

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о диссертации Нгуена Хоай Тхыонга “Релаксационные явления в сегнетоэлектрических композитах с матрицей из нанокристаллической целлюлозы”, представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния».

Выяснение закономерностей проявления размерного эффекта в системах ультрадисперсных частиц различной топологии и размерности является одной из актуальных задач современной физики конденсированного состояния, имеющей важное прикладное значение, связанное с интенсивным развитием нанотехнологий. Примером таких систем, например, являются тонкие пленки (~10 нм) сополимеров винилиденфторида - трифторэтилена, полученные методом Ленгмюра – Блоджетт.

Гораздо менее изучены композиционные материалы, представляющие собой полярные диэлектрики, внедренные в пористые структуры, имеющие разветвленную сеть сквозных пор. Здесь они образуют либо систему изолированных частиц, либо сложную дендритную структуру, определяемую размерами и топологией пор исходной матрицы, поверхностным натяжением, смачиваемостью и т.п.

Свойства этих структур в значительной степени определяются поверхностью наночастиц и ее взаимодействием с матрицей. Это приводит к тому, что свойства нанокompозита определяются не только суммой или произведением свойств составляющих его соединений, но характером их механического и физико-химического взаимодействия.

Интенсивность проводимых в области наноматериалов исследований в значительной степени стимулируется широкими перспективами практического использования сегнетоэлектриков, в частности для создания различных оптоэлектронных преобразователей, создания устройств памяти и т.д.

Надо заметить, что к настоящему времени уже известен большой ряд научных трудов, посвященных решению этой проблемы. Однако в полной мере она до сих пор не решена.

В связи с этим диссертация Нгуена Хоай Тхыонга, целью которой является исследование дисперсии диэлектрической проницаемости композитов, полученных из нанопористой матрицы в виде нанокристаллической целлюлозы с сегнетоэлектрическими включениями триглицинсульфата и нитрита натрия, безусловно, представляется **актуальной**.

В соответствии с поставленной целью соискатель поставил перед собой следующие **задачи**:

- получение сегнетоэлектрических композитов из гель-пленки нанокристаллической целлюлозы с разной ориентацией ее наноканалов относительно поверхности образца с включениями водородсодержащего (триглицинсульфата) и неводородсодержащего (нитрита натрия) сегнетоэлектриков;
- исследования структуры и диэлектрических свойств полученных сегнетоэлектрических композитов;



- исследование дисперсии диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрических композитов в низко- и инфранизкочастотном диапазонах ( $10^{-3} - 10^6$  Гц) при различных температурах;
- исследование влияния влажности на электрофизические свойства указанных сегнетоэлектрических композитов.

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка использованных источников, включающего 100 наименований. Объем диссертации насчитывает 116 страниц машинописного текста, включая 65 рисунков и 3 таблицы.

Работа **хорошо апробирована**. Ее основные результаты были представлены на 12 российских и международных конференциях и семинарах, опубликованы в 11 научных работах, 6 из которых входят в число рекомендованных ВАК РФ.

Диссертация *соответствует* паспорту специальности 01.04.07 «Физика конденсированного состояния». Ее автореферат *соответствует содержанию* и структуре диссертации и адекватно отражает полученные в работе результаты.

**Во введении** соискателем обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель и поставлены основные задачи, определены объекты исследования, отмечены новизна и практическая ценность полученных результатов. Отмечен личный вклад автора. Представлены основные научные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения о публикациях, апробации работы, ее структуре и объеме.

**В первой главе** изложен литературный обзор по теме диссертации. Представлены теоретические и экспериментальные сведения об объектах исследования. Акцент сделан на анализе дисперсии диэлектрического отклика в сегнетоэлектриках и композитах на их основе в диапазоне низких и инфранизких частот. Проведенный анализ показал, что в низко- и инфранизкочастотном диапазоне в композиционных материалах большую роль играют процессы релаксации носителей заряда на границах матрица - сегнетоэлектрические частицы, приводящие к значительной дисперсии по механизму Максвелла-Вагнера. Спектр диэлектрической дисперсии в таких композитах достаточно сложен, он обусловлен характеристиками компонент композита и взаимодействием между ними, приводящим к возникновению новых областей дисперсии. Это обстоятельство делает актуальным проведение подробных исследований медленных релаксационных процессов в наноразмерных гетерогенных структурах.

**Вторая глава** содержит четыре раздела. В *первых двух разделах* описана методика приготовления композиционного материала на основе триглицинсульфата и нанокристаллической целлюлозы (ТГС – НКЦ). Изложены данные рентгенодифракционного исследования композитов, показавшие, что внедренный материал обладает той же кристаллической структурой, что и



его компоненты в объемном состоянии. Приведены сведения об измерительной установке и входящих в ее состав средствах измерения.

*Третий раздел* этой главы посвящен изложению результатов исследований диэлектрических и поляризационных свойств композита ТГС – НКЦ. Обнаружено заметное повышение температуры пиков диэлектрической проницаемости, соответствующих сегнетоэлектрическому фазовому переходу в частицах ТГС, внедренных в каналы НКЦ и их размытие.

Показано, что наблюдаемое смещение температуры сегнетоэлектрического фазового перехода ( $T_C$ ) в синтезированных нанокompозитах в высокотемпературном направлении может быть связано с фиксацией поляризации в сегнетоэлектрических включениях водородными связями с матрицей.

Наряду с этим, автор полагает, что наблюдаемое в эксперименте размытие максимума диэлектрической проницаемости, очевидно, обусловлено разбросом диаметров наноканалов в матрице НКЦ и с неодинаковым их заполнением частицами триглицинсульфата.

В *разделе четыре* обсуждаются электрические, диэлектрические и поляризационные свойства композита на основе нитрита натрия и нанокристаллической целлюлозы ( $\text{NaNO}_2$  - НКЦ). В этом материале характерный для сегнетоэлектрического фазового перехода пик диэлектрической проницаемости не наблюдается. Однако по совокупности косвенных признаков делается вывод о существенном понижении температуры сегнетоэлектрического фазового перехода. Предполагается, что снижение температуры сегнетоэлектрического фазового перехода в наночастицах  $\text{NaNO}_2$  обусловлено действием деполяризующего поля, значительно повышающим энергию полярного состояния.

**Третья глава** посвящена анализу дисперсии диэлектрического отклика в нанокompозитах ТГС - НКЦ и  $\text{NaNO}_2$  – НКЦ в диапазоне частот 0,001 – 1000000 Гц. Обсуждается также влияние влажности на электрофизические свойства композитов.

Глава содержит четыре раздела. В *Первом разделе* описана структурная схема измерительной установки и ее технических характеристик. Приведена оценка погрешностей измерения температуры и электрической емкости.

Дисперсия диэлектрической проницаемости композитов нанокристаллическая целлюлоза с триглицинсульфатом обсуждается в *разделе два*.

Обнаружено, что частотные зависимости действительной и мнимой компонент диэлектрической проницаемости имеют две области дисперсии. В интервале частот 0,001 - 10 Гц значения обоих компонент диэлектрической проницаемости уменьшаются с ростом частоты по универсальному степенному закону релаксации. В диапазоне от 10 Гц до 1 кГц имеет место слабое уменьшение диэлектрического отклика с ростом частоты измерительного поля.

Анализ, проведенный в терминах дисперсии электрического модуля показал, что температурные зависимости времени релаксации электрического модуля для композита ТГС – НКЦ и матрицы (НКЦ) следуют закону Арре-



ниуса. Полученные значения энергии активации составляют 0.52 эВ и 0.96 эВ для композита и матрицы НКЦ, соответственно.

Дисперсия диэлектрической проницаемости для исследуемого нанокompозита в диапазоне частот  $10 - 10^6$  Гц удовлетворительно описывается уравнением Коула – Коула. Эта дисперсия наиболее отчетливо проявляется в окрестностях сегнетоэлектрического фазового перехода во внедренных частицах ТГС и связывается с вкладом доменного механизма.

В *третьем разделе* третьей главы описаны результаты исследований дисперсии диэлектрической проницаемости в композите  $\text{NaNO}_2$  - НКЦ. Исследования поведения частотных зависимостей действительной и мнимой компонент комплексной диэлектрической проницаемости, при различных температурах для композита  $\text{NaNO}_2$  - НКЦ показали, что значения обеих компонент существенно возрастают с понижением частоты измерительного поля. Частотные зависимости мнимой компоненты в диапазоне частот 0,001 Гц – 10 Гц подчиняются универсальному степенному закону. Значения степени  $n$  увеличиваются с ростом температуры, что указывает на существенный вклад подвижных носителей заряда в диэлектрический отклик.

Обнаруженная сильная дисперсия диэлектрической проницаемости и проводимости в композите  $\text{NaNO}_2$  - НКЦ могут быть обусловлены наличием ионов  $\text{Na}^+$  с высокой подвижностью в данном композите, которые могут накапливаться на границах зерен нитрита натрия и матрицы, что дает большой вклад в поляризацию.

В *четвертом разделе* обсуждается влияние влажности на электрофизические свойства композитов, полученных из матрицы нанокристаллической целлюлозы с сегнетоэлектрическими включениями.

Диэлектрические исследования образцов композитов ТГС - НКЦ не подвергшихся термической обработке показали наличие двух максимумов в зависимостях диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь. После отжига низкотемпературный максимум исчезает для обеих серий образцов, а высокотемпературный максимум становится более выраженным. Температура высокотемпературного максимума практически не меняется после термической обработки. Значения и диэлектрической проницаемости и тангенса диэлектрических потерь в композитах после отжига образцов значительно снижаются. Полученные результаты говорят в пользу того, что низкотемпературный максимум потерь в свежеприготовленных образцах вероятнее всего связан с наличием молекул воды.

На основании проведенных экспериментальных исследований соискателем получен ряд важных, принципиально *новых результатов*:

1. В сегнетоэлектрическом композите ТГС - НКЦ температура фазового перехода в полярное состояние смещена в область более высоких температур относительно точки Кюри объемного ТГС на 5-9 °С, что связывается со стабилизацией полярной фазы вследствие взаимодействия наночастиц триглицинсульфата в матрицей.



2. Для композита ТГС - НКЦ выявлено наличие трех областей диэлектрической дисперсии: по механизму Максвелла-Вагнера, а также коул-коуловская релаксация и дисперсия линейного типа, обусловленные соответственно обратимым и необратимым движением доменных стенок в наночастицах триглицинсульфата.

3. Диэлектрическая проницаемость композита НКЦ+ТГС обладает анизотропным поведением. Более высокие значения диэлектрической проницаемости и поляризации для композита НКЦ+ТГС с перпендикулярным расположением наноканалов относительно поверхности образца обусловлены тем, что дипольные моменты наночастиц ТГС преимущественно ориентируются вдоль нановолокон.

4. В композите  $\text{NaNO}_2$  - НКЦ фазовый переход в полярное состояние происходит при температуре  $110^\circ\text{C}$ , т.е. значительно ниже точки Кюри для объемного  $\text{NaNO}_2$  ( $T_k = 164^\circ\text{C}$ ).

Диссертация Нгуена Хоай Тхьонга имеет важное *практическое значение*.

Установленные в результате выполнения работы физические закономерности углубляют представления о структурных, фазовых переходах в полярных полимерах в условиях «ограниченной геометрии».

Результаты данной работы могут быть использованы при разработке электронных устройств на основе наноструктурированных сегнетоэлектрических материалов. Они могут быть востребованы в научных лабораториях, занимающихся созданием пьезоэлектрических устройств, в центрах, связанных с исследованиями проблем сегнетоэлектрических явлений, а также проблем микро- и нанотехнологий. К числу таковых следует отнести, например, ИК РАН им. А.В. Шубникова (г. Москва), Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (технический университет), Воронежский государственный технический университет, ФТИ им. А.Ф. Иоффе (С. – Петербург).

Отдельные результаты исследований могут найти применение при разработке учебных курсов по дисциплинам «Физическое материаловедение» и «Физика полярных диэлектриков» для студентов, обучающихся по направлению «Техническая физика».

Вместе с тем, работа не лишена *недостатков*, некоторые из которых отмечены ниже.

1. В диссертации отсутствует информация о характерных размерах наночастиц внедренных в поры нанокристаллической целлюлозы сегнетоэлектриков.

2. Автор не сообщает об объемной доли пор в матрице и степени их наполненности сегнетоэлектрическим материалом.

3. Соискатель дважды описывает экспериментальную установку на стр. 46 и 66. При этом отсутствует расчет погрешностей измерений поляризации, диэлектрической проницаемости и температуры.



4. Для некоторых образцов композита ТГС - НКЦ наблюдаются два максимума на температурной зависимости диэлектрической проницаемости. Автор связывает, оба эти максимума с сегнетоэлектрическим фазовым переходом, реализующимся из-за неоднородности материала в различных частицах при различных температурах. При этом не рассматривается ситуация, когда высокотемпературный максимум может иметь релаксационную природу, как то случается в параэлектрической фазе ряда кристаллов со структурой перовскита.

5. В работе встречаются стилистические и грамматические ошибки. Так, например, на стр. 56 читаем: «Типичная зависимость  $P(T)$  для монокристалла ТГС при комнатной температуре...»

Однако, сделанные замечания не уменьшают ценность работы и не влияют на ее основные выводы и защищаемые положения. Диссертация Нгуена Хоай Тхыонга по актуальности, новизне, масштабу проведенных в ней исследований и по совокупности полученных результатов отвечает критериям п. 9 и другим требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК Минобрнауки РФ, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 N 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Нгуен Хоай Тхыонг, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

д.ф.-м.н., профессор,



Л.Н Коротков

11. 10. 2016 г.

Леонид Николаевич Коротков - д.ф.-м.н., профессор, профессор кафедры физики твердого тела федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО ВГТУ).

Раб. телефон: 4732 46 66 47

Электронный адрес: [l\\_korotkov@mail.ru](mailto:l_korotkov@mail.ru)

Адрес организации: 394026, г. Воронеж, Московский пр-т, 14, ФГБОУ ВО ВГТУ.

Подпись *Л.Н. Коротков* заверено  
 Чл. секретариата *Л.Н. Коротков* совета ВГТУ  
*Л.Н. Коротков*

