

Відгук

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Корнющенко Ганни Сергіївни** “Структурування і фізичні властивості близько-рівноважних металевих, оксидних та багатокомпонентних конденсатів з нанорозмірними елементами”, представлену на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

В дисертації викладено результати досліджень процесів утворення нанорозмірних систем на основі металів (Zn, Cu, Ni та інших), їхніх оксидів (ZnO, NiO і CuO), а також багатоелементних систем з понад 5-ти різних металів з вуглецем за умов близьких до термодинамічної рівноваги, а також результати досліджень їхніх властивостей і можливості їхніх практичних застосувань.

Важливими є як фундаментальний, так і прикладний аспекти таких досліджень. Процеси самоорганізації на масштабах від окремих атомів до кристалічної структури є фундаментальним питанням фізики твердого тіла. Вони закладають основи різноманіття макросистем як неживої, так і живої природи, тобто нашого життя. Хоча перші наносистеми металів — колоїди золота — були приготовлені ще Майклом Фарадеєм у 1847 році, бурхливий розвиток науки про нанорозмірні матеріали почався після відкриття вуглецевих фулеренів 1985 року. Технологічні успіхи з мініатюризації елементів електроніки здійснили прорив в області комп’ютерів і обчислень. Наразі передові технології електроніки оперують на розмірах 4 нм і наближаються до масштабів зародження кристалічної структури. Тому, як фундаментальні, так і прикладні дослідження процесів самоорганізації і можливостей керування ними на наномасштабі — що і є темою даної роботи — є безперечно **актуальними**.



Об'єктом дослідження в дисертаційній роботі був процес самоорганізації різних за елементним складом конденсатів з нанорозмірними елементами при переході пари в високочистому інертному середовищі в сконденсований стан за умов, наближених до термодинамічної рівноваги, та при використанні систем плазма-конденсат або хімічно активне середовище-конденсат.

Предметом дисертаційного дослідження були процеси закономірності та механізми структуроутворення та фізичні властивості наноструктурованих близько-рівноважних конденсатів однокомпонентних і багатокомпонентних систем на основі металів їх оксидів та вуглецю.

Дисертація складається з анотації, переліку умовних позначень, вступу, 6-ти розділів, висновків, списку літератури і додатку зі списком публікацій автора за темою дисертації.

У **першому розділі** дисертації зроблено ґрунтовний огляд літератури за темою дослідження, наведено інформацію щодо актуальності об'єктів дослідження, основні відомості щодо особливостей їхніх структурних характеристик, методів одержання, та їх практичні застосування. На основі проаналізованих літературних даних визначено напрямки дослідження.

Другий розділ дисертації відведено для опису технологічних основ отримання наноструктурованих конденсатів за близько-рівноважних умов та методів дослідження їх. Описано вакуумні умови отримання близько-рівноважних конденсатів, фізичні основи роботи накопичувальної системи плазма-конденсат, способи отримання пористих наносистем окислів металів та дослідження їх сенсорних властивостей, розроблений пристрій для нанесення високоентропійних багатоелементних систем на внутрішню поверхню труб, пристрій для нанесення багатоелементних систем на плоскі підкладки великої площі, метод отримання мембран анодно-окисленого алюмінію і їхнього використання для отримання впорядкованих металевих нанокластерів на підкладках, метод хімічного осадження з газової фази близько рівноважних

конденсатів і дослідження електрохімічних властивостей електродів літій-іонних акумуляторів.

Третій розділ описує результати дослідження етапів зародкоутворення та подальшого формування нанорозмірних елементів конденсатів за близько-рівноважних умов. Викладено результати дослідження структуроутворення конденсатів цинку, механізми структуроутворення наносистем нікелю і хрому, побудовано модель і зроблено розрахунок зміни пересичення в процесі нарощування конденсату, описано оригінальний спосіб і досліджено процес формування впорядкованих наносистем нікелю та цинку при використанні мембрани анодно окисленого алюмінію в якості шаблону.

У **четвертому розділі** описано результати дослідження закономірностей формування мікро- та наносистем міді з використанням CVD-технології. Зокрема, встановлено, що за умови малих пересичень осаджуваної пари в системах хімічно активне середовище-конденсат (тобто CVD) і плазма-конденсат (магнетронне напилення, розглянуте в попередньому розділі) наноструктури мають схожі характеристики: в обох випадках відбувається Оствальдівське дозрівання частинок, можуть формуватись пористі структури. Проте, плазмове напилення дозволяє отримувати ширший спектр архітектур наноструктур і, зазначено, що воно є більш екологічним. Встановлено, що фізичною природою схожості результатів застосування розглянутих технологій в близько-рівноважному режимі є подібне зниження енергії десорбції адатомів, відповідно, фізичним чи хімічним активним середовищем, що діє на ростову поверхню.

У **п'ятому розділі** викладено результати дослідження способів отримання та можливостей практичного застосування пористих оксидів металів. Описано формування наносистем ZnO методом окиснення пористих конденсатів цинку, фізичні основи і особливості зарядопереносу в створених фрактально-перколяційних наносистемах ZnO, ZnO/CuO і ZnO/NiO та їхні газосенсорні властивості. Викладено результати вимірювань зміни

провідності наносистем ZnO з різною морфологією при наявності в повітрі водню, отримання та сенсорні властивості наносистем ZnO/CuO при різних тисках повітря та при наявності в ньому деяких газів. Досліджено вольт-амперні характеристики фрактально-перколяційних наносистем ZnO при наявності в повітрі природного газу, ацетону або етанол. Розглянуто отримання, структурно-морфологічні і сенсорні властивості фрактально-перколяційних наносистем на основі ZnO/NiO. Наприкінці розділу коротко описано дослідження впливу оптичного опромінення наносистем ZnO, ZnO/CuO на характеристики струм-напруга та дослідження циклів зарядки-розрядки літій-іонного акумулятора при використанні в якості аноду наносистем ZnO/NiO.

У шостому розділі описано результати дослідження механізмів структуроутворення та фізичних властивостей покриттів на основі багатокомпонентних карбідів, отриманих за близько-рівноважних умов. Зокрема, для створених покриттів на основі Cr, Co, Ni, W, Ta, Hf, Zr, Ti та вуглецю визначено їхній елементний і фазовий склад, структурно-морфологічні характеристики, мікротвердість. Виконано математичне моделювання елементного розподілу таких покриттів. Аналогічний набір досліджень виконано для покриттів на основі W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, Al, V та вуглецю. Встановлено закономірності структуроутворення покриттів на основі W, Ta, Hf, Ti, Cr, Zr та вуглецю з градієнтною зміною концентрації складових, для яких також досліджено елементний склад, структуру, фазовий склад і мікротвердість. Досліджено закономірності зміни елементного складу покриттів при окисненні їх в атмосфері повітря.

Найбільш вагомими результатами дисертаційної роботи, на мою думку, є наступні:

1. Показано, що визначальний вплив на процес структуроутворення наносистем відіграє близькість системи до термодинамічної рівноваги, що, в свою чергу, визначається низьким значенням відносного

пересичення осаджуваної пари. При цьому встановлено, що природа фізичного чи хімічного активного середовища, що діє на ростову поверхню і знижує енергію десорбції адатомів, істотно не впливає на процес структуроутворення наносистем.

2. Показано, що за допомогою використання системи повної самоорганізації наднизьких пересичень можна отримати і отримано відтворювані за структурно-морфологічними характеристиками кристалічні конденсати цинку у вигляді тривимірної системи слабозв'язаних між собою нанониток.
3. Створена математична модель, що дозволяє визначити зміни відносного пересичення осаджуваної пари залежно від розмірів зон дифузійного захоплення адатомів навколо сформованих нанокристалів.
4. Отримані фрактально-перколяційні наносистеми оксиду цинку шляхом окиснення низькорозмірного цинку — слабозв'язаних між собою нанониток. Встановлено, що морфологія таких систем подібна до початкової морфології цинку. Крім того, сімейство таких фрактально-перколяційних систем розширено добавкою оксиду міді або нікелю.
5. Встановлено, що під час конденсації багатоконпонентної пари за умов, наближених до термодинамічної рівноваги високу конфігураційну ентропію змішування компонентів у конденсатах визначають мала довжина дифузійного переміщення адатомів та їх закріплення на ростовій поверхні з реалізацією максимально міцних хімічних зв'язків.

Підсумовуючи, можу констатувати, що дисертанткою отримано цілу низку нових і цікавих результатів, **наукова новизна і достовірність** яких не викликають сумніву.

Отримані Ганною Сергіївною результати мають також **важливе практичне значення**. Зокрема, в роботі:

1. Розроблені технологічні основи формування різних за структурно-морфологічними характеристиками металевих, оксидних та багатокомпонентних систем за умови використання наднизьких відносних пересичень осаджуваної пари в системах плазма-конденсат або хімічно активне середовище-конденсат.
2. Розроблений і запатентований універсальний підхід формування впорядкованих наносистем за допомогою шаблонів анодно окисленого алюмінію. Такі впорядковані наносистеми можуть бути використані як сенсори та каталізатори.
3. Запатентована розробка функціональних елементів універсальних сенсорів на основі фрактально-перколяційних наносистем ZnO, ZnO/CuO і ZnO/NiO. Показано, що такі сенсори можуть селективно детектувати різні газові реагенти.
4. Розроблені та запатентовані нові за принципом роботи іонні розпилювачі з рівномірним розподілом зони ерозії на мішені значної площі. За допомогою таких розпилювачів можна формувати конденсати за близько-рівноважних умов на внутрішніх і зовнішніх поверхнях труб у вигляді багатокомпонентних і багат шарових покриттів з різноманітним елементним складом.

В той же час є деякі зауваження до роботи:

1. В першому розділі, в огляді моделі зародкоутворення кластерів на поверхні, ключову роль грає параметр відносного пересичення пари. Кількісно це виражено формулами (1.3) і (1.4) і проілюстровано графіком на рис. 1.2. Проте, наведені формули можуть пояснити лише частину області 2 наведеного графіка, а не весь графік. Більше того, формула (1.3), де логарифм відносного пересичення знаходиться в знаменнику, втрачає сенс при малих значеннях пересичення, адже розмір критичного зародку тоді виявляється від'ємним. Враховуючи,

що ці формули і графік адаптовано з робіт інших авторів, можна порадити критичніше ставитись до використання літературних джерел.

2. Аналогічні зауваження до формули (1.6), де тиск дорівнює добутку двох експонент, а отже, виявляється безрозмірною величиною, і до формули (2.3), де розмірність довжини виявляється оберненою до розмірності тиску. Мабуть, замість знаків рівності в цих випадках треба було використати знаки пропорційності. Або це просто описки при наборі формул.
3. На ст. 110 вжито невдале формулювання: “шар золота, який слугував накопичувачем струму.”
4. На ст. 116 стверджується наявність орієнтуючого впливу підкладки KCl на структуру осажденного Cr, проте доказів цього (знімку текстури чистого KCl і порівняння з ним) не наведено.
5. Розділ 4 розпочинається з хибного твердження, що “енергія хімічних зв’язків між атомами міді перевищує енергію зв’язку між атомами міді та кисню” (ст. 169). Літературні джерела (наприклад, Lange's Handbook of Chemistry, 15th Edition), електронні довідники (https://www.webelements.com/copper/compound_properties.html) і практичний досвід (мідь окислюється на повітрі) стверджують протилежне. Проте, це не вплинуло на подальші результати.
6. В пункті 5.2.2. є посилання на рис. 2.7. Мабуть, там мало бути посилання на інший рисунок.
7. В підписі до рис. 5.13 послідовність концентрацій водню, очевидно, переплутана: спочатку була вища (3000 ppm), а потім знижувалась.
8. В пункті 5.2.5 описано цікаві результати формування структури ZnO/NiO, проте, як саме наносили шар NiO, не вказано.
9. В частині 5.3 описано вплив лазерного випромінювання на характеристики струм-напруга наносистем ZnO і ZnO/CuO. Результати

цікаві, проте мало досліджені. Варто було би виміряти спектральну залежність чутливості такого сенсора, яка могла би прояснити фізику спостережуваного явища. Але це вже побажання на майбутнє.

Вказані зауваження не впливають на загальне дуже позитивне враження від дисертації і не ставлять під сумнів основні результати роботи.

Автореферат повною мірою висвітлює матеріал, викладений в дисертації. Результати дисертації **опубліковані** в 25-ти статтях у міжнародних і вітчизняних фахових журналах, 1-й монографії і 1-му розділі монографії, 3-х патенти України на винахід та 1-му патенті України на корисну модель, 11 статтях за матеріалами конференцій і 11 тезах конференцій — **загалом 53 наукові роботи**. Робота апробована на багатьох міжнародних і вітчизняних конференціях.

Достовірність отриманих в дисертації результатів забезпечується використанням сучасних апробованих експериментальних методів дослідження, узгодженістю теоретичних розрахунків з експериментальними результатами, їхньою несуперечністю сучасним уявленням у даній області. Зроблені в роботі висновки логічно слідує з викладеного в дисертації матеріалу. Достовірність отриманих результатів також підтверджується авторитетом наукових видань, в яких опубліковані результати роботи.

Окремо відзначу, що дисертація написана красивою грамотною українською мовою, вжито правильну наукову термінологію, всі висловлення чіткі й зрозумілі, кількість описок надзвичайно мала. Робота добре проілюстрована і якісно оформлена.

Загалом, дисертація є завершеною науковою роботою, що **вирішує важливу наукову проблему** — встановлення механізмів та закономірностей у структуроутворенні та фізичних властивостях близько-рівноважних конденсатів на основі наноструктур металів, оксидів металів та багатокомпонентних систем з залученням металів та вуглецю.

Беручи до уваги все вищевказане, вважаю, що дисертаційна робота “Структурутворення і фізичні властивості близько-рівноважних металевих, оксидних та багатокомпонентних конденсатів з нанорозмірними елементами” відповідає всім вимогам “Порядку присудження наукових ступенів”, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 №567 в поточній чинній редакції від 23.07.2020, а її авторка, **Корнющенко Ганна Сергіївна**, безумовно, заслуговує на присудження їй наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент:

провідний науковий співробітник

відділу фотонних процесів

Інституту фізики НАН України

ст. н. сп., доктор фіз.-мат. наук

А. М. Дмитрук

