

ОТЗЫВ

официального оппонента Иванова Максима Геннадьевича 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

Исследование переключения поляризации в ниобате лития и ниобате бария-стронция с нанесенными на полярную поверхность наночастицами серебра, золота и оксида меди CuO и при использовании коллоидного раствора с наночастицами серебра в качестве жидкого электрода дает представление о перестройке доменной структуры. Это позволяет создавать регулярную доменную структуру для улучшения нелинейных свойств кристаллов. Использование наночастиц дает возможность управлять кинетикой доменной структуры за счет контролируемого введения центров зародышеобразования. Комплексное исследование переключения поляризации при использовании наночастиц является актуальным как для решения фундаментальных, так и важных прикладных проблем.

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

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 темы работы, цель и задачи, решение которых было необходимо для ее достижения. Обосновывается выбор объектов исследования, представлены основные положения, выносимые на защиту, научная и практическая ценность, а также научная новизна полученных результатов.

В первой главе приведены основные свойства сегнетоэлектриков и особенности кинетики доменной структуры в монокристаллах ниобата лития и ниобата бария-стронция. Описаны современные подходы к описанию механизма лазерной абляции в воде и фрагментации.

Вторая глава посвящена описанию исследуемых образцов, экспериментальных установок, а так же методик, использованных для исследования доменной структуры. Дано описание методов определения размера, формы, элементного состава наночастиц и стабильности коллоидного раствора.

В третьей главе приводится исследование синтеза стабильных коллоидных растворов наночастиц серебра. Изучено влияние на размер частиц и стабильность коллоидного раствора основных параметров синтеза. Указаны основные характеристики полученного коллоидного раствора.

Четвертая глава посвящена созданию стабильного коллоидного раствора наночастиц золота концентрацией до 0,5 г/л. Методика синтеза включала следующие этапы: абляцию золотой мишени в воде; первичную фрагментацию коллоидного раствора для повышения стабильности; концентрирование; вторичную фрагментацию для уменьшения размеров наночастиц. Обнаружено, что наиболее эффективная фрагментация проходила при

максимальной плотности энергии излучения. Приведены параметры полученных наночастиц золота после концентрирования коллоидного раствора.

В пятой главе представлены исследования по созданию стабильного коллоидного раствора наночастиц CuO. Показано, что при уменьшении плотности энергии лазерного излучения существенно уменьшались размер наночастиц и дзета-потенциал. Обнаружено существенное уменьшение размера частиц при первичной фрагментации. Показано образование веретенообразных структур при нагреве коллоидного раствора.

Шестая глава посвящена исследованию переключения поляризации в релаксорном сегнетоэлектрике SBN61 с использованием в качестве электродов коллоидного раствора наночастиц Ag. С помощью математической обработки мгновенных изображений доменной структуры и анализа тока переключения модифицированной формулой Колмогорова-Аврами были определены константы, связанные со временем переключения для старой и новой монодоменных частей. Различие кинетики переключения старой и новой частей было отнесено за счет влияния внутреннего поля смещения. С помощью анализа изменения поля смещения в процессе циклического переключения была определена постоянная времени релаксации. Аппроксимация токов переключения модифицированной формулой Колмогорова-Аврами позволила выявить в случае коллоидного раствора наночастиц эффект усталости - образование и рост площади не переключающихся областей. Приведено значение доли переключенного заряда в случае традиционного электролита и коллоидного раствора наночастиц.

В седьмой главе исследовано влияния наночастиц, нанесенных на полярную поверхность высушиванием капли коллоидного раствора, на кинетику доменной структуры в ниобате лития. Проведено компьютерное моделирование для изучения процесса высушивания капли коллоидного раствора наночастиц с формированием колец. Обнаружена существенная зависимость формы доменов и тока переключения от концентрации наночастиц на полярной Z+ поверхности CLN. При большой концентрации наночастиц особенности тока и форма доменов подобны переключению без наночастиц. Обнаружены скачкообразные процессы перестройки доменной структуры, сверхбыстрое восстановление формы домена после слияния растущих доменов и увеличение количества микро - и нанодоменов, что было объяснено преобладанием детерминированного зародышеобразования. Обнаружено, что при малой концентрации наночастиц отсутствовали скачки тока переключения, форма доменов отличалась от шестиугольной, что объяснялось стохастическим зародышеобразованием. Показано, что наличие наночастиц оксида меди на полярной поверхности приводило к увеличению количества образующихся доменов. Эффект усиливался при увеличении концентрации наночастиц.

Научная новизна представленной работы состоит в следующем:

1. Формирование частиц субмикронных размеров при взрывном испарении отнесено за счет удаления образовавшегося при полировке поверхностного слоя, состоящего из нанокристаллов.
2. Разработана методика получения стабильных коллоидных растворов наночастиц серебра с концентрацией 0,5 г/л и размером наночастиц 49 ± 5 нм с помощью лазерной абляции в воде и концентрирования.
3. Впервые разработаны методики получения стабильных коллоидных растворов с концентрацией 0,5 г/л наночастиц золота со средним диаметром от 32 до 52 нм и наночастиц CuO диаметром 23 ± 3 нм с помощью лазерной абляции, двухстадийной фрагментации и концентрирования.

4. Изучен процесс формирования и роста наноструктур веретенообразной формы со средней длиной 300 нм и шириной 60 нм за счет объединения сферических наночастиц при нагреве коллоидного раствора наночастиц CuO.
5. Предложена оригинальная модель формирования кольцевых структур из наночастиц за счет скачкообразного движения контактной линии капли на подложке при высушивании.
6. Впервые выявлено влияние металлических наночастиц на эффект усталости при циклическом переключении SBN с использованием жидкого электрода на основе коллоидного раствора наночастиц серебра.
7. Обнаружено, что большая концентрация наночастиц на поверхности CLN приводит к росту шестиугольных доменов и возникновению импульсов тока, обусловленному детерминированным зародышеобразованием. Плавный рост бесформенных доменов при малой концентрации характерен для стохастического зародышеобразования.
8. Показано, что при увеличении концентрации наночастиц оксида меди на поверхности CLN заметно увеличивается количество образующихся доменов.

Научная и практическая значимость:

1. Разработанные методики, которые позволили создавать стабильные коллоидные растворы металлических наночастиц высокой концентрации, будут использоваться в нанотоксикологических и биомедицинских исследованиях.
2. Оригинальная модель формирования кольцевых структур из наночастиц при высушивании капли на подложке может быть использована для создания биомедицинских сенсоров, основанных на усилении сигнала комбинационного рассеяния света.
3. Формирование доменной структуры при использовании электродов на основе наночастиц может быть использовано для создания регулярных доменных структур с улучшенными параметрами.

В целом, несмотря на достаточно сложный и разноплановый состав работы, основные результаты по каждому из разделов представляются достоверными, так как получены с использованием современных методов и приборов, не противоречат здравому смыслу и имеющимся в литературе данным.

Замечания по диссертационной работе.

1. В тексте диссертации говорится об изменении плотности энергии лазерного излучения на мишени при проведении различных экспериментов, но не указывается, за счет чего это было сделано – изменения частоты следования или энергии импульсов лазерного излучения. Такой важный для понимания процессов лазерной абляции параметр, как плотность мощности лазерного излучения на мишени не указывается при описании экспериментов. Читатель вынужден из имеющихся данных вычислять эту величину самостоятельно, что несколько затрудняет восприятие работы.
2. При описании экспериментов по лазерному синтезу наночастиц не указано, был ли проведен контроль уровня pH водной суспензии. Известно, что величина дзета-потенциала наночастиц в водной суспензии является функцией от pH. Учитывая возможность протекания плазмохимических реакций в процессе подготовки коллоидных растворов, диссертанту следовало бы показать взаимосвязь изменения величины дзета-потенциала наночастиц и уровня pH водной суспензии.
3. Описанный в Гл.4 процесс распада после двух дней хранения в водной суспензии наночастиц золота частично сплавленных между собой в процессе лазерного синтеза на отдельные сферические наночастицы следовало бы подтвердить дополнительными (помимо электронной микроскопии) методами, так как наблюдаемый факт совсем не очевиден и противоречит механизму Оствальдовского созревания, т.е. росту больших наночастиц за счет маленьких.

Следует отметить, что указанные замечания не влияют на основные результаты, представленные в защищаемых положениях, и на полезность работы. Диссертация является законченной научно-исследовательской работой. Полученные результаты достаточно обоснованы и достоверны, а также полно представлены в публикациях. Автореферат адекватно отражает основное содержание диссертации.

Заключение.

Диссертация Тюрниной Анастасии Евгеньевны на тему «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» соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Тюрнина Анастасия Евгеньевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

30.09.2014

Иванов Максим Геннадьевич

Кандидат технических наук.

Заместитель директора по научной работе.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук.

620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 10б.

Тел.:(343) 267-87-96, факс:(343) 267-87-94

e-mail: max@ier.uran.ru

<http://www.ier.uran.ru/>

Подпись зам. директора по научной работе, к.т.н., Иванова М.Г. заверяю.

Ученый секретарь ИЭФ УрО РАН, к.ф.-м.н.



Кокорина Е.Е.