

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Нестерова Олексія Олександровича

«Кристалізація аморфної фази та електричні властивості сполук $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ »,
поданої на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за
спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

Актуальність теми. Кристали літєво-германієвих оксидів $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ привертають увагу дослідників в області фізики твердого тіла завдяки поліморфізму, наявності на фазових діаграмах сегнетоелектричних фаз та специфічного слабополярного стану. Крім того, активно досліджуються представники сімейства з високими значеннями іонної провідності, проводяться роботи по створенню на їх основі нових твердих електролітів. Найбільш відомими є сполуки LISICON, які за значеннями питомої електропровідності відносяться до класу суперіонників. Висока іонна провідність, насамперед, обумовлена структурою кристалів літєвих германатів, жорсткий каркас якої формується з германієво-кисневих тетраедрів та октаедрів. Можна очікувати, що перехід від звичайних упорядкованих структур до просторово неоднорідних, гетерофазних, наноструктурованих систем дозволить суттєво змінювати фізичні властивості літєво-германієвих оксидів, включаючи величину електропровідності. Один із технологічних підходів по створенню подібних просторово неоднорідних середовищ полягає у кристалізації вихідної аморфної фази. Саме такий підхід використав в своїй дисертації Нестеров О.О., що дозволило провести комплексні дослідження процесів кристалізації аморфної фази, вивчити механізми переносу заряду та об'ємно-зарядової поляризації. Отже мета і завдання дисертації присвячені вирішенню задач, що є актуальними для фундаментальної та прикладної фізики твердого тіла.

Основний зміст роботи. У першому розділі дисертації розглянуто структуру і фізичні властивості літєво-германієвих оксидів. На основі аналізу літературних даних основну увагу приділено кристалам тетрагерманату та гептагерманату літію, обговорено можливості отримання на їх основі суперіонних провідників. Розглянуто фізичні властивості та явище слабополярної сегнетоелектрики, зроблено огляд робіт по вивченню іонної провідності у монокристалах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, узагальнено інформацію про іонну провідність в сполуках сімейства $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$. Вказано, що каркасна структура кристалів $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ задовільняє умовам, які забезпечують високу рухливість іонів літію. Детально проаналізовані дані по структурі скла на основі діоксиду германію, вказано на ряд невирішених проблем, пов'язаних із так званою «германатною аномалією». На основі

узагальнення літературних даних обґрунтовано актуальність отримання і комплексного дослідження аморфної фази, склокераміки і кристалів сімейства літієво-германієвих оксидів.

Другий розділ містить детальний опис технології отримання склових, склокерамічних та полікристалічних сполук $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ та подані загальні відомості про методики експериментальних досліджень.

Зразки скла сполук $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$, де $x=2.7, 7, 11.5$ та 18 , були отримані методом швидкого загартування. Частково кристалізоване скло та полікристал отримувались термічною обробкою вихідного скла: нагрівом до певних температур або ізотермічною витримкою.

Теплові властивості сполук $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ вивчались за допомогою методу диференціальної скануючої калориметрії (ДСК). Фазовий склад та просторовий розподіл зародків в отриманих склових, склокерамічних та полікристалічних зразках встановлювався за допомогою рентгенофазового аналізу (РФА) та атомної силової мікроскопії (АСМ). Електричні властивості отриманих зразків вивчалися у широкому інтервалі температур та частот за допомогою методів діелектричної та імпедансної спектроскопії. Рухливість іонів Li^+ в склах, склокераміці та полікристалічних зразках сполук $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$ вивчено з використанням спектроскопії ЯМР.

У третьому розділі досліджено процеси кристалізації скла літієво-германієвих оксидів та проведено характеристизацію отриманих зразків. Зокрема, визначено фазовий склад та морфологію склових та гетерогенних станів, що утворюються при термічній обробці.

Методом ДСК встановлено, що кристалізація сполук $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ складів $x=7, 11.5$ та 18 відбувається поетапно. На основі даних ДСК та АСМ показано, що кристалізація відбувається в об'ємі середовища та є пригніченою в приповерхневих шарах. Зсув аномалій, що відповідають процесам розкльовання T_g та кристалізації $T_{1,2}$ на термограмах ДСК, при змінах швидкості нагріву дозволив встановити температуру, при якій кристалізація не відбувається за осяжний відрізок часу T_{g0} , та енергію активації росту кристалітів.

За допомогою метода РФА було зафіксовано виникнення в проміжному стані зародків фази тетрагерманату літію $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ та впорядкованих областей зі структурою гептагерманату літію $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Показано, що фаза $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ є метастабільною і зникає у повністю кристалізованих зразках.

Геометричні розміри та просторовий розподіл зародків оцінювались методом АСМ для скла, склокераміки та полікристалу $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$, що відповідає стехіометрії

гептагерманату літію. Встановлено, що невелика кількість зародків із лінійним розміром $d=35\pm 15$ нм присутня вже у вихідному склі. При переході до проміжної фази відбувається збільшення розмірів зародків до $d=75\pm 30$ нм та значне зростання впорядкованих областей до 75% від об'єму зразка. В полікристалічному стані впорядковані області зі структурою гептагерманату літію займають понад 90% об'єму зразка та мають середній розмір $d=300\pm 120$ нм.

Четвертий розділ присвячено вивченню електричних властивостей сполук $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$. Встановлено, що електропровідність σ залежить від хімічного складу та зростає зі збільшенням долі оксиду літію. Це підтверджує висновок про перенесення заряду в літій-германатних сполуках рухливими іонами літію.

В проміжному нанокристалічному стані зафіксовано суттєве зростання електропровідності на порядок відносно вихідного скла та на два-три порядки у порівнянні з мікрокристалічною фазою. Встановлено, що потенційний рельєф проміжного стану значно відрізняється від скла та мікрокристалічної фази. Концентрація носіїв заряду зменшується при зростанні об'єму кристалічної фази.

Показано, що проміжний нанокристалічний стан, який характеризується значним зростанням σ , можливо отримати не тільки шляхом нагріву зразків вище температури T_1 , але й шляхом ізотермічної витримки у певному температурному інтервалі. Вказується, що підбір температури та часу витримки дозволяє контролювати розміри зародків та частку впорядкованої фази.

Обговорюються причини зростання електропровідності в частково-кристалізованих системах. Грунтуючись на даних по вивченню морфології та структури проміжної фази, висловлено припущення, що зростання провідності в проміжному нанокристалічному стані пов'язано із малим розміром зародків та посиленням ролі поверхних ефектів в процесах перенесення заряду.

П'ятий розділ присвячено з'ясуванню механізму перенесення заряду в сполуках $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$, $x=7, 11.5$ грунтуючись на результатах дослідження комплексного імпедансу та ЯМР.

Спектри комплексного імпедансу для всіх фазових станів сполук $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$, $x=7, 11.5$ представлені у вигляді діаграм на комплексній площині ($\rho'-\rho''$). Зазначені діаграми описані на підставі методу еквівалентних схем заміщення. Вигляд спектрів свідчить про стрибковий механізм перенесення заряду. Аналіз спектрів для проміжного стану сполук $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$, $x=7, 11.5$ дозволив відокремити процеси переносу заряду у впорядкованих областях та оточуючій їх аморфній матриці. Зазначено, що провідність нанорозмірних зародків виявилась вищою, ніж склової фази. На основі методу еквівалентних схем

заміщення дано оцінку швидкості τ^{-1} стрибкового руху носіїв заряду. Показано, що зростання провідності обумовлено збільшенням рухливості іонів Li^+ .

На низькочастотних ділянках спектрів імпедансу для проміжного стану сполук $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ ($x=11.5$) зафіксовано похилі промені, що свідчать про накопичення заряду на границях структурних неоднорідностей. З урахуванням просторового розподілу іонів літію встановлено, що накопичення заряду відбувається на границях впорядкованих областей.

Представлено результати вивчення спектрів ЯМР ядер ізоотопу ${}^7\text{Li}$ в монокристалах гептагерманату літію $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ в широкому температурному інтервалі, проведено ідентифікацію ліній спектру. Зафіксовано обмін іонів Li між узлами Li1 та Li2 при температурі $T \approx 700$ К.

Проведено дослідження температурної залежності спин-граткової релаксації на ядрах ізоотопу ${}^7\text{Li}$ для зразків скла, склокераміки, полікристалів та монокристалів $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$. Продемонстровано термічно активоване зростання рухливості іонів літію з ростом температури.

Проведено порівняльний аналіз даних, отриманих при вимірах електричних властивостей та ЯМР. Показано якісне узгодження результатів досліджень, що підтверджує припущення про високу рухливість іонів літію в проміжному нанокристалічному стані.

Наукова новизна отриманих результатів. При виконанні даної роботи автор отримав ряд нових результатів, серед яких можливо виділити такі.

1. Вперше визначено розподіл фаз та розміри впорядкованих областей неоднорідних станів, отриманих при кристалізації скла $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$.

2. Показано, що кристалізація вихідного скла пригнічена в приповерхневих шарах та відбувається в об'ємі зразків.

3. Вперше встановлено, що термічна обробка скла дозволяє отримати сполуки $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ ($x=7, 11.5$) в метастабільному нанокристалічному стані, який характеризується підвищеною електропровідністю в порівнянні з аморфною і мікрокристалічною фазами. Нанокристалічний стан можна стабілізувати шляхом охолодження нижче температури розклування T_g .

4. Вперше, методом імпедансної спектроскопії вивчено перенесення заряду у зародках та аморфному міжфазному просторі сполук $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ в проміжному стані. Зафіксовано ефекти накопичення носіїв заряду на межах впорядкованих областей;

5. Шляхом виміру спектрів ЯМР та спін-решіткової релаксації ядер ${}^7\text{Li}$ вивчено термічно активований рух іонів Li^+ , переміщення яких визначає перенесення заряду в сполуках $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$.

Достовірність результатів та обґрунтованість висновків забезпечуються застосуванням сучасних високочутливих методів експериментальних досліджень, таких як ДСК, РФА, АСМ, імпедансна спектроскопія та ЯМР, комплексним характером проведених досліджень, узгодженістю результатів, отриманих різними методами та їх детальним аналізом. Результати дисертаційної роботи узгоджуються з існуючими літературними даними, викладені в роботі наукові положення та висновки обґрунтовані з точки зору базових положень фізики твердого тіла та теоретичних основ використаних методів досліджень.

Наукове та практичне значення результатів роботи визначається тим, що вони вносять суттєвий внесок в розуміння фізичних властивостей багатофазних нанодисперсних матеріалів. На прикладі частково-кристалізованих сполук $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ показана ефективність отримання нанодисперсних середовищ для підвищення іонної провідності в діелектриках. Продемонстрована перспективність літій-германієвих оксидів для створення на їх основі нових суперіонних матеріалів.

Матеріали дисертації можуть бути використані при викладанні дисциплін «Фізика твердого тіла», «Фізика нанорозмірних систем», «Функціональні та інтелектуальні матеріали», можуть бути також використані у науково-дослідній роботі установ, в яких застосовуються чи вивчаються діелектрики з високою іонною провідністю.

Оцінка оформлення дисертації. Дисертаційна робота добре оформлена і проілюстрована. Однак по тексту роботи зустрічаються деякі друкарські помилки та специфічні терміни, наприклад: стор. 10 – «42 рисунков», стор.17 «структура аморфной матрицы», стор. 32 – «реакти состава», стор. 79 – «связано с нанометровм размером». Є деякі неточності в описанні ЯМР експерименту. Наприклад, вказано, що «Продолжительность детектирующего сигнала составляла 2.7 мкс» (стор. 43). Могло бути: «Продолжительность 90° импульса составляла 2.7 мкс». На цій же сторінці: «Многократным накоплением сигнала спада свободной индукции получены спектры ЯМР». Потрібно: «Многократным накоплением сигнала спинового эха получены спектры ЯМР».

Відповідність дисертації вказаній спеціальності. Поставлені у роботі мета та задачі, а також основні наукові положення та висновки роботи, використані методи дослідження та аналіз результатів, відповідають паспорту спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла.

В якості зауважень можу відзначити наступне.

1. Нажаль, автор не використав метод малокутового рентгенівського розсіювання, що було б доречно для оцінки середнього розміру зародків безпосередньо під час їх формування і порівняння з результатами АСМ.

2. В першому розділі дисертаційної роботи обговорюється, що кристал $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ є слабополярним сегнетоелектриком (стор. 15). В подальшому можливий вплив розміру зародків на сегнетоелектричний фазовий перехід не досліджено.

3. У тексті вказано, що на рис. 3.1 (стор.48) зафіксовано екзотермічну аномалію при температурі T_g , але в масштабі рисунка цю аномалію розрізнити важко.

4. На деяких дифрактограмах є ряд піків без індексів, наприклад на рис. 3.6 (стор. 57) та рис. 3.7 (стор. 59) в інтервалі кутів $2\theta=50^\circ-70^\circ$.

5. Підтвердити передбачувані причини підвищення електропровідності в проміжному стані (п. 4.3, стор.75), можливо шляхом вивчення електропровідності скла та склокераміки тетрагерманату літію $\text{Li}_2\text{O}-4\text{GeO}_2$. Цього в дисертації не зроблено.

6. Не зрозуміло, чому виміри електропровідності проводились в змінному полі на частоті 1 кГц, а не в постійному полі. В дисертації відсутньо пояснення фізичного змісту ємності C_{sc} , що присутня в еквівалентній схемі на рисунках 5.3 і 5.8.

7. Результати, отримані методом ЯМР, не є цілком опрацьованими. Не висвітлене звуження центральної лінії спектрів при підвищенні температури, яке можливо побачити на рис. 5.14 (стор. 105). Не зовсім зрозуміло, чому не були проведені виміри часу поперечної ядерної релаксації T_2 , що вважається найбільш прямим методом дослідження іонних рухів та стрибкової (трансляційної) дифузії в твердих тілах.

Зроблені зауваження не знижують загальної позитивної оцінки роботи і, головним чином, висловлюють побажання і рекомендації для подальших досліджень.

Оцінюючи роботу в цілому слід зазначити, що вона являє собою закінчене наукове дослідження та містить вирішення наукових завдань, актуальних для фізики твердого тіла. Одержані результати демонструють ефективність розробки функціональних матеріалів на основі гетерогенних нанодисперсних середовищ.

Автореферат за змістом відповідає дисертації. Матеріали дисертації опубліковані у провідних вітчизняних та зарубіжних наукових виданнях і пройшли апробацію на наукових форумах високого рівня.

Враховуюче вищесказане, вважаю, що за актуальністю, новизною, науковим і практичним значенням результатів, що виносяться на захист, дисертаційна робота відповідає п. 9 та 11 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567 зі змінами,

затвердженими Постановами Кабінету Міністрів України № 656 від 19 серпня 2015 р. та № 1159 від 30.12.2015 р., які пред'являються до кандидатських дисертацій, а її автор Нестеров О.О., заслуговує присвоєння наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент, провідний науковий співробітник
відділу «Функціональних оксидних матеріалів»
Інституту проблем матеріалознавства
ім. І.М. Францевича НАН України,
доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник

В.В. Лагута

Підпис д. ф.-м. н. В.В. Лагути засвідчую:

вчений секретар ІМ НАН України

к. ф.-м. н.



В.В. Картузов