

ВІДГУК
офіційного опонента на дисертацію Клим Галини Іванівни
“МЕХАНІЗМИ НАНОСТРУКТУРУВАННЯ
ВНУТРІШНЬОГО ВІЛЬНОГО ПРОСТОРУ
В СКЛО-КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛАХ ЕЛЕКТРОННОЇ ТЕХНІКИ”,
представлену на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук
за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

Актуальність теми дисертації.

Сучасний розвиток електронної техніки потребує розробки нових функціональних скло-керамічних матеріалів, зокрема таких, як халькогенідні стекла системи Ge-Ga-Se/S, скло-керамічні сплави халькогалогенідів (Ge-Ga-S)-CsCl, а також оксиди систем (Cu,Ni,Co,Mn)₃O₄ та MgO-Al₂O₃. Не дивлячись на те, що дослідженнями структури цих матеріалів науковці займаються вже досить тривалий час, залишається багато невирішених проблем стосовно розуміння закономірностей їх формування і взаємозв'язку структури з функціональними характеристиками. Функціональність матеріалів, що застосовуються у електронній техніці в якості сенсорів, тісно пов'язана зі структурною неупорядкованістю скло-керамічних композитів і визначається не тільки ступенем впорядкування їх кристалічної будови або впорядкованістю на атомарному рівні, але й структуруванням внутрішнього вільного простору. Зокрема, істотний вплив на властивості матеріалів мають кількість, розмір і розподіл мікро- та нанопор, що надзвичайно важко або навіть неможливо визначити традиційними методами дослідження. Розуміння впливу технологічних факторів на наноструктурування внутрішніх пор у скло-керамічних матеріалах є вельми актуальною науково-технічною проблемою, яка і була вирішена у дисертаційній роботі Клим Г.І. завдяки застосуванню комплексу передових методів дослідження, серед яких важливе місце займає метод, що базується на явищі позитронно-електронної взаємодії в речовинах, розробці нових методик дослідження, а також використанню найсучаснішого обладнання,

Наукова новизна. Серед найбільш вагомих наукових результатів роботи слід відмітити наступні.

Автором досліджено механізми наноструктурування в функціональних скло-керамічних халькогенідних стеклах Ge-Ga-Se/S, скло-керамічних халькогалогенідних матеріалах (Ge-Ga-S)-CsCl, в масивних та товстоплівкових оксидних матеріалах систем (Cu,Ni,Co,Mn)₃O₄ та MgO-Al₂O₃ і показано, що процеси еволюції нанопор

адекватно описуються в рамках багатокomпонентних моделей на основі позитронної анігіляційної спектроскопії та алгоритму взаємозв'язаного заміщення позитронієвих пасток позитронними. В результаті виконаного дослідження встановлені закономірності та механізми наноструктурування внутрішнього вільного простору скло-керамічних та керамічних середовищ.

В результаті виконання роботи було встановлено, що процеси “холодної” кристалізації стекол $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ під дією термічного відпалу супроводжуються нуклеацією кристалітів та агломерацією внутрішніх пустот на початкових етапах відпалу, а продовження відпалу приводить до їх наступної фрагментації та формуванням нанокристалітів GeGa_4Se , Ga_2Se_3 та GeSe_2 .

Показано, що у скло-керамічних халькогалогенідних матеріалах $(80\text{GeS}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{CsCl})_x$ введення CsCl у кількості $x = 5, 10$ приводить до розширення їх функціональності у видимому діапазоні спектру за рахунок агломерації пустот, що підтверджується зниженням швидкості захоплення позитронів та їх кількості, як показала обробка анігіляційних спектрів за процедурою розділеного x^3 - та x^2 -розкладу.

Показано, що підвищення температури спікання від 1040 до 1300 °C веде до ущільнення $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ кераміки і збільшення виділення фази NiO від 1 до 12 мас.%. При низьких температурах спікання відбувається фрагментація пор, а при високих – їх агломерація, що автор пояснює саме виділенням і перерозподілом фази NiO , і в результаті чого відбувається зміна електричного опору матеріалів. Встановлено, що об'єм і розташування пор у товстих плівках на базі $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ мало відрізняються від їх об'єму і розташування у масивних зразках, що дозволяє використовувати товсті плівки у аналогічних приладах.

Встановлено що хімічно-сорбована волога модифікує параметри захоплення позитронів керамікою $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, а фізично-сорбована волога не змінює їх. Хімічна адсорбція вологи в кераміці приводить до фрагментації її внутрішніх пустот, а десорбція – до їх агломерації.

Оцінка змісту дисертації, її завершеності в цілому та оформлення.

Дисертаційна робота складається зі вступу, семи розділів, загальних висновків, списку цитованих літературних джерел та додатку.

У **вступі** обґрунтована актуальність дисертації, сформульовані її мета, наукова новизна і практичне значення, представлено особистий внесок здобувача.

В **першому розділі** проведено аналіз особливостей структури твердих тіл з розгалуженою поруватою будовою, обґрунтовані можливості модифікації їх властивостей при додаванні інших компонентів. Проаналізовано технологічні підходи до виготовлення стекол з необхідною структурою та розглянуто способи модифікації оксидної кераміки. Відзначено, що у скло-керамічних матеріалах процеси наноструктурування в контексті зміни внутрішнього вільного простору є маловивченим, як і взаємозв'язок між зміною атомних та пустотних підсистем у матеріалах, що саме і визначає їх функціональність.

В **другому розділі** представлено опис експериментальних методів вивчення механізмів наноструктурування в скло-керамічних матеріалах (традиційні методи рентгенівської дифрактометрії, сканувальної електронної мікроскопії, атомно-силової мікроскопії, Hg-порометрії). Поряд з цим значну увагу приділено методиці отримання спектрів методами позитронної анігіляційної спектроскопії (спектроскопії часів життя анігіляційних позитронів та доплерівського розширення анігіляційної лінії). Також описано моделі позитронної анігіляції в скло-керамічних матеріалах та алгоритми опрацювання результатів.

В **третьому розділі** досліджено процеси “холодної” кристалізації в халькогенідних стеклах $80\text{GeSe}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ під дією термічного впливу. Показано, що на початкових етапах відпалу відбувається нуклеація нанокристалітів, яка супроводжується агломерацією пустот. При тривалому відпалі кристалізація супроводжується агломерацією внутрішніх пустот. Проведені оптичні дослідження показали, що збільшення тривалості відпалу приводить до зсуву краю фундаментального оптичного поглинання в довгохвильову область спектру та зниження пропускання в області прозорості. Опромінення γ -квантами практично не модифікує спектри оптичного пропускання стекол, що робить їх придатними для створення активних елементів радіаційно-стійких оптичних сенсорів.

Четвертий розділ присвячений, в основному, дослідженню закономірностей наноструктурування внутрішнього вільного простору в стеклах та скло-кераміці $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ модифікованій CsCl. Зокрема,

показано, що модифікація стекол Ge-Ga-S приводить до агломерації пустот. Також відзначено, що у стеклах з надмірним вмістом CsCl має місце адсорбція води. Продемонстровано, що модифіковані стекла покращують свої оптичні властивості, що відображається у збільшенні пропускання та зсуві краю фундаментального оптичного поглинання у видимий діапазон спектру. Опромінення стекол Ge-Ga-S γ -квантами призводить до їх потемніння.

В **п'ятому розділі** розглянуто структурні особливості температурно-чутливої кераміки $(\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})_3\text{O}_4$, а також розглянуто закономірності наноструктурування внутрішнього вільного простору в кераміці $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$, спричинені ущільненням її структури. Результати досліджень методами порометрії розширені результатами, одержаними методом позитронної анігіляції. Показано, що процеси ущільнення супроводжується агломерацією пустот та формування комплексів кластерів дрібних вакансій, що пояснюється виділенням фази NiO та її перерозподілом в кераміці. В цьому розділі також показано, що при тривалій термічній витримці експлуатаційні параметри кераміки стабілізуються.

В **шостому розділі** досліджено наноструктурування кераміки $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, як наслідок модифікації технологічних умов її виготовлення. Методом позитронної анігіляційної спектроскопії вивчено процеси сорбції вологи в матеріалі. З використанням розробленого автором алгоритму визначено закономірності наноструктурування внутрішнього вільного простору в кераміці $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, модифікованій хімічно- та фізично-сорбованою вологою. Показано, що хімічно-сорбована волога проникає до міжзерених границь та змінює параметри захоплення позитронів дефектами, тоді як фізично-сорбована волога зосереджується, в основному, в нанопорах і практично не викликає зміни міжзерених границь. Показано, що кераміка, одержана при 1300°C проявляє стабільність та відтворюваність характеристик після деградаційних випробувань, що робить її придатною для сенсорних застосувань.

Сьомий розділ присвячений комплексному дослідженню структурних та електрофізичних властивостей товстих плівок на основі $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ з p-типом електричної провідності, $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$ з p^+ -типом електричної провідності, волого-чутливої кераміки $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ (i-тип), а також багатошарових товстопліткових

структур в різному геометричному виконанні ($p-p^+$, $p-p^+p$, p^+-i та $p-i-p^+$), а також прикладним аспектам їх застосування. Показана подібність поруватої будови товстоплівкових та керамічних матеріалів. Встановлено, що багат шарові структури (зокрема, тришарові) є найбільш стабільними і демонструють дрейф електроопору менше 2 %, через що вони є оптимальними для сенсорних застосувань. Продемонстровано можливості використання досліджуваних керамічних елементів та товстоплівкових структур при створенні мікропроцесорних систем для аналізу температури та вологості середовища.

Одержані наукові результати є **достовірними**, про що свідчить комплексність проведених досліджень з використанням сучасних експериментальних методів та обладнання і прецизійних методик опрацювання одержаних результатів, а також їх відтворюваністю.

Результати дисертації в достатній мірі апробовані на провідних фахових міжнародних та вітчизняних наукових конференціях, а також відображені у 75 наукових працях, серед яких 31 стаття у наукових фахових виданнях, з них 4 статті одноосібні, 19 статей – в реферованих журналах інших держав таких, як “Nanoscale Research Letters”, “Ceramics International”, “Journal of Alloys and Compounds”, “Microelectronics Reliability”, “Physica B: Condensed Matter”, 3 розділи в закордонних монографіях видавництва “Springer”, статті, що увійшли до циклу “Наноструктуровано оптимізовані керамічні сенсорні матеріали для створення інтелектуальних систем нового покоління”, удостоєного Премії Президента України для молодих вчених у 2013 р.

Результати дисертації мають велике **практичне значення**, оскільки проведені дослідження дають можливість відбирати модифіковані халькогенідні стекла та скло-кераміку Ge-Ga-Se/S-CsCl для приладного застосування в ІЧ фотоніці, в якості активних елементів волоконно-оптичних радіаційно-стійких сенсорів та телекомунікаційних систем. Температурна чутливість кераміки $(Cu,Ni,Co,Mn)_3O_4$ та вологочутливість кераміки $MgO-Al_2O_3$ дозволяє застосовувати їх в якості активних елементів сенсорів температури та вологості, відповідно. Товстоплівкові структури на основі кераміки можна використовувати в мініатюрній сенсорній електроніці. Також показано можливість їх впровадження в інтелектуальні системи моніторингу та контролю мікрокліматичних параметрів

середовища (практичне значення одержаних результатів підтверджено актами впровадження).

Автореферат дисертації повністю відображає основний зміст дисертації та її основні положення.

Поряд з цим, до роботи можна зробити наступні **зауваження**:

1. При аналізі позитронних анігіляційних спектрів халькогенідних стекол та оксидної кераміки автор використовує розклади на дві, три та чотири компоненти. В роботі було б доцільно зробити узагальнений висновок про те, для яких матеріалів і у яких випадках доцільно застосовувати кожен з цих розкладів, а також стосовно інформації, яку можна одержати про організацію наноструктури матеріалів. Такий самий висновок варто було б зробити і стосовно використання алгоритму взаємозв'язаного x^3-x^2 розкладу та обмеженості його засування.

2. Відсутність даних стосовно рентгенографічного дослідження матеріалів $80\text{GeSe}_2-20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ з додаванням CsCl унеможливило адекватно уявити які зміни відбуваються у структурі матеріалів при збільшенні кількості CsCl і з чим пов'язана аномальна поведінка матеріалів $(80\text{GeSe}_2-20\text{Ga}_2\text{Se}_3)_{85}(\text{CsCl})_{15}$. Судячи з даних таблиці 4.6 (стор.179) густина матеріалу при додаванні CsCl зростає, а чому збільшується об'єм пористості «сформованих додаванням CsCl », як це стверджується на стор.189? Незрозуміло на основі чого робиться висновок про те, що «стекла $(80\text{GeSe}_2-20\text{Ga}_2\text{Se}_3)_{85}(\text{CsCl})_{15}$ випадають із загальної тенденції, через адсорбцію вологи частиною пористості» (стор.189)? Чому вологу адсорбують саме стекла даного складу?

3. У висновку 2 до розділу 3 дисертації на стор 157 стверджується: «Встановлено, що кристалізаційні процеси в ХС $80\text{GeSe}_2-20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ зумовлені відпалом при 380°C впродовж 10, 25, 50, 80 та 100 год, вказують на формування кристалів GeGa_4Se (фаза високотемпературної та низькотемпературної модифікацій), Ga_2Se_3 (α -модифікація) та GeSe_2 (γ -модифікація) розміром 9-10 нм. Зростання тривалості термовідпалу стекол $80\text{GeSe}_2-20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ супроводжується додатковою кристалізацією GeSe_2 на поверхні. Розмір цих кристалітів голкоподібної форми довжиною 1-2,5 мкм нерівномірно розподіляється по поверхні скла, сприяючи додатковому перерозподілу внутрішнього вільного об'єму». Однак, із зображення структур, наведених на рис. 3.19, видно, що кристали на поверхні зразка, відпаленого при 380°C протягом 80 год, досягають розмірів 5-8 мкм, хоча

в описі до цього рисунка на стор. 138 стверджується, що розмір кристалів 1-3 мкм. Тобто, незрозуміло, який все ж був розмір цих кристалів. До того ж в дисертації не наведено переконливих даних СЕМ або результатів інших структурних досліджень, які б підтверджували, що це саме кристали GeSe_2 , окрім згадки про схожий габітус.

4. Нажаль, з наведених у дисертації зображень структур кераміки $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ (Рис. 6.4, стор. 243) не можна зробити висновок про те що «додаткова фаза MgO нерівномірно розподілена в об'ємі... $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ та в основному розміщуються біля міжзеренних границь, які межують з порами розміром порядку сотень нм». Порівняння зображень на Рис. 6.4 не свідчить, що «підвищується кількість відкритих пор (рис. 6.4,б)». Не видно і того, що у кераміці, одержаній при $1400\text{ }^\circ\text{C}$ «більшість великих відкритих пор зникає, а дрібні пори заліковуються, формуючи закриту поруватість», а також те, що розмір зерен становить $600\text{--}3000\text{ нм}$ (судячи з масштабу, наведеного на рис. 6.4 вони набагато менші). Не можна зробити висновок і про те, що «при високих T_c порувата структура кераміки видозмінюється, в основному, завдяки збільшенню закритої поруватості, а також зменшенню кількості каналних пор розміром десятків нм (рис. 6.4,в)».

5. При описі фазових перетворень в кераміці $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ в залежності від температури синтезу автор відмічає зміну кількості MgO в структурі матеріалу з температурою синтезу і оперує такими величинами, як $6,37\%$ ($1200\text{ }^\circ\text{C}$), $5,88\%$ ($1300\text{ }^\circ\text{C}$), $5,99\%$ ($1400\text{ }^\circ\text{C}$) (стор. 238 і таблиця 6.4, стор. 242), чим пояснює зміну властивостей матеріалу. Оскільки точність визначення кількості фази при застосуванні методу Рітвельда не перевершує 1% (про що згадується і в тексті дисертації), а на практиці може бути і більшою, не має сенсу наводити значення вмісту тієї чи іншої фази до сотих відсотка, а наведені у дисертації значення свідчать лише про приблизно однаковий вміст MgO в структурі даних матеріалів.

6. Вираз «така поведінка зумовлена подвійною природою атомів Ga матриці...» (стор 141) не є коректним, краще було б написати «така поведінка зумовлена різною координацією атомів Ga в матриці»

7. Не зовсім зрозуміло, що мається на увазі під «суцільною кристалізацією» в скло-кераміці (стор 191). Які критерії оцінки ступеня її «суцільності»?

8. На рис 4.21 показано схематичне зменшення пустот при суцільній кристалізації стекол, але немає даних стосовно того в яких межах це відбувається, тобто якими були приблизні розміри пустот до суцільної кристалізації і після. Аналогічного уточнення потребує і висновок: «Такі зміни описують фрагментацію внутрішніх пустот меншого розміру в більшу кількість пустот меншого розміру» (стор. 194).

9. З рис. 4.26 (стор.201) видно, що пропускання внаслідок γ -проміння зменшується з 44 до 28 %, а в тексті на цій же сторінці зазначено, що воно зменшується з 54 до 28%.

10. Дані, наведені на рис.5 у авторефераті (або рис. 3.21 на стор.146 дисертації), важко зрозуміти через недостатньо вичерпний опис, наданий автором. Це ж саме можна сказати і про дані, наведені у таблиці 1 автореферату (або таблиці 3.9 дисертації), оскільки колонки 2-6 мають ті ж підписи, що і колонки 7-11 і неможливо зрозуміти що з чим порівнюється.

11. У розділі 5 автор досліджує «мікро» і «макро» модифікації кераміки $\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$, але судячи з розподілу пор за розмірами у цих кераміках, що наводяться на Рис.5.4 вони мало чим відрізняються. Чому «характеристики вільного об'єму» в «макро» і «мікро» кераміці, як свідчать дані таблиці 5.3, є однаковими? За якими параметрами кераміка розділена на «мікро» і «макро»?

12. На жаль, представлення матеріалу у дисертації не позбавлено ряду граматичних огріхів, зустрічаються невідповідності відмінків. Не зовсім коректним є вживання певних слів (наприклад, “злічення”), а також невиправданим є калькування англомовних термінів, таких, як “трепінг”, “детрепінг”. У роботі зустрічаються словосполучення, що потребують корегування, наприклад, «атомне ущільнення зразків», «атомна щільність», «Ga-вмістка підсистема» (стор 178, 202), «керамізаційно-кристалізаційні процеси» (стор. 182), «розміри нанооб'єктів пустоти» (стор. 190), «тетраедричні та октаедричні вакансійні положення в структурі» (стор 213), «радіус тетраедричних вакансійних положень» (стор. 214), «внутрішні вільно-об'ємні пустоти», «агломерація дрібних вільнооб'ємних включень» (стор. 225), «пустотні включення» (стор.236).

Однак, вказані зауваження аж ніяк не знижують загального високого рівня дисертаційної роботи Клим Г.І.

Висновок

Вважаю, що дисертаційна робота Клим Галини Іванівни “Механізми наноструктурування внутрішнього вільного простору в скло-керамічних матеріалах електронної техніки” є завершеним науковим дослідженням, в якому вирішена важлива наукова проблема встановлення фізичних закономірностей та механізмів наноструктурування внутрішнього вільного простору в функціональних скло-керамічних матеріалах. За кількістю експериментальних даних, обсягом теоретичних узагальнень, фундаментальних та практичних результатів, актуальністю та науковою новизною, ступенем обґрунтованості наукових положень, повнотою їх викладення в опублікованих працях і ступенем апробації, дисертаційна робота Клим Г.І. відповідає вимогам МОН України щодо докторських дисертацій, а її автор, безсумнівно, заслуговує на присудження їй наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент,

Зав. відділом «Технологій надвисоких тисків, функціональних структурованих керамічних композитів та дисперсних наноматеріалів» Інституту надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, член-кор. НАНУ, професор, д.т.н.

Т.О. Пріхна

Підпис Т. О. Пріхни засвідчує:
Вчений секретар
Інституту надтвердих матеріалів
ім. В. М. Бакуля НАН України, д.т.н.



В. В. Смоквіна