

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

1. Актуальність теми дисертації

Сьогодні розвиток нанотехнологій зосереджений на розробленні методів синтезу та дослідження властивостей наносистем. Актуальність цих робіт пов'язана з проблемами створення наноматеріалів та наноструктур, їх модифікацією з метою подальшого використання в сучасних електронних приладах. Нерідко основними компонентами структури таких матеріалів для впровадження активних наночастинок є внутрішні порожнини. Дослідження фізичних закономірностей формування їх структури, в основному, зосереджені на атомній будові, тоді як вивченням порожнин приділяється недостатньо уваги. Проте існує цілий ряд матеріалів, функціональність яких пов'язана з ефективним наноструктуруванням їх внутрішніх порожнин, зумовленого дією зовнішніх впливів чи інших модифікацій. До таких матеріалів належать халькогенідні стекла для ІЧ фотоніки та оксидна кераміка для сенсорної електроніки. Забезпечення максимальної функціональності скло-керамічних середовищ можливе при їх модифікації додатковими компонентами на нанорівні. Тому дослідження фізичних закономірностей та механізмів наноструктурування внутрішнього вільного простору у функціональних скло-керамічних матеріалах електронної техніки під дією різних факторів, чому і присвячена дисертація Клим Г.І., є **актуальним** як в теоретичному, так і в практичному співвідношенні.

Актуальність дисертації підтверджується також зв'язком з науково-дослідними та міжнародними проектами, серед яких теми в рамках грантів для молодих вчених:

- “Нові екологічні високотемпературні товстоплівкові елементи на основі шпінельної кераміки для багатofункціональних сенсорів навколишнього середовища” (№ д/р 0111U008221),
- “Самоорганізація халькогенідних стекел As-Se(S) для ІЧ телекомунікаційних систем” (№ д/р 0112U007334),
- “Наноструктурно оптимізована вологочутлива шпінельна кераміка для прогресивних сенсорних застосувань” (№ д/р 0113U005270),
- “Наноструктурні мультирівневі сенсорні системи для моніторингу навколишнього середовища” (№ д/р 0111U001234).

Поставлена в дисертації **мета** досягнута в результаті застосування сучасних експериментальних методів структурних досліджень, в тому числі техніки позитронної анігіляційної спектроскопії.

2. Найважливіші наукові результати дисертації та їх новизна

До найважливіших наукових результатів авторки дисертації слід віднести наступні:

1. Показано, що алгоритмом взаємозв'язаного x^3-x^2 -розкладу позитронних анігіляційних спектрів можна використовувати для вивчення закономірностей модифікації внутрішнього вільного простору в скло-керамічних матеріалах.

2. Встановлено, що керамізація халькогенідних стекел $80\text{GeSe}_2-20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ під дією низькотемпературного термічного відпалу приводить до фрагментації та агломерації нанооб'єктів пустоти.

3. Показано, що наноструктурування вільного простору в стеклах Ge-Ga-S модифікованого CsCl проявляється в агломерації пустот та розширює функціональності стекел у видимому діапазоні спектру.

4. Виявлено, що хіміко-технологічна модифікація температурно-чутливої кераміки $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ спричинює монолітизацію її структури. При цьому відбувається фрагментація об'ємних пустот поблизу міжзеренних границь.

5. Встановлено, що у волого-чутливій кераміці $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ існує два типи нанопор, в яких розпад атомів позитронію відбувається за двома принципами: анігіляція позитронію у воді, адсорбованої нанопорами кераміки, за "бульбашковим" механізмом, та в об'ємах пор, незаповнених водою.

7. Продемонстровано, що наноструктурування температурно-чутливої кераміки при модифікації в товсті плівки не змінює суттєво її пустотну будову, що дозволяє одержувати ці матеріали у формі компактних структур для аналогічних приладних застосувань.

3. Практичне значення результатів роботи визначається можливістю використання халькогенідних стекел та халькогалогенідної скло-кераміки в ІЧ фотоніці, як активних елементів волоконно-оптичних радіаційно-стійких сенсорів та телекомунікаційних систем; а оксидної кераміки для активних елементів сенсорів температури та вологості, а також багатофункціонального використанням для випадку інтегрованих товстоплівкових структур.

4. Загальна оцінка роботи

Дисертація Клим Г.І. є завершеною науковою роботою, яка містить нові, науково обґрунтовані результати комплексних досліджень. Дисертація складається зі вступу, семи розділів, загальних висновки, списку використаної літератури із 390 найменувань та додатку. Загальний обсяг дисертації становить 384 сторінки, із них 336 сторінок основного тексту, 167 рисунків та 62 таблиці, а також список літератури на 42 сторінках.

У першому розділі дисертації "Наноструктурування внутрішнього вільного простору в функціональних матеріалах" приведено огляд літературних даних щодо функціональних матеріалів з розгалуженою поруватою структурою, прийнятною для модифікації. Також розглянуто особливості організації атомних та пустотних видозмін в невпорядкованих скло-керамічних матеріалах.

Другий розділ роботи "Методологія структурних досліджень внутрішнього вільного простору в функціональних скло-керамічних

матеріалах” містить інформацію про методологію проведення досліджень, в основному, методами позитронної анігіляційної спектроскопії. В цьому розділі детально розглянуті моделі позитронної анігіляції в твердих тілах з одним та двома типами дефектів, представлено багатокомпонентну модель для матеріалів з розвиненою поруватою структурою. Також математично описано запропонований підхід взаємозв’язаного x_3 - x_2 -розкладу анігіляційних спектрів.

У третьому розділі дисертації “Механізми наноструктурування вільного об’єму у халькогенідних стеклах Ge-Ga-Se під дією термічного відпалу” проведено комплексі дослідження процесів контрольованої “кристалізації” у стеклах 80GeSe_2 - $20\text{Ga}_2\text{Se}_3$ методами рентгенівської дифрактометрії, сканувальної електронної мікроскопії, атомно-силової мікроскопії, позитронної анігіляційної спектроскопії. З використанням алгоритму x_3 - x_2 розкладу показано, що у модифікованій нанокристалітами скляній матриці має місце зникнення пустот внаслідок їх агломерації.

У четвертому розділі дисертації “Наноструктурування германосульфідних стекел Ge-Ga-S та модифікованої скло-кераміки Ge-Ga-S-CsCl” представлено результати експериментального дослідження стекел Ge-Ga-S різного складу та модифікованих CsCl. Показано, що суцільна кристалізація стекел Ge-Ga-S-CsCl під дією термічного відпалу супроводжується зменшенням об’єму пустот та десорбцією вологи у скло-кераміці з надмірним вмістом CsCl.

У п’ятому розділі дисертації “Наноструктурування об’ємної кераміки на основі NiMn_2O_4 - CuMn_2O_4 - MnCo_2O_4 ” досліджено ефекти наноструктурування під дією монолітизації в кераміці $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$. З використанням розділеного x_2 -розкладу анігіляційних спектрів встановлено, що при невеликій кількості додаткової фази NiO в кераміці відбувається фрагментації пустот. При збільшенні NiO до 10 % та 12 % має місце агломеація пустот на міжзеренних границях.

У шостому розділі дисертації “Ефекти наноструктурування в модифікованій поруватій кераміці $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ ” представлено комплексні дослідження процесів наноструктурування в технологічно-модифікованій волого-чутливій кераміці $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$. Обчислено радіуси нанопор розміром менше 2 нм з використанням часів життя позитронієвих компонент, що дозволяє використовувати позитронну анігіляційну спектроскопію як порометричний метод. Показано, що при різних способах зволоження кераміки характер зміни параметрів захоплення позитронів на міжзеренних границях є різним. Досліджено всі можливі канали анігіляції позитронів в нанопорах зволоженої кераміки $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$. Встановлено, що кераміка є чутливою на ділянці відносних вологостей ~ 33 – 96 % з мінімальним гістерезисом в циклах адсорбції-десорбції, що зумовлено оптимальним розподілом пор за розміром та їх кількістю.

У сьомому розділі дисертації “Прикладні аспекти застосування наноструктурованих керамічних функціональних матеріалів в об’ємному та товстоплівковому виконанні” досліджено зміни внутрішнього вільного простору в багатошарових товстоплівкових структурах. Проведено комплексні дослідження структурних та електрофізичних властивостей температурно-чутливих товстих плівок на основі кераміки $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ з р-типом

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, вологочутливої кераміки $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ (i-тип), а також багатошарових товстоплівкових структур в різному геометричному виконанні ($p-p^+$, $p-p^-$, p^+-i та $p-i-p^+$). Також у цьому розділі запропоновано підходи до розв'язання інтеграції розроблених сенсорних структур із засобами обчислювальної техніки.

5. Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень і висновків дисертації

Основні результати дисертації опубліковані у провідних закордонних періодичних виданнях та фахових виданнях України, вони широко обговорювалися за безпосередньої участі авторки на профільних наукових конференціях, семінарах та школах міжнародного рівня. Для проведення дослідження авторка використала як сучасні, добре апробована, так і нові експериментальні методи. Опрацювання та аналіз одержаних результатів здійснено з використанням сучасних програмних засобів та теоретичних підходів. Все вищезгадане забезпечує обґрунтованість та достовірність одержаних результатів та сформульованих на їх основі висновків дисертації.

Апробація роботи проходила на авторитетних наукових конференціях. Публікації авторки у наукових журналах та матеріалах конференцій (75 наукових праць) відображають суть виконаних досліджень та представлених в дисертації результатів.

Автореферат дисертації повністю відповідає її змісту, він адекватно передає основні наукові результати дисертантки.

6. Зауваження щодо дисертації

Незважаючи на те, що у дисертації Клим Г.І. одержано низку цікавих наукових та практичних результатів, робота не позбавлена недоліків. До таких, на мою думку, можна віднести наступні:

1. В підрозділі 2.6.1. авторка аналізує двостанові моделі захоплення позитронів для випадку одного та двох типів дефектів. Хоча в експериментальних розділах стверджує, що в досліджуваних скло-керамічних матеріалах переважає один тип дефектних центрів. Незрозумілим стає необхідність детального аналізу моделі з двома типами дефектів. Багатокомпонентну модель позитрон-позитронієвої анігіляції варто було б описати в розділі 6, а не в розділі 2, оскільки саме для поруватої кераміки $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ вона представлена.
2. В дисертації проведений детальний аналіз кристалізаційних фаз різних модифікацій методом рентгенівської дифракції (розділ 3). Однак авторка стверджує, що “кристалізаційні процеси вказують на формування високотемпературної та низькотемпературної модифікацій кристалів GeGa_4Se , α -модифікації Ga_2Se_3 та γ -модифікації GeSe_2 ”. Чим зумовлена необхідність проведення таких детальних досліджень?
3. В роботі не представлено експлуатаційних властивостей температурно-чутливої оксидної кераміки (розділ 5), подано лише результати деградаційних випробувань цих матеріалів в умовах тривалої витримки при 170°C .

4. В дисертації температура позначається як градуси Цельсія, тоді як на рис. 7.14 дисертації та рис. 17,а автореферату вона подана в Кельвінах. Авторці необхідно було б звести ці одиниці в систему СІ.
5. Розділ 7 виглядає дещо сумбурно. Авторка детально аналізує структурні особливості товстоплівкових структур на основі кераміки, а потім різко переходить до опису мікропроцесорної системи, реалізованої з використанням цих структур. Частину матеріалу з цього розділу варто було б привести в додатках.
6. В експериментальних розділах авторка зловживає повторюванням розшифрування параметрів захоплення позитронів дефектами (стор. 141, стор 182, стор. 223). Для зручності їх необхідно було б подати у списку позначень. Параметр захоплення позитронів дефектами – k_d названо швидкістю захоплення позитронів дефектами. З фізичного змісту цього параметра випливає, що його доцільніше назвати частотою захоплення позитронів дефектами.
7. В роботі зустрічаються стилістичні помилки, описки та англомовні позначення, зокрема, на рис. 3.7 та рис. 3.8 та ін.

Зазначені зауваження не мають вирішального впливу на загальну позитивну оцінку дисертації і не знижують наукову та практичну цінність результатів та висновків роботи.

Вважаю, що представлена дисертація “Механізми наноструктурування внутрішнього вільного простору в скло-керамічних матеріалах електронної техніки” є завершеною науково-дослідницькою роботою, яку виконано на високому науковому рівні із застосуванням сучасних експериментальних методів і повністю відповідає вимогам МОН України, які висуваються до робіт на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук, а її авторка, Клим Галина Іванівна, заслуговує присудження їй наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент,
доктор технічних наук, професор,
завідувач кафедри загальнотехнічних дисциплін
і контролю якості продукції Львівського
національного університету ветеринарної
медицини та біотехнологій імені С.З. Гжицького

Підпис проф. Б.Р. Ціжа завіряю



Б.Р. Ціж

Вчений секретар Львівського національного
університету ветеринарної медицини
та біотехнологій імені С.З. Гжицького

М.В. Гіркова