

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе

**Елисева Антона Юрьевича «ПРОЦЕССЫ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ И
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ГИСТЕРЕЗИС КЕРАМИКИ ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА
СВИНЦА И МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА БАРИЯ КАЛЬЦИЯ»,**

представленной в диссертационный совет Д 212.263.09 при федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Тверской государственный университет» на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Современные задачи эффективного преобразования тепловой и механической энергии в электрическую диктуют необходимость создания новых функциональных материалов для устройств стабилизации и фильтрации частоты, датчиков, акустических преобразователей, актюаторов и др. Соответственно, повышение эффективности и надежности таких устройств определяется успешным решением проблемы диссипации энергии в сегнетоэлектриках.

Пьезокерамические материалы на основе цирконата-титаната свинца в настоящее время являются наиболее используемыми в различных электромеханических устройствах, а монокристаллы твердых растворов ниобата бария–кальция интенсивно исследуют в связи с перспективами использования в оптических устройствах. Несмотря на интерес, проявляемый к таким материалам, влияние их структуры, микроструктуры и электрических свойств на принципиально важные для практических применений процессы диссипации энергии все еще изучены не полностью. Поскольку эффекты переключения при приложении электрических полей высокой напряженности могут приводить к энергетическим потерям, проявляющимся в виде значительной генерации тепла, рассмотрение связи особенностей процессов переключения с температурой саморазогрева для разных типов сегнетоэлектрических материалов является актуальной задачей, как в научном, так и в прикладном отношении.

Таким образом, **актуальность** темы представленной к защите диссертационной работы Елисева Антона Юрьевича, посвященной выявлению связи саморазогрева образцов монокристаллов твердых растворов ниобата бария–кальция $\text{Ca}_{0.32}\text{Ba}_{0.68}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (СВН32) 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, не вызывает сомнений.

Диссертация состоит из введения и пяти глав, включает обзор литературы (глава 1),

описание экспериментальных методик исследования (глава 2), изложение основных результатов исследования (главы 3 и 4), обсуждение результатов (глава 5), заключение (выводы) и список цитируемой литературы, включающий 133 наименования. Диссертация изложена на 144 страницах, включает 102 рисунка и 14 таблиц.

Во **введении** автором обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы, описаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, выносимые на защиту научные достижения, перечислены объекты и методы исследования, выделен **личный вклад** автора.

В первой главе (литературном обзоре) диссертант приводит сведения о применениях сегнетоэлектрических материалов, систематизирует и обобщает данные работ, посвященных исследованию диэлектрических характеристик пьезоэлектрических керамик ЦТС-19 и монокристаллов CBN32. Анализируя результаты работ по исследованию процессов тепловыделения в многослойных пьезоэлектрических актюаторах, диссертант отмечает установленное наличие взаимосвязи между температурой саморазогрева, параметрами материалов и прикладываемых электрических полей, описывает механизмы потерь в сегнетоактивных материалах.

На основе проведенного анализа диссертантом сформулированы **цель и задачи работы**, направленной на 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.

Задачи работы включают разработку метода наблюдения петель диэлектрического гистерезиса с одновременным контролем температуры образца при выдержке в переменных электрических полях разной частоты, разработку метода компьютерной обработки петель диэлектрического гистерезиса, получение набора петель диэлектрического гистерезиса для образцов CBN32 и пьезокерамики ЦТС-19 при выдержке образцов в переключающем поле постоянной амплитуды разной частоты, анализ диэлектрических характеристик исследуемых материалов в условиях саморазогрева.

Сформулированные цель и задачи работы отвечают **критериям новизны**, важны для понимания механизма тепловых потерь при переключении в электрических полях в устройствах, использующих в качестве рабочих элементов пьезокерамические материалы цирконата-титаната свинца или нелинейные кристаллы типа монокристаллов твердых

растворов ниобата бария–кальция, и способствуют созданию новых функциональных материалов для устройств преобразования энергии.

Во второй (методической) главе представлены данные об использованных в работе методах изучения свойств объектов исследования, включающие комплексные исследования процессов переключения спонтанной поляризации методом Сойера-Тауера с одновременным дистанционным контролем температуры с помощью тепловизора (Testo-875-1) и цифровую обработку данных с применением программ для работы с графическими массивами для дальнейшего количественного анализа результатов. В работе приведено описание использованной в работе экспериментальной установки по исследованию петель диэлектрического гистерезиса, тестированию используемого оборудования, подробно изложен развиваемый автором метод компьютерной обработки и анализа результатов, получаемых с помощью цифровой фотокамеры с экрана аналогового осциллографа, приведена оценка погрешности полученных в работе результатов.

Основные результаты работы представлены третьей и четвертой главах, обсуждение результатов – в пятой главе диссертации.

В третьей главе диссертации представлены результаты экспериментального 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 петли диэлектрического гистерезиса, сопровождающаяся саморазогревом образца. Трансформация петли в полную происходит только на тех частотах, при которых образец в процессе разогрева достигал температуры 80°C, выше этой температуры имеет место резкое уменьшение коэрцитивного поля, приводящее к повышению значения переключаемой поляризации. Установлено, что температура саморазогрева образца при воздействии на него переменного электрического поля имеет максимальное значение при частотах электрического поля 120 – 300 Гц. При увеличении частоты переключающего поля температура саморазогрева понижается, коррелируя с уменьшением величины переключаемой поляризации (P_{rev}).

В четвертой главе работы представлены результаты исследования эволюции петель диэлектрического гистерезиса у образцов керамики цирконата-титаната свинца ЦТС-19.

Показано, что образцы керамики ЦТС-19 площадью 4.9 и 0.25 см², как и монокристаллы CBN32, характеризуются изменением формы петли диэлектрического гистерезиса с одновременным саморазогревом при выдержке образца в синусоидальном

поле частотой 50 Гц и в импульсных полях прямоугольной формы, и вид петли гистерезиса и температура саморазогрева зависят от частоты и амплитуды подаваемого на образец электрического напряжения E_m . Выявлена также зависимость температуры саморазогрева от площади исследуемых образцов.

Установлено, что трансформация петли в полную происходит при достижении образцом ЦТС-19 температуры 100°C, и в синусоидальном поле образец разогревался до данной температуры на частотах выше 220 Гц. Выявлено, что при равных амплитудах подаваемого на образец напряжения в импульсных полях частота, на которой температура достигала критического значения, достаточного для трансформации петли в полную, оказывалась меньше, чем при выдержке образцов в синусоидальном поле. Установлено, что уменьшение амплитуды импульсов переключающего поля приводит к увеличению критической частоты, необходимой для трансформации петли в насыщенную.

Пятая глава диссертационной работы посвящена обсуждению результатов.

Диссертантом показано, что макроскопический механизм процессов переключения не зависит от типа материала, и для всех исследованных материалов имеет место одинаковое поведение петель диэлектрического гистерезиса в зависимости от частоты переключающего электрического поля. Во всех случаях выявлена критическая частота, ниже которой наблюдаются только частные петли диэлектрического гистерезиса.

На частотных зависимостях переключаемой поляризации и максимальной температуры выявлено наличие трех областей, характеризующихся: линейным ростом за счет саморазогрева образца и формированием частных петель (первая область), наибольшими температурами саморазогрева, трансформацией петель в полные и максимальными значениями переключаемой поляризации для данной величины переключающего электрического поля (вторая область), экспоненциальным спадом переключаемой поляризации с увеличением частоты поля (третья область). Объяснение наблюдаемого поведения дано на основе теории Мерца, согласно которой для переключения образца необходимо определенное время, и уменьшение значения переключаемой поляризации определяется уменьшением времени воздействия электрического поля при увеличении его частоты.

В результате сравнения процессов переключения для керамик близкого состава ЦТС-19 и ЦТССт-3 показано, что в одинаковых по величине полях более высокая температура саморазогрева достигается в керамике с меньшим размером зерен (ЦТССт-3).

Диссертантом проведен анализ механизмов саморазогрева. Установлено, что разогрев образцов имеет место только в процессе формирования петли диэлектрического

гистерезиса. Выявлено наличие критической частоты электрического поля, зависящей от типа материала, его геометрических размеров, амплитуды электрического поля и формы сигнала, при которой материал нагревается до температуры, достаточной для эволюции частной петли диэлектрического гистерезиса в полную.

На основе аппроксимации экспериментальных данных с использованием экспоненциальной регрессии в пакете Mathcad 14 получено аналитическое выражение для описания уменьшения переключаемой поляризации с ростом частоты электрического поля по экспоненциальному закону. Определено максимально возможное значение переключаемой поляризации монокристаллов CBN32 и керамики ЦТС-19, зависящее от типа материала, амплитудного значения напряженности электрического поля и формы сигнала.

Диссертантом предложено использовать явление саморазогрева для оценки теплоемкости единицы объема сегнетоэлектрических материалов по величине тепловой энергии, генерируемой образцами в процессе переключения в переменных электрических полях, основанное на взаимосвязи мощности, рассеиваемой единицей объема вещества, со скоростью нагрева в начальный момент времени. Были получены значения теплоемкости единицы объема для керамики ЦТС-19 и монокристалла CBN32.

В заключении представлены основные выводы и результаты работы. Отметим наиболее важные новые результаты.

Выявлены закономерности саморазогрева образцов монокристаллов ниобата бария-кальция и пьезоэлектрической керамики цирконата-титаната свинца в переменных электрических полях. Установлена связь процессов разогрева образцов сегнетоэлектрических материалов с переключением спонтанной поляризации и зависимость температуры саморазогрева от амплитуды, частоты и формы сигнала электрического поля, выявлено существование критической частоты электрического поля, при которой происходит разогрев образцов сегнетоэлектрических материалов до температуры, достаточной для формирования петли диэлектрического гистерезиса.

. Предложен способ оценки теплоемкости единицы объема по величине тепловой энергии, генерируемой образцами в процессе саморазогрева.

По содержанию и оформлению диссертации можно сделать ряд **замечаний**.

Во введении диссертант указывает четыре основные причины диэлектрических и электромеханических потерь, связанные с движением доменных стенок, наличием точечных дефектов в кристаллической решетке, потерями на границах зерен и омическими потерями в высокопроводящих материалах, однако, в обсуждении

результатов отсутствует сравнительный анализ влияния указанных причин. В частности, в работе не приведены и не учитываются при обсуждении данные о структуре образцов. Кроме того, в выводах из литературного обзора на стр. 31 диссертант отмечает, что «диэлектрические потери и соответственно, процесс саморазогрева очень сильно зависят от дефектов структуры», однако, не приводит детального обсуждения такой зависимости.

В отличие от керамик ЦТС, измерения для монокристаллов проведены только в синусоидальных полях. Отсутствует сравнение полученных результатов с данными для монокристаллов других составов твердых растворов CBN. В разделе 3.2. на стр. 63 диссертант упоминает, что «время появления полной петли и время окончания ее эволюции в некоторой степени зависело от температуры окружающей среды», не конкретизируя это заключение.

Проведенное в диссертации сравнение результатов исследования образцов «сегнетомягких» керамик ЦТС-19 с данными для образцов «сегнетожестких» керамик ЦТССт-3 желательно было дополнить сравнением с данными для составов ЦТС «средней сегнетожесткости», имеющими разные размеры зерен.

В тексте диссертации много опечаток и стилистических неточностей (на страницах 4, 5, 9, 13, 15, 16 18 19, 26, 30, 31, 40, 41, 44 – 48, 50, 51, 53, 55, 66 – 68, 78, 81, 85, 87, 94, 96, 111). Приведем некоторые из них.

В автореферате на стр. 13 – «уменьшение времени воздействию».

В диссертации на стр. 4 - неверно записана формула исследуемых монокристаллов - « $\text{Ca}_{0.32}\text{Ba}_{0.68}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ». Должно быть $\text{Ca}_{0.32}\text{Ba}_{0.68}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

В тексте на стр. 5 – «сенетоэлектрических», «механизм....., приводящее»; на стр. 9 – «преобразовывать»; на стр. 13 – «номинальной»; на стр. 15 – «связанны»; на стр. 16 – «связанны»; на стр. 18 – «актуаюторах», на стр. 30 - «направлено на развитие нагревателя»; на стр. 31 – «систематические исследования ... мало отражено»; на стр. 41 – «Г6-28 генерируют»; на стр. 48 – «воженными»; на стр. 53 – «Время достижения ... составляла»; на стр. 55 – «обращает на себя внимание изгибы»; на стр. 66 – «падает с течением роста температуры»; на стр. 68 – «время... совпадают»; на стр. 78 - «Уменьшение напряжения может быть связано с началом проводимости при повышенных температурах образца»; на стр. 81 – «начинает выходить на насыщении»; на стр. 111- «в течении одного полупериода». На стр. 94 «Что» нужно заменить на «Это».

На стр.19 в тексте неверно дана ссылка на рис. 1.7. Текст соответствует данным, приведенным на рис. 1.8.

На стр. 68 ссылка на рис. 3.12б не соответствует утверждению о том, что «падение

напряжения на образцах разогретых до температуры выше 80°C обусловлено ростом проводимости образца с увеличением температуры».

Таблицы на стр. 46 и 47 имеют одинаковый номер 2.4.

На страницах 26, 40, 45, 48, 50, 63, 67 пропущены запятые.

На стр. 96 даны ссылки на рис.16 и 3.14, тогда как должна быть ссылка на рис. 4.26.

Рисунки 4.16 – 4.21 на страницах 86-91 можно было представить в более компактном виде. Рисунки 5.14- 5.18 на страницах 126-128 также можно было объединить в один.

Диссертант использует термины, не объясняя их значение: «органайзер», «тулкит», «скрипты», «нотации», «изогелии» (стр. 44, 45 и 46).

В целом указанные замечания и отмеченные неточности не снижают положительную оценку диссертации, являющейся законченной научной квалификационной работой, в которой содержится решение задач, имеющих важное значение для физики конденсированного состояния.

Теоретическую и практическую значимость работы составляют выявленные корреляции между частотными зависимостями переключаемой поляризации и температурой саморазогрева, продемонстрированная возможность оценки коэффициента теплоемкости единицы объема сегнетоэлектрических материалов по зависимостям тепловой энергии, выделяемой в процессе переключения спонтанной поляризации, от скорости саморазогрева образцов. Разработанный диссертантом алгоритм цифровой обработки растрового изображения петель диэлектрического гистерезиса перспективен для количественного анализа физических характеристик процессов переключения в сегнетоэлектрических материалах.

Основные результаты работы опубликованы в 4 статьях, в том числе в 3-х статьях в рецензируемых в журналах, рекомендованных ВАК. Результаты работы доложены на 8 всероссийских и международных научных конференциях.

Оценивая работу в целом, следует заключить, что в диссертации **Елисеева Антона Юрьевича** получены новые ценные в научном и прикладном отношении результаты, и по ним сделаны вполне обоснованные выводы. **Достоверность** полученных результатов и **обоснованность** выводов диссертации, обеспечена высоким научно-методическим уровнем проведенных исследований - применением современных экспериментальных методов, использованием надежных методов анализа результатов и хорошей теоретической подготовкой диссертанта.

Автореферат и публикации достаточно полно отражают содержание диссертации,

которая по актуальности, достоверности, научной новизне и практической значимости отвечает критериям «Положения о присуждении ученых степеней» (п. 9 – п. 14), утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в ред. от 30.07.2014), соответствует паспорту специальности научных работников «Физика конденсированного состояния», а ее автор, **Елисеев Антон Юрьевич**, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния».

ОФИЦИАЛЬНЫЙ ОППОНЕНТ

Заведующий лабораторией оксидных материалов
филиала АО «Ордена Трудового Красного
Знамени Научно-исследовательского физико-химического
института имени Л.Я. Карпова»
доктор физико-математических наук
профессор

Политова Екатерина Дмитриевна
04.10.2016

Адрес: 105064, Москва, пер. Обуха, д.3
Тел.: +7(495)9173903
E-mail: politova@cc.nifhi.ac.ru

Подпись Е.Д. Политовой удостоверяю
Руководитель филиала - заместитель директора по науке
АО «НИФХИ им. Л.Я. Карпова»
Тел.: +7(495)9173257
E-mail: secretary@cc.nifhi.ac.ru

Беданоков Азамат Юрьевич
04.10.2016