

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Дарьи Сергеевны ВАСИЛЬЕВОЙ «Сегнетоэлектрические и пьезоэлектрические
свойства и фазовые превращения в кристаллах глицина», представленную на
соискание ученой степени кандидата физико–математических наук по
специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Актуальность темы диссертации

В качестве объекта исследования в диссертационной работе Дарьи Сергеевны Васильевой выбран глицин – простейшая аминокислота – которая при нормальных условиях может кристаллизоваться в три полиморфные фазы: centrosymmetric α , piezo- and ferroelectric β , piezoelectric γ . Usually biomaterials-ferroelectrics are characterized by the magnitude of the piezoelectric coefficient of the order of picometers per Volt. However, for the β -phase of glycine, there are theoretical calculations, predicting a piezoelectric coefficient of the order of two orders of magnitude higher – at the level of 0.1 nanometers per Volt. Taking into account biocompatibility, such properties of the material make glycine interesting both for experimental studies, and for attempts to find for it new medical applications. In this regard, the focus of the dissertation by Vasileva on experimental and theoretical study of ferroelectric and piezoelectric properties and polymorphic phase transitions in glycine crystals is sufficiently well-founded, and the topic of the work «Ferroelectric and piezoelectric properties and phase transitions in glycine crystals» is actual.

Структура и содержание работы

Диссертационная работа Дарьи Сергеевны Васильевой состоит из введения, 5-и глав, заключения, списков сокращений и условных обозначений и цитируемой литературы. Общий объем работы составляет 117 страниц. В списке литературы к диссертации указано 177 источников.

В работе одним из основных экспериментальных средств была силовая микроскопия пьезоэлектрического отклика (СМПО). С помощью СМПО были измерены эффективные пьезоэлектрические коэффициенты различных полиморфных фаз глицина, а также исследованы полиморфные фазовые превращения из сегнетоэлектрической β -фазы глицина в неполярную α -фазу и пьезоэлектрическую γ -фазу. Была детально исследована исходная доменная структура и ее кинетика при локальном переключении в кристаллах β -глицина. Были проведены исследования структуры и механизмов формирования упорядоченных ансамблей изолированных микрокристаллов β -глицина субмикронных размеров при высыхании тонких пленок раствора.

Применение СМПО для изучения полиморфных фаз в кристаллах глицина с высоким пространственным разрешением позволило автору получить интересные результаты по управлению скоростью движения фазовой границы путем небольшого изменения влажности воздуха, в котором велись эксперименты.

К важному результату можно отнести экспериментальное обоснование механизма роста доменов на неполярном срезе кристаллов глицина. Показано, что нанодоменная структура может формироваться движением одиночных наноступенек (кинков), группировкой кинков в пучки ступеней (макроступени), а также циклическим перемещением заряженных макроступеней под действием пьезоэлектрического поля при цикле нагрев-охлаждение.

Автором проведен анализ спектров комбинационного рассеяния (КР) кристаллов глицина при фазовых превращениях, который позволил выявить

оригинальные механизмы изменения структуры важные для понимания кинетики полиморфных фазовых переходов на молекулярном уровне, эволюции доменной структуры в сегнетоэлектриках.

В диссертации разработан и теоретически обоснован метод для осаждения на проводящую подложку ансамблей упорядоченных изолированных сегнетоэлектрических микрокристаллов β -глицина субмикронных размеров. Метод может быть востребован при изготовлении элементов устройств функциональной электроники. Модель формирования упорядоченных ансамблей микрокристаллов с учетом динамики фронтов высыхания и распределения пресыщения раствора на интерфейсе жидкость–воздух (вблизи линии мениска) представляет интерес для изучения кристаллизации в неравновесных условиях и формирования самоупорядоченных структур.

Научная новизна

В работе Васильевой различие пьезоэлектрических коэффициентов было использовано для визуализации с помощью СМПО кинетики полиморфных фазовых превращений. Впервые была измерена скорость движения фазовой границы при превращении $\beta \rightarrow \gamma$, выявлена ее зависимость от влажности. Дарьей Сергеевной Васильевой были предложены механизмы изменения структуры при фазовых превращениях $\beta \rightarrow \alpha$ и $\beta \rightarrow \gamma$ на основе анализа изменений спектров КР.

В сегнетоэлектрической полиморфной β -фазе глицине было выявлено три типа доменной структуры с заряженными доменными стенками и предложены механизмы их формирования, также были обнаружены нанодомены, формирование которых отнесено за счет циклического перемещения заряженных макроступеней под действием пироэлектрического поля. Кроме того, в работе была показана существенная униполярность локального переключения доменной структуры в β -глицине, обусловленная наличием поля смещения. На примере кристаллов сегнетоэлектрической полиморфной фазы

глицина Дарья Сергеевна Васильева показала, что исходная доменная структура, ее изменение в электрическом поле в одноосных органических и неорганических сегнетоэлектриках качественно подобны, что рост доменов на неполярном срезе происходит за счет движения кинков и макроступеней.

Также автором впервые были получены упорядоченные ансамбли изолированных микрокристаллов β -глицина субмикронных размеров и предложена модель их формирования при высыхании тонких пленок раствора.

Достоверность результатов обеспечена применением поверенных и калиброванных средств 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.

По работе имеются следующие замечания и вопросы:

1. Замечание. Третье положение, выносимое на защиту, не удачно сформулировано, так как содержит чрезмерное обобщение. В диссертации и автореферате представлены доказательства положения, но, на мой взгляд, лишь для глицина.

2. Вопрос к Рис. 3.2 диссертации. Чем вызван всплеск сигнала латерального пьезоотклика на границе α - и β -фазы глицина? Не является ли ямка глубиной от 1 до 2 нм в топографии рельефа, обнаруженная на этой границе, причиной данного всплеска? В ямке контактная жесткость увеличивается, чувствительность кантилевера к латеральным смещениям возрастает, что и могло приводить к всплеску сигнала латерального пьезоотклика.

3. Вопрос к Рис. 3.7 диссертации. Не ясно, обоснован ли фрагмент «Перестроение» на Рис. 3.7 какими-либо соображениями, например расчетами локального минимума энергии?

4. Вопрос к четвертой главе, раздел 4.1. Не связана ли заметная шероховатость заряженной, по мнению автора, границы доменов «хвост-хвост», по сравнению с относительно гладкой границей «голова-голова» с лучшей подвижностью протонов в глицине по отношению к носителям отрицательного заряда?

5. Замечание к стр. 88-89. Вывод соотношения (5.5) не оправдано громоздкий. Соотношение может быть получено дифференцированием по времени равенства $r_i^2 - Const1 = r_{i+k}^2 - Const2 \Rightarrow \frac{dr_i}{dt} r_i = \frac{dr_{i+k}}{dt} r_{i+k}$.

6. Замечание. Модель, предложенная в пятой главе, кажется не достаточно обоснованной. Не проанализирована роль поверхностного натяжения и вязкости в движении жидкого мениска. Когда «островки суши» («антикапли») соприкоснулись, сильное поверхностное натяжение может инициировать их быстрое (вязкость воды мала) слияние в один островок, по аналогии с двумя каплями воды, которые после касания сливаются в одну, чтобы минимизировать поверхностную энергию. В использованных же для аналогии источниках литературы 174-176 речь идет о кристаллизации из вязких, твердых фаз.

Сделанные замечания и вопросы не снижают общей положительной оценки работы. В частности два замечания к пятой главе не делают ее хуже предыдущих. Напротив, эта последняя глава мне кажется самой красивой. В целом диссертация производит хорошее впечатление, ее интересно читать.

Заключение по диссертации Д.С. Васильевой.

Содержание диссертации соответствует Паспорту специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния, пункт 1 – «Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их

сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления».

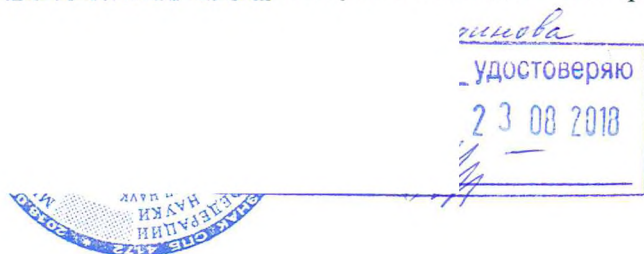
Автореферат диссертации соответствует ее содержанию и отражает полученные результаты.

Диссертация Дарьи Сергеевны Васильевой «Сегнетоэлектрические и пьезоэлектрические свойства и фазовые превращения в кристаллах глицина» является законченной научно-квалификационной работой. Замеченные недостатки не умаляют общей научной значимости.

Работа отвечает критериям пункта 9 Положения о присуждении ученых степеней, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Дарья Сергеевна Васильева заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Старший научный сотрудник
лаборатории физико-химических
свойств полупроводников,
доктор физико-математических наук

(01.04.01 Приборы и методы экспериментальной физики)




Александр Витальевич Анкудинов

Александр Витальевич Анкудинов
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук.
Адрес: 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
Телефон: (812) 297-2245, +79
Факс: (812) 297-1017
Электронная почта: alexander.ankudinov@mail.ioffe.ru, alex_ank@mail.ru