

В І Д Г У К
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

Проблема пошуку нових наноструктурованих матеріалів з функціональними властивостями для пристроїв електронної техніки набула сьогодні особливої актуальності. На жаль, цю проблему вже не можна розв'язати лише шляхом поповнення номенклатурного ряду потенційно придатних функціональних середовищ. Розробники електронних пристроїв неминуче стикаються з необхідністю удосконалення вже відомих існуючих матеріалів, повністю замінити які практично нереально. Одним із шляхів розв'язання вищевказаної проблеми є фізико-хімічне модифікування функціональних матеріалів електронної техніки, серед яких важлива роль відводиться скло-кераміки на основі халькогенідного скла та оксидній кераміці. Особливістю цих матеріалів є їх структурна неупорядкованість, яка неможлива без процесів стабілізації внутрішнього вільного простору, а їх функціональність тісно пов'язана з наноструктуруванням під дією модифікацій та зовнішніх чинників. У зв'язку з цим дисертація Клим Галини Іванівни “Механізми наноструктурування внутрішнього вільного простору в скло-керамічних матеріалах електронної техніки”, присвячена встановленню закономірностей та механізмів наноструктурування внутрішнього вільного простору у функціональних скло-керамічних матеріалах електронної техніки внаслідок їх технологічної модифікації та впливу зовнішніх чинників, є **надзвичайно актуальною** як з фундаментальної, так і з практичної точок зору.

Актуальність дисертації визначається і зв'язком роботи з рядом науково-дослідних тем та проектів, що виконувались в Національному університеті «Львівська політехніка» та у Науково-виробничому підприємстві «Карат», м. Львів (їх перелік приводиться на другій та третій сторінках автореферату). Особливої уваги заслуговує той факт, що ряд розробок авторки дисертації виконано на

конкурсній основі в рамках грантів Президента України для молодих вчених та індивідуального гранту Міжнародного Фонду Visegrad.

Поставлена в дисертації **мета** досягнута в результаті застосування сучасних експериментальних методик, зокрема таких позитронна анігіляційна спектроскопія, електронна мікроскопія, атомно-силова мікроскопія, диференціальна скануюча калориметрія, оптична спектроскопія, рентгенофазовий аналіз та ін.

До **найбільш вагомих наукових результатів роботи**, що визначають її новизну і актуальність, слід віднести наступні:

- встановлення механізмів наноструктурування у халькогенідах та халькогалогенідах в умовах їх контрольованої та суцільної кристалізації,
- визначення закономірностей наноструктурування внутрішнього вільного простору на міжзеренних границях кераміки $MgO-Al_2O_3$, модифікованої хімічно- та фізично-сорбованою вологою,
- встановлення оптимального наноструктурування внутрішнього вільного простору при монолітизації кераміки $Cu_{0,1}Ni_{0,8}Co_{0,2}Mn_{1,9}O_4$, що призвело до стабілізації її експлуатаційних властивостей,
- можливість одержання товстих плівок на основі оксидної кераміки без зміни її внутрішньої пористої будови для приладів електронної техніки,
- розробка алгоритму взаємозв'язаного позитронієво-позитронного розкладу анігіляційних спектрів для оцінки закономірностей модифікації внутрішнього вільного простору в скло-керамічних матеріалах.

Практичне значення результатів даної роботи є безсумнівним, оскільки авторкою запропоновано новий методологічний підхід для аналізу процесів наноструктурування внутрішнього вільного простору в матеріалах електронної техніки, модифікованих нановключеннями. Показано можливість розширення функціональності скло-керамічних сплавів $80GeS_2-20Ga_2S_3-CsCl$ завдяки подальшому впровадженню рідкоземельних йонів. Температурна чутливість функціональної кераміки $(Cu,Ni,Co,Mn)_3O_4$ в інтервалі температур від 298 К до 368 К та вологочутливість кераміки $MgO-Al_2O_3$ на ділянці відносних вологостей ~33–96 %, дає можливість застосовувати їх в якості активних елементів сенсорів для моніторингу кліматичних параметрів середовища та використовувати в компонентах кібер-фізичних систем.

Загальна оцінка роботи.

Дисертація Клим Г.І. є завершеною роботою, яка містить нові, науково-обґрунтовані результати цілеспрямованих комплексних досліджень. Умовно її можна поділити на дві великі частини: перша, присвячена дослідженню процесів наноструктурування в халькогенідних стеклах для ІЧ фотоніки, а друга – в оксидній кераміці для сенсорної електроніки.

У **першому розділі** авторка робить огляд функціональних можливостей матеріалів електроніки із розвиненою поруватою структурою. Окремий акцент зроблено на описі властивостей неупорядкованих стекол, які в значній мірі визначаються саме вільним об'ємом у структурі. Розглядаються процеси склоутворення та можливості технологічної модифікації таких стекол з метою використання в ІЧ фотоніці. Зроблено огляд матеріалів з вологосорбційною здатністю та перспектив покращення характеристик сенсорів на їхній основі.

Ґрунтовний аналіз методики дослідження структури та властивостей вільного об'єму в керамічних та склуватих матеріалах представлено у **другому розділі**. Тут розглянуто як традиційні (дилатометрія та деструктивна порометрія), так і прогресивні (позитронна анігіляційна спектроскопія (ПАС) та її модифікації) методи. Викладено теоретичні основи методики ПАС, експериментальні принципи визначення часів життя анігіляційних позитронів, а також підходи до математичного аналізу отриманих спектрів.

У **третьому розділі** викладено методику отримання стекол системи Ge-Ga-Se та представлені результати базових структурних досліджень цих зразків. Основними експериментальними методиками, які використані у цьому розділі є рентгенівська дифрактометрія та атомно-силова спектроскопія. Встановлено розмірний розподіл нанокристалів на поверхні стекол. Обговорюються структурні зміни у процесі агломерації та фрагментації об'ємних пустот. В заключній частині розділу з точки зору анігіляційних процесів аналізуються ефекти наноструктурування.

Четвертий розділ стосується вивчення наноструктурування у номінально чистих германосульфідних стеклах та стеклах з домішками CsCl. У розділі авторка продемонструвала, як змінюється вільний об'єм при введенні у склад стекол домішок різної концентрації, а також вивчено поведінку нанопорожнин в об'ємі під

впливом зовнішніх температурних полів. Представлено спектри оптичного пропускання та проаналізовано зміни цих спектрів при варіації концентрації CsCl.

У **п'ятому розділі** представлено результати досліджень наноструктуризації оксидної кераміки складної композиції $\text{NiMn}_2\text{O}_4\text{-CuMn}_2\text{O}_4\text{-MnCo}_2\text{O}_4$, а у **шостому розділі** – поруватої технологічно-модифікованої кераміки $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$. На основі аналізу компонент спектрів позитронної анігіляції зроблено важливі висновки про вміст основної фази кераміки та додаткової фази NiO. Проведено деградаційні випробування з різним вмістом NiO для оцінки термостабільності (**п'ятий розділ**). Показано, наскільки розгалужена порувата структура $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ сприяє ефективній сорбції молекул води, що є важливим для подальших сенсорних застосувань (**шостий розділ**).

Сьомий розділ присвячений багат шаровим товстоплівковим структурам різних типів провідності, одержаним на основі оксидної кераміки. У розділі описано проведені ґрунтовні дослідження фізичних властивостей таких структур, а також застосовано аналіз часу життя анігіляції позитронів з метою встановлення оптимальної організації внутрішнього вільного простору та перерозподілу нанопор.

Головні результати дисертаційного дослідження узагальнені у **висновках**, приведених в кінці роботи.

Достовірність результатів забезпечена сучасним рівнем експериментальної техніки, яка використовувалася для проведення досліджень, відтворюваністю одержаних результатів, використанням апробованих теоретичних підходів та сучасних програмних засобів.

Зауваження до роботи.

В дисертації Клим Г.І. виявлено і ряд недоліків.

1. У другому розділі (підрозділ 2.7) дисертантка демонструє методологію взаємозв'язаного позитронієво-позитронного захоплення за алгоритмом $x_3\text{-}x_2$ -рокладу анігіляційних спектрів у вигляді схем. У випадку узагальненої x_2 моделі модифікованої матриці розглядаються перетворення у дві підмоделі. Якщо при переході в першу підмодель авторка одержує параметри двох компонент (τ_n, I_n) та (τ_{int}, I_{int}) , які в експериментальних розділах 3, 4 та 6 аналізує, то перехід у другу підмодель (рис. 2.27 на с. 110) з представленою

- опису є не до кінця зрозумілим. Дисертантці слід було б деталізувати доцільність представлення цієї підмоделі.
2. При вивченні механізмів наноструктурування в халькогенідних стеклах Ge-Ga-S під дією термічного впливу (при використанні алгоритму взаємозв'язаного x_3 - x_2 розкладу) представлені результати лише для невідпалених стекол та відпалених протягом 10, 25 та 50 год. (табл. 3.9 дисертації та табл. 1 автореферату). Ці результати виглядають неповними, оскільки в роботі досліджувалися також стекла, відпалені при 80 та 100 год. Чи проводилися обчислення для стекол після тривалішого відпалу і якщо так, то які закономірності виявлені для цих випадків?
 3. У халькогалогенідних стеклах Ge-Ga-S-CsCl з найбільшим вмістом CsCl (15 ваг. %) має місце адсорбція води. Це чітко видно на спектральних залежностях оптичного пропускання в ІЧ діапазоні (розділ 4, рис. 4.25 дисертації та рис. 11 автореферату). Авторка також стверджує, що збільшення інтенсивності третьої компоненти при x_3 -розкладі анігіляційних спектрів для стекол цього складу свідчить про адсорбцію води. Однак інтенсивності цієї компоненти для базового скла без CsCl та при вмісті CsCl 5 ваг. % є більшими (табл. 4.10), а адсорбції води в цих стеклах не виявлено. Чим зумовлені вищі значення інтенсивності I_3 для цих випадків?
 4. В розділі 5 дисертантка аналізує зміни внутрішнього вільного простору при монолітизації температурно-чутливої оксидної кераміки. При технологічній модифікації цієї кераміки виділяється додаткова фаза NiO, яку можна вважати модифікатором (подібно до формування нанокристалітів у випадку халькогенідного скла Ge-Ga-S при його термічному відпалі). Однак, у цьому випадку анігіляційні спектри аналізуються процедурою розділеного x_2 -розкладу. Можливо, авторці треба було використати x_3 -розклад та проаналізувати закономірності наноструктурування вільного простору у цій кераміці з використанням алгоритму x_3 - x_2 -розкладу.
 5. У роботі також зустрічаються синтаксичні помилки та неточності у позначеннях та скороченнях. Так, зокрема, під скороченням ПАС (позитронна анігіляційна спектроскопія) авторка має на увазі комбінацію методів часів життя анігіляційних позитронів (ЧЖАП) та доплерівського розширення

анігіляційної лінії (ДРАЛ), однак, у деяких випадках авторка метод ЧЖАП трактує як ПАС (с. 174). На спектральних залежностях для стекел Ge-Ga-S-CsCl (рис. 4.24) вміст CsCl вказаний некоректно (замість CsCl₅... необхідно (CsCl)₅...).

Відмічені недоліки носять частковий характер, вони не впливають суттєво на хороше враження від роботи в цілому.

Апробація дисертації Клим Г.І. проходила на авторитетних наукових форумах. Публікації дисертантки (75 наукових праць, серед яких 31 стаття у наукових фахових виданнях України та інших держав, з них 19 статей – в реферованих журналах, що входять до міжнародних наукометричних баз даних) повністю відображають суть виконаних досліджень та представлених в дисертації експериментальних результатів.

Автореферат повністю відповідає змісту дисертаційної роботи, він адекватно передає основні наукові результати дисертантки.

Висновок:

представлена дисертаційна робота “Механізми наноструктурування внутрішнього вільного простору в скло-керамічних матеріалах електронної техніки” відповідає встановленим вимогам МОН України, а її авторка – Клим Галина Іванівна – заслуговує присудження їй наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент,

директор Ужгородського
науково-технологічного
центру матеріалів оптичних
носіїв інформації Інституту проблем
реєстрації інформації НАН України,
доктор фізико-математичних наук, професор



В.М. Рубіш