

Відгук

офиційного опонента на дисертаційну роботу **Наталіч Вікторії Вадимівни «Механізми формування та структурно-морфологічні характеристики наносистем Cu, Cr, Ni, Zn і ZnO»**, поданої на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізики твердого тіла

Робота Наталіч В.В. присвячена експериментальному та теоретичному вивченню процесів, механізму та закономірностей формування наноструктур з Cu, Cr, Ni, Zn на основі осадження з парової фази (CVD) для Cu та вакуумно-конденсаційним способом осадження з парової фази (PVD) для Cr, Ni, Zn, а також з використанням шаблонів наномембран анодно-оксисеного алюмінію (АОА) Ni та Zn, в умовах близьких до термодинамічної рівноваги. Створення подібних систем є **актуальним** для застосувань як каталізаторів, сенсорів, елементної бази для джерел струму, паливних елементів, тощо. Про **актуальність** роботи свідчить також її зв'язок з держбюджетною науково-дослідною роботою «Механізми формування універсальних сенсорів на основі анізотропних гетеропереходів ZnO/Cu₂O(CuO) у вигляді наносистем типу нейронні мережі» № 0116U002620 (2016–2018 pp.), та спільним українсько-німецьким науково-дослідним проектом «Формування мікро- та наносистем металів з вузьким розподілом розмірів та форми структурних елементів» № 0113U004331 (2013 р.).

Відповідно до вимог МОН щодо кандидатських дисертацій, робота правильно структурована та складається зі вступу, шести розділів, висновків, одного додатку та списку використаних джерел із 171 найменування.

У вступі наведено всі необхідні формальні відомості.

У **першому** розділі «Способи отримання металевих наносистем (літературний огляд)» детально подається актуальний стан проблеми, робиться аналітичний огляд та аналіз публікацій.

Значну увагу приділено формуванню впорядкованих наноструктур металів з використанням шаблонів, а саме, методу отримання наносистем із використанням наномембран. Саме цей метод дає можливість отримувати більш відтворювані наносистеми з керованим розміром наночастинок.

Аналізується метод магнетронного розпилення без самоорганізації умов конденсації для формування наноструктур Zn, ZnO та його низька відтворюваність структурних характеристик.



В результаті аналізу та узагальнення літературних даних сформульовані задачі дослідження.

У **другому** розділі «Методика і техніка експериментальних досліджень», що складається з шести підрозділів, детально описано методи отримання та дослідження наноструктур. У *першому підрозділі* описано умови отримання конденсатів Cr, Ni, Zn. У *другому підрозділі* наведено теоретичні умови наближення системи до термодинамічної рівноваги. У *третьому підрозділі* описано двоступенева технологія формування пористих структур ZnO за умов близьких до термодинамічної рівноваги та методика вивчення сенсорних властивостей цих систем. *Четвертий підрозділ* описує методику виготовлення впорядкованих наноструктур Zn та Ni за допомогою мембран Al₂O₃. Описано технологію, що дозволяє отримувати конденсат всередині пор Al₂O₃ за допомогою магнетронного розпилення. У *n'ятому підрозділі* наведено схему установки та методику отримання наноструктур міді методом CVD. У *шостому підрозділі* описано установку для окиснення наноструктур Zn та визначення сенсорних характеристик за допомогою вольт-амперних характеристик (ВАХ).

У **третьому розділі** «Закономірності зародження та росту конденсатів Cr за умов росту за механізмом Вольмера – Вебера і критично малих пересичень» досліджено формування наноструктур Cr при підведенні до ростової поверхні від’ємного зміщення та при його відсутності. Встановлено, що від’ємне зміщення призводило до росту конденсату у вигляді ниткоподібних та слабко зв’язаних між собою кристалів орієнтованих перпендикулярно до підкладинки. Причина пояснюється дисертантом як зменшення пересичення та ефективної енергії десорбції при зростанні енергії позитивних іонів, що діють на ростову поверхню та фокусування на виступаючі частини поверхні осаджуваних іонів потоків. За результатами рентгеноструктурного аналізу габіуси верхньої частини кристалів розміщені на площинах (111) та (100) і характеризують об’ємноцентровані кристали і не спостерігалися раніше при формуванні габіусів для кристалів з гексагональною щільноупакованою та гранецентрованою решітками.

У **четвертому розділі** «Закономірності формування пористих структур Cu при використанні CVD-технології» встановлено залежності від технологічних умов для характерного росту кристалів у вигляді атомарно-шорсткого та атомарно-гладкого станів.

Показано, що шароподібні наноструктури з Cu можуть бути сформовані завдяки двом умовам- переходу від атомарно-гладкої до атомарно-шорсткої ростової поверхні кристалів та дозрівання за Оствальдом. В цьому випадку приблизно 80% кристалів мають розміри в діапазоні 60-100 нм. Проаналізовано

умови та наведено формули, що це доводять. Цікавим і корисним є зниження температур у всіх трьох зонах з 623К до 473К.

П'ятий розділ «Двоступенева технологія формування пористих наносистем ZnO для потенційного використання як сенсорів» присвячений вивченю сенсорних властивостей наноструктур оксиду цинку та впливу на ці властивості морфології поверхні. Зразки оксиду цинку було отримано трьох видів- 1) у вигляді тривимірних сіток з розмірами 60-130 нм, 2) такого ж типу з більш товстими нитками-350-500 нм, 3) третій складався з часток оксиду цинку, що слабо зв'язані та розміром 40-600 нм. Енергії активації виявились рівними-для першого типу структур- 0.37 еВ, для другого- 0.45eВ, для третього- 0.54 Ев. Відгук становив більше 50% для 3000 ppm водню. Треба відмітити значний гестерезис ВАХ характеристик та s-подібний характер, що може бути цікавим для вивчення ефектів пам'яті в таких системах та подальшої їх фізичної характеризації.

Шостий розділ «Формування наносистем металів за допомогою мембрани Al₂O₃» складається з двох підрозділів та містить дані про формування впорядкованих систем Ni (перший підрозділ) та Zn (другий підрозділ) всередині пор АОА, що був запатентований авторами.

Отримано періодичні структури у вигляді мембрани з діаметром отворів 55-95 нм та товщиною 350-400 нм. Розроблено пристрій на основі магнетронного розпилювача та систему трубок, що дозволяє формувати вузький спрямований потік розпиленіх атомів.

У цілому робота виконана на високому науковому рівні з застосуванням оригінального технологічного обладнання та складної дослідницької апаратури, що свідчить про високий фаховий рівень здобувача. Основні результати є **новими** і вперше отриманими. Матеріали опубліковані в міжнародних журналах, що індексуються базами Scopus та Web of Science та доповідались на міжнародних конференціях.

Всі наукові положення та висновки є **обґрунтованими** завдяки повноті отриманих експериментальних та теоретичних даних, а також завдяки їх порівнянню з результатами інших досліджень.

Достовірність результатів не викликає сумніву, оскільки вони отримані з використанням надійних експериментальних методик, ретельно оброблені та проаналізовані.

Текст дисертації та автoreферат добре написані, гарно проілюстровані. **Автoreферат** вірно відображає зміст дисертації. Основні результати, що наведено у роботі, вчасно і повністю опубліковано в 5 статтях у фахових журналах, патенті України на корисну модель та в 7 тезах доповідей. Робота пройшла **апробацію** на міжнародних наукових конференціях.

Разом з тим, робота не позбавлена деяких недоліків, так

1. В роботі розроблено унікальні технології отримання наноструктур, включаючи періодичні, але латеральні розміри наноструктур та мембрани не вказані, а від цього залежить їх застосування. Наприклад, мембрани доцільно було б використати для хімічних чи біологічних задач і дуже важливим є можливість отримання зразків розміром більше 1 см².
2. Автором отримано цікаві вольт-амперні характеристики сенсорів (типу S-подібної) на основі оксиду цинку. Хотілося б більш детального опису фізичних процесів, що там відбуваються.
3. Бажано приводити кристалографічні структури у позначеннях не тільки граток Браве але і Шенфліса, це дає можливість зрозуміти елементи симетрії.
4. В тексті дисертації та автореферату є деякі граматичні та стилістичні неточності:
 - «нанодірки» (стор.25 дисертації) треба замінити на «наноотвори»;
 - «негативне зміщення» (стор.4,19,21,68,75,77,80,81,104,135 дисертації, 2,8 стор. автореферату) замінити на «від'ємне»;
 - «тиск зіставний» (стор.19 дисертації) замінити на «тиск, що дорівнює»;
 - «довгасті наночастинки» (стор.35,68 дисертації) замінити на «видовжені»;
 - «кулясті» (стор.32,34,36,84,87,100,101,102 дисертації) на «сферичні»;
 - «метод краплинного виливання» (стор.36 дисертації) замінити на «метод краплі»
 - «порожнimi» (стор.26 дисертації) замінити на «порожнини»;
 - «поверхня зростання» (стор.48 дисертації) замінити на «ростову поверхню»;
 - «в міру збільшення температури» (стор.50 дисертації) замінити на «при збільшенні температури»
 - «спiввiдношення набирає силу» (стор.51 дисертації) замінити на більш доречне в цьому випадку;
 - «суворий порядок» (стор.131 дисертації) замінити на «чiткий порядок»

Але наведені зауваження не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи у цілому. Дисертаційна робота Наталіч Вікторії Вадимівни «Механізми формування та структурно-морфологічні характеристики наносистем Cu, Cr, Ni, Zn i ZnO », є завершеною науковою працею, в якій отримано нові науково обґрунтовані результати, що в сукупності вирішують науково-технічну проблему створення унікальних наноструктур на основі міді, хрому, нікелю та цинку.

За обсягом проведених досліджень, якістю, новизною і практичною цінністю отриманих результатів дисертаційна робота повністю

задовільняє вимогам п. 9,11 порядку присудження наукових ступенів, затвердженого постановою №567 Кабінету міністрів України від 24.07.2013 року, а її автор Наталіч Вікторія Вадимівна заслуговує присудження їй наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізики твердого тіла. Фізико-математичні науки.

провідний науковий співробітник
відділу фізики біологічних систем

Інституту фізики НАН України,
доктор фізико-математичних наук, професор

Г.І. Довбешко

