

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА ЮФУ801.01.06,

созданного на базе Научно-исследовательского института физики
федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего
образования «Южный федеральный университет»,
о диссертации на соискание ученой степени **доктора** наук

аттестационное дело № _____

*решение диссертационного совета от **13.12.2023**, № **36***

О присуждении Павелко Алексею Александровичу ученой степени доктора физико-математических наук.

Диссертация «Фазовые превращения, пьезорезонансные и релаксационные явления в сегнетоактивных средах со структурой типа перовскита» по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния, принята к защите 07 сентября 2023 года (протокол № **28**) диссертационным советом ЮФУ801.01.06, созданным на базе НИИ физики ЮФУ по приказу 306-ОД от 01 ноября 2022 года.

Соискатель - **Павелко** Алексей Александрович, 1985 года рождения, диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук «Фазовые состояния, дисперсионные и пьезоэлектрические характеристики перовскитовых твёрдых растворов с различным характером проявления сегнетоэлектрических свойств» защитил в 2011 году в диссертационном совете Д 212.208.05, созданном на базе Южного федерального университета.

Диссертация выполнена в отделе интеллектуальных материалов и нанотехнологий Научно-исследовательского института физики ЮФУ.

Научный консультант – **Резниченко** Лариса Андреевна, главный научный сотрудник, заведующий отделом интеллектуальных материалов и нанотехнологий НИИ физики, доктор физико-математических наук, профессор.

Официальные оппоненты: **Коротков** Леонид Николаевич, доктор физико-математических наук, профессор, Воронежский государственный технический университет, профессор кафедры твердотельной электроники; **Захвалинский** Василий Сергеевич, доктор физико-математических наук, профессор, Белгородский государственный национальный исследовательский университет, ведущий научный сотрудник лаборатории перспективных материалов и технологий и **Колецов** Виктор

Викторович, доктор физико-математических наук, Институт радиотехники и электроники имени В. А. Котельникова Российской академии наук, ведущий научный сотрудник лаборатории магнитных явлений в микроэлектронике, дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Список основных научных трудов по теме диссертации, в котором представлены 77 публикаций, среди которых 59 статей и глав в зарубежных монографиях общим объёмом 35.5 п. л. в соавторстве, из которых соискателю принадлежит 15.8 п. л., в ведущих рецензируемых российских и зарубежных международных научных изданиях, индексируемых базами данных Scopus, Web of Science (включая 14 статей в журналах первой и второй квартилей согласно системе SJR) и/или РИНЦ, а также 18 патентов и свидетельств на объекты интеллектуальной собственности. В них основное содержание диссертации полностью отражено. Наиболее значительные работы соискателя:

1. Effect of lithium carbonate modification on the ferroelectric phase transition diffusion in lead ferroniobate ceramics / **A. A. Pavelko**, A. V. Pavlenko, L. A. Reznichenko // Journal of Advanced Dielectrics. – 2022. – Vol. 12. – № 1. – Art. № 2160021 (5 p.).
2. Reasons for the high electrical conductivity of bismuth ferrite and ways to minimize it / K. P. Andryushin, V. P. Sakhnenko, A. V. Turik, L. A. Shilkina, **A. A. Pavelko**, S. I. Dudkina, A. G. Rudskaya, D. D. Rudskiy, I. A. Verbenko, S. V. Hasbulatov, L. A. Reznichenko, I. A. Parinov, S.-H. Chang, H.-Y. Wang // Applied Sciences. – 2021. – Vol. 11. – № 3. – Art. № 1025 (14 p.).
3. Effect of Li_2CO_3 modification on the formation of the ferroelectric properties of $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ ceramic targets and thin films prepared by RF cathode sputtering / **A. A. Pavelko**, A. V. Pavlenko, M. A. Bunin, L. A. Shilkina, I. A. Verbenko // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 836. – Art. № 155371 (9 p.).
4. Low- and high-field electromechanical responses of relaxor-based multicomponent ceramics for application in multiregime actuators / M. V. Talanov, **A. A. Pavelko**, L. A. Reznichenko // Journal of Advanced Dielectrics. – 2020. – Vol. 10. – No 1-2. – Art. №. 2060004 (5 p.).
5. Phase states and electrophysical properties of multicomponent perovskite solid solutions on the base of PMN-PT and PZT systems / **A. Pavelko**, L. Shilkina, L. Reznichenko // Journal of Advanced Dielectrics. – 2020. – Vol. 10. – No 1-2. – Art. № 2060011 (6 p.).
6. Features of the formation of the crystal structure, grain structure, dielectric and thermophysical properties of bismuth ferrite doped with erbium / **A. Pavelko**, S. Khasbulatov, L. Reznichenko [et al.] // Applied Sciences. – 2018. – Vol. 8. – № 11. – Art. № 2183 (7 p.).
7. Refined phase portrait of the rhombohedral region of the x - T diagram of the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ system and singularities of dielectric spectra of its solid solutions / **A. A. Pavelko**, L. A. Shilkina, L. A. Reznichenko [et al.] // Physics of the Solid State. – 2015. – Vol. 57. – No 12. – P. 2431-2440.
8. Pavelko, A. A. Piezodielectric properties of PMN–PZT–PT solid solutions under the action of high temperatures / **A. A. Pavelko**, L. A. Reznichenko // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2014. – Vol. 78. – No 8. – P. 802-803.
9. Relaxation dynamics, phase pattern in the vicinity of the Curie temperature, Fe valent state and the Mössbauer effect in PFN ceramics / A. V. Pavlenko, A. T. Kozakov, S. P. Kubrin, **A. A. Pavelko**, K. A. Guglev, L. A. Shilkina, I. A. Verbenko, D. A. Sarichev, L. A. Reznichenko // Ceramics International. – 2012. – № 38. – No 8. – P. 6157-6161.
10. Irreversible increase in the temperature range of existence of the orthorhombic antiferroelectric phase in $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ceramics ($0.02 \leq x \leq 0.05$) / Y. N. Zakharov, **A. A. Pavelko**, A. G. Lutokhin [et al.] // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2009. – Vol. 73. – No 8. – P. 1125-1127.

На автореферат диссертации поступили семь положительных отзывов, в трех из которых имеются замечания. В отзыве **Флёрова И. Н.** (ИФ имени Л. В. Киренского СО РАН, Красноярск) имеются девять замечаний или вопросов: **1)** «не ясно, были ли текстурированы объемные образцы (не измельченные!) или нет?»; **2)** для определения рентгеновской плотности образцов «...лучше было привести исходную формулу с комментариями: $\rho_{\text{рентг.}} = (\mu Z)/(V_{\text{яч}} N_A)$ »; **3)** «...не понятно, чему соответствует V^* в погрешности измерений объема ячейки $\Delta V = \pm 0.05 \text{ \AA}^3$ ($\Delta V/V^* 100\% = 0.07\%$)»; **4)** при определении разными способами плотности образцов «...следовало сообщить степень их соответствия»; **5)** «... характеристика условий... измерений образцов...» в вакуумной камере криостата «... неполная: если сказано о вакууме, то, естественно, возникает вопрос о величине разряжения/давления...» и задан вопрос: «...почему исследовались именно неполяризованные образцы?»; **6)** «На стр. 19 анализ данных в рамках закона Фогеля - Фулчера позволил определить коэффициенты уравнения (6) для PMN для различных термодинамических режимов, которые, по словам автора, «...оказались идентичными ..., но несколько отклонились от известных [26]. Безусловно, интерес представляет количественная, а не качественная оценка расхождения величин, тем более что тут же сообщается, что в литературе наблюдается существенное расхождение в оценке данных параметров»; рецензентом заподозрена **7)** «...опечатка в ошибке определения этого коэффициента для PFN на стр. 31»; **8)** автором обнаружено «не просто большое, а гигантское отличие величин коэффициентов уравнения (6), по сравнению с PMN (стр. 19)», на что «...автор предложил, на первый взгляд, убедительную гипотезу...»; но потом у рецензента возник вопрос: «Какие реальные экспериментальные исследования могли бы подтвердить эту точку зрения (или изменить её)?»; **9)** «...информация ... о релаксационных явлениях BiFeO_3 и его производных в тексте автореферата отсутствует... и появляется лишь в виде констатации некоторых эффектов в Заключение, хотя в разделе «Объекты исследования» заявлен весьма широкий круг твердых растворов ... на основе феррита висмута», и рецензентом высказано пожелание: «Конечно, нужно было найти возможность сократить некоторые подробности изложения в других разделах в пользу феррита висмута». В отзыве **Арефьевой Л. П.** (ДГТУ, Ростов-на-Дону) имеются три замечания: **1)** «Погрешности измерений даны только для метода порошковой дифракции, для остальных методов они отсутствуют»; **2)** «...не до конца понятно,

какой именно механизм... внедрения лития в кристаллическую структуру феррониобата свинца реализуется...» из нескольких рассматриваемых в шестом разделе, «и какие выводы из этого следуют?» и 3) «Рисунки 9, 10 перегружены информацией и сложны для восприятия». **Середин Б. М.** (ЮРГПУ (НПИ) имени М. И. Платова, Новочеркасск Ростовской обл.) сделал два замечания: 1) «...описание работы алгоритмов разработанного программного обеспечения... измерения и обработки экспериментальных данных... и схемы измерительных стендов отсутствуют» и 2) «Многие рисунки перегружены представленной на них информацией». В отзывах **Джимака С. С.** (КубГУ, Краснодар); **Ратушного В. И.**: (ВИТИ НИЯУ МИФИ, Волгодонск Ростовской обл.); **Магкоева Т. Т.** (СОГУ имени К. Л. Хетагурова, Владикавказ) и **Магомадова Р. М.** (ЧГУ имени А. А. Кадырова», Грозный) замечаний и вопросов не обнаружено.

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что **Коротков Л. Н.** - специалист в физике сегнетоэлектриков, сегнетоэластиков и мультиферроиков в виде керамики, монокристаллов и пленок, изменений их физических свойств при различных фазовых переходах и применений материалов на их основе в электронике; **Захвалинский В. С.** – специалист в создании и исследовании моно-, поликристаллических и аморфных перспективных материалов в том числе и имеющих перовскитоподобные структуры, в виде композитов, нанокомпозитов, пленок и сенсоров, а также технологий их изготовления и **Коледов В. В.** - специалист широкого профиля по исследованию магнито-структурных, магнито-калорических, магнитных и мартенситных фазовых переходов материалов различного состава, включая Mn, Co, Ni, Ge-системы, и в разных состояниях (моно- и поликристаллы, пленки, нанопроволоки, сплавы, материалы с памятью формы и другие) и в различных условиях, в том числе, в сильных магнитных полях, и их физических свойств, которые реализованы в различных устройствах, в частности, в устройствах памяти, наномеханических и других преобразователях для электроники.

Диссертационный совет отмечает, что в результате выполненных соискателем исследований разработан и реализован экспериментальный метод резонансной пьезоэлектрической импеданс-спектроскопии, позволяющий получать новую информацию о коллективной динамике пьезоэлектрически активных

локальных областей, присутствующих в объеме релаксорных и сегнетоэлектрических (СЭ) материалов, в рамках которого *предложено* проводить исследования пьезоотклика таких объектов, индуцированного воздействием постоянных электрических субкоэрцитивных полей в широких интервалах температур и концентраций компонентов с применением протоколов «охлаждение в поле», «нагрев в поле» и «охлаждение в поле – нагрев без поля». В рамках разработанного метода с использованием компьютерной обработки экспериментальных данных при моделировании релаксационных и пьезорезонансных процессов в объектах исследования *определены и доказаны* особенности переключения поляризации в керамике $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ (PMN-PT) по данным измерений пьезорезонансного отклика в диапазоне значений смещающего электрического поля ($E = \pm 40$ В/мм) при различных температурах; *уточнена* фазовая E, T -диаграмма керамики магнониобата свинца (PMN) в области субкритических электрических полей, и *установлена* ранее не исследованная граница, разделяющая области стабильности различных полярных состояний, отличающихся характером проявления пьезоэлектрического отклика и *установлено* существование релаксороподобных свойств в ряде СЭ материалов, в том числе благодаря разработанному программному подходу к определению температур соответствующих максимумов диэлектрической проницаемости.

Теоретическая значимость исследования определяется тем, что построены концентрационные фазовые диаграммы при комнатной температуре двух разрезов многокомпонентной системы керамических твердых растворов (ТР) $0.98(x\text{PbTiO}_3 - y\text{PbZrO}_3 - z\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3) - 0.02\text{PbGeO}_3$, на которых локализованы области, отличающиеся фазовым составом; *уточнены* границы фазовых состояний и областей их сосуществования, а также линия $R3c \rightarrow R3m$ ФП в керамических образцах ТР ромбоэдрической области системы $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ при $0.07 < x \leq 0.36$. В интервале $0.08 \leq x \leq 0.12$ по экспериментально обнаруженным высокотемпературным аномалиям зависимостей частоты электромеханического резонанса $f_r(T)$ на фазовой x, T -диаграмме системы *установлена* температурная граница, соответствующая переходу из двухфазной (ромбическая + ромбоэдрическая) в однофазную ромбоэдрическую область; *изложены и доказаны* научные положения о том, что

1) на фазовой E, T -диаграмме керамики магнониобата свинца ($\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$) при напряженностях E , значительно ниже напряженности поля индуцирования сегнетоэлектрической фазы, существует граница, разделяющая два смешанных полярных состояния типа неэргодический релаксор – дипольное стекло, что означает существование пороговых значений температур и напряженностей электрического поля, выше которых формируется индуцированный пьезоотклик, вызванный коллективным упорядочением полярных областей; 2) на фазовой x, T -диаграмме системы $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ в интервалах молярных концентраций $0.08 \leq x \leq 0.12$ и температур $T = 473 \dots 523$ К имеется граница между областью сосуществования ромбической и ромбоэдрической фаз в кластеризованном состоянии и однофазной ромбоэдрической областью; 3) термостатирование при $T \geq 720$ К в течение 120 мин образцов сегнетокерамики системы $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ с содержанием PbTiO_3 от 2 до 5 мол. % необратимо увеличивает температуры фазового перехода сегнетоэлектрик $\leftrightarrow$ антисегнетоэлектрик, что связано с кластеризацией структуры, в том числе за счет уменьшения количества кластеров со структурой типа PbTiO_3 , включенных в матричную фазу и возникающих при приготовлении образцов; 4) в полученных по обычной керамической технологии керамических образцов феррониобата свинца, в том числе модифицированных карбонатом лития, по данным прецизионных исследований методами диэлектрической спектроскопии и резонансной пьезоэлектрической импеданс-спектроскопии установлены следующие черты релаксорного состояния: фиксируется частотный сдвиг температуры максимума диэлектрической проницаемости, описываемый соотношением Фогеля – Фулчера, и наблюдается пьезоэлектрическая активность в области температур значительно выше перехода в параэлектрическое состояние.

Значение полученных результатов для практики: созданы материалы на основе систем $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ и PMN-PT, а также на основе ниобатов натрия-калия, с востребованным практикой сочетанием пироэлектрических, диэлектрических и пьезоэлектрических характеристик для применения в низко- и среднечастотных приемных устройствах, в высокочувствительных пиро- и пьезодатчиках, электромеханических преобразователях, работающих при температурах $T = 300 \dots 513$ К, обладающих повышенными требованиями к стабильности коэффициента

преобразования при воздействии высокой температуры; многослойный пьезоэлектрический чувствительный элемент на основе сегнетоэлектрика-релаксора PMN-PT, отличающийся повышенным отношением “сигнал / шум”; *предложено и использовано* программное обеспечение для автоматического измерения и расчета пьезоэлектрических параметров исследуемых материалов, в том числе при одновременном воздействии на образцы постоянного электрического напряжения, в широком диапазоне температур для автоматического измерения и расчета электрического сопротивления и тока проводимости, а также для измерения и расчета квазистатических петель диэлектрического гистерезиса СЭ материалов в зависимости от постоянного напряжения, времени и температуры; *разработаны* программы, интегрированные с RLC-метрами Agilent 4285A, Agilent E4980A, импеданс-метром Wayne Kerr 6500B, измерителем больших сопротивлений Agilent 4339B, термоконтроллером PTC10, предназначенные для автоматического измерения и расчета параметров диссипации электромагнитных волн СВЧ-диапазона в разрабатываемых СЭ керамических материалах при комнатной температуре, для исследования магнитодиэлектрического эффекта мультиферроидных материалов, для расчета различных параметров размытия максимума диэлектрической проницаемости СЭ и родственных материалов.

Надежность и достоверность полученных результатов обусловлена использованием комплекса взаимодополняющих экспериментальных методов, применением апробированных методик экспериментальных исследований и метрологически аттестованной прецизионной технологической и измерительной аппаратуры, а также разработанных модельных подходов; обеспечением согласия результатов, полученных различными методами; проведением исследований на большом числе образцов каждого состава с хорошей воспроизводимостью их свойств; *установлено*, что основные результаты и выводы диссертации не противоречат данным, представленным в независимых источниках.

Личный вклад автора состоит в том, что он предложил направление исследований, поставил цель и задачи, выбрал перспективные объекты, подобрал оптимальные технологические регламенты их изготовления в виде керамики, разработал и реализовал программно-аппаратные методы диэлектрической и

резонансной пьезоэлектрической импеданс-спектроскопии, с использованием которых измерил диэлектрические, пьезоэлектрические, пьезоэлектрические и сегнетоэластические свойства, индуцированную пьезоактивность объектов в широком интервале внешних воздействий, подготовил алгоритмы компьютерной обработки экспериментальных данных, обобщил, описал все полученные результаты и сформулировал научные положения, основные результаты и выводы. Автор участвовал в подборе регламентов изготовления исследуемых керамических образцов, их изготовлении, исследовании структуры, микроструктуры и измерениях свойств. С научным консультантом автор проводил корректировку направления и целей исследований, обсуждение, обобщение и интерпретацию научных положений, результатов и выводов, а также подготовку публикаций по теме диссертации.

На заседании 13.12.2023 диссертационный совет отметил, что диссертация соответствует критериям раздела 2 действующего «Положения о присуждении ученых степеней в федеральном государственном автономном учреждении высшего образования «Южный федеральный университет» и принял решение присудить Павелко А. А. ученую степень доктора физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человек, из них 9 докторов наук по научной специальности рассматриваемой диссертации, участвующих в заседании, из 21 человека, входящего в состав Совета (дополнительные члены в состав Совета не вводились), проголосовали: за – 19, против – 0, недействительных бюллетеней 0.

Председатель диссертационного
совета ЮФУ801.01.06 Тер-Оганесян Тер-Оганесян Никита Валерьевич

Ученый секретарь диссертационного
совета ЮФУ801.01.06 Гегузина Гегузина Галина Александровна
21.12.2023

