ОТЗЫВ

официального оппонента Гельчинского Бориса Рафаиловича о диссертации Тюрниной Анастасии Евгеньевны «Кинетика доменной структуры при переключении поляризации в ниобате лития и ниобате бария-стронция с использованием наночастиц серебра, золота и оксида меди, полученных лазерной абляцией в жидкости», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Актуальность.
Известно, что научный и практический интерес представляют исследования процессов циклического переключения поляризации, поскольку уменьшение величины переключаемого заряда при длительном циклическом переключении (эффект усталости) является существенным барьером для использования сегнетоэлектрической памяти. Этот эффект существенно более выражен для металлических электродов по сравнению с жидким электролитом, поэтому использование в качестве электрода стабильного коллоидного раствора металлических наночастиц позволяет реализовать промежуточный случай. Одним из наиболее эффективных физических методов синтеза стабильных коллоидных растворов наночастиц является импульсная лазерная абляция в жидкости. Важно, что коллоидные растворы, полученные лазерной абляцией в жидкости, не содержат посторонних ионов. Использование лазерной абляции и фрагментации позволяет управлять размером наночастиц и стабильностью коллоидных растворов путем подбора технологических параметров, таких как длина волны, частота следования импульсов, плотность энергии, длительность импульса, время абляции и состояние поверхности мишени. Диссертационная работа, целью которой являлось исследование кинетики доменной структуры при переключении поляризации в одноосных сегнетоэлектриках с нанесенными на полярную поверхность наночастицами серебра, золота и оксида меди, полученными лазерной абляцией в жидкости, при использовании коллоидного раствора с наночастицами в качестве жидкого электрода, несомненно, актуальна и представляет значительный интерес как для решения фундаментальных проблем физики конденсированного состояния, так и для практических применений.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 22 работы, из них 6 статей в журналах из перечня ВАК, 16 тезисов докладов, сделанных на международных и российских конференциях.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 7 глав, заключения, списков сокращений и условных обозначений и цитируемой литературы. Общий объем работы составляет 163 страницы, включая 84 рисунка, 2 таблицы, список сокращений и условных обозначений и список литературы из 216 наименований.

Во введении сформулированы актуальность выполненной работы, цель и задачи, решение которых было необходимо для ее достижения. Обосновывается выбор подходов к решению данной проблемы и объектов исследования, представлены основные защищаемые положения, научная и практическая ценность, а также научная новизна полученных результатов.

В первой главе представлен литературный обзор по теме диссертации, представлены основные свойства сегнетоэлектриков, обзор современных представлений о переключении поляризации, кинетике доменной структуры и методах исследования. Приведены основные физические свойства и особенности доменной структуры в LN и SBN. Показано, что переключение поляризации рассматривается как аналог фазового перехода первого рода. Для полного экранирования гексагональная форма доменов в LN обусловлена детерминированным зародышеобразованием. Кинетика доменной структуры определяется эффективностью экранирования и зависит от типа используемых электродов. Отмечено, что лазерная абляция в жидкости позволяет синтезировать стабильные коллоидные растворы и происходит за счет генерации плазменного облака и конденсации с образованием заряженных наночастиц, для которых характерно наличие поверхностного плазмонного резонанса (ППР). Увеличение плотности энергии и длительности абляции приводит к агрегации наночастиц. Фрагментация коллоидного раствора может приводить к изменению его стабильности, а также размера и формы частиц. Уменьшение размера частиц при фрагментации может происходить за счет эффекта кулоновского взрыва или абляционного механизма. Подчеркнуто, что исследований влияния металлических наночастиц на кинетику доменной структуры ранее не проводилось.

Во второй главе дано описание исследуемых материалов, экспериментальных установок и методики экспериментов. *Исследуемые образцы.* При лазерной абляции в воде в качестве мишеней использовались пластины серебра, золота и меди чистотой 99,99 % и толщиной 1-3 мм. Для получения коллоидного раствора из суспензии использовался нанопорошок Cu+CuO (Alfa Aesar, USA) с размером частиц 30±10 нм с ядром из Cu и оболочкой CuO толщиной около 9 нм. Переключение поляризации при использовании коллоидного раствора наночастиц и традиционного электролита исследовалось в монокристаллах ниобата бария-стронция. В качестве традиционного электролита использовалась неочищенная вода. Исследуемые образцы были выращены из расплава с помощью модифицированного способа Степанова в Институте общей физики РАН, Москва. Исследование влияния наночастиц проводилось при переключении поляризации в монокристаллах конгруэнтного ниобата лития. Образцы были выращены по методу Чохральского путем вытягивания вдоль направления полярной оси и вырезаны перпендикулярно полярной оси. Пластины CLN толщиной 0,5 мм, изготовлены фирмой Crystal Technology, США. *Экспериментальные установки и методики.* Дано достаточно полное описание используемых экспериментальных установок и методик экспериментов для осуществления лазерной абляции металлической мишени в воде; выполнения фрагментации коллоидного раствора; измерения токов переключения с визуализацией доменной структуры. Описаны установки и методики измерения параметров наночастиц и коллоидного раствора, а также исследования доменной структуры.

В третьей главе приведены результаты по исследованию синтеза стабильного коллоидного раствора наночастиц серебра. Изучено влияние на размер частиц и стабильность коллоидного раствора основных параметров синтеза: состояния поверхности мишени; толщины слоя воды над мишенью; длительности фрагментации. Указаны основные параметры полученного коллоидного раствора: размер наночастиц по анализу СЭМ изображений 49±5 нм, по ДРС в распределении по числу частиц 57±10 нм.

В четвертой главе приводятся результаты создания стабильного коллоидного раствора с повышенной концентрацией наночастиц золота. Для получения коллоидного раствора с концентрацией 0,5 г/л использовалось четыре последовательных стадии синтеза: лазерная абляция золотой мишени в воде; первичная фрагментация коллоидного раствора для повышения стабильности; увеличение концентрации за счет частичного испарения воды; вторичная фрагментация для уменьшения размеров наночастиц.
Отмечается сферичность получаемых наночастиц.

В пятой главе представлены результаты исследования по созданию стабильного коллоидного раствора наночастиц CuO. Изучались важнейшие параметры процесса. Отмечается, что при оптимальных параметрах абляции был получен стабильный коллоидный раствор с концентрацией 0,1 г/л. Размер наночастиц, полученный из СЭМ изображений, 23±3 нм.

Шестая глава посвящена исследованию циклического переключения поляризации в релаксорном сегнетоэлектрике SBN61 с использованием в качестве электродов коллоидного раствора наночастиц Ag. При переключении поляризации регистрировались мгновенные изображения доменной структуры и ток переключения. Для сравнения проводилось переключение поляризации в той же области образца с помощью традиционного жидкого электролита. Измерения проводились при комнатной температуре, ниже температуры замерзания, соответствующей переходу в релаксорную фазу. Отмечается, что контраст доменной структуры при приложении поля был обусловлен электрооптическим эффектом. Области, в которых происходило переключение, находились в полидоменном состоянии и, следовательно, были оптически неоднородными, а области в монодоменном состоянии - однородными. При переключении поляризации происходил переход из исходного оптически однородного монодоменного состояния через оптически неоднородное полидоменное состояние в конечное оптически однородное монодоменное состояние с противоположным направлением спонтанной поляризации. Мгновенные изображения доменной структуры в области, покрытой электродом, при переключении поляризации с коллоидным раствором и традиционным электролитом показывали, что предварительная подготовка формировала монодоменное состояние. В результате кинетика доменов в обеих частях была подобной с заметной разницей во времени переключения. Сравнение токов переключения для различных электродов позволило выявить при использовании коллоидного раствора наночастиц серебра существенное замедление переключения. Аппроксимация токов переключения позволила выявить эффект усталости - образование и рост площади не переключающихся областей. При использовании традиционного электролита переключение начиналось с образования доменов, и полученное аппроксимацией начальное значение тока близко к нулю. При переключении с коллоидным раствором начальное значение тока было отлично от нуля, то есть переключение начиналось из полидоменного состояния. Аппроксимация токов переключения позволила определить, что для традиционного электролита переключенный заряд в исходном состоянии составлял 0,2%, а для коллоидного раствора наночастиц серебра - более 2%. Полученные особенности подтверждались наблюдением кинетики доменной структуры.

В седьмой главе проведено исследование влияния наночастиц, нанесенных на полярную поверхность высушиванием капли коллоидного раствора, на кинетику доменной структуры в ниобате лития. Исследовалось пространственное распределение наночастиц при высушивании капли. Выявлен скачкообразный режим изменения диаметра капли коллоидного раствора наночастиц серебра с концентрацией 0,1 г/л, приводящий к формированию колец из наночастиц. Для изучения процесса было проведено компьютерное моделирование. В предложенной модели рассматривалось два механизма изменения размеров капли при высушивании: 1 - уменьшение высоты капли при фиксированном положении контактной линии с поверхностью и 2 - движение контактной линии при восстановлении равновесной формы капли. В качестве процесса испарения принималась диффузия паров жидкости с поверхности капли в атмосферу. Была выявлена существенная зависимость тока переключения и формы доменов от концентрации наночастиц на полярной поверхности. При большой концентрации наночастиц, полученной высушиванием раствора с концентрацией 0,5 г/л, были обнаружены скачкообразная перестройка доменной структуры после слияния доменов и увеличение количества доменов, обусловленные преобладанием детерминированного зародышеобразования. При малой концентрации наночастиц (высушивании раствора с концентрацией 0,1 г/л) доменные стенки двигались безостановочно и отсутствовали скачки тока переключения. Образование бесформенных доменов и их независимый рост после слияния вызваны стохастическим зародышеобразованием. Отмечается, что наличие наночастиц CuO на полярной поверхности заметно уменьшало пороговое поле и увеличивало количество образующихся доменов. Эффект усиливался при увеличении концентрации наночастиц.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением поверенных и калиброванных средств измерений, аттестованных методик измерений, надежной статистикой экспериментов, применением современных и независимых методов обработки экспериментальных данных, согласием с результатами других авторов и непротиворечивостью известным физическим моделям. Достоверность расчетов подтверждается обоснованностью допущений, а также согласованностью с экспериментальными результатами.

Научная новизна работы.

1. Исследований влияния металлических наночастиц на кинетику доменной структуры ниобата лития (LN) и ниобата бария-стронция (SBN) до сих пор не проводилось.
2. Разработана методика получения стабильных коллоидных растворов наночастиц серебра, золота и оксида меди с помощью лазерной абляции в воде.
3. Предложена оригинальная модель формирования кольцевых структур из наночастиц за счет скачкообразного движения контактной линии капли на подложке при высушивании.
4. Выявлено влияние металлических наночастиц на эффект усталости при циклическом переключении SBN с использованием жидкого электрода на основе коллоидного раствора наночастиц серебра.
5. Показано, что большая концентрация наночастиц на поверхности конгруэнтного ниобата лития (CLN) приводит к росту шестиугольных доменов и возникновению импульсов тока, обусловленному детерминированным зародышеобразованием.

Научная и практическая значимость.

1. Разработаны методики, позволяющие создавать стабильные коллоидные растворы металлических наночастиц высокой концентрации для использования в физических и биомедицинских исследованиях.
2. Оригинальная модель формирования кольцевых структур из наночастиц при высушивании капли на подложке может применяться для описания усиления сигнала комбинационного рассеяния света и создания биомедицинских сенсоров.
3. Формирование доменной структуры при использовании электродов на основе наночастиц может быть использовано для создания регулярной доменной структуры с улучшенными параметрами.

Замечания по диссертационной работе.

1. В гл.7 есть раздел «Компьютерное моделирование», посвященный описанию процесса скачкообразного перемещения контактной линии при высушивании капли коллоидного раствора. Нет никакого обоснования избранной модели, не рассмотрены имеющиеся приближения и альтернативные подходы, а также достоинства и недостатки избранной модели. В конце раздела кратко сказано лишь, что результаты моделирования «находятся в соответствии с экспериментальными данными». Однако, сопоставляя рис.7.3 и 7.6 можно легко заметить, что результаты моделирования не очень хорошо согласуются с экспериментом.

2. При исследовании влияния наночастиц серебра, нанесенных на поверхность CLN, при использовании коллоидных растворов с концентрацией 0,1 и 0,5 г/л получены качественно различные сценарии кинетики доменной структуры. Для подтверждения правильности приведенного объяснения желательно исследовать влияние промежуточных концентраций наночастиц на поверхности.

3. Следует отметить неоправданно большое количество глав (7!). Небольшие (10-12 страниц) главы 3-5, посвященные описанию получения наночастиц методом лазерной абляции, можно было объединить в одну, состоящую из разделов связанных с получением наночастиц золота, серебра и оксида меди.

4. При объеме диссертационной работы 163 стр., слишком большой объем обзорной главы (60 стр.), составляющий около 40% от общего объема.

Следует отметить, что указанные замечания носят частный характер и никоим образом не снижают научную и практическую ценность диссертационной работы. Основные результаты и положения диссертации прошли апробацию на 7 Международных и 7 российских конференциях, симпозиумах и семинарах, достаточно полно отражены в 22 публикациях, в том числе в 6 статьях, опубликованных в рецензируемых журналах, входящих в список ВАК. Содержание автореферата соответствует основным идеям и выводам диссертации.

Заключение.

Диссертационная работа Тюрниной А.Е. представляет собой законченное научно-квалификационное исследование, выполненное на современном научном и методическом уровне. В ней изложены и проанализированы результаты, достоверность которых и их интерпретация на основе признанных представлений молекулярной физики и методов компьютерного моделирования, не вызывают сомнения. В работе есть соответствие полученных результатов поставленным цели и задачам, содержание автореферата

отвечает основным идеям и выводам диссертации, содержание диссертации отвечает содержанию и качеству опубликованных работ, тема диссертации соответствует заявленной научной специальности.

Совокупность полученных в работе результатов исследования, позволяет полагать, что соискателем решена задача, имеющая существенное значение для исследования кинетики доменной структуры при переключении поляризации в одноосных сегнетоэлектриках с нанесенными на полярную поверхность наночастицами. По своему объему и значимости полученных результатов диссертационная работа соответствует требованиям п.9 Положения о присуждении ученых степеней, а ее автор Тюрнина Анастасия Евгеньевна, безусловно, заслуживает присуждения искомой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

25.09.2014 **Гельчинский Борис Рафаилович**

Доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник.
Заведующий лабораторией порошковых, композиционных и наноматериалов,
Федеральное государственное учреждение науки Институт металлургии
Уральского отделения Российской академии наук.
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена,101.
Тел./факс: 343 267 8914.
e-mail: brg47@list.ru
http://www.imet-uran.ru

Подпись зав. лабораторией, д.ф.-м.н., Гельчинского Б.Р. заверяю.
Ученый секретарь ИМЕТ УрО РАН, к.х.н. Пономарёв В.И.