

ОТЗЫВ

официального оппонента Тимошенкова С.П. 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 диссертационной работе Молокановой проведены исследования закономерностей структурных, электрических и оптических изменений в специальных стеклах, применяемых в электронной технике, в ходе изотермических отжигов в различных условиях. Исследования проводились на свинцово-силикатных стеклах С87-2, С78-4 и боратно-бариевом С78-5.

В современной электронной технике широко применяются стекла со специальными функциональными свойствами. Например, стекла свинцово-силикатной системы находят применение в производстве высокоомных резисторов, оптических кабелей для систем передачи данных, рентгеновских линз для фокусировки рентгеновского излучения, канальных вторично-электронных умножителей, включая микроканальные пластины, и др. Во всех применениях стабильность функционирования и долговечность работы изделий зависят от изменений в стеклах при физико-химических воздействиях не только в технологических процессах их изготовления, но и в условиях эксплуатации.

Образование новых фаз и изменение физико-химических свойств стекол связано с диффузионными явлениями при высокотемпературных процессах, так как изменение свойств материалов при высоких температурах определяется, в основном, возрастанием подвижности частиц. Изменение фазового состава приводит к изменениям функциональных свойств, важных для конечного изделия. Стабильность эксплуатационных параметров и сроки эксплуатации конечных изделий будут зависеть также от возможных изменений электропроводности, диэлектрических, оптических и эмиссионных свойств функциональных стекол.

Изложенные выше соображения указывают на актуальность исследования возникновения и роста новых фаз в функциональных стеклах электронной техники, а также влияния этих фаз на структуру, электрические и оптические характеристики функциональных стекол.

Целью диссертационной работы заявлено выявление закономерностей и теоретический анализ структурных, электрических и оптических измене-

ний при изотермических отжигах специальных стекол, применяемых в электронной технике.

Основные положения, выносимые на защиту, вытекают из содержания работы и сформулированы корректно.

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 взаимосогласованы, 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 прошли апробацию на восьми научных конференциях, в трудах которых опубликованы 10 работ.

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 сделан литературный обзор и анализ публикаций, касающихся особенностей строения стекол и теоретических представлений об образовании зародышей и росте кристаллических фаз. Проведен анализ литературы по исследованию характеристик и параметров стекол для электронной техники. Подтверждена актуальность темы диссертации.

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 исследований по влиянию высокотемпературных изотермических отжигов на электропроводность, электромассоперенос, структурные и фазовые изменения в стеклах С87-2, С78-4 и С78-5 при двух режимах пропускания тока через образец - непрерывном 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 через некоторое время, характерное для каждого стекла, стабилизируется. При этом, в результате обеднения ионами натрия и калия прианодной области, электропроводность образца в целом уменьшается.

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

Рентгенодифракционным методом на поверхности и в объеме образцов свинцово-силикатного стекла С87-2, изотермически отожженных в среде во-

дорода, обнаружены кристаллические частицы металлического свинца, оксидов свинца и сложных 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 свинцово-силикатных стекол С87-2 и С78-4 сдвигается к большим значениям длин волн. Для стекла С87-2 с повышением времени отжига в водороде до 2 часов край поглощения смещается от 300 до 700 нм, а для боратно-бариевого стекла С78-5 наблюдается смещение края собственного поглощения от 340 до 1000 нм. По экстраполяции линии краев поглощения определена ширина запрещенной зоны наноразмерных кристаллических фаз, образованных в стеклах под действием высокой температуры.

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

В заключении сформулированы общие выводы по диссертационной работе.

Основные замечания по содержанию и оформлению диссертации

1. В некоторых местах допущены опечатки, например, на стр. 3, 8, 57, 68, 98, 137. Но, можно отметить, что эти опечатки не искажают смысла текста.

2. В правой части уравнения 3.14 (стр. 72 диссертации) имеется опечатка, поскольку размерность правой части не соответствует левой.

3. Непонятно поведение размеров нанокристаллов в стекле С78-4 с течением времени отжига при 400 °C График скорости роста dr/dt нанокристаллов в стекле С78-4 при 400 °C на рис. 3.14 (стр. 81 диссертации) показывает, как и все остальные подобные графики, замедление скорости роста с течением времени отжига. Но график достигнутых размеров r нанокристаллов на рис. 3.17 (стр. 83 диссертации) показывает, хоть и слабую, но обратную тенденцию, то есть, в соответствии с этим графиком, значение dr/dt с течением времени отжига должно увеличиваться.

4. На рисунке 3.28 (стр. 101 диссертации) со сканами атомно-силовой микроскопии не читаются оцифровки координатных осей.

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 физи-

ко-математических наук по специальности 01.04.15 – Физика и технология наноструктур, атомная и молекулярная физика.

Официальный оппонент



Тимошенков Сергей Петрович

15.08.2022 г.

Доктор технических наук по специальности 05.27.06 – технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники, профессор, директор Института нано- и микросистемной техники ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники».

Адрес: 124498, г. Москва, г. Зеленоград, площадь Шокина, дом 1. Институт нано и микросистемной техники МИЭТ

Тел.: (499) 720-87-68, e-mail: spt111@mail.ru.ru

Подпись Тимошенкова С.П. заверяю

Ученый секретарь МИЭТ



Козлов А.В.