

ВІДГУК

на дисертаційну роботу Скубенич Катерини Василівни
”Механічні властивості суперіонних провідників зі структурою
аргіродиту та композитів на їх основі”,
представлену на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю
01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

На сучасному етапі прогрес значною мірою забезпечується пошуком, розробкою, фундаментальними і прикладними дослідженнями нових функціо-нальних та конструкційних матеріалів, їх широким впровадженням та створенням приладів, елементів та систем на їх основі. Такі матеріали мають характеризуватись унікальними властивостями, бути високо надійними та технологічно відтворюваними. Важливе місце серед таких матеріалів займають суперіонні провідники зі структурою аргіродиту. Дані матеріали цікаві як з точки зору їх практичного застосування в якості функціональних елементів пристроїв твердотільної іоніки, так і з фундаментального погляду як об'єкти для вивчення особливостей фізичних властивостей при структурних фазових переходах та систем при різних ступенях розупорядкування шляхом дослідження кристалів твердих розчинів, кераміки та композитів. Саме такі матеріали, зокрема, суперіонні кристали $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$), тверді розчини $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$ та композити і кераміки на їх основі, а також скловидні суперіонні матеріали $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$ були об'єктом досліджень К.В. Скубенич.

Значний науковий і практичний інтерес викликає також вивчення механічних властивостей таких матеріалів, зокрема, дослідження змін мікротвердості, нанотвердості, внутрішнього тертя та модуля зсуву Cu - та Ag -вмісних суперіонних провідників та композитів на їх основі залежно від хімічного складу, а також впливу лазерного опромінення на механічні характеристики кристалів, що й було метою дисертаційної роботи.

Актуальність дисертації визначається також її зв'язком з науково-дослідними темами в рамках державних програм та відомчих тем, які виконувалися в ДВНЗ ”Ужгородський національний університет” у період 2016–2021 рр. Слід відзначити, що певну частину роботи виконано також в Інституті матеріалознавства Словацької академії наук (м.Кошіце, Словацька Республіка).

Зазначимо, що дисертаційна робота Скубенич К.В. за структурою і викладом відповідає вимогам АК МОН України. Дисертація є завершеною роботою, в якій представлено нові, науково обґрунтовані результати систематичних досліджень, викладено на 161 сторінках у 4 розділах (включно зі списком цитованої літератури з 146 найменувань, 66 рисунків і 13 таблиць).

Постановка основних дисертаційних завдань, вдалий вибір об'єктів та методів дослідження дозволили авторці отримати ряд принципово нових важливих конкретних наукових результатів, серед яких особливо варто відзначити такі:

1. Встановлено концентраційні залежності нано- та мікротвердості суперіонних кристалів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$ і $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$), композитів і керамік на їх основі. Виявлено, що зниження більш ніж у два

рази мікротвердості кристалів твердих розчинів при ізоморфному заміщенні катіонів $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$ обумовлене зростанням іонного радіуса катіону.

2. Досліджено зміну внутрішнього тертя і модуля зсуву кристала $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ в області суперіонного та сегнетоеластичного фазових переходів. Показано, що кристал $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ є невласним сегнетоеластиком, а сегнетоеластична фаза проявляється в області температур між суперіонним ($T_{SI} = 180 \text{ K}$) та сегнетоеластичним ($T_{FE} = 268 \text{ K}$) фазовими переходами.

3. Зафіксовано суттєві зміни мікротвердості в срібловмісних суперіонних кристалах внаслідок лазерного опромінення, які пов'язано з оберненим фотопластичним ефектом.

У дисертації представлено й інші результати, але, на нашу думку, вищезазначених достатньо, щоб дати високу оцінку новизні і значимості роботи. Достовірність отриманих результатів визначається надійністю експериментальних методик, комп'ютерною обробкою експериментальних результатів, отриманням тотожних результатів різними методами, зіставленням експериментальних висновків з даними, які є в літературі, і з висновками теорії.

Зазначимо, що результати досліджень можуть бути використані для вдосконалення технології отримання досліджуваних об'єктів та як довідникові для даного класу матеріалів, корисні для дослідників і розробників конструкторських робіт, зокрема, на підприємствах провідних українських компаній та в Інституті металофізики імені Г.В. Курдюмова НАН України (м. Київ), Інституті проблем міцності імені Г.С. Писаренка НАН України (м. Київ), Інституті надтвердих матеріалів імені В.М. Бакуля НАН України (м. Київ), Інституті проблем реєстрації інформації НАН України (м. Київ), НТК "Інститут монокристалів" НАН України (м. Харків), Інституті проблем матеріалознавства імені І.М. Францевича НАН України (м. Київ), Інституті фізики НАН України (м. Київ), вищих навчальних закладах та в інших установах.

Водночас слід звернути увагу на те, що дисертаційна робота не позбавлена й окремих недоліків:

1. У підрозділі 4.1. відзначено тонку структуру максимуму внутрішнього тертя в сегнетоеластичній фазі кристала $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ (рис. 4.1., 4.2), але не наведено детального аналізу ефектів внутрішнього тертя, обумовлених сегнетоеластичними доменами. Також не вказано, у якому стані, моно- чи полідоменному, були кристали при дослідженнях температурних і частотних залежностей внутрішнього тертя і модуля зсуву у сегнетоеластичній фазі.

2. У четвертому розділі наведено результати досліджень змін мікротвердості кристалів $\text{Cu}(\text{Ag})_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$ під час лазерного опромінення. На нашу думку, авторці варто було б надати детальну інформацію про саму процедуру вимірювань. Під час опису досліджень та аналізу результатів лазерно індукованих змін мікротвердості у суперіонних кристалах $\text{Cu}(\text{Ag})_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$ необхідно вказувати, якою була густина потужності лазерного випромінювання на поверхні кристала після виходу з прозорого мікроіндентора.

3. При дослідженні внутрішнього тертя суперіонних полімерних композитів авторкою було зроблено спробу досліджень розмірних ефектів та встановлення ролі полімерної матриці та саме суперіонної компоненти. Але,

на нашу думку, варто було при аналізі результатів досліджень механічних властивостей керамічних зразків більш детально враховувати відносні внески у поведінку внутрішнього тертя композитів мікро- і нанокристалічних зерен різного розміру та форми і міжкристалічної області, що дозволило б виявити та детально дослідити розмірні ефекти. Зазначимо, що в загальному випадку при розгляді механічних властивостей наноматеріалів необхідно враховувати також наявність пор та інших дефектів, поверхні розділу (міжзеренні границі), залишкові напруги, домішки в об'ємі зерен і на поверхні розділу, текстуру та інші фактори.

Слід відзначити, що вищенаведені зауваження носять рекомендаційний характер, не є принциповими та не знижують позитивної оцінки дисертаційної роботи, її положень та висновків.

Автореферат дисертації повною мірою відображає зміст роботи, яка належним чином оформлена, лаконічно та зрозуміло викладена, добре проілюстрована. Отримані авторкою дисертації результати апробовано на авторитетних міжнародних наукових конференціях, опубліковано в наукових журналах "Ukrainian Journal of Physics", "Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics", "Physics of the Solid State", "Physics and Chemistry of Solid State", "Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика" та узагальнено у розділі колективної монографії "Copper and Silver Containing Superionic Conductors: Preparation, Structure and Physical Properties: monograph / Ed. by Ihor Studenyak and Vladimir Lisý. – Košice: Technická univerzita v Košiciach, 2020.

Таким чином, аналіз роботи, її автореферату й основних публікацій здобувачки дає підстави стверджувати, що дисертація "Механічні властивості суперіонних провідників зі структурою аргіродиту та композитів на їх основі" за своєю актуальністю, новизною і науковою цінністю результатів та всіма іншими показниками повністю відповідає вимогам "Порядку присудження наукових ступенів" затвердженому Постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24.07.2013 (з усіма змінами, внесеними пізніше), а її авторка, Катерина Василівна Скубеніч, заслуговує присудження їй наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

Офіційний опонент,
завідувач відділу матеріалів функціональної електроніки
Інституту електронної фізики НАН України,
доктор фізико-математичних наук



О.В.Гомоннай

Підпис Олександра Васильовича Гомонная засвідчую:

Учений секретар
Інституту електронної фізики НАН України,
кандидат хімічних наук



Л.Г.Романова