

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу
Скубенич Катерини Василівни

“Механічні властивості суперіонних провідників зі структурою аргіродиту та композитів на їх основі”,

подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук
за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Суперіонні матеріали зі змішаною іонно-електронною провідністю знаходять широке застосування у різних областях твердотільної іоніки у якості електродних матеріалів, іоноселективних електродів твердотільних паливних елементів, функціональних датчиків тощо. Серед таких матеріалів чільне місце займають мідь- та срібловмісні суперіонні провідники зі структурою аргіродиту, в яких висока іонна провідність проявляється на фоні переважної електронної провідності і реалізується через незаповнені вакансії в катіонній підґратці та активується в температурній області суперіонного фазового переходу. Для реалізації ефективного іонного транспорту зростання кількості таких вакансій та пониження енергетичного бар'єру між ними, з одного боку, відіграють ключову роль, а з другого боку, вказують на ефективний напрям пошуку перспективних для практичного використання суперіонних матеріалів – збільшення ступеня структурного розупорядкування. Зокрема, різну ступінь розупорядкування можна реалізувати в твердих розчинах зі структурою аргіродиту, властивості яких можна суттєво змінювати шляхом ізовалентного заміщення в катіонній підґратці, різного роду композитах і кераміках на їх основі. З технологічної точки зору саме композитні і керамічні матеріали є більш придатними для практичного використання. Важливо зазначити, що ефективними і чутливими методами дослідження процесів розупорядкування є механічні методи – вимірювання внутрішнього тертя, мікро- та наноідентування.

На даний час достатньо широко вивчені електрофізичні, оптичні та структурні властивості суперіонних кристалів зі структурою аргіродиту. Механічні властивості кристалів вивчені недостатньо, а для твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$, полімерних композитів і керамік на їх основі такі дослідження взагалі відсутні. У зв'язку з цим, **актуальність** дисертаційної роботи, присвяченої дослідженню механічних властивостей суперіонних провідників зі структурою аргіродиту у монокристалічному, керамічному та композитному станах, не викликає сумніву.

Актуальність дисертації визначається і зв'язком роботи з рядом науково-дослідних тем і проектів, що виконувалися в Ужгородському національному університеті (їх перелік приводиться на другій сторінці автореферату та на чотирнадцятій і п'ятнадцятій сторінках дисертації).

В роботі одержана низка **нових** оригінальних результатів. До найбільш вагомих можна віднести наступні:

- Вперше отримані та проаналізовані оригінальні результати досліджень нано- та мікротвердості суперіонних провідників $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}(\text{Br})$, твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$ та полімерних композитів і керамік на їх основі. Встановлено, що ізовалентне заміщення $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$ (як у твердих розчинах так, і у композитах і кераміках) призводить до зменшення мікротвердості, обумовленого зростанням іонного радіусу катіону. Показано, що мікротвердість композитів і керамік у 2-3 рази менша ніж мікротвердість аналогічних кристалів. Виявлено, що нанотвердість кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ значно більша, ніж кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$. Виявлені розмірні ефекти індентування в досліджених суперіонних кристалах, які проінтерпретовані в градієнтній теорії пластичності. Показано, що дані ефекти обумовлені рухом статистично розподілених і утворенням геометрично необхідних дислокацій у деформаційних зонах в області мікро- та наноконтакту. Визначені параметри моделі геометрично необхідних дислокацій в градієнтній теорії пластичності – гранична нано- та мікротвердість кристалу при його пластичній деформації за рахунок геометрично необхідних дислокацій та кореляційний розмір в ансамблі геометрично необхідних дислокацій.
- На основі аналізу температурних залежностей внутрішнього тертя Q^{-1} і модуля зсуву G монокристалу $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ встановлено, що в інтервалі між суперіонним (180K) і сегнетоеластичним (268K) фазовими переходами проявляється сегнетоеластична фаза, а сам монокристал є невласним сегнетоеластиком. Тонка структура спектру Q^{-1} у сегнетоеластичній фазі обумовлена переорієнтацією доменної структури під дією гармонічного змінного зовнішнього механічного поля. При пониженні температури в області сегнетоеластичного фазового переходу G кристалів зменшується більш, ніж у три рази.
- Методом мікроіндентування при лазерному опроміненні в режимі “*in situ*” вперше в суперіонних матеріалах виявлений обернений фотопластичний ефект. Показано, що в процесі лазерного опромінювання суперіонних кристалів $\text{Ag}_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$ їх мікротвердість суттєво зменшується у порівнянні з мікротвердістю неопромінених зразків. Встановлено, що фотопластичний ефект у срібловмісних суперіонних кристалах зі структурою аргіродиту обумовлений активацією рухливості іонів срібла під дією лазерного опромінення.

Не викликає сумніву і **практична значимість роботи:**

- Отримані результати можуть бути використані для оптимізації технології вирощування твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$ та технології одержання полімерних композитів і керамік на їх основі.
- Досліджені в роботі кристали $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ можуть становити інтерес для

практичних застосувань (в якості робочих елементів датчиків для вимірювання механічних величин та пристроїв для управління оптичним випромінюванням), оскільки володіють сегнетоеластичною доменною структурою, високою пластичністю і великою спонтанною деформацією у широкому інтервалі температур.

- Виявлений фотопластичний ефект у срібловмісних суперіонних кристалах показує на можливість підвищення структурної мобільності іонів Ag^+ за рахунок дії електромагнітного випромінювання та вказує можливий напрямок підвищення технічних характеристик суперіонних матеріалів у пристроях твердотільної іоніки.

Загальна оцінка роботи:

Дисертаційна робота Скубенич К.В. є завершеною науковою роботою, яка містить нові, науково-обґрунтовані результати цілеспрямованих, експериментальних і теоретичних досліджень. Вона складається із вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних джерел із 146 найменувань, містить 66 рисунків та 13 таблиць. Загальний обсяг роботи становить 161 сторінку.

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету і завдання досліджень, описано об'єкт, предмет та методи досліджень, показано наукову новизну і практичне значення дисертаційної роботи, наведено дані про особистий внесок здобувача, а також відомості про апробацію роботи та публікації.

Перший розділ дисертаційної роботи присвячено аналізу літературних даних про особливості структури, фізико-хімічних, електричних властивостей суперіонних кристалів зі структурою аргіродиту ($\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ і $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$) та фазові переходи в цих матеріалах. Наведені дані про особливості склування, структуру ближнього порядку, фізико-хімічні та електричні властивості стекол в системах срібло – миш'як – сірка і срібло – миш'як – селен.

У **другому розділі** наведено методики одержання кристалів ($\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x$) $_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$ та $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$), полімерних композитів і керамік на їх основі, срібловмісних стекол системи $\text{Ag}_3\text{AsS}_3 - \text{As}_2\text{S}_3$. У цьому ж розділі представлені та проаналізовані методи дослідження механічних властивостей суперіонних матеріалів: 1 – метод мікроіндентування; 2 – метод наноіндентування в імпульсному режимі та режимі гармонічної модуляції сили; 3 – метод крутильних коливань для вимірювання внутрішнього тертя та модуля зсуву.

Третій розділ дисертації присвячений дослідженню концентраційних залежностей мікротвердості твердих розчинів ($\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x$) $_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$ та полімерних композитів і керамік на їх основі. Встановлено, що ізовалентне заміщення $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$, призводить до зменшення H (\sim у два рази), обумовленого зростанням іонного радіусу катіона. Виявлені розмірні ефекти індентування у вивчених матеріалах проінтерпретовані в рамках градієнтної теорії пластичності з урахуванням того, що в кристалах утворюються і рухаються дислокації двох видів – статистично розподілених дислокацій, які

утворюються в кристалах під час їх вирощування та механічної обробки (рух цих дислокацій обумовлює пластичну деформацію кристалів в області значень $h < 3$ мкм.) і геометрично необхідних дислокацій, які утворюються тоді, коли для пластичної деформації статистично розподілених дислокацій не вистачає, а внутрішні механічні напруги перевищують межу пластичності.

Показано, що механічні властивості полімерних композитів «мікропорошок $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)\text{GeSe}_5\text{I}$ – етиленвінілацетатний полімер (ЕВА)» залежать не тільки від хімічного складу (величина x та співвідношення (мас.%) компонент), але і від об'єму зерен мікрокристалів. Мікротвердість композитів у 2-3 рази менша, ніж мікротвердість аналогічних кристалів. Встановлено, що H залишається незмінною, якщо область локального мікроконтакту більша ніж розмір мікрокристалічного зерна.

Дослідження суперіонних керамік на основі твердих розчинів $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)\text{SiS}_5\text{I}$ показали, що їх мікротвердість залежить не тільки від хімічного складу та об'єму мікрокристалів, але і від об'єму міжкристалічних областей та пористості. При заміні міді на срібло параметр пористості суттєво зменшується (від 10.6 до 0.6%). Встановлено, що мікротвердість керамічних зразків приблизно у два рази менша ніж мікротвердість кристалів однакового складу. Менша величина H і у керамік з меншим розміром вихідних мікрокристалів.

У четвертому розділі наведені результати досліджень внутрішнього тертя Q^{-1} і модуля зсуву G монокристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$, полімерних композитів на їх основі та стекол системи $\text{Ag}_3\text{AsS}_3\text{--As}_2\text{S}_3$ на інфранизьких частотах у широкому інтервалі температур. На основі аналізу температурних залежностей Q^{-1} і G монокристалів встановлено, що в інтервалі між суперіонним і сегнетоеластичним фазовими переходами проявляється сегнетоеластична фаза, а сам монокристал $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ є невласним сегнетоеластиком. Тонка структура спектру Q^{-1} у сегнетоеластичній фазі обумовлена переорієнтацією доменної структури під дією гармонічного змінного зовнішнього механічного поля. Для стекол $(\text{Ag}_3\text{AsS}_3)_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$ в інтервалі температур 150-200К виявлено процес дисипації механічної енергії, який супроводжується зменшенням G та появою максимуму на температурній залежності Q^{-1} , і параметри якого залежать від концентрації x . Обговорюються причини порогового характеру змін Q^{-1} і G від x . На основі аналізу температурних залежностей внутрішнього «тертя суперіонних композитів» мікрокристали $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ – полімерна матриця показано, що дисипація механічної енергії в цих матеріалах зумовлена як фазовими переходами в суперіонній кристалічній фазі, так і процесом релаксації в полімерній матриці. Наведені результати досліджень нанотвердості та розмірних ефектів в кристалах $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}(\text{Br})$, аналіз яких показав, що при переході до нанообласті ($h < 120$ нм) нанотвердість і модуль Юнга, за рахунок зменшення дефектності кристалів у приконтактній області, збільшуються. При заміщенні $\text{I} \rightarrow \text{Br}$ ці параметри зменшуються.

В результаті досліджень методом мікроіндентування в режимі «*in situ*» суперіонних кристалів $\text{Cu}(\text{Ag})_7\text{Ge}(\text{Si})\text{S}(\text{Se})_5\text{I}$ в срібловмісних кристалах

вперше виявлений обернений фотопластичний ефект, який супроводжується значним (більше ніж у три рази) зменшенням мікротвердості під час їх лазерного опромінення. Обговорюється механізм виявленого ефекту.

Достовірність отриманих результатів визначається надійністю взаємодоповнюючих сучасних експериментальних методик, використанням сучасних програмних засобів, відтворюваністю одержаних результатів, узгодженістю експериментальних результатів з теоретичними розрахунками та літературними даними. Результати досліджень апробовані на українських і міжнародних конференціях та опубліковані у фахових періодичних виданнях з обов'язковою процедурою рецензування.

Водночас слід звернути увагу на те, що в роботі наявні певні **недоліки**, зокрема:

1. На основі аналізу залежностей «мікротвердість – глибина відбитку» в координатах " $H^2 - h^{-1}$ " пошукачка робить важливий висновок, що «пара значень H_G , h_G на початку прямолінійної ділянки вказує на початок домінування механізму пластичної деформації за рахунок утворення геометрично необхідних дислокацій», (с.88 дисертації і с.8 автореферату). Однак, ні в роботі, ні в авторефераті ніякої інформації про фізичний зміст цих параметрів (H_G і h_G) не наведено.

2. При інтерпретації розмірних ефектів твердості використана дислокаційна модель. Однак, як відомо, на рухливість дислокацій впливає наявність у кристалах точкових дефектів, як точок закріплення дислокацій. У роботі ж не відмічено, чи проводились дослідження впливу технології отримання монокристалів на концентрацію дефектів у них і, як наслідок, на механічні властивості та параметри моделі геометрично необхідних дислокацій.

3. У дисертаційній роботі наведені результати досліджень механічних властивостей суперіонних полімерних композитів на основі різних монокристалів та полімерних матриць ("Cu₇GeSe₅I – ЕВА" і "Cu₆PS₅Br – ЕДП"), причому різними методами: 1-й – методом мікроідентування, а 2-й – методом крутильних коливань на інфранизьких частотах. Такий вибір комбінацій об'єктів і методів досліджень не зовсім зрозумілий. Відповідно, у роботі не наведено детального порівняння отриманих результатів досліджень механічних властивостей полімерних композитів.

4. На рис.4.13 наведені " $P-h$ " діаграми (діаграми "навантаження-глибина занурення") кристалів Cu₆PS₅I і Cu₆PS₅Br, вирощених методом газотранспортних реакцій, в нанообласті, тобто в області сил навантажень на індентор 0–5 мкН. З них слідує, що існує невелика ділянка з від'ємними значеннями глибини занурення. Це нонсенс. Однак, в дисертаційній роботі цей результат ніяк не коментується.

5. Існує певна незручність сприйняття матеріалу, яка стосується позначення фізичних величин. Так, символом H в роботі позначено твердість, мікротвердість і нанотвердість. Крім того, для позначення мікротвердості використано символ HV , причому на рис.3.10 мікротвердість позначена зразу двома символами (H і HV).

6. В роботі зустрічаються некоректні терміни (наприклад, "скловидні суперіонні композити"), невдалі вирази ("представлений виявлений фотопластичний ефект", "дірки утворені фотонами, які утворюються при опроміненні"), англломовні позначення фізичних величин (наприклад, на рис.4.3), неправильні розмірності фізичних і хімічних параметрів(наприклад, на рис.3.7дисертації і на рис.1 автореферату розмірність h^{-1} приведена в мкм, величина x в ат.%). Для срібловмісних стекол $(Ag_3AsS_3)_x(As_2S_3)_{100-x}$ x вимірюється не в ат.%, а в мол.%.

7. Як в авторефераті, так і в дисертаційній роботі зустрічаються граматичні і орфографічні помилки, русизми, помилки друку та неточності.

Однак, ці зауваження аж ніяк не зменшують наукової і практичної цінності виконаних досліджень і висновків та не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи Скубенич К.В.

Основні результати доповідалися на багатьох конференціях різного рівня. Публікації дисертантки (8 статей у фахових виданнях, три з яких відносяться до квартилю Q3, розділ у колективній монографії та 8 тез конференції) повністю відображають суть виконаних досліджень та представлених в дисертації експериментальних результатів.

Автореферат в повній мірі відображає матеріал, викладений в дисертації.

Висновок

Дисертаційна робота К.В. Скубенич «Механічні властивості суперіонних провідників зі структурою аргіродиту та композитів на їх основі» за актуальністю теми, науковою новизною та практичною цінністю отриманих результатів відповідає всім вимогам МОН України, які ставляться до кандидатських дисертацій згідно Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника, затвердженого постановою Кабінету міністрів України від 24 липня 2013 року № 567, а її авторка **Скубенич Катерина Василівна**, заслуговує на присудження їй ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

Офіційний опонент:

Завідувач Ужгородською лабораторією
матеріалів оптоелектроніки та фотоніки
Інституту проблем реєстрації
інформації НАН України
доктор фіз.-мат. наук, професор



Рубіш Василь Михайлович

