#### Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу ВАСИЛЬЕВОЙ Дарьи Сергеевны «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

Соискатель в своей работе верно отмечает, что глицин является простейшей аминокислотой и в сегнетоэлектрической полиморфной фазе может служить модельным материалом для исследования доменной структуры и механизмов переключения поляризации в органических сегнетоэлектриках, которые представляют собой биосовместимые пьезоэлектрические материалы и могут использоваться для биомедицинских применений. Также изготовление упорядоченных массивов изолированных сегнетоэлектрических нано- и микрокристаллов, поляризация в которых может быть переключена независимо, является важной задачей для создания миниатюрных элементов памяти.

Целью диссертационной работы Васильевой Д.С. является «исследование пьезоэлектрических и сегнетоэлектрических свойств и полиморфных фазовых превращений в кристаллах глицина», что, несомненно, актуально как для решения фундаментальных проблем физики твердого тела, так и для практических применений.

# Структура, содержание и результаты работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списков сокращений и условных обозначений и цитируемой литературы. Общий объем работы составляет 117 страниц. В заключении представлены общие выводы и перспективы дальнейшего развития темы.

Во введении сформулированы основные цели и конкретные задачи работы, обоснована актуальность проводимых исследований, сформулированы защищаемые положения, показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов, описаны используемые методики, обозначен личный вклад автора и приведена информация об апробации работы и публикациях автора по теме диссертации.

Первая глава представляет собой обзор литературы и включает в себя описание основных свойств сегнетоэлектриков и пьезоэлектриков, а также современные представления о молекулярных кристаллах. Указано, что при нормальных условиях кристаллы глицина могут существовать в трех полиморфных фазах, две из которых являются нецентросимметричными и обладают пьезоэлектрическими свойствами. Также показано, что β-фаза, в которой наблюдалась сегнетоэлектрическая доменная структура, метастабильна и при повышенной влажности превращается в α- и γ-фазы.

Вторая глава включает в себя описание исследуемых образцов, экспериментальных установок и используемых в работе методик.

В третьей главе приводятся результаты исследования пьезоэлектрических свойств кристаллов глицина и полиморфных фазовых превращений.

Были измерены эффективные пьезоэлектрические коэффициенты (вертикальный и латеральный) полиморфных фаз глицина с помощью силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика и показано, что существенное различие пьезоэлектрических коэффициентов для разных фаз позволяет для исследования полиморфных эту методику использовать превращений. Наблюдались фазовые превращения  $\beta \rightarrow \alpha$  и  $\beta \rightarrow \gamma$  при повышенной влажности. С помощью силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика была визуализирована фазовая граница для обоих переходов, сравнительно медленного перехода β → γ было подробно исследовано движение фазовой границы и определена зависимость скорости движения от влажности.

Также на основании анализа спектров комбинационного рассеяния света в кристаллах до и после фазовых превращений были предложены схемы структурных изменений кристаллической решетки в процессе полиморфных превращений  $\beta \rightarrow \alpha$  и  $\beta \rightarrow \gamma$ .

<u>Четвертая глава</u> посвящена исследованию исходной доменной структуры и изменению доменной структуры при локальном переключении поляризации в кристаллах  $\beta$ -глицина на  $\alpha$ -неполярном срезе.

Обнаружены три типа исходной доменной структуры с заряженными доменными стенками, образование которых отнесено за счет влияния слоев роста и пироэлектрических полей. Кроме того, экспериментально показана возможность переключения поляризации в кристаллах β-глицина под действием пироэлектрического поля. Впервые проведенные исследования кинетики доменной структуры в β-глицине выявили существенную униполярность локального переключения, обусловленную наличием поля смещения. Также обнаружены эффекты самопроизвольного обратного переключения после выключения внешнего поля и «аномального» роста доменов с направлением поляризации, не совпадающим с направлением внешнего поля, и показано, что рост доменов на неполярном срезе в поле, а также их уменьшение после выключения поля происходят за счет движения в полярном направлении элементарных ступеней и формирующихся макроступеней. В целом, в данной главе на примере кристаллов β-глицина показано, что наблюдающиеся особенности исходной доменной структуры и ее изменения в электрическом поле в органическом сегнетоэлектрике качественно подобны закономерностям, обнаруженным ранее при исследовании доменной структуры и ее локального одноосных неорганических неполярном срезе В переключения на сегнетоэлектриках.

<u>Пятая глава</u> посвящена исследованию формирования и измерению свойств ансамблей микрокристаллов глицина, образующихся на подложке при высыхании пленки водного раствора глицина.

Было показано, что при высыхании тонких пленок раствора на проводящей подложке образуются упорядоченные ансамбли однородно распределенных изолированных микрокристаллов β-глицина субмикронных размеров. Ансамбли состоят из разделенных границами зерен в форме многоугольников. Микрокристаллы выстроены в цепи, радиально расходящиеся от центров зерен. Также предложена модель формирования ансамблей микрокристаллов, учитывающая неодновременное образование точек разрыва пленки раствора, динамику фронтов высыхания и неоднородное распределение пересыщения раствора вблизи линии раздела раствор-воздух-подложка. Кроме того, было показано, что наблюдаемые прямые границы зерен при неодновременном образовании точек разрыва можно объяснить зависимостью от времени скорости движения фронтов высыхания.

Степень обоснованности, достоверности, научная новизна, практическая и теоретическая значимость положений и выводов, сформулированных в диссертации.

защиту, достаточно Научные положения автора, вынесенные на обоснованы, отражают научную новизну и практическую ценность и подтверждены представленными результатами исследований. 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 и подтверждается рядом публикаций в рецензируемых научных журналах, входящих в базы данных Web of Science и Scopus. Результаты расчетов совпадают с экспериментальными данными.

Полученные автором результаты являются новыми. Они имеют важное значение для физики конденсированного состояния и ее приложений. Выводы полны и адекватны.

### Недостатки в содержании и оформлении диссертации.

- 1)На изображениях, полученных с помощью силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика поставлены стрелки, указывающие направления поляризации в доменах. Однако в работе не описано, каким способом определены эти направления.
- 2) В работе отсутствует информация об изменении структуры глицина при переключении поляризации
- 3) Не проведена количественная оценка величины поля смещения.
- 4) Было бы целесообразно провести более детальные исследования заряженных доменных стенок, в частности- с использованием конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния.

Следует отметить, что высказанные замечания касаются частных вопросов и не влияют на общую положительную оценку диссертации.

# Заключение по диссертации Д.С. Васильевой.

Содержание диссертационной работы Дарьи Сергеевны Васильевой 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».

Диссертационная работа выполнена под научным руководством доктора физико-математических наук профессора Шура Владимира Яковлевича и

представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, в которой представлено исследование пьезоэлектрических и сегнетоэлектрических свойств и полиморфных фазовых превращений в кристаллах глицина.

Работа отвечает критериям пункта 9 Положения о присуждении ученых степеней, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Васильева Д.С. заслуживает присуждения ученой степени кандидата физикоматематических наук по специальности 01.04.07 — Физика конденсированного состояния.

Главный научный сотрудник Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета профессор по кафедре общей физики, доктор физико-математических наук (01.04.07 — Физика конденсированного состояния)

Раевский Игорь Павлович

21.08.2018

Федеральное Государственное Автономное Образовательное Учреждение Высшего Образования «Южный федеральный университет», Научно-исследовательский институт физики. 344090, пр. Стачки, 194. Ростов-на-Дону, Россия

e-mail: ipraevskiy@sfedu.ru

тел.: +7 (863) 243-36-76

факс: +7 (863) 243-40-44

Подпись Раевского И.П. заверяю:

Директор НИИ физики Южного федерального университета, И.А. Вербенко

НИИ физики ЮФУ Исх. № 604/320 от 22.08. 2018 г.