и нелинейных диэлектрических свойствах сегнетоэлектрических двойных солевых систем, микро- и нанокompозитов, а также расширяют представления о влиянии размера частиц и взаимного расположения компонентов в сегнетоэлектрических

нанокомпозитах на фазовые переходы, возникающие в сегнетоэлектрической компоненте.

Основные результаты работы.

На основании большого объема проведенных экспериментальных исследований и их анализа автором получен ряд новых, принципиально важных результатов, среди которых, на наш взгляд, наиболее интересными являются следующие:

1. Электрические взаимодействия в смесях сегнетоэлектрических порошков DIPAB и PbTiO_3 при объемном содержании титаната свинца более 10% приводят к возникновению дополнительных фазовых переходов в DIPAB .
2. Диполь-дипольные взаимодействия между компонентами 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 $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{LiNbO}_3)_{0,10}$ приводят к понижению температуры сегнетоэлектрического фазового перехода тиомочевины.
3. В композитной керамике на основе мультиферроика и сегнетоэлектрика $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ при увеличении x от 0 до 0,75 происходит уменьшение температуры Нееля для мультиферроика BiFeO_3 от 645 до 575 К.
4. В двойных солевых системах $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_2)_x$, $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_3)_x$ и $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$ происходит расширение температурной области существования сегнетоэлектрической фазы нитрата калия, по сравнению с чистым нитратом калия.
5. Для KNO_3 в нанопористых матрицах (Al_2O_3 , МСМ-41) происходит расширение области существования сегнетоэлектрической фазы за счет понижения температуры перехода из ромбоэдрической в ромбическую фазу. Для KNO_3 в пленках Al_2O_3 при изменении диаметра пор с 240 до 45 нм интервал существования сегнетоэлектрической фазы увеличивается с 40 до 90 К. Для пленок на основе SiO_2 (МСМ-41) при диаметре пор 4,0 нм интервал сегнетоэлектрической фазы составляет ~ 70 К.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и заключений.

Полученные в работе результаты представляются достоверными, а выводы и основные положения обоснованными. Это обеспечивается использованием апробированных экспериментальных методов исследования, воспроизводимостью полученных результатов и их соответствию физики сегнетоэлектрических явлений и известным литературным данным.

Содержание диссертации, ее завершенность в целом, замечания.

Диссертация состоит из введения, 5 глав, две из которых содержат оригинальный материал, заключения, списка литературы из 282 наименований и содержит 232 страницы печатного текста, 121 рисунка и 17 таблиц.

Во введении сформулированы задачи, решаемые в диссертационной работе, обоснована их актуальность, новизна и практическая значимость.

В первой главе сделан литературный обзор по теме исследования. Рассмотрены теоретические основы нелинейного диэлектрического отклика в сегнетоэлектриках, методы измерения нелинейности сегнетоэлектриков. Рассмотрены диэлектрические свойства неоднородных сегнетоэлектрических материалов и сегнетоэлектриков в наноразмерном состоянии.

Во второй главе приведены имеющиеся в литературе экспериментальные данные по исследованию сегнетоэлектрических материалов методом нелинейной диэлектрической спектроскопии.

В третьей главе сделан краткий обзор свойств используемых веществ. Описаны методики получения и исследования исследуемых образцов.

Четвертая глава посвящена исследованию свойств смесевых композитов: 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 $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{LiNbO}_3)_{0,10}$), смесей сегнетоэлектрических порошков $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NBr}$ и PbTiO_3 , композитной керамики $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ и двойных солевых систем $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_3)_x$, $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_2)_x$ и $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$. Проведен анализ вклада различных механизмов, влияющих на сегнетоэлектрические фазовые переходы компонент композитов.

В пятой главе приводятся результаты исследований матричных нанокompозитов, полученных на основе мезопористых силикатных матриц SBA-15 и MCM-41; пленок Al_2O_3 , опалов и пористых стекол. В качестве наполнителей были использованы растворимые сегнетоэлектрики, такие как KNO_3 , KIO_3 , NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NCl}$, $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NBr}$ и $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NI}$. Сделан анализ влияния материала матрицы на свойства сегнетоэлектрического наполнителя.

Работа Милинского А.Ю. не лишена недостатков:

1. Первая задача работы «Изготовить смесевые и матричные композиты ...» представляет скорее практическую проблему, чем научную, поскольку используемые методики известны.
2. Фразу на стр. 130 «Разница энергии при подходе по температуре к фазовому переходу снизу и сверху приводит к дополнительному изменению энергии, а следовательно, и к усилению «первородства» фазового перехода ...» следовало бы объяснить более подробно.
3. Не уделено внимание изучению влияния скоростей нагрева и охлаждения на температуры фазовых переходов в исследуемых нанокompозитах.

4. Литературный обзор растянут на две главы. В конце его нет выводов об актуальных направлениях исследований в области, которой посвящена тема диссертации.
5. На рис. 4.2.1 показаны зависимости сигнала ДТА от температуры, у которых нарушена числовая последовательность обозначения меток по оси абсцисс.
6. Сноска на рис.5.6.4 на стр. 169 неверна. На этом рисунке показаны результаты нелинейной диэлектрической спектроскопии, а не дифференциального термического анализа.
7. Коэффициент нелинейности (заключение, стр.25 автореферата) в автореферате не определен.

Указанные выше недостатки не меняют общую положительную оценку работы. Результаты, вошедшие в диссертацию, широко известны научной общественности. Отметим, что исследования, результаты которых вошли в диссертационную работу, являются достаточно крупным вкладом в развитие физики сегнетоэлектрических композитов и имеют важное практическое применение. Полученные в диссертационной работе новые оригинальные результаты экспериментально обоснованы и согласуются с известными модельными представлениями.

Диссертация Милинского А.Ю. является законченной оригинальной научно-исследовательской работой, соответствующей специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния. Достоверность результатов и обоснованность выводов не вызывают сомнений. Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации. Результаты, полученные в работе, могут быть использованы в лабораториях и научных центрах, занимающихся исследованием сегнетоэлектрических материалов.

Таким образом, диссертационная работа Милинского А.Ю. по актуальности выбранной темы, степени обоснованности научных положений и выводов, их достоверности и новизне соответствует положению ВАК о присуждении ученых степеней, а ее автор Милинский А.Ю. заслуживает ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния.

Отзыв рассмотрен и одобрен на расширенном заседании кафедры «Физика и теоретическая механика» федерального государственного бюджетного общеобразовательного учреждения высшего образования «Дальневосточный государственный университет путей сообщения», протокол №10 от «19» октября 2021 г.

Отзыв подготовлен доктором физ.-мат. наук Ивановым В.И., заведующим кафедрой «Физика и теоретическая механика» федерального государственного бюджетного общеобразовательного учреждения высшего образования «Дальневосточный государственный университет путей сообщения» (специальность

01.04.05 – оптика). Адрес - 680021, Хабаровск, ул. Серышева, 47; тел. (4212) 40-76-14, e-mail: ivanov@festu.khv.ru.

Сведения о ведущей организации: Федеральное государственное бюджетное общеобразовательное учреждение высшего образования «Дальневосточный государственный университет путей сообщения»

Адрес: 680021, Хабаровск, ул. Серышева, 47;

Тел.: (4212) 407-502

Электронная почта: root@festu.khv.ru

Сайт: <http://www.dvgups.ru>

Заведующий кафедрой «Физика и теоретическая механика»
ФГБОУ ВО «Дальневосточный государственный
университет путей сообщения», профессор

Иванов Валерий Иванович