

ВІДГУК ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА

на дисертацію Яхневич Уляни Володимирівни «Модифікації кристалів LiNbO_3 шляхом термічних обробок у присутності іонів металів для пристроїв мікрота наносистемної техніки» представлену на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 153 «Мікро- та наносистемна техніка»

1. Актуальність теми дисертації

На сьогоднішній день стрімкий розвиток електронної техніки постійно вимагає розроблення нових матеріалів, методів та пристроїв для різноманітних функціональних вузлів електронної техніки. В багатьох таких вузлах застосовують монокристали ніобату літія, в т.ч. леговані, наноструктуровані, виготовлені за модифікованими технологіями. Вже багато десятиліть ніобат літію успішно використовується в різного роду модуляторах, лініях затримки, резонаторах, генераторах, хвилеводах, елементах пам'яті, мікроелектромеханічних системах та інших вузлах і пристроях опто-, акусто-, наноелектроніки, інтегральної оптики. При цьому застосовують різноманітні методи вирощування монокристалів і технології їх легування, наноструктурування, відпалу та інших способів модифікування. Однак, і надалі існує потреба в розробленні матеріалів на основі ніобіту літія, зокрема, для мікроелектромеханічних систем, з покращеними експлуатаційними параметрами.

Тому дослідження закономірностей процесів дифузії іонів металів у кристалах LiNbO_3 та визначення оптимальних умов термохімічних обробок для застосування модифікованих матеріалів у пристроях функціональної електроніки, чому і присвячена дисертація Яхневич У. В. є **актуальним** як в теоретичному, так і в практичному відношенні.

Актуальність дисертації підтверджується також участю авторки в науково-дослідних темах в рамках наукової тематики кафедри напівпровідникової електроніки Національного університету «Львівська політехніка»:

- «Модифікація та оптимізація функціональних властивостей активних елементів пристроїв на основі складних оксидних кристалів для лазерних систем діапазону 1,3...1,5 мкм» (№ д/р 0116U004134),
- «Роль дефектів, дифузійних процесів та зовнішніх впливів у формуванні оксидних гетерогенних систем для функціональної електроніки» (№ д/р 0118U000273),
- «Керування властивостями халькогенідних і оксидних сенсорних матеріалів шляхом термохімічної наноструктурної модифікації» (№ д/р 0121U107736),

а також трьох проектів двостороннього українсько-німецького та українсько-індійського науково-технічного співробітництва.

Поставлена в дисертації **мета** досягнута в результаті застосування сучасних методів наукових досліджень, а саме, математичного моделювання за допомогою платформи COMSOL процесів синтезу та практичного застосу-

вання кристалів ніобіту літію, оптичної спектроскопії, структурного аналізу, наноіндентації для вивчення механічних властивостей та ряду інших.

2. Найважливіші наукові результати дисертації та їх новизна

До найважливіших наукових результатів авторки дисертації слід віднести наступні:

1. Встановлено, що при термовідпалі кристалів ніобіту літію в присутності іонів міді утворюються відповідні нанокристали оксидів міді та ніобату міді з необхідним рентгенокристалографічним підтвердженням.

2. Встановлені кристалографічні напрямки максимального анізотропного проникнення іонів міді в кристали ніобіту літію в залежності від умов термічного відпалу.

3. Встановлено особливості зміни нанотвердості кристалів ніобіту літію в залежності від технологічних умов його модифікації і знайдено розподіл значення нанотвердості на поверхні та в об'ємі кристалу.

4. Встановлено закономірності та коефіцієнти процесів іонного обміну при термічному відпалі кристалів ніобату літію і знайдено просторові розподіли концентрацій іонів міді в різних кристалофізичних напрямках.

5. Оптимізовано кристалографічні орієнтації та методику з'єднання пластин ніобату літію для ефективного використання п'єзоелектричного ефекту і створення активного елемента актюатора точного позиціонування з максимальним переміщенням.

6. Створено діючий макет актюатора точного позиціонування на основі бідоменного активного елемента, виготовленого шляхом з'єднання дифузією міді двох кристалічних пластин ніобату літію з антиколінеарними векторами поляризації.

3. Практичне значення результатів роботи визначається можливістю використання отриманих результатів досліджень при вдосконаленні та виготовленні елементів та пристроїв мікро- та наносистемної техніки, зокрема, актюаторів точного позиціонування на основі бідоменного активного елемента, виготовленого шляхом з'єднання дифузією міді двох кристалічних пластин ніобату літію з антиколінеарними векторами поляризації.

Розроблена в дисертації методологія вивчення просторових змін фізико-хімічних властивостей матеріалів за допомогою оптичного зондування може бути застосована для дослідження широкого класу матеріалів. Встановлені авторкою способи збільшення піроелектричних коефіцієнтів кристалів ніобату літію, термомодифікованих у присутності іонів міді та заліза можуть бути використані для зменшення спонтанної поляризації поблизу інтерфейсів, що поліпшить експлуатаційні характеристики функціональних пристроїв електронної техніки.

4. Загальна оцінка роботи

Дисертація Яхневич У. В. є завершеною науковою роботою, яка містить нові, науково обґрунтовані результати комплексних досліджень. Дисертація

складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаної літератури із 132 найменувань та двох додатків. Загальний обсяг дисертації становить 158 сторінок, із них 108 сторінки основного тексту, 57 рисунків та 7 таблиць.

У першому розділі дисертації «Особливості структури, властивості та застосування кристалів ніобату літію» представлено огляд наукової літератури за темою дисертації, зокрема, проаналізована фазова діаграма монокристалу ніобату літію, його кристалічна структура та методи вирощування монокристалів. Детально описані дефектна підсистема монокристалів ніобату літію конгруентного складу, власні точкові дефекти кристалів, вплив домішок на дефектну підсистему кристалів, механізм дифузійного впровадження домішок, зокрема, домішок іонів металів і водню, а також зовнішній вплив на дефектну підсистему кристалів ніобату літію.

На сонові проведеного аналізу встановлено, що характерною особливістю процесу дифузії в кристалах ніобату літію є різниця у швидкостях дифузії для різних кристалофізичних напрямків, а причина такої різниці може бути пов'язана із тим, що дифузія часто супроводжується появою неузгодженості у параметрах решітки, що, у свою чергу, веде до виникнення додаткових механічних напружень у приповерхневій області кристала. Вплинути на дефектну підсистему ніобату літію можна шляхом впровадження до його структури домішкових іонів, в першу чергу тих, що мають валентність, відмінну від валентності іонів, що утворюють кристал.

Другий розділ роботи «Методики експериментальних досліджень» присвячено опису та обґрунтуванню методів синтезу та дослідження властивостей ніобіту літію. Проаналізовано способи вирощування монокристалів та приготування зразків для досліджень, а також технологічні особливості їх високотемпературного відпалу в присутності іонів металів. Описано методику структурних досліджень, особливості отримання спектрів оптичного поглинання та їхніх змін з глибиною дифузії. Охарактеризовані методики дослідження піроелектричних властивостей та нанотвердості. Описані методики дифузійного з'єднання пластин кристалів ніобату літію, дослідження спектрів комбінаційного розсіювання та металографічні дослідження в області з'єднання, а також вимірювання електропровідності.

У третьому розділі дисертації «Дослідження монокристалів LiNbO_3 після термохімічних обробок у присутності іонів металів: спектри поглинання, структурні та піроелектричні властивості, профілі нанотвердості та розподіли домішки» представлено результати дослідження просторового розподілу іонів металів у кристалі ніобіту літію після високотемпературних відпалів, зокрема, іонів міді та заліза. Проаналізовано зміни поглинання ОН-груп та результати досліджень структурних властивостей кристалів LiNbO_3 після високотемпературних відпалів. Представлено результати дослідження профілів нанотвердості та розподілу домішки у монокристалах ніобату літію,

дифузійно легованих іонами міді, математичний опис процесів їх забарвлення після високотемпературних відпалів у присутності іонів міді та вплив дифузії іонів металів на їхні піроелектричні властивості.

Розраховано зміну концентрації іонів міді та заліза з глибиною і встановлено, що структура їх просторового розподілу обумовлена складним процесом іонного обміну. Показано, що форма та інтегральне поглинання у смузії гідроксильних груп змінюються із глибиною дифузійного шару, а залежність інтегрального поглинання ОН-груп від глибини корелює з положенням максимумів концентрацій іонів міді. Спираючись на результати рентгенографічних досліджень показано, що під час нагрівання ніобату літію у присутності CuO мідь частково зберігається у вигляді наночастинок сполуки CuO , а із збільшенням глибини дифузії спочатку утворюється сполука CuNb_2O_6 , а далі з ходом дифузії виникає сполука CuNbO_3 .

Проведені порівняльні дослідження змін механічних та оптичних властивостей з глибиною дифузійного шару, сформованого у кристалах ніобату літію конгруентного складу шляхом високотемпературного відпалу у присутності порошку оксиду міді і встановлено, що зміни нанотвердості у дифузійно-модифікованому шарі ніобату літію корелюють із розподілом домішкових іонів міді. Встановлено, що величини піроелектричних коефіцієнтів у кристалах, підданих термообробці у присутності іонів міді та заліза, збільшуються, що дозволяє оптимізувати модифікацію піроелектричних властивостей кристалів ніобату літію.

В четвертому розділі дисертації «Моделювання, виготовлення та випробовування актюатора точного позиціонування на основі бідоменного кристалу ніобату літію» розглянуто можливості та перспективи застосування отриманих результатів для створення актюаторів точного позиціонування на основі бідоменного активного елемента, виготовленого шляхом з'єднання дифузійно міді двох кристалічних пластин ніобату літію з антиколінеарними векторами поляризації. Для цього досліджено межі між пластинами з монокристалів ніобату літію, з'єднані шляхом дифузії іонів міді, проведено моделювання актюатора точного позиціонування на основі бідоменного кристала ніобату літію, описано процес створення вказаної структури. Встановлено, що з'єднання за допомогою дифузії міді двох однойменно заряджених площин пластин ніобату літію дає найкращий результат, коли одна з поверхонь покрита плівкою міді товщиною 350 нм, а друга є вільною. Показано, що залежність величини зміщення від прикладеної різниці потенціалів є лінійною, а це забезпечує перспективність застосування актюаторів на основі бідоменного кристала ніобату літію у відповідних мікроелектромеханічних системах.

Проаналізовано оптимальні кристалографічні орієнтації пластин LiNbO_3 для біморфних актюаторів, представлено результати їх моделювання за якими виготовлено актюатор точного позиціонування на основі двох протилежно орієнтованих пластин, дифузійно з'єднаних за допомогою мідної плівки, нанесеної між пластинами. Показано, що використання оптимальної конфігурації пластин актюатора дозволяє суттєво збільшити величину його зміщення у

порівнянні із реалізованою конструкцією, зокрема, у 26 разів для LiNbO_3 та у 4.6 разів для LiTaO_3 .

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 та семінарах міжнародного рівня. Для проведення дослідження авторка використала сучасні, добре апробована 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 (37 наукових праць) відображають суть виконаних досліджень та представлених в дисертації результатів.

Анотація дисертації повністю відповідає її змісту, вона адекватно передає основні наукові результати дисертантки.

Довідка про результати перевірки на академічний плагіат рукопису дисертації Яхневич У. В. однозначно свідчить про **відсутність порушення академічної доброчесності**.

6. Зауваження щодо дисертації

Незважаючи на те, що в дисертації Яхневич У. В. одержано низку цікавих наукових та практичних результатів, робота не позбавлена недоліків. До таких, на мою думку, можна віднести наступні:

1. В залежностях коефіцієнта оптичного поглинання ніобату літію за глибиною для відпалів при різних температурах (рис. 3.3) та в просторових розподілах концентрацій іонів міді (рис. 3.4) спостерігаються кореляції, які дозволяють взаємопов'язати ці залежності, однак дисертантка не аналізує ці кореляції.

2. Для коректного ствердження про появу нових смуг поглинання для відпалених кристалів ніобату літію в областях 480 і 650 нм (рис. 3.6) слід наводити їх у порівнянні із спектрами невідпалених кристалів, в яких цих смуг немає.

3. В залежностях коефіцієнтів оптичного поглинання, просторової концентрації домішкових йонів та профілів їх дифузії за глибиною спостерігаються чітко виражені максимуми для певних глибин вздовж окремих кристалографічних напрямів, однак в дисертації немає пояснення, або припущення, чому саме при цих глибинах спостерігаються дані екстремуми.

4. Поява характерного забарвлення кристалів ніобату літію після відпалу в присутності порошку Fe_2O_3 пов'язана із відповідними змінами у спектрах

оптичного поглинання, однак в дисертації не показано цих змін і їхнього зв'язку із появою забарвлення.

5. Бажано було б порівняти значення отриманих в дисертаційній роботі піроелектричних коефіцієнтів ніобату літію із значеннями, отриманими іншими авторами.

6. В роботі зустрічаються незначні граматичні помилки та описки.

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 «Модифікації кристалів LiNbO_3 шляхом термічних обробок у присутності іонів металів для пристроїв мікро- та наносистемної 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 філософії, а її авторка, Яхневич Уляна Володимирівна, заслуговує присудження їй наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 153 «Мікро- та наносистемна техніка».

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

Б. Р. Ціж



Підпис професора Б. Р. Ціжа завіряю

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

І. Я. Мазур