

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Милинского Алексея Юрьевича «Сегнетоэлектрические фазовые переходы в матричных и смесевых композитах», представляемую на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8. — «Физика конденсированного состояния».

В настоящее время появляется все большее количество работ, посвященных исследованиям композитных материалов на основе сегнетоэлектриков. Композиты такого рода могут иметь различную структуру: полярные частицы в слабо или сильно поляризуемых матрицах, полярные частицы в полярной матрице и т.д. Физические свойства малых частиц в таких композитах, связаны с размерами и их геометрией, кроме того, существенную роль играют объемные соотношения компонент и взаимодействие частиц с матрицей и между собой. В совокупности эти факторы приводят к тому, что характеристики полученных таким образом структур, могут значительно отличаться от характеристик, исходных материалов. Особый интерес среди таких систем занимают нанокompозиты, полученные путем внедрения сегнетоэлектриков в нанопористые матрицы. На физические свойства таких систем оказывают влияние особенности пористой структуры, уровень наполненности пор, взаимодействие частиц, как со стенками матричной структуры, так и друг с другом. Стимулируются такие исследования в связи с возможностью миниатюризации конденсаторов с большой удельной емкостью, нелинейных элементов, энергонезависимой памяти, датчиков температуры и др. В этой связи возникает необходимость решения задачи получения новых микро- и нанокompозитов, обладающих лучшими характеристиками для практических применений. Именно исследованию смесевых и матричных композитов посвящена данная работа.

Диссертационная работа изложена на 232 страницах, содержит 121 рисунок и 17 таблиц; список цитируемой литературы включает 282 наименований. Работа состоит из введения, пяти глав и заключения.

В введении к диссертационной работе обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и научная и практическая значимость работы.

Основной целью работы стало установление вклада различных механизмов, влияющих на температуры фазовых переходов компонентов в смесевых и матричных композитах на основе сегнетоэлектриков и на их диэлектрические свойства.

Объектами исследования являются сегнетоэлектрические композиты, перспективные

для использования в качестве материалов современной электронной техники, а именно: композиты типа сегнетоэлектрик-сегнетоэлектрик – тиомочевина с титанатом бария, титанатом свинца и ниобатом лития, смеси сегнетоэлектрических порошков титаната свинца и $C_6H_{16}NBr$, композитная керамика сегнетоэлектрик-мультиферроик $((BiFeO_3)_{1-x}/(BaTiO_3)_x)$, двойные солевые системы на основе калиевой селитры, нанокompозиты на основе пористых материалов (силикатные материалы SBA-15 и MCM-41, пленки Al_2O_3 , опалы, пористые стекла) и сегнетоэлектриков.

Первая глава является обзором литературы и содержит практически исчерпывающую полную информацию о теоретических подходах к описанию фазовых переходов в сегнетоэлектриках. Рассмотрены теоретические основы диэлектрической нелинейности и способы ее измерения. Выполнен разбор отличительных черт сегнетоэлектрических наноматериалов.

Во второй главе сделан анализ существующих экспериментальных данных по исследованию различных сегнетоэлектрических материалов методом нелинейной диэлектрической спектроскопии. Показано, что метод применяемый автором эффективен для исследования фазовых переходов не только для монокристаллов сегнетоэлектриков, но также для релаксоров, мультиферроиков и композитов.

В третьей главе описаны методики подготовки, изготовления и изучения образцов, сделан краткий обзор характеристик исследуемых сегнетоэлектриков и пористых матриц. Дана методика подготовки композитов на основе тиомочевины, смеси порошков бромид диизопропиламмония и титаната свинца, композитной керамики $(BiFeO_3)_{1-x}/(BaTiO_3)_x$ ($x = 0,25, 0,5$ и $0,75$) из порошков $BaTiO_3$ и $BiFeO_3$, двойных солевых систем $(KNO_3)_{1-x}/(NaNO_3)_x$, $(KNO_3)_{1-x}/(NH_4NO_3)_x$ и $(KNO_3)_{1-x}/(NaNO_2)_x$, изложена также методика подготовки нанокompозитов.

В четвертой главе представлены результаты экспериментальных исследований линейных и нелинейных диэлектрических свойств смесевых композитных сегнетоэлектрических систем.

В пятой главе представлены результаты экспериментальных исследований линейных и нелинейных диэлектрических свойств нанокompозитов на основе пористых матриц и сегнетоэлектриков, как органических, так и неорганических.

Научная новизна работы: 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. 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 $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$ увеличение доли BaTiO_3 приводит к росту нелинейности и понижению температуры Нееля BiFeO_3 . Впервые установлено, что формирование сегнетоэлектрической фазы в иодиде диизопропиламмония $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NI}$ (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 нанокомпозитов $\text{SC}(\text{NH}_2)_2/\text{MCM-41}$ (4,0 нм), $\text{SC}(\text{NH}_2)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (100 нм) и $\text{SC}(\text{NH}_2)_2/\text{MCM-41}$ (60 нм) соответственно.

Основные результаты диссертационной работы. Разработана установка для автоматизированного исследования сегнетоэлектрических материалов методом нелинейной диэлектрической спектроскопии, позволяющая регистрировать температурные зависимости высших гармоник, определять гистерезис фазовых переходов и интервал сегнетоэлектрической фазы в неоднородных сегнетоэлектрических материалах. Установлено, что для двойных солевых систем на основе калиевой селитры максимальное расширение температурной области сегнетоэлектрической фазы наблюдается для состава $(\text{KNO}_3)_{0,9}/(\text{NaNO}_3)_{0,1}$. Для нанокомпозитов $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ обнаружено увеличение температурной области существования сегнетофазы KNO_3 и диэлектрических потерь с уменьшением размера пор Al_2O_3 . Установлено, что наибольшее повышение температуры Кюри тиомочевины (31 К) происходит для нанокомпозита $\text{SC}(\text{NH}_2)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Для нанокомпозитов на основе силикатных матриц наблюдается увеличение эффективной диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь. Для нанокомпозита на основе сульфата аммония и силикатных матриц с размерами пор 4,0 нм обнаружено понижение температуры Кюри на 23 К. Установлено, что при увеличении содержания BaTiO_3 снижается температура Нееля BiFeO_3 в композитной керамике $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$. Установлено, что для всех нанокомпозитов на основе гидросульфата аммония и различных матриц (опаловые матрицы (270–300 нм), пористые стекла (7,0 нм), силикатные матрицы (7,5 нм)) происходит смещение низкотемпературного фазового перехода в область низких температур. Таким образом, для всех рассмотренных систем получены интересные результаты, обнаруженные сдвиги сегнетоэлектрических фазовых переходов в композитах и нанокомпозитах можно объяснить на основе теории фазовых переходов Ландау-Гинзбурга.

По диссертационной работе имеется ряд замечаний и вопросов:

1. В работе отсутствует анализ частотных зависимостей диэлектрического отклика, хотя

использованное оборудование позволяет получать таковые.

2. Нитрат калия относится к сегнетоэлектрикам несобственного типа. В этой связи необоснован выбор в разложении Ландау-Гинзбурга (4.5.6) в качестве параметра порядка спонтанной поляризации.

3. Не ясно, чем обусловлен выбор методики внедрения исследуемых веществ в нанопоры только из раствора, тогда как наряду с ней используется и методика внедрения из расплава.

4. На оригинальных графиках не указан интервал погрешностей измеряемых величин.

5. Текст содержит некоторые стилистические и смысловые неточности, имеются опечатки. В ряде формул, приведенных в диссертации, содержатся величины, название которых не приведено. В частности в выражении (1.3.7) не сказано что такое q , а в (1.3.9) что такое s . На странице 30 в нижнем предложении буква E , обозначающая напряженность поля, имеет разный размер. На рис 1.5.1 необоснованно использована подпись на английском языке.

Сделанные замечания являются дискуссионными и ни в коей мере не снижают общей высокой оценки вклада соискателя в решение фундаментальных и прикладных проблем разработки, получения и исследования новых нанокompозитов методом нелинейной диэлектрической спектроскопии, позволяющим регистрировать температурные зависимости амплитуд высших гармоник.

С методологической, экспериментальной и технической точки зрения работа выполнена на очень высоком уровне, а достоверность полученных результатов подтверждается использованием комбинации разнообразных современных теоретических подходов и экспериментальных методов, включающих дифференциальный термический анализ, растровую электронную микроскопию, рентгеноструктурный анализ; воспроизводимостью и согласованностью результатов, полученных различными методами.

Научная значимость диссертационной работы заключается в развитии метода нелинейной диэлектрической спектроскопии и расширении границ его применимости для микро- и нанокompозитных материалов на основе сегнетоэлектриков и мультиферроиков. 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 нанокompозитах на фазовые переходы, возникающие в сегнетоэлектрической компоненте.

Практическая значимость работы заключается в разработке методов создания новых материалов, обладающих значительной нелинейной зависимостью величины

диэлектрической проницаемости от поля. Результаты работы позволяют создавать электрически управляемые материалы с заданными характеристиками путем изменения размера и взаимного расположения звеньев для создания функциональных структур микро- и наноэлектроники.

Основные результаты диссертации **Милинского Алексея Юрьевича** достаточно полно отражены в автореферате и изложены в 57 работах, из них: 50 статей в отечественных и международных рецензируемых научных журналах (рекомендованных ВАК для публикации основных результатов докторских диссертаций), получено 7 свидетельств о государственной регистрации программ для ЭВМ.

Диссертационную работу **Милинского Алексея Юрьевича** можно квалифицировать как научное достижение, в котором на основании установленных физико-химических закономерностей разработана общая методология исследования нанокompозитов сегнетоэлектриков, которые являются важными для получения практически значимых композиций для электроники.

По *новизне и актуальности* полученных результатов, уровню их обсуждения и *практической значимости*, представленная диссертационная работа в полной мере соответствует критериям, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор, **Милинский Алексей Юрьевич**, без сомнения, заслуживает присуждения ему ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8. – физика конденсированного состояния.

10 октября 2021

Массалимов Исмаил Александрович, доктор технических наук по специальности 02.00.21 - Химия твердого тела, профессор, профессор кафедры физическая химия и химическая экология ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет»,
Адрес: 450029 Башкортостан, г. Уфа, ул. Заки Валиди 32
тел. +7(347) 229-97-08; e-mail: ismail_mass@mail.ru

Подпись Массалимова И.А. заверяю: