

ОТЗЫВ
официального оппонента Сдобнякова Н.Ю.
на диссертационную работу
Молокановой Ольги Олеговны «Влияние изотермического отжига на структуру, электрические и оптические свойства стекол для электронной техники», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.15 – Физика и технология наноструктур, атомная и молекулярная физика

Актуальность работы. В представленной диссертационной работе исследуются закономерности структурных, электрических и оптических изменений при изотермических отжигах специальных стекол, применяемых в электронной технике: свинцово-силикатных С87-2, С78-4 и боратно-бариевого С78-5.

В современной электронной технике широко применяются стекла со специальными функциональными свойствами, например, такие как свинцово-силикатные на основе оксидов кремния и свинца, которые используются в производстве оптических кабелей систем передачи данных, микроканальных пластин, рентгеновских линз и др., а также некоторые другие виды стекол. Во всех случаях стабильность и долговечность работы конечных приборов зависит от структурных изменений в стеклах при физико-химических воздействиях как в технологических процессах их изготовления, так и в условиях эксплуатации.

Возможное образование новых фаз и изменение физико-химических свойств стекол причинно связано с диффузионными явлениями при термических процессах, поскольку изменение свойств материалов при этом определяется, в основном, возрастанием подвижности частиц при повышении температуры. Фазовая дифференциация приводит к изменениям функциональных свойств, важных для конечного применения материалов. Стабильность эксплуатационных параметров и сроки эксплуатации конечных изделий будут зависеть также от возможных изменений электропроводности, диэлектрических, оптических и эмиссионных свойств функциональных стекол.

В связи с изложенным, исследования возникновения и роста новых фаз в функциональных стеклах электронной техники, а также влияния этих фаз на структуру, электрические и оптические характеристики функциональных стекол являются актуальными.

Целью диссертационной работы являлось выявление закономерностей и теоретический анализ структурных, электрических и оптических изменений при изотермических отжигах специальных стекол, применяемых в электронной технике.

Выносимые на защиту основные положения. Основные положения, выносимые на защиту сформулированы корректно.

Научная новизна. Научную новизну представленной диссертационной работы определяют следующие результаты, полученные соискателем.

Исследовано изменение удельной электропроводности в ходе изотермических отжигов стекол С87-2 и С78-4 и С78-5, и выявлены закономерности происходящих при этом изменений электромассопереноса и электродиффузии при различных температурах.

Обнаружено образование и рост новых кристаллических фаз в результате отжигов исходно аморфных стекол и рассчитаны характерные размеры возникающих нанообразований.

В исследованных стеклах установлены закономерности структурных изменений в новых наноразмерных фазах, возникших в ходе изотермических отжигов.

Изучено влияние электромассопереноса и изменений фазового состава на электропроводность исследованных стекол.

По результатам измерения оптических свойств стекол С87-2, С78-4 и С78-5 определены значения ширины запрещенной зоны наноразмерных фаз, возникших в результате высокотемпературных отжигов этих стекол.

Обоснованность и достоверность результатов исследования. Полученные в диссертации результаты не противоречат существующим представлениям о фазовых переходах и об образовании частиц новых фаз, равно, как и о электромассопереносе в стеклах и о поведении оптических характеристик стекол. Результаты исследований по теме диссертации были достаточно хорошо представлены на научных конференциях и опубликованы в трудах восьми конференций.

Значимость результатов исследования. Значимость результатов исследования для науки и практики заключается в следующем.

Установленные закономерности влияния высокотемпературных воздействий на стекла и протекания электрического тока через них на зарождение и рост наноразмерных кристаллических фаз в стекле, а также на величину электропроводности этих материалов внесут вклад в уточнения моделей фазообразования в аморфных средах и в модели поведении слабопроводящих аморфных сред с существенной ионной составляющей электропроводности.

Полученные экспериментальные данные по исследованию температурных и временных зависимостей электропроводности, структурных и фазовых изменений в процессе отжига стекол С87-2, С78-4 и С78-5 были рекомендованы для внедрения.

Созданная экспериментальная установка и методики исследования электрических свойств диэлектрических и слабопроводящих материалов при температурах 20–600 °C используется в организации, где выполнены исследования, для дальнейших научно-исследовательских работ и в учебном процессе.

Общая характеристика и содержание работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 106 наименований. Общий объем диссертации составляет 150 страниц, включая 79 рисунков и 10 таблиц.

Во введении обосновывается актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, приведена научная новизна и практическая значимость результатов, обоснованность и достоверность результатов, изложены основные положения, выносимые на защиту и сведения об апробации результатов работы.

В первой главе приведен литературный обзор и анализ публикаций, касающихся особенностей строения стекол и теоретических представлений об образовании зародышей и росте кристаллофаз. Проведен анализ литературных данных по исследованию характеристик и параметров функциональные стекол для электронной техники. Подтверждена актуальность темы диссертационной работы.

В второй главе приведено описание экспериментальных установок и методик проведения экспериментов, а также методик подготовки образцов для изучения электропроводности и электромассопереноса. Представлены описания методик обработки экспериментальных результатов, а также стандартных приборов ДРОН-6, АСМ, спектрофотометров, использованных для изучения структуры, морфологии поверхности и оптических свойств.

В третьей главе представлены результаты исследования влияния изотермических отжигов на электропроводность, электромассоперенос, структурные и фазовые изменения в стеклах С78-4, С87-2 и С78-5 при двух режимах пропускания тока: одностороннем и симметричном знакопеременном. Установлены основные факторы, влияющие на проводимость образцов при непрерывном одностороннем токе через образец: электромассоперенос и формирование в стеклах кристаллических фаз нанометровых размеров и их последующий рост. Построены временные

зависимости электромассопереноса и роста кристаллических фаз нанометровых размеров в процессе отжига.

Рассчитан эффективный коэффициент диффузии ионов щелочных металлов натрия и калия, которыми осуществляется электропроводность в стеклах. Обнаружено, что коэффициент диффузии возрастает с течением времени отжига и стабилизируется через некоторое время, характерное для каждого стекла, при том, что в результате обеднения этими ионами прианодной области, в целом электропроводность уменьшается.

Методами рентгенофазового анализа показаны образование наноразмерных кристаллических фаз в изученных стеклах в процессе изотермического отжига и рост частиц этих фаз, а также проведена оценка размеров нанокристаллических частиц (от 5 до 12 нм). Показано, что на диффузионные процессы в ходе отжига влияют образование и рост новых фаз.

Рентгенодифракционным методом на поверхности и в объеме образцов свинцово-силикатного стекла С87-2, изотермически отожженных в среде водорода, обнаружены кристаллические частицы металлического свинца, окислов свинца и силикатов с размерами 4–8 нм.

В четвертой главе приводятся результаты изучения оптических свойств стекол С78-4, С87-2 и С78-5. Показано, что в результате отжига в водороде край собственного поглощения стекол свинцово-силикатной системы С87-2 и С78-4 существенно сдвигается к большим длинам волн. Для стекла С87-2 с повышением времени отжига в водороде до 2 часов край поглощения смещается от 300 до 700 нм, а для стекла С78-5 боратно-бариевой системы происходит смещение края собственного поглощения от 340 до 1000 нм. По экстраполяции линии краев поглощения определена ширина запрещенной зоны нанокристаллических фаз, сформированных в стеклах под действием температуры.

Показано, что температурная обработка стекла С87-2 при 400 °С как в воздухе, так и в вакууме повышает коэффициент зеркального отражения по сравнению с необработанным стеклом. Наибольшее изменение коэффициента отражения происходит после отжига на воздухе при 400 °С.

В заключении сформулированы общие выводы по диссертационной работе.

Однако по диссертационной работе и автореферату имеются некоторые замечания

1. Следовало бы описать, насколько хорошо квадратичные зависимости описывают экспериментальные данные, привести значения коэффициента корреляции (стр. 67 диссертации и стр. 9 автореферата). В целом, оценка

погрешности измерений только усилила бы научную значимость полученных результатов.

2. Не объяснено, с чем связано такое большое изменение проводимости, обусловленное электромассопереносом для образца С78-5 по сравнению с образцами С87-2 и С78-4 (стр. 69 диссертации и стр. 10 автореферата).

3. Не кажется ли автору, что уравнения на стр. 72-73 диссертации (стр. 12-13 автореферата) должны быть размернозависимыми?

4. Возможно, стоило бы привести экспериментальные результаты для различного типа поверхностей (например, для платины наша группа изучала данный процесс: Иванов, Д.В. Различные схемы получения фрактального рельефа наноразмерных пленок платины / Д.В. Иванов, А.С. Антонов, Е.М. Семенова, А.И. Иванова, В.А. Анофриев, Н.Ю. Сдобняков // Физико-химические аспекты изучения кластеров,nanoструктур и наноматериалов. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2021. – Вып. 13. – С. 156-165. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.156), полученных после отжига в части формирования рельефа поверхности, в т.ч. достаточно упорядоченных образований высотой до 120 нм (см. рис. 3.28 диссертации или рис. 76 автореферата).

5. Вывод 2 говорит об исследовании временных зависимостей роста кристаллических фаз нанометрового размера (стр. 80-84 диссертации): если рис. 3.13-3.15 демонстрируют одинаковую тенденцию для величины dr/dt нанокристаллов для различных температур, то величина $r(t)$ при температуре 400 °C на рис. 3.17 ведет себя по-другому, в отличии от данных рис. 3.16 и 3.18, данный результат в работе не обсуждается.

6. Автореферат содержит вывод 3, однако в самом тексте автореферата он никак не обсуждается. Это же замечание можно отнести и к выводу 8.

Несмотря на высказанные вопросы и замечания, которые носят уточняющий характер, диссертационная работа Молокановой О.О. является законченным исследованием. Приведенные замечания не изменяют общей положительной оценки диссертационной работы и не снижают ее ценность.

Заключение

Диссертационная работа Молокановой Ольги Олеговны «Влияние изотермического отжига на структуру, электрические и оптические свойства стекол для электронной техники» соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013, № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Молоканова Ольга

Олеговна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.15 – Физика и технология наноструктур, атомная и молекулярная физика.

Официальный оппонент

Сдобняков Николай Юрьевич

16.08.2022 г.

кандидат физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния, доцент, доцент кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Адрес: 170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33.

Тел.: +74822581493 (доб. 139), +79038005050, e-mail:
Sdobnyakov.NY@tversu.ru

Подпись официального оппонента

Сдобнякова Н.Ю. заверяю

Врио ректора

16.08.2022



Н.Е. Сердитова