

ВІДЗИВ

офіційного опонента про дисертацію КОРНЮЩЕНКО Ганни Сергіївни «Структуроутворення і фізичні властивості близько-рівноважних металевих, оксидних та багатокомпонентних конденсатів з нанорозмірними елементами», яку подано на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук зі спеціальности 01.04.07 – фізика твердого тіла

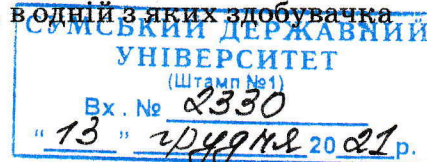
Ця дисертаційна робота стосувалася дослідження закономірностей і механізмів структуроутворення, фазового складу та фізичних властивостей наноструктурованих конденсатів металів (Zn, Ni, Cr, Al, Cu), оксидів (ZnO, ZnO/NiO, ZnO/CuO) і багатокомпонентних систем (із залученням металевих елементів: W, Ta, Mo, Cr, Al, Ni, Hf, Ti, Zr, Co, а також Карбону), яких було одержано за умов близькості до термодинамічної рівноваги. Умови близькості до рівноваги було реалізовано завдяки використанню накопичувальних систем «плазма-конденсат» і хемічного осадження із газової фази.

Досліджені в даній роботі об'єкти у вигляді однорідних двовимірних систем типу наноострівців металів, різних за морфологією пористих наносистем металів та їхніх оксидів із розвиненою поверхнею, а також наносистем у вигляді тривимірних мереж можуть знайти своє практичне застосування як елементи газових, біологічних та оптичних сенсорів. Водночас матеріали з розвиненою поверхнею вже використовуються у паливних елементах, каталізаторах, суперконденсаторах, пристроях зберігання водню, сонячних елементах, як електроди літій-йонних акумуляторів, в елементах наноплазмоніки. Багатоелементні (так звані «високоелектропійні») покриття, яких було одержано в даній роботі, також є актуальними з практичної точки зору. Так, наприклад, багаточарові градієнтні композити можуть бути задіяні для створення стійкого щодо аварій толерантного палива для ядерних реакторів. Отже, дослідження, яких було виконано в дисертаційній роботі пані Г. С. Корнющенко, є обґрунтованими за актуальністю.

Ще до формулювання завдань для досліджень в рамках даної дисертаційної роботи вже було накопичено значну за обсягом сукупність даних стосовно можливих механізмів структуроутворення однокомпонентних і багатокомпонентних конденсатів методами фізичного та хемічного осадження з газової фази. Але питання трансформації селективних процесів фазоутворення та просторово-розподіленого росту конденсатів за умов осадження пари при наближенні систем «плазма-конденсат» або «хемічно активне середовище-конденсат» до термодинамічної рівноваги та з переходом від однокомпонентних до багатокомпонентних систем залишалися відкритими для подальшого вивчення. З іншого боку, було відомо, що створенню новітніх функціональних наносистем сприяють умови переведення речовини в конденсований стан при наднизьких відносних пересиченнях осаджуваної пари.

Тому, для досягнення поставленої в дисертаційній роботі мети, здобувачкою було розроблено та запатентовано нові за принципом роботи йонні розпорошувачі, що дають змогу реалізувати умови близькості до рівноваги. Принцип роботи новостворених приладів базується на особливому поєднанні ефекту порожнистої катоди з магнетронним ефектом. З практичної точки зору має значення рівномірний розподіл зони ерозії на мішені значної площі, що уможливиле формувати конденсати у вигляді багаточарових і водночас багатокомпонентних покриттів (із практично необмеженим елементним складом). Також до цікавих практичних результатів роботи слід віднести запатентовану розробку функціональних елементів універсальних сенсорів на основі фрактально-перколяційних наносистем ZnO, ZnO/CuO та ZnO/NiO. Тому, враховуючи вищезазначене, дану дисертаційну роботу можна вважати *актуальною* з точки зору фізики твердого тіла та її прикладних аспектів.

Роботу було виконано на кафедрі наноелектроніки та модифікації поверхні Сумського державного університету за підтримки: ДФФД МОН України у рамках гранту Президента України для молодих учених і спільного українсько-німецького проєкту; МОН України у рамках спільного українсько-словацького проєкту; ряду держбюджетних науково-дослідних тем (2011–2021 рр.), в одній з яких здобувачка



була науковим керівником; фонду Фулбрайта в Україні в рамках індивідуального наукового гранту на проведення наукових досліджень у США; фонду Олександра фон Гумбольдта в рамках індивідуального наукового гранту на проведення наукових досліджень у Німеччині.

Мета дисертаційної роботи пані Г. С. Корнющенко, що рецензується, та ідеї для досягнення її відповідають сучасним напрямкам фізики твердого тіла та нанотехнологій. Робота має прийнятний ступінь повноти, поглибленості, конкретності та логічності побудови; вона містить елементи *новизни*, що визначаються одержаною новою науковою інформацією стосовно механізмів структуроутворення та фізичних властивостей близьких до рівноваги металевих, оксидних і багатокомпонентних конденсатів з нанорозмірними елементами. З одержаних результатів маю зазначити наступні *найважливіші* (із високим ступенем новизни).

1. З використанням близьких до рівноваги умов конденсації було одержано відтворювані за структурно-морфологічними характеристиками конденсати ГЦП-Zn у вигляді тривимірних систем, що складаються зі слабкозв'язаних між собою нанониток. За підвищеної швидкості початкового розігріву ($\cong 16-21$ град/с) наносистем Zn до температури подальшого повного окиснення їх було одержано фрактально-перколяційні наносистеми ZnO із морфологією, що значною мірою відповідає вихідним характеристикам наносистем Zn.

2. З використанням хемічного осадження із газової фази вперше було реалізовано самоорганізацію моношару круглястих нанокристалів ГЦК-Cu з малим розкидом їх за розмірами та виявлено домінуючий вплив на процес структуроутворення наносистем наднизьких відносних пересичень осаджуваної пари, а не лише фізичної чи то хемічної природи активного середовища, що діє на ростову поверхню. Запропонований напівемпіричний фізико-математичний модель уможливив, залежно від розмірів зон дифузійного захоплення адатомів навколо нанокристалів Cu, встановити зміни відносного пересичення осаджуваної пари в межах від 0,06 до 0,1.

3. На прикладі Zn та Ni з використанням наномембран анодно-оксидного алюмінію (Al_2O_3) та розробленого і запатентованого універсального технологічного підходу було сформовано упорядковані наносистеми безпосередньо на поверхні підкладинок, що мають як електропровідні, так і діелектричні властивості.

4. На основі змін форми вольт-амперних характеристик фрактально-перколяційних наносистем ZnO, ZnO/CuO та ZnO/NiO було розроблено та запатентовано універсальні сенсори, що мають підвищену селективність у розпізнаванні різних газових реагентів та оптичного опромінення.

5. Було з'ясовано, що при конденсації багатокомпонентної пари за умов, наближених до термодинамічної рівноваги, закріплення адатомів відбувається на активних центрах значно більшої поверхневої концентрації, а мала довжина дифузійного переміщення адатомів та закріплення їх на ростовій поверхні з реалізацією максимально міцних хемічних зв'язків визначають високу конфігураційну ентропію змішання компонентів.

Структура дисертації відображає логічну послідовність розв'язання завдань дослідження. Дисертація складається із Вступу, шістьох розділів, Висновків, Списку використаних джерел і одного додатку.

У *Вступі* обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та завдання дослідження, визначено об'єкт, предмет і методи дослідження, розкрито наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, зазначено особистий внесок здобувачки, відомості про апробацію результатів і структуру дисертації.

У оглядовому *першому розділі* дисертації розглянуто сучасні методи реалізації конденсації речовини за умов, близьких до термодинамічної рівноваги. На підставі літературного огляду зроблено висновок про те, що найефективніше технологічне рішення щодо реалізації близької до рівноваги конденсації ґрунтується на поєднанні дисипативної самоорганізації наднизьких пересичень осаджуваної пари з консервативною самоорганізацією наносистем на поверхні підкладинок. Тут за-

значається, що таке поєднання представляє собою систему повної самоорганізації. Висновки до вельми змістовного 1-го розділу по суті стали програмою дисертаційної роботи.

До першого розділу принципів зауважень немає. Втім, зазначу певні недогляди здебільш науково-редагувального характеру. В огляді теоретичних уявлень про зародкоутворення та формування конденсатів у наведених співвідношеннях задіяно величини (G^* , ΔG_v , $B(T_c)$), неозначені в тексті дисертації, а стосовно деяких з них наведено незрозумілі твердження (наприклад: «Оскільки G^* обернено пропорційна квадрату температури, то швидкість зародкоутворення змінюється $\propto \exp(1/T_c^3)$ »). Також в деяких місцях цього розділу (та й у Вступі та наступних розділах) застосовано не найкращу українськомовну фізичну термінологію (русизми) та жаргонові словосполучення, наприклад, «розпилення матеріалу» (замість правильного «розпорошення матеріалу»), «підкладка» (замість «підложжя» чи то «підкладинка»), «кривизна» (замість «кривина»), «шорсткість поверхні» (замість «шерсткість поверхні»), «іон вуглецю» (замість «йон Карбону») тощо.*

У важливому другому розділі дисертації детально описано вакуумні умови одержання конденсатів, показано, що комбінація очищення інертних газів безпосередньо в робочій камері та за її межами уможливило скоротити час підготовки до експерименту. По-друге, тут представлено конструктивні особливості накопичувальних йонно-плазмових розпорошувачів для одержання однокомпонентних наносистем металів і багатокомпонентних покриттів, зазначено й особливості конденсації речовини за малих значень пересичень осаджуваних парових потоків. Крім того, тут описано методик одержання пористих наносистем оксидів металів і дослідження їхніх електрохімічних і сенсорних властивостей; детально охарактеризовано принцип синтезу мембран анодно-оксидного алюмінію шляхом двоступеневої анодизації та принцип роботи пристрою, що дає змогу у комбінації із використанням мембран як шаблону формувати упорядковані металеві нанокластери. Близькі до рівноваги умови конденсації було реалізовано у роботі за використанням хемічного осадження із газової фази, і принцип роботи відповідного пристрою також наведено у цьому розділі.

До другого розділу принципів зауважень немає. Та, оскільки у цьому розділі значну увагу приділено вакуумним умовам одержання конденсатів і мінімізації вмісту хемічно активних домішок, було б переконливіше, якби у дисертації було наведено дані мас-спектрометричного дослідження зміни складу залишкових газів у робочій камері залежно від часу розпорошення (в даному разі титану). Крім того, у дисертації стверджується, що висока чистота робочого газу підтверджується фазовим складом одержаних в зазначених вакуумних умовах плівок титану, що відповідає ГЦП-ґратниці α -Ti, та їхнім питомим опором, порівнянням з питомим опором масивного зразка титану. Та було б доцільно навести в цьому розділі відповідні дані електронографічних досліджень титану та вказати значення питомого опору.

Перший підрозділ третього розділу дисертації стосується етапів нуклеації конденсатів металів (на прикладі Zn, Cr, Al, Ni, Cu) за умов близької до рівноважної стаціонарної конденсації. Встановлено, що за таких умов процеси зародження конденсатів мають істотні відмінності від традиційних уявлень про конденсацію йонно-розпорошеної речовини. Так, до таких відмінностей, перш за все, відноситься експериментально встановлений ріст метастабільної аморфної фази за дії плазми на ростову поверхню; причём, зі збільшенням товщини конденсату відбуваються локальні переходи від аморфної до кристалічної фази.

У наступних підрозділах 3-го розділу розглянуто механізми структуроутворення конденсатів Zn, Cr, Ni за тривалішої конденсації в умовах, близьких до рівноваги. Цікавим результатом вважаю встановлені для конденсації цинку зони тех-

* Я вважаю за потрібне, а в нинішніх умовах антиукраїнської гібридної війни й актуальне, насамперед, в українських наукових працях задля терміновтворення та терміновживання орієнтуватися на питоме українське фахове назовництво з дотриманням останнього правдивого (достеменного), так званого «харківського» українського правопису.

нологічних параметрів, у межах яких формуються приблизно однакові за структурно-морфологічними характеристиками пористі наносистеми. Важливими з практичної точки зору є структури цинку у вигляді слабкозв'язаних між собою нанониток (морфологія яких візуально нагадує нейронні мережі), оскільки такі структури після окиснення можуть бути застосовані для створення сенсорів. Зі збільшенням часу конденсації хрому та ніклю було встановлено перехід від структур у вигляді слабкозв'язаних між собою структурних фрагментів до формування ниткуватих кристаликів («вусів»). Така структурна селективність свідчить про те, що конденсація відбувалася за умов, гранично близьких до рівноваги. Також в даному розділі запропоновано фізико-математичний модель, що уможливив визначити зміни відносного пересичення осаджуваної речовини в залежності від розмірів зон дифузійного захоплення адатомів навколо нанокристалів Cu. Наприкінці цього розділу продемонстровано підхід, що дає змогу реалізувати конденсацію речовини всередині пор анодно-оксидного алюмінію та формувати упорядковані наноструктури металів на поверхні непровідних підкладок.

До третього розділу є три непринципових зауваження. 1) Цей розділ склався великим за обсягом і переобтяженим за вмістом, і, на мою думку, було б доречним винести матеріал стосовно конденсації речовини із використанням мембран анодно-оксидного алюмінію в окремих розділ. 2) На жаль, тут не описано ті експерименти з конденсації зворотніх потоків йонно-розпорошеного цинку в накопичувальній системі «плазма-конденсат», за даними яких було побудовано цікаву (й ключову для інтерпретації) діаграму (рис. 3.7) в термінах технологічних параметрів «потужність незбалансованого магнетронного розпорошувача-тиск робочого газу». 3) Наведений тут фізико-математичний модель дає змогу, принаймні, якісно оцінити зміни відносного пересичення при конденсації ГЦК-міді; та чи узагальнюється цей напівемпіричний модель для використання у розрахунку змін пересичення осаджуваної речовини при конденсації інших металів, наприклад, у ГЦК-алюмінієвий або ГЦП-цинковий чи то ОЦК-хромовий конденсат, навіть за умов близькості до термодинамічної рівноваги, тобто наскільки структурочутливою є передбачуваність моделю завдяки врахуванню в ньому фізичних механізмів процесів, що відбуваються? (Зазначу також, що з дисертаційного огляду літератури «випали» доречні тут для інтерпретації результати моделювання праці А. С. Михайлова із співавторами.)

Четвертий розділ стосується реалізації умов близькості до рівноваги за використання хемічного осадження із газової фази на прикладі конденсації міді. В такому випадку цікавим результатом стала реалізована тут самоорганізація моношару приблизно однакового розміру нанокристалів ГЦК-міді круглястої форми. В цьому розділі зроблено важливий висновок про те, що вирішальний вплив на механізми структуроутворення наносистем відіграють саме умови близькості до термодинамічної рівноваги, а не фізична чи то хемічна природа активного середовища, що діє на ростову поверхню і таким чином понижує енергію десорбції адатомів до ефективного значення, наближаючи систему до рівноважного стану.

Стосовно четвертого розділу дисертації можна зауважити, що: по-перше, в роботі експерименти з конденсації міді були проведені виключно на кремнійові підкладки, та було б корисно з'ясувати, як на структуроутворення конденсату міді впливають поверхні росту різного типу; по-друге, в даному розділі вагомим доказовим доповненням стали б експериментальні дані електронографічних досліджень фазового складу конденсатів і кристалічної структури фаз; по-третє, на жаль, в дисертації дано лише якісну інтерпретацію одержаних експериментальних даних, але не зроблено кількісне співставлення їх із зазначеними тут співвідношеннями теорії визрівання («пере конденсації») за В. Ф. Оствальдом, а це уможливило б оцінити параметри швидкості зміни радіусів кулястих нанокристалів міді.

До цього розділу також є зауваження-попання. Незайвої фундаментальності цей розділ набув би, якщо були б тут наведені результати дослідження конденсації інших металів, наприклад, ніклю, хрому та цинку за умов близькості до рівноваги в системі «хемічно-активне середовище-конденсат».

У достатньо змістовному *п'ятому розділі* наведено експериментальні дані стосовно одержання та рекомендації щодо можливостей практичного застосування пористих оксидів металів. Тут запропоновано методику одержання пористих наносистем оксиду Цинку шляхом окиснення вихідних пористих систем Zn. Така технологія дала змогу формувати фрактально-перколяційні наносистеми ZnO з морфологією, яка значною мірою відповідає вихідним характеристикам наносистем неокисненого цинку. (Принагідно з'ясовано основні риси перенесення заряду у фрактально-перколяційних наносистемах ZnO.) Крім того, в роботі одержано композиційні матеріали ZnO/CuO і ZnO/NiO та зазначено перспективи використання їх у якості функціональних елементів газових сенсорів, які мають високу чутливість і селективність. Так, на основі змін форми вольт-амперних характеристик фрактально-перколяційних наносистем ZnO, ZnO/CuO і ZnO/NiO розроблено універсальні сенсори, що мають підвищену селективність розпізнавання різних газових реагентів та оптичного опромінення. Слід відмітити, що для розпізнавання різних газових компонентів використано математичну обробку вольт-амперних характеристик, яка уможливила не тільки виявити наявні в повітряній атмосфері газові компоненти, але й оцінити їхню концентрацію. Наприкінці розділу досліджено вплив лазерного випромінення на вольт-амперні характеристики наносистем ZnO і ZnO/CuO та криві зарядження-розрядження для наносистеми ZnO/NiO при використанні останньої в якості електрод літій-йонних акумуляторів.

До п'ятого розділу дисертації є два непринципових зауваження. 1) Тут для аналізу результатів сенсорних досліджень використано різні методики математичної обробки даних стосовно вольт-амперних характеристик, але було б повчально детальніше описати способи такої обробки результатів мірювання у кожному з випадків, порівняти недоліки та переваги кожного способу. Зокрема, цікавими видаються побудовані рис. 5.22 і 5.30, за допомогою яких, як стверджується, можна визначати сорт і концентрацію того чи іншого реагенту в повітрі; але X-Y-параметризацію їх формулами (5.6) (чи то (5.9), (5.10)) за одержаними даними про ВАХ навіть у «найпростішому» випадку наносистем ZnO у відповідній атмосфері тут обґрунтовано складно і неясно (та й не зазначено механізми електрофізичних і хемічних процесів, що перебігають в таких сенсорах). 2) Щодо оформлення рисунків: на деяких із них цілу частину вимірюваних величин відділено від дробової комою (наприклад, на рис. 5.22), а на інших крапкою (наприклад, на рис. 5.30).

У не менш змістовному *шостому розділі* описано механізми структуроутворення та з'ясовано фізичні властивості покриттів на основі багатокомпонентних карбідів, одержаних за умов, близьких до рівноваги. За допомогою розроблених авторкою йонних розпорошувачів одержано багатокомпонентні системи (Cr-Co-Ni-W-Ta-Hf-Zr-Ti)C та (Ta-Hf-Ti-Mo-Cr-Al-V)C, досліджено їхні структурно-морфологічні характеристики, фазовий склад, елементний склад, мікротвердість. Елементний склад покриття і, як результат, його фізичні властивості визначалися положенням підкладинки відносно розпорошувального стрижня. Крім того, тут досліджено закономірності структуроутворення покриттів на основі системи (W-Ta-Hf-Ti-Cr-Zr)C з градієнтною зміною концентрації складових. Ця система є цікавою для можливих практичних застосувань в якості конструкційних матеріалів атомної енергетики.

До шостого розділу є два непринципових зауваження. По-перше, моделювання елементного розподілу у покриттях було виконано та порівняно з експериментальними даними тільки для багатокомпонентних покриттів системи (Cr-Co-Ni-W-Ta-Hf-Zr-Ti)C. Та було б корисним провести відповідні оцінювання також для системи (Ta-Hf-Ti-Mo-Cr-Al-V)C і порівняти результати розрахунків з даними експерименту. По-друге, в дисертації зазначено, що зразок 2 для системи (Cr-Co-Ni-W-Ta-Hf-Zr-Ti)C та зразок 6 для системи (Ta-Hf-Ti-Mo-Cr-Al-V)C мають найбільшу мікротвердість, але достатньо обґрунтованого пояснення, чим спричинене поліпшення механічних властивостей саме для цих зразків, тут не дано.

Але зазначу, що майже всі вищенаведені зауваження до дисертації пані Г. С. Корнющенко мають дискусійний характер і не можуть понизити загальну (позити-

вну) оцінку її дисертаційної роботи.

Авторка одержала *оригінальні та трудові* наукові результати. Експериментальні дані стосовно умов конденсації, близьких до рівноважних, і самоорганізації морфології поверхні конденсатів здаються мені цілком фізичними та забезпечують обґрунтованість сформульованих наукових висновків.

Вірогідність одержаних наукових результатів забезпечується: задіяним комплексом експериментальних метод для формування конденсатів і дослідження їхніх структури, фазового й елементного складів; аналізою експериментальних даних для споріднених систем; комплексністю та відтворюваністю результатів; кореляцією експериментальних даних і розрахункових оцінок.

Одержані результати мають практичну цінність, яка полягає у можливому застосуванні їх для створення функціональних елементів сенсорів, каталізаторів, суперконденсаторів, електрод електрохімічних джерел живлення, паливних комірок та ін. Багатокомпонентні покриття та покриття з градієнтною зміною елементного складу є перспективними для застосувань в атомній енергетиці. Результати даної дисертаційної роботи поглиблюють уявлення про механізми та закономірності структуроутворення за близьких до рівноважних умов при осадженні конденсатів йонно-плазмовими методами, сприяють розвитку «самоорганізаційних» нанотехнологій.

Все це може бути використано, зокрема в підрозділах фізичного наноматеріалознавства, в таких закладах МОН України як НТУ «ХП», ХНУ ім. В. Н. Каразіна, НТУУ «КПІ імені Ігоря Сікорського», ЗНТУ «Запорізька політехніка», СумДУ, а також в ряді установ НАН України: ННЦ «ХФТІ», ІПМ ім. І. М. Францевича, ІФ, ІФНП ім. В. Є. Лашкарьова, ІМФ ім. Г. В. Курдюмова.

Дисертацію в основному написано науковою українською мовою та структуровано відповідно до вимог ДАК МОН України щодо оформлення дисертацій.

За результатами дисертаційної роботи було опубліковано 25 статей у фахових наукових журналах, отримано три патенти України на винахід і один патент на корисну модель; результати було оприлюднено на багатьох міжнародних і вітчизняних конференціях.

Вміст і основні положення дисертації цілком і вірно відображено в її авторефераті. (Хоча маю зазначити, що тут також інколи застосовано не найкращу українськомовну термінологію та жаргонові словосполучення, наприклад, «окислений алюміній» замість «окиснений алюміній» чи то «оксид Алюмінію», «високоцентропійний сплав», а не «багатокомпонентний стоп» (що більш фізично).)

ВИСНОВОК

Отже, дисертаційна робота пані Г. С. Корнющенко (з індексом Гірша $h = 12$ та індексом цитування $CI = 408$ її публікацій за даними міжнародної наукометричної бази Google Scholar та з $h = 11$ і $CI = 242$ за даними бази Scopus) являє собою самостійне, завершене в цілому (у межах поставлених завдань) наукове дослідження.

За актуальністю теми, кількістю, новизною та значущістю одержаних результатів, ступенем обґрунтованості та вірогідністю сформульованих висновків, повнотою викладення їх в опублікованих працях дисертація «Структуроутворення і фізичні властивості близько-рівноважних металевих, оксидних та багатокомпонентних конденсатів з нанорозмірними елементами» задовольняє встановленим критеріям ДАК МОН України щодо дисертацій на здобуття наукового ступеня доктора наук, а саме, пп. 9, 10, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України №567 від 24.07.2013 року (зі змінами, внесеними згідно з Постановами Кабінету Міністрів України №656 від 19.08.2015, №1159 від 30.12.2015 і №567 від 27.07.2016).

Тому я вважаю, що авторка дисертації, пані Ганна Сергіївна Корнющенко, заслуговує на присудження їй наукового ступеня доктора фізико-математичних наук із спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Директор Інституту металофізики
ім. Г. В. Курдюмова НАН України
чл.-к. НАН України, д.ф.-м.н., проф.



В. А. Татаренко