

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Нестерова Олександра Олексійовича

«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

Літєві джерела струму володіють низкою переваг відносно традиційних сольових та лужних джерел, серед яких великий термін зберігання, висока щільність енергії і збереження працездатності в широкому інтервалі температур (від -55 до 85 С) оскільки не містять води. Батареї на базі літєвих джерел струму успішно використовуються в годинниках, фотокамерах, калькуляторах, для захисту пам'яті інтегральних схем, у вимірювальних приладах і медичному устаткуванні, там, де потрібно високе збереження і постійність напруги впродовж багатьох років роботи. Разом з тим у процесі експлуатації вторинних літєвих батарей з рідким електролітом виникає проблема, пов'язана з проростанням дендритів літію між анодом та катодом, що призводить до виходу приладу з ладу (іноді з вибухом). Таким чином, найважливішим напрямком подальших розробок є підвищення надійності вторинних літєвих джерел струму. Прогнозується, що це питання можливо вирішити шляхом заміни рідкого електроліту на твердий. Таким чином актуальним є пошук та розробка нових твердих електролітів із високими значеннями питомої провідності.

Створення неоднорідних високодисперсних багатофазних систем є одним з ефективних способів отримання нових функціональних матеріалів. Підвищення необхідних фізичних параметрів може відбуватися за рахунок посилення ролі поверхні та розмірних ефектів. Одним з методів отримання таких систем є термічна обробка скла, що дозволяє одержати склокерамічні матеріали, які складаються з нанорозмірних кристалічних зародків, оточених аморфним середовищем. Синтез і вивчення властивостей таких багатофазних сполук є одним із напрямків розвитку фундаментальної та прикладної фізики твердого тіла.

Для отримання матеріалів з високими значеннями електропровідності перспективні сполуки сімейства літєво-германієвих оксидів, на базі яких вже розроблено ряд класичних суперіоніків. Відомо, що діоксид германію GeO_2 є добрим склоутворювачем. Тому розробка технології отримання склокераміки літєвих германатів, встановлення механізмів кристалізації аморфної фази та дослідження фізичних властивостей аморфних та склокерамічних сполук $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ відносяться до актуальних фізико-технологічних задач.

Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків і переліку використаних джерел. Загальний обсяг роботи складає 133 сторінки, у

тому числі основний текст, що займає 118 сторінок, 42 малюнка, 7 таблиць і список використаних джерел з 132 найменувань.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовані мета та задачі досліджень, положення наукової новизни та практичної значущості отриманих результатів, а також наведено дані відносно особистого внеску здобувача, апробації роботи та публікацій за темою дисертації.

В першому розділі наведено огляд літературних даних стосовно структури та фізичних властивостей сполук $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ як у кристалічному так і аморфному станах. Особливу увагу приділено результатам досліджень провідності літєвих германатів, згідно з якими основними носіями заряду у цих сполуках є іони літію. Показано, що каркасна структура кристалічних фаз системи $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ забезпечує високу мобільність іонів, отже є перспективною для створення твердих електролітів з високими показниками електропровідності. Обґрунтовано необхідність додаткових досліджень процесів кристалізації та електричних властивостей скла, склокераміки та полікристалів літєво-германієвих оксидів. Аналітичний огляд написано професійно з використанням сучасних літературних джерел. Він має критичний характер, що дозволило автору визначити проблеми, які потребують подальших досліджень і аналізу та сформулювати відповідні задачі дисертаційної роботи.

У другому розділі дисертаційної роботи приведено опис технології отримання стекол сполук $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$, де $x=2,7; 7; 11,5; 18$. Вказані методи та температурні режими отримання склокерамічних та полікристалічних станів літєво-германієвих оксидів. Наведено інформацію про методи дослідження:

- термодинамічні характеристики процесів розклування та кристалізації отримано за допомогою метода ДСК;

- фазовий склад та розміри областей когерентного розсіяння скла, склокераміки та полікристалів встановлено методом РФА;

- просторовий розподіл та розміри впорядкованих областей встановлено методом АСМ;

- дані по електропровідності в змінному полі отримано мостовим методом;

- механізми переносу заряду вивчено методом спектроскопії комплексного імпедансу;

- структурно-нееквівалентні положення іонів літію ідентифіковано шляхом аналізу спектрів ЯМР ізотопу ^7Li в кристалах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$;

- дані по локальній динаміці іонів літію в сполуках $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ отримано методом ЯМР через вимірювання швидкості спин-гратової релаксації.

Зміст та стиль викладання розділу свідчать про методичну компетентність автора, а використаний в роботі комплекс фізичних методів досліджень є сповна

достатнім для отримання достовірних експериментальних даних, які відповідають поставленим в роботі задачам

Третій розділ присвячено дослідженню процесів кристалізації стекел сполук $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$. Встановлено, що стекла з $x=7$; 11,5 та 18 кристалізуються поетапно. Грунтуючись на даних ДСК та АСМ припущено, що утворення та зростання кристалітів відбувається в об'ємі середовища, у той час як в приповерхневих шарах кристалізація пригнічена. Рентгенофазовим аналізом встановлено, що на першому етапі структурних перетворень в аморфному середовищі утворюються упорядковані області зі структурами тетрагерманату ($\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$) та гептагерманату ($\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$) літію. Подальший нагрів зразків призводить до перетворення фази $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ в фазу $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. У випадку сполук $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ де $x=11,5$, при нагріві вище характерної температури T_2 , одночасно зі структурою $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, зафіксовано аморфну фазу діоксиду германію. Розмір включень гептагерманату літію, які містяться в структурі вихідного скла, а також склокерамічних та полікристалічних зразків, визначали методами АСМ. Показано, що з підвищенням температури нагрівання лінійні розміри кристалічної фази зростають від $\sim 35\text{нм}$ (при $T < T_1$) до $\sim 75\text{нм}$ (при $T_1 < T < T_2$) і далі до $\sim 300\text{нм}$ (при $T > T_2$).

В четвертому розділі виконані дослідження електричних властивостей сполук $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ в залежності від хімічного складу (значення x) і режиму термічної обробки попередньо аморфізованих зразків. Показано, що електропровідність σ помітно зростає зі зменшенням x , що узгоджується з уявленнями про домінуючий внесок у процеси перенесення заряду в літієвих германатах мобільних іонів Li^+ . Аналізом температурних залежностей $\sigma(T)$ зафіксовані максимальні значення електропровідності у проміжному нанокристалічному стані, які на порядок перевищують значення σ для вихідного скла та на 2-3 порядки – для мікрокристалічної структури. Такий ефект в літієвих германатах зафіксовано вперше. На думку автора, зростання величини σ відбувається внаслідок наномасштабних розмірів та великої площі поверхні включень кристалічної фази, які є типовими для проміжного структурного стану. У розділі також обговорюється, що проміжний стан із підвищеною провідністю можливо отримати різними методами: нагрівом та ізотермічною витримкою. Зазначено, що метод ізотермічної витримки є більш перспективним, оскільки шляхом варіювання часу та температури витримки можливо контролювати об'єм та розмір впорядкованих областей.

У п'ятому розділі на підставі вимірювання спектрів комплексного імпедансу досліджено механізми перенесення заряду в сполуках $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$. Показано, що загальний вигляд спектрів імпедансу є типовим для стрибкового механізму провідності. На основі аналізу спектрів імпедансу та просторового

розподілу іонів літію в середовищі нанокристалічного стану зроблено висновок, що провідність аморфної фази нижча за провідність впорядкованих областей, а збільшення σ проміжного стану пов'язано із більш високими значеннями рухливості іонів літію. Для сполук $\text{Li}_2\text{O}-11,5\text{GeO}_2$ в нанокристалічному стані зафіксовано ефект об'ємно-зарядової поляризації, який пояснюється накопиченням іонів літію на межах зародок/ аморфна фаза.

Для більш повного вивчення механізмів перенесення заряду, отримання додаткової інформації про носії заряду та встановлення локальної динаміки іонів літію було проведено дослідження методом ЯМР. В спектрах кристалу гептагерманату літію $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ ідентифіковані лінії ядер ізотопу ^7Li , що відносяться до різних магнітно-нееквівалентних вузлів. При підвищенні температури зразків до $T=700\text{ K}$ зафіксовано обмін іонів літію між позиціями Li1 та Li2. Вимір швидкості спин-гратової релаксації дозволив отримати інформацію про локальну динаміку іонів літію. Було встановлено енергію активації атомних зсувів E_{SLR} , яку порівнювали із величиною E_a для електропровідності різних фазових станів сполук $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$. Зафіксовано якісне узгодження отриманих результатів, підтверджено, що збільшення провідності проміжної фази обумовлено високою рухливістю іонів літію.

Наприкінці оригінальних розділів наведено 8 загальних висновків, у яких знайшли відбиття усі найзначущі результати роботи.

Узагальнюючи враження від дисертації в цілому, відзначаю, що вона виконана на достатньо високому професійному рівні і відповідає критеріям наукової новизни та практичної цінності. Зокрема, в роботі вперше встановлено, що шляхом термічної обробки попередньо аморфізованих зразків можливо отримати сполуки $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ з композиційними аморфно-нанокристалічними структурами, які забезпечують більш високий рівень електропровідності порівняно зі склоподібними та мікрокристалічними структурами. Методом імпульсної спектроскопії визначені відносні внески у величину σ від аморфної і нанокристалічної фаз, які є елементами проміжного структурного стану літієвих германатів. Виявлено ефект об'ємно-зарядової поляризації, пов'язаний з накопиченням іонів літію на міжфазних границях аморфно-нанокристалічних структур.

Технологічні режими швидкого охолодження розплавів та термічної обробки стекол $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ можуть знайти використання при створенні високодисперсних матеріалів з підвищеною електричною провідністю. Важливе практичне значення має також проголошена в роботі можливість використання літієвих германатів з гетерофазними структурами та високою іонною провідністю у якості твердих електролітів в джерелах струму. Нарешті, нові наукові результати, наведені у дисертації, будуть корисними для використання в

навчальному процесі у вищих навчальних закладах фізичного профілю МОН України.

Поряд з численними достоїнствами роботи, які були відзначені вище, дисертація Нестерова О.О. не позбавлена недоліків, обговорення яких передбачено процедурою захисту і буде корисним для автора.

1. У першому розділі дисертаційної роботи йдеться про те, що фізичні властивості монокристалів $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ вивчено детально. Вважаю, що було б доцільним проведення у наступних розділах дисертації порівняльного аналізу електричних властивостей аморфних, аморфно-нанокристалічних та мікрокристалічних зразків з властивостями монокристалів. Обговорення цього питання могло б дати додаткову інформацію щодо ролі структурних каналів у процесах перенесення заряду в сполуках $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$.
2. В роботі детально обговорюється вибір для досліджень сполуки $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$, що відповідає стехіометрії кристалу гептагерманатату літію, однак відсутня будь-яка інформація відносно мотивів вибору сполук із значеннями $x=2,7;11,5;18$.
3. У третьому розділі на підставі літературних даних висловлено припущення, що максимум ДСК при температурі T_3 відповідає процесу кристалізації діоксиду германію GeO_2 . Цей умовивід міг би бути обґрунтованішим у разі проведення рентгенофазового аналізу зразків, нагрітих вище температури T_3 .
4. Згідно з результатами вимірювання електричної провідності, величина σ залежить від хімічного складу літєвих германатів, демонструючи зростання зі збільшенням частки оксиду літію Li_2O . Виходячи з цих даних, найбільші значення σ повинна мати композиція з найменшим $x=2,7$, яка була синтезована в роботі поряд зі сполуками, що характеризуються значеннями $x=7;11,5$ та 18. Проте, електричні властивості сполуки з $x=2,7$ чомусь досліджені не були.
5. Не можу залишити без зауваження загальний висновок 2, у якому автор стверджує, що кристалізація стекол $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ здійснюється в об'ємі зразків, але пригнічена у приповерхневих областях. На мій погляд, цей висновок суперечить фізичним уявленням відносно метастабільного характеру аморфного стану матеріалів і потребує додаткових експериментальних досліджень з використанням іншої методики виготовлення поперечних зламів масивних зразків та/або більш високих температур нагрівання стекол.
6. Незважаючи на те, що загалом дисертація оформлена акуратно, з дотриманням відповідних стандартів, у тексті роботи зустрічається незначна кількість друкарських помилок, наприклад, «практическое значення» замість «практическое значение» (стор.7), «тетраэдраэдрических» замість «тетраэдрических» (стор.11), «дифрактограма» замість «дифрактограмма» (стор.36) та інші.

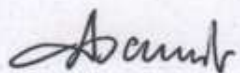
Хотілося б також поради здобувачеві користуватися фізично більш визначеною термінологією для характеристики структурних станів, що фіксуються у сполуках $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ на різних етапах перетворень при термічній обробці. Зокрема, за даними виконаних досліджень зразки, нагріті вище температури T_1 мають композиційну аморфно-нанокристалічну будову з достатньо великою об'ємною часткою кристалічної складової. Тому називати таку структуру проміжною, нанокристалічною або склокерамічною вряд чи доцільно.

Висловлені зауваження не торкаються сутності важливіших результатів та висновків дисертаційної роботи, яку можна класифікувати як цілісне, закінчене та самостійне наукове дослідження, що свідчить про високий рівень дослідницьких компетенцій автора.

Автореферат дисертації повно і адекватно відбиває її структуру, зміст і висновки. Результати дисертаційної роботи повною мірою висвітлено в 14 наукових публікаціях, серед яких 6 статей опубліковано у фахових виданнях, а 4 - в журналах, що входять до міжнародної науко метричної бази SCOPUS.


Сказане вище дає підстави для висновку, що дисертаційна робота Нестерова О.О. «Кристалізація аморфної фази та електричні властивості сполук $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ » повністю задовольняє вимоги «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року №569 зі змінами, затвердженими Постановами Кабінету Міністрів України №656 від 19 серпня 2015 року та №1159 від 30 грудня 2015 року, які пред'являються до кандидатських дисертацій, а її автор заслуговує присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 10.04.07-фізика твердого тіла.

Завідувач кафедри
фізики конденсованого стану,
Дніпродзержинського державного
технічного університету МОН України,
доктор фізико-математичних наук,
професор

 О.Б. Лисенко

Учений секретар ДДТУ



 Л.М. Сорокіна