

ОТЗЫВ

официального оппонента Комолова Алексея Сергеевича
на диссертационную работу Сотовой Юлии Ильиничны по теме
**«Коронозлектретное состояние и его влияние на пьезоэлектрические
свойства в сополимере винилиденфторид-тетрафторэтилен»**,
представленной на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук
по специальности 1.3.8 Физика конденсированного состояния

Диссертационная работа Сотовой Юлии Ильиничны посвящена исследованию сополимера винилиденфторид-тетрафторэтилен (П(ВДФ-ТФЭ)). Сополимеры на основе поливинилиденфторида (ПВДФ) обладают пьезоэлектрическими свойствами. Ранее было обнаружено, что в ПВДФ при создании пьезоэлектрического состояния формируется также и электретное состояние. Поэтому установление пьезоэлектрических свойств в комплексе с установлением характеристик электретного состояния материалов на основе сополимеров ПВДФ является важной фундаментальной проблемой физики конденсированного состояния. Исследование пьезоэлектрических свойств ПВДФ-материалов безусловно является перспективным в плане практического применения. На величину пьезомодуля в ПВДФ могут повлиять как условия поляризации, так и обработка полимерных пленок до поляризации. В качестве предварительной обработки пленок применяют ориентационную вытяжку, то есть механическое удлинение. Скорость и степень вытяжки существенным образом влияет на пьезоэлектрические свойства ПВДФ. Таким образом, тема диссертационной работы, связанная с систематическим исследованием пьезоэлектрических свойств и характеристик электретного состояния пленок сополимера винилиденфторид-тетрафторэтилен, является актуальной.

Цель работы состояла в изучении взаимосвязи процессов формирования электретного и пьезоэлектрического состояния в полимерных пленках П(ВДФ-ТФЭ) для уточнения модели релаксации заряда, а также в выявлении факторов, улучшающих пьезоэлектрические характеристики исследуемого материала. Подробный анализ известных ранее литературных данных по теме проведенной работы представлен в **первой главе** диссертационной работы. В результате проведенного анализа показано, что ПВДФ и его сополимер с тетрафторэтиленом П(ВДФ-ТФЭ) обладают пьезоэлектрическими свойствами, которые проявляются после предварительной вытяжки и поляризации во внешнем электрическом поле.

Во **второй главе** описаны методы исследования, использованные в данной диссертационной работе. Для исследования электретного состояния применяли методы термоактивационной спектроскопии – метод термостимулированных токов короткого замыкания (ТСТ КЗ) и метод термостимулированной релаксации поверхностного потенциала (ТСРПП). Поляризацию исследованных пленок осуществляли с помощью поля коронного разряда. Такой вид электретного состояния принято называть короноэлектретным. Для установления состава и степени кристалличности исследованных полимерных пленок применяли метод ИК-Фурье-спектроскопии. Измерения пьезомодуля проводили квазистатическим методом.

В ходе работы сформулированы основные выводы и три защищаемых положения, основное обсуждение которых представлено в **третьей главе**. Так, после описания исследованных материалов, приведены результаты исследования пьезоэлектрического и короноэлектретного состояний в П(ВДФ-ТФЭ). Результаты исследования методами термоактивационной спектроскопии позволили предложить следующую модель механизма поляризации в данном сополимере: носители заряда, ионизированные полем коронного разряда, захватываются глубокими приповерхностными ловушками. Заряд, захваченный ловушками, формирует внутреннее электрическое поле, в котором ориентируются полярные структуры, имеющиеся в составе П(ВДФ-ТФЭ). Автору удалось различить, по крайней мере, два вида полярных структур в пленках П(ВДФ-ТФЭ), различных по своей энергии активации. Установлены значения энергии активации процессов разориентации полярных структур и процесса высвобождения заряда из глубоких приповерхностных ловушек.

В работе предложен новый способ поляризации полимерных пленок П(ВДФ-ТФЭ), который, с одной стороны, позволяет получить достаточно высокие и стабильные значения пьезомодуля d_{33} , а с другой стороны, помогает решить проблему механических повреждений пленок ввиду частых электрических пробоев. А именно предложено проводить поляризацию в поле коронного разряда при комнатной температуре, а затем осуществлять нагрев образца (без приложенного поля, с разомкнутыми электродами) до температуры 80-90°C и охлаждение до исходной температуры. Исследование П(ВДФ-ТФЭ), поляризованных предложенным способом, методом ТСТ КЗ, показало, что за стабильное пьезоэлектрическое состояние в данном сополимере отвечают, в первую очередь, полярные структуры с меньшей энергией активации, что является интересным и нетривиальным результатом.

В ходе исследования установлено, что влияние скорости вытяжки полимерных пленок на пьезоэлектрический модуль d_{33} происходит следующим образом. С ростом скорости вытяжки увеличивается концентрация структурных дефектов и, соответственно, увеличивается концентрация ловушек, захватывающих носители заряда. Это приводит к увеличению доли ориентированных полярных структур, отвечающих за пьезоэлектрическое состояние.

Все защищаемые положения, основные выводы и результаты, изложенные в диссертации, являются новыми, то есть получены впервые и вносят существенный вклад в физику конденсированного состояния. Защищаемые положения и выводы вполне обоснованы, они базируются на комплексе научных экспериментов, проведенных автором, и теоретическом анализе полученных результатов. Достоверность полученных результатов обеспечена использованием современного научного оборудования, в том числе прибора для измерения пьезоэлектрического модуля D33 Meter, ИК Фурье-спектрометра ФСМ 1202. Результаты диссертации прошли достойную апробацию на международных научных конференциях. По теме диссертации автором опубликовано 4 научные статьи. Из них 3 статьи опубликованы в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ, и 3 статьи входят в международные базы научного цитирования Web of Science и Scopus.

Некоторые частные аспекты обсуждаемой диссертационной работы, как и любой большой научной работы, требуют дополнительного пояснения, вследствие чего возникли следующие вопросы.

1. Как обсуждалось в Главе 2 и в работе [Ebnesajjad S.b et al. Elsevier Science, 2015], при измерении пьезомодуля квазистатическим методом области образца, расположенные вне прикладываемых к нему электродов, вносят определенную погрешность в результаты за счет поперечного эффекта. Поясните, как в Вашей работе учитывалась эта погрешность? Были ли применены экспериментальные решения с целью ее минимизации?
2. В разделе «3.1 Образцы» указаны характерные толщины исследованных пленок П(ВДФ-ТФЭ), степень и скорость их вытяжки. Однако в этом разделе не указаны температурные режимы формирования пленок П(ВДФ-ТФЭ), хотя, исходя из содержания Глав 1 и 2, формирование следует проводить при повышенных до 230-250 градусов С температурах, поддерживаемых либо постоянно, либо с перерывами на циклы охлаждения до комнатной

температуры. Каковы были температурные режимы формирования исследованных пленок?

3. В таблице 14 приведены значения параметров полярных структур таких, как энергия активации и частотный фактор, в полимерных пленках П(ВДФ-ТФЭ), сформированных при нескольких значениях скорости предварительной вытяжки этих структур. При этом автор разделяет полярные структуры на две группы: с меньшей энергией активации и с большей энергией активации. При скорости вытяжки 100% в минуту, например, энергия активации для одной группы составляет $0,82 \pm 0,04$ эВ, а для другой $0,88 \pm 0,04$ эВ. Поясните, какие экспериментальные результаты Вы использовали для того, чтобы достоверно различить две вышеупомянутые группы полярных структур.

4. В качестве одного из этапов формирования короноэлектретного состояния автор отмечает захват носителей заряда глубокими приповерхностными ловушками. Проводилось ли автором сравнение установленных им характеристик приповерхностных ловушек с результатами исследований подобных электронных состояний, полученных, например, с помощью методики релаксационной спектроскопии глубоких уровней (Deep Level Transient Spectroscopy), опубликованных в научной литературе?

В целом, диссертационная работа Сотовой Юлии Ильиничны «Короноэлектретное состояние и его влияние на пьезоэлектрические свойства в сополимере винилиденфторид-тетрафторэтилен» является полной научно-квалификационной работой. Представленные в работе результаты вносят существенный вклад в решение фундаментальной научной проблемы установления свойств короноэлектретного состояния пленок П(ВДФ-ТФЭ) и его влияния на пьезоэлектрическое состояние пленок П(ВДФ-ТФЭ). В работе предложены пути повышения стабильности короноэлектретного и пьезоэлектрического состояния пленок П(ВДФ-ТФЭ). Результаты работы могут быть применены при исследованиях электронных свойств диэлектрических материалов и при разработке новых пьезоэлектрических устройств на основе сополимеров поливинилиденфторида.

Все приведенные выше замечания ни в коей мере не снижают общей высокой оценки диссертационной работы. Считаю, что работа Сотовой Юлии Ильиничны полностью соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842,

предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Сотова Юлия Ильинична заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент

Комолов Алексей Сергеевич,

доктор физико-математических наук (шифр специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния), ученое звание – доцент, профессор кафедры электроники твердого тела ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», Университетская наб. 7/9, Санкт-Петербург, 199034.

Телефон: +7 (812) 428 45 38, email: a.komolov@spbu.ru

05 декабря 2022 г.

/Комолов А.С./

Я, Комолов Алексей Сергеевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации Сотовой Юлии Ильиничны, и их дальнейшую обработку.

05 декабря 2022 г.

Комолов Алексей Сергеевич

Личную подпись Комолова Алексея Сергеевича удостоверяю

И.о. начальника С И
отдела кадров
И.И. Константинова

06.12.2022



Текст документа размещен
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
<http://spbu.ru/science/expert.htm>

Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей