

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию «Эволюция фазовых диаграмм состояния и макрооткликов сегнетоактивных твердых растворов n -компонентных ($n=2\dots 6$) систем на основе цирконата - титаната свинца и бессвинцовых композиций», представленную к. ф.-м. н. **АНДРЮШИНЫМ** Константином Петровичем в диссертационный совет ЮФУ801.01.06 в Южном федеральном университете на соискание им учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8 Физика конденсированного состояния

Широко применяемые на практике в реальных секторах мировых экономик сегнетопьезоактивные среды в виде соединений и твердых растворов с различным числом компонентов на протяжении многих десятилетий остаются востребованными разнопрофильными областями электронной техники. Более того, их использование постоянно расширяется, а все возрастающие требования к свойствам материалов мотивируют исследователей к поиску всё новых композиций и комплексному исследованию их физических свойств, определяющих важные возможности технического применения таких объектов.

Наиболее приоритетными среди них являются многокомпонентные твёрдые растворы, базирующиеся на известной бинарной системе ЦТС (PZT, $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$), с участием которой разработано подавляющее большинство промышленно выпускаемых различными отечественными и зарубежными фирмами электроактивных материалов для гидроакустики, СВЧ-электроники, нанотехнологий, медицины и т.д.

Но в последнее время в связи с «выходом в свет» законодательных инициатив экологической направленности (Directive 2002/95/EU of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electronic equipment // Official Journal of the European Union. L. 37. 2003. V. 46. P. 19-23. Directive 2011/65/EU of the

European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment // Official Journal of the European Union. L. 174. 2011. V. 54. P. 88-110) акцент сместился в сторону необходимости разработки функциональных материалов, не содержащих токсичный свинец.

Альтернативой этой ЦТС-системе выступили ниобаты щелочных и щелочноземельных металлов, в том числе содержащие примеси различных элементов.

В связи с вышесказанным представляемое диссертационное исследование, посвященное установлению закономерностей эволюции фазовых диаграмм состояния и макрооткликов твердых растворов n -компонентных ($n=2...6$) систем на основе ЦТС и без свинцовых композиций при их легировании и/или введении новых сегнетоактивных компонент, является, безусловно, актуальным.

Диссертация Андрюшина К.П. состоит из введения, пяти разделов, заключения, списка цитированной литературы из 420-ти источников, приложений А, Б, В с описанием разработанных материалов и технологий их изготовления, списка основных сокращений и условных обозначений, перечня основных публикаций автора, изложенных на 335 страницах, включая 243 рисунка и 77 таблиц.

Во введении обосновывается актуальность выбранной темы работы, сформулированы её цель и задачи, определены объекты исследования и их твердотельные состояния, показаны научная новизна и практическая значимость проведенных исследований; представлены основные научные положения, выносимые на защиту.

В первом разделе приведен аналитический обзор библиографических сведений о современном состоянии исследований n -компонентных сегнетоактивных объектов. Рассмотрено развитие исследований в данной области; представлены основные мировые научные конкуренты в области создания, исследования и применения n -компонентных систем на различных

основах. Проведен анализ публикационной активности в указанной области с использованием аналитических платформ Scival и Scopus.

Второй раздел – методический, в котором автором подробно описываются объекты, их твердотельные состояния и физико-химическое обоснование выбора, а также методы получения и исследования образцов. Этот раздел очень обширный. Он занимает ~ 10 % от содержательной части диссертационного исследования. И это вполне понятно, ввиду широкого ассортимента объектов исследования. Их более 15, а с учётом исследованных концентрационных интервалов вводимых модификаторов или новых компонент таких объектов на порядок больше. Учитывая, что автором изготавливалось и обследовалось 8÷10 образцов каждого состава, можно предполагать, что объектов исследования было более 1000.

В разделе описаны многочисленные экспериментальные методы и методики характеристики различных свойств анализируемых сред. Это рентгенография и микроскопия (оптическая и электронная); методы изучения доменной структуры; микрорентгеноспектральный флуоресцентный анализ; диэлектрическая спектроскопия; измерения диэлектрических, пьезоэлектрических и электроупругих параметров, а также деформационных, поляризационных и реверсивных характеристик, теплового расширения и др. Также были проведены испытания на прочность при сжатии образцов; исследовались спектры фотолюминесценции.

Третий, четвертый и пятый разделы – собственно экспериментальные, а в Приложении А автором на основе полученных результатов приведены разработанные им новые сегнетоактивные материалы и способы их получения в различных твердотельных состояниях с востребованными свойствами.

Результаты, представленные в третьем разделе, легли в основу первых четырёх научных положений, выносимых на защиту, связанных с эффектами легирования титаната свинца оксидами щелочноземельных элементов, а также с явлениями, происходящими в бинарных и тройных системах твёрдых

растворов – основ многокомпонентных систем, о которых говорится в последующем четвёртом разделе диссертационного исследования Андрюшина К.П.

В этом (четвёртом) разделе обсуждаются результаты комплексного исследования систем твердых растворов с числом компонентов $n > 3$ ($n = 4 \dots 6$) и эволюция физических свойств сегнетоактивных сред, базирующихся на бинарных и квазибинарных системах с принципиально различающимися макрооткликами по мере усложнения их состава путём введения новых компонент. Пятое и шестое научные положения, сформулированные соискателем, – итог его работы, результаты которой отражены в четвёртом разделе диссертации.

В пятом разделе диссертационного исследования приведены новые данные о физических эффектах в функциональных материалах, разработанных в коллективе, в котором работает соискатель. Эти материалы различной степени сегнетожёсткости основаны на n -компонентных системах твёрдых растворов различного состава и относятся к группам фильтровых и высокочувствительных сред.

В ходе выполнения диссертационного исследования на основе выявленных закономерностей изменения физических свойств твёрдых растворов n -компонентных систем автором разработаны новые сегнетоактивные материалы и способы их получения для актюаторов лазерных адаптивных систем, низкочастотных приёмных устройств, высокочувствительных приёмников ультразвуковых колебаний, акустоэлектронных устройств, ультразвуковой дефектоскопии и др.

На основе полученных сведений автором сформулировано седьмое научное положение, выносимое на защиту.

В заключительной части диссертационной работы автором представлены основные научные результаты, сформулированные в виде четырнадцати выводов, в том числе многозвенных.

Таким образом, работа является значимой в научном и практическом плане, т.к. в ней приведены новые результаты исследований в определении условий получения твердых растворов высокоэффективных сегнетопьезоэлектрических материалов с требуемыми свойствами.

О научной новизне исследований свидетельствуют семь сформулированных научных положений, выносимых на защиту, публикационная активность автора и полученные результаты интеллектуальной деятельности – 16 патентов РФ на изобретения, 20 свидетельств о государственной регистрации программ для ЭВМ и баз данных.

Несомненными достоинствами работы являются:

- использование при описании библиографических и патентных сведений о современных проблемах физики сегнетоактивных твердых растворов с различным числом компонентов – основ функциональных материалов различного назначения – аналитической интегрированной платформы Scival и экспертно подобранной базы данных рефератов и цитат Scopus, охватывающих более чем семидесятилетний период развития этого направления в физике конденсированного состояния, что позволило получить достаточно чёткое представление о странах, организациях, мировых конкурентах, занимающихся этими проблемами, а также о компетенциях Южного федерального университета (Научно-исследовательского института физики), в котором выполнял исследования соискатель – Андрюшин К.П.;

- использование многочисленных взаимодополняющих методов и методик диагностик различных физических свойств объектов, характеризующих все уровни их иерархического строения: элементный анализ, исследование кристаллической, доменной, зёрненной дефектной структур, определение параметров, характеризующих различные макроотклики (диэлектрические, пьезоэлектрические, сегнетоэластические, механические), что позволило сформировать обширную экспериментальную

доказательную базу при описании различного рода выявленных эффектов и явлений в анализируемых средах;

- широкий ассортимент объектов, логично подобранных с целью установления закономерностей эволюции фазовых диаграмм состояния и макрооткликов выбранных объектов при их легировании и/или введении в системы новых сегнетоактивных компонент;

- оценка влияния термодинамической предыстории (условий приготовления) на свойства объектов, что особенно важно при исследовании многокомпонентных сред;

- проведение исследований на большом количестве образцов каждого состава, полученных по оптимизированным режимам, что гарантировало достоверность, обоснованность и надёжность получаемых результатов;

- практико-ориентированный характер проведенных автором исследований, нацеленный на создание физических основ технологии приготовления перспективных базовых сред – новых сегнетопьезокерамических материалов;

- выработка рекомендаций по выбору наиболее эффективных по пьезоэлектрическим характеристикам систем твердых растворов на основе PZT с бессвинцовыми композициями;

- установление особенностей проявления эффекта фазопереходной усталости при циклически повторяющихся термоактивированных фазовых переходах в системе с участием перовскитовых и колумбитного соединений;

- сравнение свойств некоторых объектов, выполненных в различных твердотельных состояниях.

Автореферат диссертации полностью отражает содержание диссертации.

Тем не менее по работе можно сделать ряд замечаний:

- часть экспериментального материала в ряде случаев не нашла своего отражения в выводах по работе, в частности результаты рентгеновских исследований;

– в работе не приведено обоснование необходимого времени синтеза твердых растворов (синтез проводился в течение от десятков минут до 6 часов);

– при описании методов диагностики свойств не во всех случаях указаны погрешности измеряемых величин, а если указаны, то используются при обсуждении результатов экспериментов. Так на странице 40 показано, что погрешность в определении параметров элементарной ячейки составляет 0,002 – 0,004 Å, а в таблице 3.1 приведены результаты сравнительного анализа измерения параметров элементарной ячейки через 7 месяцев после первоначальных измерений (изменения близки к погрешности);

– мелкий размер некоторых рисунков приводит к затруднениям при их анализе;

– не вся цитируемая литература оформлена по соответствующему ГОСТ'у;

– имеются опечатки и неточности, в частности перенос таблиц не сопровождается текстом «Таблица 4.4 (продолжение)», а страница 119 замазана посторонним текстом.

Но эти замечания ни в коей мере не снижают ценности работы, её новизны и научной значимости, что подтверждается публикациями автора по теме диссертации. Это 3 монографии, 8 глав в зарубежных монографиях, индексируемых в БД Scopus; 31 статья в рецензируемых журналах индексируемых в БД Web of Science и Scopus, из них 24 – журналах квартилей Q1 и Q2; 10 статей, индексируемых в составе базы Russian Science Citations Index (RSCI)-4 региональной на ведущей мировой платформе «Web of Science»; 16 патентов РФ на изобретения; 20 свидетельств о государственной регистрации программ для ЭВМ и баз данных, 5 методик ГСССД, 198 статей и тезисов докладов в трудах конференций различных уровней (международных, национальных, всероссийских, региональных).

По своему научному уровню, новизне, практической значимости полученных результатов диссертационная работа Андрюшина Константина

Петровича «Эволюция фазовых диаграмм состояния и макрооткликов сегнетоактивных твердых растворов n-компонентных ($n=2\dots6$) систем на основе цирконата - титаната свинца и бессвинцовых композиций» полностью соответствует требованиям, установленным действующим Положением о присуждении ученых степеней ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор – Андриюшин Константин Петрович – заслуживает присуждения ему искомой ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

01.09.2023

Согласен на обработку моих персональных данных



Исаев Владислав Андреевич

доктор физико-математических наук (специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния), профессор

Должность:

Профессор кафедры теоретической физики и компьютерных технологий
Кубанского государственного университета

Организация:

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»

Телефон: +7 (918) 132-33-79

Почтовый адрес: 344040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149

e-mail: vlisaev@rambler.ru

Подпись проф. Исаев В.А. заверяю:

Ученый секретарь совета университета ФГБОУ ВО «Кубанский
государственный университет»

кандидат

филологических наук,

доцент

Тел. 8 (861) 219-95-31

Email: acad-secr@kubsu.ru



Н. М. Касьянова