

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.411.03 НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «ТВЕРСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ» МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

Аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 27.12.2024 г. №18

О присуждении Вострову Никите Владимировичу, гражданину РФ, ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «Дипольное упорядочение и электрофизические свойства пленок поливинилиденфторида и его сополимера с трифторэтиленом, изготовленных методом 4D-печати» в виде рукописи по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния принята к защите 25.10.2024, протокол № 15, диссертационным советом 24.2.411.03, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственной университет» Министерства науки и высшего образования РФ. Адрес: 170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33. Приказ № 423/нк от 12.08.2013 г.

Соискатель – Востров Никита Владимирович, 19 февраля 1994 года рождения, в 2018 году окончил магистратуру федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственной университет» по направлению 03.04.02 Физика. В 2022 году окончил аспирантуру федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственной университет» по направлению 03.06.01 - Физика и астрономия. В настоящее время работает младшим научным сотрудником Управления научных исследований федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственной университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертация выполнена на кафедре физики конденсированного состояния федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственной университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – доктор физико-математических наук, доцент Солнышкин Александр Валентинович, ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет», профессор кафедры физики конденсированного состояния.

Официальные оппоненты:

Яковлев Виктор Борисович, доктор физико-математических наук, профессор, профессор РАН, ФГБУН Институт нанотехнологий

микроэлектроники Российской академии наук, ученый секретарь ИНМЭ РАН, главный научный сотрудник отдела разработок и исследований микро- и наносистем; Коротков Леонид Николаевич, доктор физико-математических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», профессор кафедры твердотельной электроники; дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация - федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет», г. Воронеж, в своем положительном заключении, утвержденном проректором по науке, инновациям и цифровизации, доктором физико-математических наук, доцентом Костиным Дмитрием Владимировичем и составленном заведующим кафедрой экспериментальной физики, доктором физико-математических наук, профессором Дрождиным Сергеем Николаевичем, указала, что диссертация является научно-квалификационной работой, в которой получен ряд важных, принципиально новых научных результатов. Диссертация соответствует требованиям пунктов 9–11, 13 и 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года (в текущей редакции). Автор диссертации Востров Никита Владимирович заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Соискатель имеет 15 научных работ, в том числе по теме диссертации – 11 работ, из них 4 статьи, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень ВАК и индексируемых в базах данных WoS и Scopus:

1. Востров, Н.В. Исследование физических свойств тонких пленок ПВДФ, изготовленных методом 4D-печати / Н.В. Востров, А.В. Солнышкин, И.М. Морсаков, А.Н. Белов, П.Н. Крылов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – № 14. – С. 561–572.
2. Vostrov, N.V. Structure and pyroelectric properties of PVDF ferroelectric films obtained by 3D printing / N.V. Vostrov, A.V. Solnyshkin, I.M. Morsakov, A.N. Belov // Ferroelectrics. – 2023. – V. 612. – № 01 – P. 95 – 101.
3. Solnyshkin, A.V. Pyroelectric effect and piezoelectric properties of composites based on ferroelectric copolymer of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) and deuterated triglycine sulfate / A.V. Solnyshkin, I.M. Morsakov, A.I. Zavjalov, M.S. Boldenkova, N.V. Vostrov, A.N. Belov // Ferroelectrics. – 2023. – V. 612. – № 01. – P. 137 – 143.
4. Белов, А.Н. Планарная струйная печать локализованных структур Ni/P(VDF-TrFE)/Ni для пьезо- и пирозлектрических матриц / А.Н. Белов, Н.В. Востров, Г.Н. Пестов, А.В. Солнышкин // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – № 15. – С. 637–647.

Подготовка публикаций выполнена соискателем совместно с научным руководителем А.В. Солнышкиным. Результаты диссертационной работы полностью отражены в опубликованных статьях. Работы выполнены на высоком

научном уровне, в диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных работах.

На диссертацию и автореферат поступило 11 отзывов, все положительные:

1. Тополов В.Ю., д.ф.-м.н., профессор, Почётный работник ВПО РФ, ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», профессор кафедры общей физики Физического факультета. Замечания: при сравнении своих данных с литературными автор не упоминает релевантных источников; библиографическая неточность в работе [A2]; известно, что $d_{31} < 0$ и $d_{33} > 0$ для подавляющего большинства сегнето- и пьезоактивных материалов с симметрией ∞mm и осью поляризации Ox_3 . Следует пояснить: в таблице 3 приведены абсолютные значения d_{31} или это физические особенности пьезоэффекта (его анизотропии) в исследованных плёнках.

2. Милинский А.Ю., д.ф.-м.н., доцент, профессор кафедры физического и математического образования ФГБОУ ВО «Благовещенский государственный педагогический университет». Замечания отсутствуют.

3. Масловская А.Г., д.ф.-м.н., профессор, профессор лаборатории анализа данных и биоинформатики АНО ВО «Университет Иннополис». Имеются замечания по оформлению, местами пропущены знаки препинания и указаны несуществующие ссылки.

4. Сенкевич С.В., к.ф.-м.н., старший научный сотрудник ФГБУН Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН. Замечания отсутствуют.

5. Аванесян В.Т., д.ф.-м.н., профессор кафедры физической электроники ФГБОУ ВО «Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена». Замечание: текст автореферата не дает детального представления как о структурно-физических особенностях исследуемых материалов, оказывающих влияние на электрофизические свойства исследуемых полимерных пленок, так и о строении дипольных образований, обуславливающих полярные свойства исследуемых полимеров.

6. Флёрв И.Н., д.ф.-м.н., профессор, главный научный сотрудник лаборатории кристаллофизики Института физики им. Л.В. Киренского – обособленного подразделения Федерального исследовательского центра «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук». Отмечен ряд вопросов о влиянии механических напряжений на свойства полимеров при использовании методов 4D-печати и способах «управления» ими; о разных данных о «доле кристалличности»; почему использованы приведенные в работе значения дипольных моментов; каковы пути увеличения «степени переключения».

7. Шерстюк Н.Э., д.ф.-м.н., доцент, профессор кафедры нанoeлектроники ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет». Замечания: в автореферате представлены измерения порогового значения внешнего поля, но влияние частоты на параметры гистерезиса не обсуждается. В описании результатов исследования пироэффекта в тексте автореферата не приведены явно параметры теплового потока. Чем обусловлен выбор частоты модуляции теплового потока (100 Гц)? Из пояснительного текста к рисунку не ясно,

почему опорные сигналы для измерений в разных геометриях (рис. 8 а и б) отличаются по амплитуде. Имеются опечатки.

8. Жога Л.В., д.ф.-м.н., доцент, профессор кафедры Математических и естественнонаучных дисциплин ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет». В автореферате не указано, подвергались ли образцы временной выдержке или измерения проводились сразу после поляризации. Не указана методика оценки внутренних электрических полей, формирующихся при поляризации образцов, кроме того, значение приведено только для сополимера. Встречаются опечатки.

9. Шур В.Я., д.ф.-м.н., профессор, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени Первого Президента России Б.Н. Ельцина», Институт естественных наук и математики, Уральский ЦКП «Современные нанотехнологии», директор и главный научный сотрудник. Замечания отсутствуют.

10. Сидоров Н.В., д.ф.-м.н., профессор, главный научный сотрудник лаборатории материалов электронной техники Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленного подразделения Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук». Замечания: опечатка в названии материала поливинилденфторид; метод 3D-печати, используемый автором, дает достаточно неоднородную (пятнистую) структуру пленок, существенно зависящую от вязкости вещества, при этом, к сожалению, в автореферате автор не раскрывает, как указанная неоднородность пленок сказывается на их электрофизических характеристиках.

11. Родионова В.В., к.ф.-м.н., директор Научно-образовательного центра «Умные материалы и биомедицинские приложения», доцент Образовательно-Научного кластера «Институт высоких технологий» ФГАОУ ВО «Балтийский федеральный университет им. Иммануила Канта». Замечания: в автореферате не всегда однозначно объяснены практические аспекты применения разработанных тонкопленочных структур; следует уточнить методологию оценки стабильности поляризованного состояния пленок, что позволит более точно интерпретировать результаты по моделям Прейзаха; в работе приведено небольшое количество ссылок на научную литературу, посвященную исследованиям PVDF и его сополимерам.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что официальные оппоненты и работники ведущей организации являются известными специалистами по теме диссертации, в частности в области физики сегнетоэлектриков, получению и исследованию сегнетоэлектрических материалов и пленочных структур.

Диссертационный совет отмечает, что полученные соискателем результаты представляют собой новую научную информацию об электрофизических свойствах и дипольном упорядочении пленок PVDF и P(VDF-TrFE) и возможности их изготовления с помощью методов DIW (прямая печать чернилами) и MSD (экструзия материала, методом послойного

наплавления раствора) технологий 4D-печати. Было **выявлено** наличие кристаллической сегнетоэлектрической β -фазы в образцах PVDF и P(VDF-TrFE) при отсутствии ориентационной вытяжки пленок, связанное с возникновением механических напряжений при экструдировании полимера в процессе 4D-печати по методу прямого нанесения раствора. **Доказано**, что поляризация образцов PVDF и P(VDF-TrFE), изготовленных методом 4D-печати, приводит к формированию значительных внутренних электрических полей, что проявляется в уменьшении значения диэлектрической проницаемости, а также в смещении максимума температурной зависимости диэлектрической проницаемости для образцов P(VDF-TrFE) при сегнетоэлектрическом фазовом переходе.

Теоретическая значимость состоит в том, что результаты диссертационной работы расширяют представления о методах получения сегнетоэлектрических материалов с заданными свойствами.

Применительно к проблематике диссертации результативно использован комплементарный подход к определению сегнетоэлектрических свойств пленок PVDF и P(VDF-TrFE), изготовленных методами DIW и MSD технологий 4D-печати, заключающийся в сочетании макроскопического (петли диэлектрического гистерезиса, пьезоэлектрический эффект) и микроскопического (доменная структура) методов.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики определено использованием методов аддитивных технологий для синтеза тонкопленочных полимерных и композитных сегнетоэлектрических структур, поскольку они позволяют принципиально более экономичным способом получать пленки большой площади, наносить их на поверхности сложной формы, не используя процессы ориентационной вытяжки. В перспективе эти технологические подходы могут быть применены для формирования готовых сегнетоактивных рабочих устройств с заданными параметрами и анализа работы пьезоэлектрических датчиков, приводов, ультразвуковых преобразователей, датчиков тепла и устройств для преобразования энергии.

Оценка достоверности результатов исследования определяется комплексным использованием современных экспериментальных методов, таких как: атомная силовая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, диэлектрическая спектроскопия, динамический метод измерения пьезоэлектрического коэффициента, а также применением современных средств обработки экспериментальных данных. Все основные выводы не противоречат базовым представлениям физики конденсированного состояния вещества. Установлено, что полученные автором диссертации экспериментальные результаты согласуются с известными теоретическими моделями.

Личный вклад соискателя состоит в разработке и создании экструзионных систем для 4D-печати пленок PVDF по методам DIW и MSD, а также изготовлении образцов для исследования; получении экспериментальных данных, обобщении результатов и подготовке материала для публикаций по

результатам проведенных исследований в соавторстве с научным руководителем.

В ходе защиты диссертации были высказаны критические замечания и вопросы о механизме возникновения механических напряжений в пленках PVDF при печати из раствора и анализе процессов переключения с помощью модели Прейзаха.

Соискатель Востров Никита Владимирович ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию, что механические напряжения при печати из раствора возникают в процессе прохождения раствора через сопло экструдера и могут контролироваться использованием разных фильтров между соплом и иглой, это позволяет исключить ориентационную вытяжку и получить значения β -фазы в районе 10–20% сразу после 4D-печати. В модели Прейзаха принимается, что все кристаллы полярной β -фазы в отдельно взятых образцах PVDF или P(VDF-TrFE) имеют одинаковую спонтанную поляризацию P_s , но обладают различной величиной коэрцитивного поля $E_c > 0$ и прямоугольной петлей гистерезиса, воздействие окружающей среды на кристалл описывается при помощи эффективного внутреннего поля E_i , которое может как усиливать, так и ослаблять воздействие внешнего поляризующего поля.

Диссертация соответствует критериям Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 в текущей редакции. На заседании 27.12.2024 г. диссертационный совет принял решение присудить Вострову Никите Владимировичу ученую степень кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния за решение актуальной научной задачи анализа процессов переключения поляризации и пиро- и пьезоэлектрической активности пленок PVDF и P(VDF-TrFE), имеющей значение для развития методов 4-D печати полярных полимерных структур.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 11 человек, из них 5 докторов наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния, участвовавших в заседании, из 15 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 11, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель
диссертационного совета

Ю.Г. Пастушенков

Ученый секретарь
диссертационного совета

Е.В. Барабанова