

## ОТЗЫВ

Официального оппонента диссертационной работы А.Ю. Милинского «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 темы.** В настоящее время в связи с непрерывно возрастающими требованиями к характеристикам элементов микро- и наноэлектроники становятся актуальными проблемы получения материалов, обладающих специфическими физическими свойствами, такими как большая диэлектрическая проницаемость, высокая нелинейность и др. Неоднородные сегнетоэлектрические композитные материалы, состоящие из различных по своим свойствам компонентов, становятся более перспективными для таких применений. В этой связи, понимание закономерностей изменения сегнетоэлектрических свойств композитов, в отличие от чистых соединений, несомненно, является актуальной задачей. Диссертационная работа Милинского А.Ю. «Сегнетоэлектрические фазовые переходы в матричных и смесевых композитах» посвящена исследованию механизмов взаимодействия между компонентами, влияющих на температуры фазовых переходов и диэлектрические свойства сегнетоэлектрических композитных материалах разного состава.

**Цель работы** – установление особенностей сегнетоэлектрических фазовых переходов в смесевых и матричных композитах в зависимости от взаимного влияния компонентов и наличия размерных эффектов. Для достижения данной цели автором работы был обоснованно поставлен и решен ряд важных **задач**, в частности, изготовлены смесевые и матричные композиты, отличающиеся размерами сегнетоэлектрических частиц, значениями спонтанной поляризации и температурой фазовых переходов компонентов. Экспериментально в работе были исследованы эффекты взаимодействия в смесях сегнетоэлектрических порошков методом дифференциального термического анализа, получены температурные зависимости линейных и нелинейных диэлектрических свойств

изготовленных композитов, проанализированы изменения этих свойств в зависимости от состава композитов. Автор выявил механизмы взаимодействия, влияющие на сдвиг температур фазовых переходов в смесевых сегнетоэлектрических композитах, определил влияние материала матрицы на фазовые переходы сегнетоэлектрических включений в составе матричных нанокompозитов.

В качестве **объектов исследования** были выбраны:

- композиты типа сегнетоэлектрик-сегнетоэлектрик  $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$ ,  $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{PbTiO}_3)_{0,10}$  и  $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{LiNbO}_3)_{0,10}$ ;
- смесь сегнетоэлектрических порошков  $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NBr}$  и  $\text{PbTiO}_3$  и композиты  $(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NBr})_{1-x}/(\text{PbTiO}_3)_x$  на их основе;
- композитная керамика сегнетоэлектрик-мультиферроик  $((\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x)$ ;
- двойные солевые системы: сегнетоэлектрик-параэлектрик  $((\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_3)_x)$  и  $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NH}_4\text{NO}_3)_x$ ; сегнетоэлектрик-сегнетоэлектрик  $((\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_2)_x)$ ;
- нанокompозиты на основе нанопористых материалов (силикатные материалы SBA-15 и MCM-41; пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , опалы, пористые стекла) и сегнетоэлектриков ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KIO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NCl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NBr}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NI}$ ).

**Научная новизна** выполненной диссертационной работы заключается в следующем:

Показано, что электрические взаимодействия в смеси сегнетоэлектрических порошков бромида диизопропиламмония  $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NBr}$  (DIPAB) и титаната свинца  $\text{PbTiO}_3$  проявляются на сравнительно больших расстояниях, оказывая влияние на сегнетоэлектрические фазовые переходы DIPAB. Установлено, что в сегнетоэлектрических нанокompозитах  $\text{KNO}_3/\text{MCM-41}$  (3,7 и 2,6 нм),  $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  (240 и 45 нм) происходит стабилизация сегнетоэлектрического состояния в нитрате калия. Оказалось, что 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  $\text{BaTiO}_3$

приводит к росту нелинейности и понижению температуры Нееля  $\text{BiFeO}_3$ . Впервые установлено, что формирование сегнетоэлектрической фазы в образцах иодида диизопропиламмония  $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NI}$  (DIPAI) определяется их температурной предысторией, и сегнетоэлектрическая фаза возникает после нагрева образца до 420 К. Впервые для тиомочевины, внедренной в наноразмерные силикатные матрицы MCM-41 и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , выявлено существенное увеличение температуры Кюри. Величина ее сдвига составляет 15, 21 и 31 К для нанокompозитов  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2/\text{MCM-41}$  (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.

### **Характеристика содержания диссертации:**

Диссертация состоит из 5 глав. **В первой главе** сделан обзор существующих подходов для описания фазовых переходов в сегнетоэлектриках, рассмотрены особенности сегнетоэлектрических наноматериалов. Представлены теоретические основы диэлектрической нелинейности и методы ее измерения. **Во второй главе** приведены экспериментальные данные, полученные другими авторами, по исследованию различных сегнетоэлектрических материалов методом нелинейной диэлектрической спектроскопии. **В третьей главе** приводится краткий обзор свойств используемых сегнетоэлектриков и нанопористых матриц, описаны методики приготовления и исследования смесевых и матричных композитов. **В четвертой главе** представлены результаты экспериментальных исследований диэлектрических свойств следующих образцов: композитов на основе тиомочевины  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2_{0,90}/(\text{BaTiO}_3)_{0,10}$ ,  $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{PbTiO}_3)_{0,10}$  и  $(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_{0,90}/(\text{LiNbO}_3)_{0,10}$ ; смеси порошков DIPAB и  $\text{PbTiO}_3$  и композитов  $(\text{DIPAB})_{1-x}/(\text{PbTiO}_3)_x$  на их основе; 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  $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{NaNO}_2)_x$ . Обсуждаются возможные механизмы взаимодействия между компонентами композитов. **В пятой главе** представлены результаты экспериментальных исследований линейных и нелинейных диэлектрических свойств композитов на основе нанопористых матриц (мезопористые силикатные матрицы SBA-15 и MCM-41; пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , искусственные опалы) и сегнетоэлектри-

ков ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KIO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NCl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NBr}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NI}$ ). Анализируется роль матриц внедрения на диэлектрические свойства полученных наноматериалов.

**Достоверность полученных результатов и обоснованность выводов и рекомендаций**, сформулированных в диссертационной работе А.Ю. Милинского, определяются: комплексным использованием различных многократно проверенных современных экспериментальных методов, включая нелинейную диэлектрическую спектроскопию, дифференциальный термический анализ, растровую электронную микроскопию, рентгеноструктурный анализ; воспроизводимостью и согласованностью результатов, полученных различными методами и соответствующих существующим теоретическим представлениям и моделям. Результаты получены с использованием современных средств обработки и анализа экспериментальных данных.

**Практическая значимость работы.** Материалы, созданные на основе сегнетоэлектрических композитов, обладают нелинейной зависимостью величины диэлектрической проницаемости от температуры и поля. Эта особенность способствует созданию материалов с электрически управляемыми характеристиками с помощью изменения доли примесей в композитах и размера частиц компонент. Полученные в представленном исследовании результаты уточняют имеющуюся научную информацию о диэлектрических линейных и нелинейных свойствах смесевых и матричных композитов, расширяют представления о взаимодействии различных компонент композитов, а также зависимости этих свойств от состава и размеров включений композитов на основе сегнетоэлектрических материалов.

Необходимо выделить ряд **положительных особенностей** диссертации Милинского А.Ю.:

1. Диссертация является логически выстроенной работой, в которой автор детально описывает причины выбора объектов исследования. Соискатель подробно описывает технологию получения и исследования композитов.

В диссертации выполнен большой объем работ по экспериментальному исследованию различных сегнетоэлектрических смесевых и матричных композитов для установления вклада механизмов взаимодействия между компонентами, влияющих на сегнетоэлектрические и диэлектрические свойства композитов. Несомненным достоинством работы является применение большого количества экспериментальных методов, включающих нелинейную диэлектрическую спектроскопию, дифференциальный термический анализ, растровую электронную микроскопию и рентгеноструктурный анализ.

2. Проведено осмысление и обоснование полученных результатов на основе различных теоретических подходов, в том числе, теории Гинзбурга-Ландау. Автором получены важные результаты и выводы, которые по совокупности можно назвать новым вкладом в физику сегнетоэлектрических микро- и нанокompозитов.

3. Полученные автором результаты могут быть полезны для технологов и экспериментаторов для интерпретации сегнетоэлектрических и диэлектрических свойств матричных и смесевых композитов, а также для конструирования новых устройств микро- и наноэлектроники на основе сегнетоэлектрических композитов.

4. Результаты, полученные в рамках диссертации, хорошо апробированы на конференциях различного уровня. Соискатель имеет 50 публикаций в рецензируемых отечественных и зарубежных научных журналах. Кроме того, автором получено 7 свидетельств о государственной регистрации программ для ЭВМ.

К диссертации имеются следующие **замечания**:

1. Непонятно, почему автором не проведены измерения магнитной проницаемости для  $(\text{BiFeO}_3)_{1-x}/(\text{BaTiO}_3)_x$  с целью подтверждения уменьшения температуры Нееля при увеличении доли титаната бария в композитной керамике.

2. На стр. 180. в выражении (5.7.3) описывается только вклад поляризации в свободную энергию. Почему другие вклады, например, деформации, игнорируются?
3. Как контролировалось количество сегнетоэлектрика, не вошедшего в поры нанопористых матриц?
4. Из текста диссертации неясно, из каких соображений была выбрана амплитуда сигнала при исследовании объемных и нанокompозитных образцов методом нелинейной диэлектрической спектроскопии.
5. Изменение температур фазовых переходов и областей существования сегнетоэлектрических фаз в ряде случаев, например, для иодата калия в пороках  $Al_2O_3$  (стр. 185) автором объясняется, в том числе, наличием механических напряжений, возникающих из-за различия коэффициентов теплового расширения кристаллитов и матрицы. В связи с этим было бы желательным, если это возможно, получить оценки такого возникающего механического напряжения, для того, чтобы можно было сравнить это влияние с известным поведением  $T_c(p)$  для объемных сегнетоэлектриков.
6. К основным механизмам, приводящим к изменению свойств сегнетоэлектрических частиц, находящихся в порошках и нанопористых материалах автор относит электрические взаимодействия, которые проявляются даже на сравнительно больших расстояниях (см. п. 1 научной новизны на стр. 6 и п. 2 выводов в гл. 5 на стр. 180). Желательно указать, с каким масштабом сравниваются эти расстояния.

Указанные замечания не влияют на общую высокую оценку диссертации. В целом, насколько можно судить из текста диссертации, автореферата и публикаций автора диссертация представляет собой законченную работу, в которой на основании выполненных автором высококвалифицированных теоретических и экспериментальных исследований разработаны технологии получения новых материалов. Автором проведена большая работа по изучению важных для технических приложений свойств сегнетоэлектрических материалов и,

насколько это можно судить по автореферату, ему принадлежит решающий личный вклад в полученные результаты. По своей актуальности, новизне и объему результатов, достоверности и убедительности выводов диссертационная работа Милинского Алексея Юрьевича «Сегнетоэлектрические фазовые переходы в матричных и смесевых композитах» удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым ВАК к диссертациям на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния. Соискатель Милинский Алексей Юрьевич заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния.

Максимов Андрей Владимирович, доктор физико-математических наук по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения, профессор, заведующий кафедрой физики

Череповецкого государственного университета,  
Адрес: 162600, г. Череповец, пр. Советский 8  
тел. (8202) 55-65-97; e-mail: a\_v\_maximov@mail.ru

25 октября 2021 г.

А.В. Максимов

Подпись заверяю  
ректор Е.В. Целикова