

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу ЕЛИСЕЕВА Антона Юрьевича «Процессы переключения и диэлектрический гистерезис керамики цирконата-титаната свинца и монокристаллов ниобата бария кальция», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Проблемы диссипации энергии находятся в начальной стадии разработки, когда речь идет о микроскопических процессах, протекающих в твердых телах. На первый план выходит проблема потерь энергии, в частности зависимость выделения тепла (при электрических и механических воздействиях на атомарном уровне) от структурных особенностей вещества. Так в сегнетоэлектрических материалах в значительной степени проявляются потери, обусловленные движением доменных стенок в процессе переключения в электрических полях. Существенный вклад в диэлектрические потери могут вносить как структурные особенности (размер зерен керамических материалов), так и замещающие компоненты (атомы или оксидные группы в монокристаллах твердых растворов). Поскольку процессы переключения при использовании больших электрических полей могут приводить к энергетическим потерям, проявляющимся в виде значительной генерации тепла (саморазогрев образца), рассмотрение связи особенностей процессов переключения с температурой саморазогрева для разных типов сегнетоэлектрических материалов является *актуальной задачей*, как в научном, так и в прикладном отношении.

Целью работы являлось выявление связи саморазогрева образцов монокристаллов твердых растворов ниобата бария–кальция $\text{Ca}_{0.32}\text{Ba}_{0.68}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN32) и пьезокерамики цирконата-титаната свинца $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ 1% (ЦТС-19) с процессами переключения в электрических полях.

В соответствии с целью были поставлены следующие **основные задачи**:

1. Разработка метода наблюдения петель диэлектрического гистерезиса с одновременным контролем температуры образца при выдержке в переменных электрических полях разных частот.
2. Разработка метода компьютерной обработки петель диэлектрического гистерезиса для дальнейшего анализа.
3. Получение широкого спектра петель диэлектрического гистерезиса для образцов CBN32 и пьезокерамики ЦТС-19.
4. Проведение аналитического анализа диэлектрических характеристик исследуемых материалов в условиях саморазогрева.

Достоверность результатов диссертации обеспечивается корректной постановкой исследовательских задач; применением современных методов регистрации и обработки экспериментальных результатов; апробацией на международных и всероссийских конференциях; публикациях в рецензируемых изданиях.

Представленная диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы из 133 наименований, работа изложена на 144 страницах основного текста, содержит 102 рисунка и 14 таблиц.

Во введении дана общая характеристика работы, обоснована актуальность темы, определена цель исследований, поставлены задачи работы. Показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Сформулированы основные научные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения об апробации работы, публикациях по теме диссертации, личном вкладе автора, структуре и объеме работы.

Первая глава посвящена обзору литературы и постановке задачи исследований. Представлены современные применения сегнетоэлектрических материалов в разных областях науки и техники. Приведены результаты исследования основных диэлектрических характеристик исследуемых материалов: пьезоэлектрической керамики состава ЦТС-19 и монокристаллов CBN32. Рассмотрена проблема тепловыделения, возникающая в сегнетоэлектрических материалах под воздействием сильных электрических полей и/или полей высокой частоты. Подробно расписаны механизмы потерь в сегнетоактивных материалах. В литературном обзоре описаны работы, целью которых являлось исследование процессов тепловыделения в многослойных пьезоэлектрических актюаторах с разными размерами и характеристиками. Показано наличие взаимосвязи между температурой саморазогрева, различными параметрами материалов и электрических полей, в которых осуществляется выдержка. Отмечается, что потери, обусловленные процессами переключения в сегнетоэлектриках (диэлектрический гистерезис), могут быть как вредными, так и полезными.

На основе анализа литературных данных сформулирована постановка задач исследований.

Вторая глава посвящена описанию используемой в работе экспериментальной установки по исследованию петель диэлектрического гистерезиса, тестированию используемого оборудования, подробно изложен развиваемый автором метод компьютерной обработки и анализа результатов.

В первом пункте главы описывается модернизация классической установки наблюдения петель диэлектрического гистерезиса для исследования процессов переключения в полях широкого диапазона частот с разной формой сигнала. Во втором пункте подробно изложен метод компьютерной обработки экспериментальных данных, полученных с помощью цифровой фотокамеры с

экрана аналогового осциллографа. Приведена оценка погрешности полученных в работе результатов.

В третьей главе излагаются экспериментальные результаты исследования петель диэлектрического гистерезиса образцов монокристалла CBN32 в процессе выдержки в синусоидальных полях разных частот амплитудой 1270 В/мм. Показано, что под воздействием переменного электрического поля имеет место эволюция (формовка) петли диэлектрического гистерезиса, сопровождающаяся саморазогревом образца. Трансформация петли в полную происходит только на тех частотах, при которых образец в процессе разогрева достигал температуры 80 °С, выше которой имеет место резкое уменьшение коэрцитивного поля, приводящее к увеличению величины переключаемой поляризации. При этом вид температурных зависимостей коэрцитивного поля и переключаемой поляризации аналогичен наблюдаемому в условиях обычного нагрева в термостатируемой камере. На частотах электрического поля ниже определенного значения, названного критической частотой, трансформация частной петли в полную отсутствовала. Экспериментально показано, что температура саморазогрева, до которой разогревается образец при воздействии на него переменным электрическим полем, имеет максимальное значение в диапазоне частот электрического поля 120 – 300 Гц. С дальнейшим увеличением частоты переключающего поля она снижается. Увеличение частоты переключающего электрического поля приводит к уменьшению переключаемой поляризации (P_{rev}) не только для частных петель (наблюдаемых в начальный момент подачи на образец электрического поля), но и для сформированных петель гистерезиса. При этом отмечается, что зависимость $P_{rev}(f)$ для полных петель диэлектрического гистерезиса коррелирует с частотной зависимостью температуры саморазогрева.

Четвертая глава посвящена экспериментальным исследованиям эволюции петель диэлектрического гистерезиса керамики ЦТС-19. В пункте 4.1. описываются процессы переключения в электрическом поле с частотой 50 Гц для образцов площадью 4.9 и 0.25 см². Показано, что у образцов керамики ЦТС-19, также, как и у монокристаллов CBN32, при выдержке образца в переменном электрическом поле происходит изменение формы петли диэлектрического гистерезиса с одновременным саморазогревом образца. Вид петли гистерезиса и температура саморазогрева зависели от подаваемого на образец электрического напряжения. Несмотря на то, что согласно общей теории процессов переключения коэрцитивное поле является характеристикой материала и не должно зависеть от геометрических параметров исследуемых образцов, в диссертационной работе показана зависимость температуры саморазогрева от площади исследуемых образцов. Соответственно раскрытие петель диэлектрического гистерезиса при одинаковом значении амплитуды электрического поля (E_m) на одинаковой частоте имело место только для образца большей площади. Также в работе отмечено, что в переменных полях, при которых частные петли не раскрывались, так же, как и в постоянных полях саморазогрев образцов отсутствовал.

Далее в пункте 4.2. представлены результаты исследования процессов переключения в синусоидальном поле и в импульсных полях в форме меандра разных частот для образца керамики ЦТС-19 площадью 0.25 см^2 . Показано, что максимальная температура саморазогрева и величина переключаемой поляризации керамики ЦТС-19, так же, как и для СВН32 зависят от частоты переключающего электрического поля. Установлено, что трансформация петли в полную происходит при достижении образцом ЦТС-19 температуры $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Установлено, что в синусоидальном поле, образец разогревался до данной температуры на частотах выше 220 Гц . При равных амплитудах подаваемого на образец напряжения в импульсных полях минимальная частота, на которой температура достигала критического значения, достаточного для трансформации петли в полную, оказывалась меньше, чем при выдержке образцов в синусоидальном поле. Уменьшение амплитуды импульсов переключающего поля приводит к увеличению критической частоты, необходимой для трансформации петли в насыщенную. Если для электрических импульсов напряжением 850 В критическая частота составляла 150 Гц , то для 700 В – 360 Гц и для 600 В – 630 Гц .

Пятая глава посвящена обсуждению экспериментальных результатов. Для всех исследуемых материалов имеет место одинаковое поведение петель диэлектрического гистерезиса в зависимости от частоты переключающего электрического поля. Во всех случаях имеется критическая частота, ниже которой наблюдаются только частные петли диэлектрического гистерезиса. При выдержке образцов в электрическом поле критической частоты, образец разогревался до температуры, достаточной для трансформации петли из частной в полную. Дальнейшее увеличение частоты электрического поля приводит к уменьшению как температуры саморазогрева, так и величины переключаемой поляризации. Соответственно площадь петли также уменьшалась. При этом значение критической частоты в общем случае зависит от материала и параметров переключающего поля, данные представлены в таблице 5.1. При анализе экспериментальных данных выявлено наличие трех областей на частотных зависимостях переключаемой поляризации и максимальной температуры, дается научное описание этих механизмов.

Также в работе проведен комплекс исследований, посвященный размерному эффекту процессов переключения поляризации. Так, сравнение процессов переключения для керамик ЦТС-19 и ЦТССт-3, имеющих близкий состав, но разный размер зерен (размер зерен керамики ЦТССт-3 почти в два раза меньше, чем у ЦТС-19), показало, что в одинаковых по величине полях керамика ЦТССт-3 имеет более высокую температуру саморазогрева.

В работе проведен анализ механизмов саморазогрева. Показано, что рассмотрение возможных причин саморазогрева сводится к изучению механизмов диэлектрических потерь, которые определяются площадью петли диэлектрического гистерезиса. Установлено, что несмотря на то, что критическая частота определяется амплитудой электрического поля, значение

переключаемой поляризации при частотах поля выше критической не зависят от амплитуды переключающего электрического поля.

Кроме того, в диссертационной работе предложено использовать явление саморазогрева для оценки теплоемкости единицы объема сегнетоэлектрических материалов по величине тепловой энергии, генерируемой образцами в процессе переключения в переменных электрических полях. В результате проведенных расчетов были получены значения теплоемкости единицы объема для керамики ЦТС-19 и монокристалла CBN32. Полученные данные имеют хорошее согласие с литературными данными для керамики ЦТС-19.

Экспериментальные результаты обобщены в выводах, из которых следует, что все поставленные задачи решены успешно. Работа выполнена на высоком экспериментальном уровне, который определяет достоверность полученных данных.

Основные результаты и выводы.

1. Впервые проведен комплекс экспериментов по исследованию взаимосвязи процессов переключения и саморазогрева образцов керамики на основе цирконата-титаната свинца и монокристаллов твердых растворов ниобата бария-кальция.
2. Показана независимость макроскопического механизма процессов переключения от типа материала. Установлено существование корреляции между частотными зависимостями переключаемой поляризации и температуры саморазогрева. Для всех исследуемых материалов на частотных зависимостях присутствуют три области. Первая область соответствует частным петлям диэлектрического гистерезиса и линейному росту температуры с увеличением частоты; вторая – максимальным температурам саморазогрева и максимальным значениям переключаемой поляризации; третья характеризуется экспоненциальным спадом переключаемой поляризации с ростом частоты и одновременным снижением температуры саморазогрева.
3. Установлено, что разогрев образцов происходит только в процессе формирования петли диэлектрического гистерезиса. Выявлено наличие критической частоты электрического поля, при которой разогрев материалов происходит до температуры, достаточной для эволюции петли диэлектрического гистерезиса из частной в полную. Значения критической частоты в общем случае различны и зависят от типа материала, его геометрических размеров, амплитудного значения напряженности электрического поля и формы сигнала.
4. На основе аппроксимации экспериментальных данных получено аналитическое выражение для описания уменьшения переключаемой поляризации с ростом частоты электрического поля, соответствующее экспоненциальному закону. Определено максимально возможное значение переключаемой поляризации монокристаллов CBN32 и керамики ЦТС-19 для заданных значений напряженности поля и формы сигнала. Отношение переключаемой поляризации к максимально возможной зависит как от типа материала, так и от амплитудного значения напряженности электрического поля

и формы сигнала. Для CBN32 он составляет 0.84; для ЦТС-19 в синусоидальном поле амплитудой 850 В/мм – 0.64, в импульсных полях в форме меандра – 0.77 (при $E = 850$ В/мм), 0.49 ($E = 700$ В/мм) и 0.32 ($E = 600$ В/мм).

5. Выявлено влияние внутренней структуры (размера зерен) керамики ЦТС на макроскопические характеристики процессов переключения и саморазогрева в переменном электрическом поле.

Общие замечания по диссертационной работе:

1. В тексте диссертации присутствуют орфографические, пунктуационные ошибки и опечатки. Некоторые выглядят курьезно, например: стр. 8 «Согласно указу Президента РФ от 07.07.2011 №899...», стр. 18 «...в многослойных пьезоэлектрических актуаторах с разными...», стр. 33 «...подключен напрямую к схеме Сойра-Тауэра...»; Стр. 51 – английское обозначение единиц измерения напряжения mV и V – должно быть mV и V, соответственно; рис. 5.5, стр. 115 – в подрисуночной подписи нет расшифровки кривых 1-4; стр. 124 – «По имеющимся литературным данным [8] значение c_v для CBN28 составляет $3.47 \cdot 10^6$ Дж/м³К, SBN61 – $2.36 \cdot 10^6$ Дж/м³К.» сбился общий принцип обозначения ссылок на литературу.
2. Излишнее цитирование работы [Zhang1995] в тексте диссертации стр. 21-28.
3. Рис. 4.14, стр. 83 – для чистоты эксперимента диссертанту стоило выдержать образец ЦТС-19 ($S=0.25$ см²) по времени столько же сколько и ЦТС-19 ($S=4.9$ см²), т.е. около 10 минут, а не 3 минуты как представлено на графике.
4. На рис 4.34, стр. 106 представлена эволюция петель диэлектрического гистерезиса при выдержке в поле прямоугольных импульсов $E=700$ В/мм различной частоты для образца ЦТС-19 ($S=0.25$ см²). В таком режиме наблюдается четкая асимметрия петель в процессе саморазогрева, аналогично и для рис. 4.35 (б), стр. 107. Однако об этом эффекте в тексте диссертации ничего не сказано.
5. Аппроксимация линейной функцией экспериментальных данных на рис. 5.14, стр. 126 выглядит не совсем корректно. Видно, что имеются 2 линейных участка с точкой перегиба ~ 14 Вт/см³ – то есть именно для амплитуды электрического поля 850 В/мм «работают» 2 механизма разогрева образца, которые стоило бы рассмотреть в диссертационной работе.

Тем не менее, отмеченные недостатки не снижают общего высокого уровня представленной диссертационной работы, поэтому не являются принципиальными для ее общей положительной оценки.

Основное содержание диссертационной работы опубликовано в 3 статьях во всероссийских и зарубежных реферируемых печатных изданиях, рекомендованных ВАК, и 1 статье в рецензируемом издании; результаты апробированы на всероссийских и международных конференциях. Автореферат достаточно полно отражает основное содержание диссертации.

Считаю, что по актуальности, научной новизне, объему проведенных исследований и практической значимости диссертационная работа Елисеева А. Ю. «Процессы переключения и диэлектрический гистерезис керамики цирконата-титаната свинца и монокристаллов ниобата бария кальция» отвечает всем требованиям пунктов 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым ВАК к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842), а ее автор Елисеев Антон Юрьевич заслуживает присуждения степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

29 сентября 2016 г.

Ph.D., кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник кафедры материаловедения полупроводников и диэлектриков НИТУ «МИСиС»
119049, Москва, Ленинский пр, д. 4
Тел.: +7495-955-0151
E-mail: dm.kiselev@misis.ru

Киселев Дмитрий Александрович