

ОТЗЫВ

официального оппонента Пронина Игоря Петровича
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

Актуальность темы. Известно, что поливинилиденфторид (ПВДФ) и его сополимеры с различными фторсодержащими полимерами (в частности, три- и тетрафторэтиленом) обладают конкурентоспособными пьезоэлектрическими свойствами, что, в совокупности с их эластичностью, позволяет применять данные материалы в различных устройствах пьезотехники и микроэлектромеханики. Для получения высоких пьезоэлектрических характеристик максимально эффективным является способ поляризации сегнетоэлектрических сополимеров в поле коронного разряда при повышенной температуре, что приводит также к формированию электретного (коронозлектретного) состояния. Попытки добиться лучших пьезоэлектрических характеристик посредством варьирования условий изготовления полимерных пленок и их поляризации продолжаются по настоящее время. Как продолжают и исследования природы пьезоэлектрического состояния в ПВДФ и его сополимерах, по которой единого мнения до сих пор достигнуто. В этой связи, работа, посвященная изучению коронозлектретного состояния и его влияния на пьезоэлектрические свойства в сополимере винилиденфторид-тетрафторэтилен (П(ВДФ-ТФЭ)), является актуальной как с научной, так и практической точки зрения.

Научная новизна

В работе получен ряд новых и оригинальных результатов. В частности, проведено:

- комплексное исследование электрофизических свойств П(ВДФ-ТФЭ), предложена модель релаксации электретного состояния и роль электретного эффекта в формировании пьезоэлектрического состояния в П(ВДФ-ТФЭ);

установлена взаимосвязь между электретным и пьезоэлектрическим состояниями в сополимере П(ВДФ-ТФЭ) и показано, что создание электретного состояния необходимо для формирования пьезоэлектрического состояния;

- исследовано влияние скорости предварительной ориентационной вытяжки на величину пьезоэлектрического модуля d_{33} .

Практическая значимость

Практическая значимость полученных результатов определяется определением оптимальных условий приготовления пленок, позволяющих добиться высоких электретных и пьезоэлектрических характеристик

полимерных пленок П(ВДФ-ТФЭ).

Достоверность и обоснованность результатов и выводов исследования обеспечиваются применением комплекса современных методов исследования и обработки полученных результатов (в том числе численных методов), высокоточного используемого экспериментального оборудования, согласованностью ряда полученных результатов с результатами других исследователей, непротиворечивостью полученных результатов современным представлениям физики конденсированного состояния вещества.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 130 страницах, содержит 44 рисунка, 14 таблиц и список литературы из 134 источников.

Содержание работы

В первой главе представлен обзор литературы, посвященной структуре, свойствам и областям применения ПВДФ и его сополимеров. Особое внимание уделено пьезоэлектрическим и электретным свойствам ПВДФ. Из приведенных данных следует, что пьезоэлектрические свойства в ПВДФ и П(ВДФ-ТФЭ) проявляются после предварительной ориентационной вытяжки и поляризации во внешнем электрическом поле. Проведенный анализ работ свидетельствует о том, что в данных материалах можно добиться хороших пьезоэлектрических характеристик, что позволяет применять данные материалы в пьезотехнике.

Во второй главе приведены методы исследования полимерных пленок и оборудование, которое использовалось для изучения их свойств и структуры.

Для исследования структуры, релаксационных процессов и пьезоэлектрических характеристик были использованы современные методы: термостимулированных токов короткого замыкания, термостимулированной релаксации поверхностного потенциала, ИК-спектроскопии, а также квазистационарный метод измерения пьезомодуля d_{33} .

В третьей главе представлено описание объектов исследования и приведены результаты экспериментов по исследованию короноэлектретного состояния П(ВДФ-ТФЭ), его связи с пьезоэлектрическим состоянием, а также влияния скорости вытяжки на электретное состояние в П(ВДФ-ТФЭ).

Полученные результаты исследования термостимулированных токов короткого замыкания в пленках П(ВДФ-ТФЭ) позволяют сделать предположение, что при поляризации пленок в поле коронного разряда происходит инжекция и захват гомозаряда глубокими приповерхностными ловушками, при этом глубина ловушек для отрицательного гомозаряда больше, чем для положительного. Во внутреннем поле гомозаряда происходит ориентация и удержание ориентированного состояния полярных структур, что приводит к формированию пьезоэлектрического состояния в П(ВДФ-ТФЭ). Эксперименты показали, что глубокие приповерхностные

ловушки в П(ВДФ-ТФЭ) различаются не только своей глубиной, но и концентрацией – количество ловушек для отрицательных носителей заряда превышает количество ловушек для положительных носителей заряда.

Экспериментально было обнаружено, что для получения стабильного и высокого пьезомодуля d_{33} поляризацию необходимо проводить в поле отрицательного коронного разряда при температуре 80-90°C.

Для решения проблемы электрического старения полимерных пленок (в связи с высокой вероятностью электрического пробоя при поляризации) было предложено модифицировать методику создания пьезоэлектрического состояния в П(ВДФ-ТФЭ): проводить поляризацию в поле отрицательного коронного разряда при комнатной температуре, а затем прогревать образец до температур 80-90 °С. Полученный при этом пьезомодуль d_{33} по величине и стабильности соизмерим с пьезомодулем, полученным в случае «традиционной» поляризации. Показано, что при формировании электретного и пьезоэлектрического состояния в основном участвуют полярные структуры с меньшей энергией активации.

Исследовано влияние скорости предварительной ориентационной вытяжки на электретные и пьезоэлектрические свойства П(ВДФ-ТФЭ). Показано, что с ростом скорости вытяжки увеличивается пьезомодуль d_{33} , что отчасти связано с увеличением доли β -фазы. Но при этом основной вклад дает увеличение количества ловушек, способных захватить гомозаряд.

Замечания по работе

Вместе с тем, по диссертации можно сделать ряд замечаний:

1. В работе не приводятся данные о старении исследуемых пленок. Их отсутствие не позволяет сделать вывод об устойчивости во времени электретного состояния и, соответственно, стабильности пьезоэлектрического состояния.
2. В параграфе 3.3.3 показано, что последующий отжиг поляризованных пленок при температуре 50-70 °С приводит к снижению пьезомодуля в два раза. Однако причины или версии, связанные с этим понижением, в работе не обсуждаются.
3. Все исследования, выполненные в работе, проведены на образцах без нанесения металлических электродов. Поскольку значительная часть используемых на практике устройств на основе полимерных сегнетоэлектрических пленок выполнены в виде тонкопленочных конденсаторов со сформированными проводящими электродами, не до конца понятно, как металлизация скажется на пьезоэлектрических свойствах и электретном состоянии и их устойчивости в пленках, полученных в настоящей работе.
4. Несмотря на достаточное количество публикаций, относящихся к списку ВАК, в которых отражены основные результаты проведенной работы, уровень этих публикаций несколько ниже, чем уровень ведущих журналов по направлению «Физика конденсированного состояния», что снижает степень ознакомления научной общественности с результатами работы и

уровень их цитирования.

5. Обращает на себя внимание также небольшое число выступлений диссертанта с докладами по теме исследования на отечественных и международных конференциях.

Заключение

Указанные замечания не снижают общую ценность диссертации. Работа оформлена аккуратно, полученные автором результаты достоверны, а выводы обоснованы. Автореферат адекватно отражает основное содержание диссертационного исследования. Диссертационная работа Сотовой Юлии Ильиничны на тему «Коронозелетное состояние и его влияние на пьезоэлектрические свойства в сополимере винилиденфторид-тетрафторэтилен» 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, представляет собой самостоятельное законченное исследование.

На основании изложенного считаю, что Сотова Юлия Ильинична заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 Физика конденсированного состояния.

Пронин Игорь Петрович,
доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник лаборатории
физики сегнетоэлектричества и магнетизма
ФГБУН Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН,
194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26, +79213040841,
petrovich@mail.ioffe.ru



/Пронин И.П./

23 декабря 2022 г.



Подпись Пронина И.П. удостоверяю
Зав. отделом кадров ФТИ им.А.Ф.Иоффе

И.С. Бученко

