

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Наталіч Вікторії Вадимівни

**«Механізми формування та структурно-морфологічні характеристики
наносистем Cu, Cr, Ni, Zn і ZnO»,**

представлену на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – «фізика твердого тіла»

Актуальність роботи полягає у встановленні механізмів формування упорядкованих та неупорядкованих масивів наноструктур металів, які становлять значний науково-практичний інтерес, у зв'язку зі своїми унікальними фізичними властивостями. Відомо, що за структурно-морфологічними характеристиками такі наносистеми застосовують в електроніці, зондуванні, оптоелектроніці, пристроях щільного запису та ультратонких дисплеях. У нанометровому діапазоні для структурних утворів характерні нові властивості, що залежать від їх розміру і форми, типовим прикладом яких є наноточки. За останні два десятиліття основну увагу зосереджено на дослідженнях та пошуку високоефективних і недорогих методів формування наносистем методами виготовлення та контролю впорядкованих наноструктур із регульованими розмірами та властивостями.

Останнім часом виявилось, що наноструктуровані матеріали на основі оксидів металів є одними з найперспективніших щодо застосування їх у газових сенсорах завдяки низькій вартості синтезу, високій стабільності та відгуку електропровідності для різних газів. При цьому здебільшого сенсорні властивості щодо газів мають пористі наносистеми ZnO. Відомо, що чутливість сенсорів на базі ZnO значно підвищується при збільшенні пористості у тривимірній системі та при зменшенні розміру структурних елементів до наномасштабу, що робить їх затребуваними у технологіях контролю складу середовища під час виробництва електронних пристроїв, певної хімічної продукції та ін. Ці галузі потребують дешевих датчиків, що мають високу швидкість відгуку, за відносно низьких температур. Як свідчить сучасний розвиток технологій, наносистеми на основі Cu, Cr, Ni і Zn та їх оксидів набули широкого використання як каталізатори та сенсори. Оскільки отримані при цьому наносистеми мають розвинену поверхню, то це дозволяє сформувати мережі з елементами синаптичної електроніки, що є важливим кроком до створення універсальних сенсорів із можливістю розпізнавання різних за фізичним змістом реагентів.

Дисертаційна робота В. В. Наталіч спрямована на розв'язання низки задач щодо встановлення механізмів структуроутворення конденсатів при формуванні нанооб'єктів на основі зазначених металів, установлення взаємозв'язку між структурно-морфологічними властивостями пористих наносистем та їх сенсорними властивостями, з одного боку, та встановлення взаємозв'язку між технологічними параметрами отримання наносистем та відповідними процесами формування поверхневих наноструктур – з іншого.

Саме це підтверджує актуальність теми дисертаційного дослідження. Про актуальність свідчить також те, що робота виконувалась у рамках держбюджетної науково-дослідної роботи Міністерства освіти і науки України «Механізми формування універсальних сенсорів на основі анізотропних гетеропереходів ZnO/Cu₂O(CuO) у вигляді наносистем типу нейронні мережі» № 0116U002620 (2016–2018 рр.), а також у рамках спільного українсько-німецького науково-дослідного проекту «Формування мікро- та наносистем металів з вузьким розподілом розмірів та форми структурних елементів» № 0113U004331 (2013 р.).

Загальна характеристика роботи. За своєю структурою дисертаційна робота містить шість розділів, з яких два перших оглядового та методичного характеру, а чотири наступних є оригінальними дослідженнями, що містять новітній матеріал із дослідження механізмів формування та структурно-морфологічних характеристик наносистем Cu, Cr, Ni, Zn, ZnO за умов близькорівноважної стаціонарної конденсації та використання як шаблонів наномембрани анодно окисленого алюмінію.

У першому розділі «Способи отримання металевих наносистем (літературний огляд)», який має оглядовий характер, наведено аналітичний огляд та проведено аналіз літературних даних щодо особливостей формування наносистем металів залежно від методу отримання, а також технологічних умов проведення експерименту. Розглянуто технології отримання впорядкованих наносистем металів за допомогою шаблонів, а також отримання наносистем Zn і ZnO. Аналіз літературних джерел щодо формування наносистем міді методом близькорівноважної конденсації показав можливість ефективного керування структурно-морфологічними характеристиками отриманих мікро- і наносистем.

Другий розділ «Методика і техніка експериментальних досліджень» присвячено опису методів отримання та дослідження наносистем Cu, Cr, Ni, Zn і ZnO, а також наведено теоретичні підходи до опису отримання конденсатів за умов квазірівноважної стаціонарної конденсації.

Наступний розділ «Закономірності зародження та росту конденсатів Cr за умов росту за механізмом Вольмера – Вебера і критично малих пересичень» відкриває оригінальну частину роботи, де досліджуються механізми зародження конденсатів Cr, а також закономірності їх подальшого нарощування за наявності та відсутності підведеного до поверхні росту негативного зміщення. Тут авторкою показано, що використання в системі плазма – конденсат негативного зміщення приводить до утворення слабозв'язаних ниткоподібних кристалів Cr, орієнтованих перпендикулярно до поверхні підкладки.

У четвертому розділі «Закономірності формування пористих структур Cu при використанні CVD-технології» детально розглянуто процес структуроутворення наносистем міді у вигляді шару кластерів округлої форми з малим розкидом їх діаметрів. Показано, що основою структуроутворення системи кулеподібних кластерів є перехід до атомно-шорсткої ростової поверхні та дозрівання за Оствальдом.

П'ятий розділ «Двоступенева технологія формування пористих

наносистем ZnO для потенційного використання як сенсорів» присвячено дослідженню структуроутворення пористих наносистем оксиду цинку з метою вивчення впливу їх морфологічних характеристик на сенсорні властивості. Тут авторкою роботи досліджено сенсорні властивості різних за морфологією наносистем ZnO щодо водню, пропан-бутанової суміші, а також етанолу та ацетону. Установлено відгук сенсорів більше ніж 50 % за концентрації водню 3 000 ppm. На основі досліджень характеру вольт-амперних характеристик у наносистемах ZnO доведено можливість розпізнавання таких реагентів, як ацетон, метил та метан-бутанова суміш.

У шостому розділі «Формування наносистем металів за допомогою мембран Al_2O_3 » досліджуються впорядковані наносистеми Ni та Zn за допомогою мембран Al_2O_3 . Для ефективної конденсації Ni або Zn усередині пор анодно-окисненого алюмінію розроблено і запатентовано відповідний спосіб з використанням магнетронного розпилення у високочистому аргоні. Тут установлено технологічні умови, за яких відбувається формування системи наноострівців нікелю, що складаються із слабозв'язаних один з одним нанокластерів розмірами 2–22 нм. На підставі досліджень структурно-морфологічних характеристик отриманих наносистем цинку за конденсації слабопересичених парів установлено умови формування впорядкованої системи острівців та пористої структури цього конденсату.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у такому:

1. Уперше показано, що під час конденсації Cr у системі плазма – конденсат негативне зміщення, підведене до ростової поверхні, а також умови малих пересичень приводять до самоорганізації слабозв'язаних ниткоподібних нанокристалів Cr з утворенням анодно-окисненого алюмінію однакових габітусів частини кристалів, що відповідають за їх нарощування, перпендикулярно до поверхні підкладки.

2. Запропоновано новий технологічний підхід до процесу отримання впорядкованих наносистем Ni та Zn за допомогою наномембран анодно-окисненого алюмінію. Уперше реалізовано керування процесом конденсації всередині пор, що дозволило сформувати вузькоспрямований потік розпорошених атомів та сконденсувати його всередині пор мембрани.

3. На прикладі конденсації в околі термодинамічної рівноваги з використанням хімічно активного середовища у вигляді парів $CuCl_2$ уперше встановлений факт формування пористих наносистем Cu різної геометрії, основні особливості яких визначаються пошаровим або нормальним ростом кристалів, зародженням і формуванням віскерів, а також неповним зрощенням структурних елементів.

4. Уперше була встановлена кореляція між структурно-морфологічними характеристиками наносистем ZnO у вигляді тривимірних мереж або системи слабозв'язаних об'ємних кристалів та їх сенсорними властивостями щодо водню, пропан-бутанової суміші, а також етанолу та ацетону.

Практичне значення одержаних результатів дисертаційного дослідження В.В. Наталіч не викликає сумнівів, оскільки в роботі обґрунтовано можливість використання наносистеми Cr, Cu, Zn і Ni з різними структурно-морфологічними характеристиками як каталізаторів, пористих

електродів акумуляторів. На прикладі формування наносистем Zn і Ni з використанням як шаблону наномембрани Al₂O₃ розроблений універсальний спосіб формування упорядкованого масиву наночастинок. Запропонована двоступенева технологія формування наносистем ZnO, а також знайдена кореляція між сенсорними властивостями щодо водню, пропан-бутанової суміші, етанолу, ацетону та їх структурно-морфологічними характеристиками.

Достовірність результатів та обґрунтованість наукових положень і висновків обумовлено застосуванням широкого спектру сучасних методів одержання зразків (вакуумного та хімічного осадження) та комплексних досліджень морфології, структури та елементного і фазового складів отриманих наносистем.

Повнота викладу результатів дисертації в опублікованих працях. Основні результати дисертації викладені у 13 наукових працях, з яких 5 статей у закордонних високореєтингових періодичних виданнях, що індексуються наукометричними базами Scopus та/або Web of Science, патенті України на корисну модель, 7 тез доповідей на наукових конференціях.

Загалом текст роботи написано науковою мовою з необхідними поясненнями щодо отриманих результатів та способів їх одержання, робота є добре структурованою, розділи роботи логічно пов'язані, що свідчить про цілісність проведених досліджень. Текст роботи оформлено у відповідності вимогам ДАК МОН України щодо кандидатських дисертацій.

Зауваження щодо змісту дисертаційної роботи та автореферату

1. У першому розділі проведений літературний огляд стосується технологічних аспектів отримання металевих структур адсорбату, натомість теоретичні підходи і моделі (наприклад, підхід Хільдебранта-Михайлова, модифікації методу опису Оствальдівського визрівання), числові методи дослідження (наприклад, моделі молекулярної динаміки, фазового поля кристалу), що дозволяють пояснити механізми утворення та росту розглянутих наноструктур, не наведено, а це дало б можливість повною мірою пояснити результати дослідження у наступних розділах.
2. До другого розділу є зауваження щодо подання результатів у висновках, тут здебільшого подається констатація умов та хронології проведеного експерименту, натомість доцільно було б навести результати щодо методики вирощування кристалів за різних умов. Є помилки у посиланнях на використані джерела, зокрема на с. 60 говориться про «косинусоїдальний характер» розподілу із посиланням на джерело, яке не містить відповідного пояснення.
3. До розділу 3 є такі зауваження. Походження формули (3.1) на с. 70 і спосіб отримання параметрів, що входять до неї, є невідомими. Хоча авторка і робить посилання на джерело, але наведене джерело не містить цієї формули. На с.72 та 81 роботи мова йде про «фрактальні структури», однак підґрунтя для такого висновку не наведено, а відповідний аналіз не проведений, а висновок імовірніше робиться за візуальними ознаками зображень. Також зустрічаються некоректні висловлювання, які свідчать про невпевненість авторки у своїх результатах, наприклад, «мабуть, це пояснюється розширенням можливості утворення нових зародків». На

с.72 робиться висновок про селективність, однак, як на мій погляд, достатнього підґрунтя не наведено.

4. Зауваження до четвертого розділу стосуються відсутності аналізу розподілу острівців конденсату міді та опису способу його отримання. Не проводиться порівняння отриманих результатів із даними теорії Оствальдівського визрівання, натомість авторка обмежилася лише якісними поясненнями. Незрозумілим, на мій погляд, є виділення за допомогою нумерації формул, відомих з літературних джерел, які слід було б розмістити у оглядовому розділі, оскільки вони не належать авторці.
5. До розділу 5 є зауваження щодо відсутності обґрунтувань параметризації даних вольт-амперних характеристик, зокрема, використання формул для параметрів X та Y , побудованих на рис. 5.10. Інше зауваження стосується використання терміна «нейронна мережа», яке введено лише із візуального спостереження за структурою адсорбату та ймовірніше за аналогією із розгалуженістю.
6. До останнього розділу є зауваження щодо помилкового використання посилання про так званій «косинусоїдальний характер» розподілу (с. 130).
7. Загальні зауваження до роботи такі: інколи зустрічаються помилкові посилання на літературні джерела, у тексті є русизми, синтаксичні помилки та певні невідповідності вживання термінів, зокрема, «розпилення» замість «розпорошення», «самоорганізація пересичення», «робочий об'єм відкачували...», «відкачування кварцевої трубки» (с. 64), «процес самоорганізації був підтверджений шляхом побудови математичної моделі та її аналізу методом фазових портретів» (с. 55). Математичний апарат здебільшого використано в підрозділі 2.2, в інших розділах він загалом відсутній, іноді результати пояснюються, спираючись на терміни енергій, але відповідні значення та оцінки не наводяться, крім розділів 4 та 5.

Однак наведені зауваження не знижують високий рівень отриманих оригінальних результатів цього дисертаційного дослідження.

Загальний висновок

Ураховуючи вищенаведене, вважаю, що дисертаційна робота В. В. Наталіч є завершеним науковим дослідженням, яке базується на значному обсязі експериментального матеріалу. У роботі одержані нові та науково обґрунтовані результати, що розширюють уявлення про процес переходу речовини у сконденсований стан та сприяють спрогнозованому отриманню наносистем з необхідними структурно-морфологічними характеристиками. Текст автореферату повністю відповідає змісту дисертації.

За актуальністю теми, змістом і обсягом, науковим рівнем, новизною та практичною цінністю дисертаційна робота Наталіч Вікторії Вадимівни «Механізми формування та структурно-морфологічні характеристики наносистем Cu, Cr, Ni, Zn і ZnO» задовольняє встановлені вимоги МОН

України щодо дисертацій на здобуття наукового ступеня кандидата наук, а саме пп. 9, 11, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів», а її авторка, безумовно, заслуговує на присудження їх наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент

завідувач відділу моделювання радіаційних ефектів

та мікроструктурних перетворень у конструкційних матеріалах

Інституту прикладної фізики НАН України,

доктор фізико-математичних наук, професор

 Д. О. Харченко

Підпис Д. О. Харченка завіряю.

Вчений секретар

Інституту прикладної фізики НАН України

кандидат фізико-математичних наук



О. І. Ворошило