

Рецензія
рецензента доктора фізико-математичних наук,
професора Опанасюка Анатолія Сергійовича на дисертаційну роботу
Шевченка Станіслава Тарасовича
«Структурно–морфологічні характеристики та електрофізичні
властивості пористих конденсатів Zn, Ni, Cu і
їх оксидів в поєднанні з C і Si»,
подану на здобуття наукового ступеня доктора філософії за
спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали»

Ступінь актуальності теми дисертаційної роботи

Створення та дослідження пористих наноматеріалів мають важливе значення в різних наукових і технологічних галузях. Літій-іонні батареї на даний час є найбільш перспективною технологією зберігання електричної енергії запропонованої людством. В роботі проведені дослідження спрямовані на розробку та створення технології, яка дозволяє формувати електроди таких батарей на основі композитів з Zn, Ni, Cu, C та Si, які являють собою наносистеми з підвищеною пористістю, хорошими електрохімічними властивостями та структурними елементами нанометрового розміру. Їх використання може підвищити ефективність літій-іонних систем накопичення та зберігання енергії. Моніторинг газового середовища на цей час також є важливим завданням. Особливе значення має розробка сенсорів, здатних ідентифікувати газоподібні реагенти. В роботі здійснена розробка універсального газового датчика фрактально-перколяційного типу з великою селективністю на основі наносистем ZnO та ZnO/NiO. У зв'язку з цим актуальність роботи присвяченої процесам структуроутворення пористих мікро– та наносистем і ефектам, пов'язаним з зарядоперенесенням в газових сенсорах та ємнісними характеристиками електродів літій-іонних акумуляторів не викликає сумніву.

Зв'язок теми дисертаційної роботи з науковими планами, програмами, фундаментальними та прикладними дослідженнями.

Тематика дисертаційної роботи повністю відповідає державним і міжнародним науковим програмам і темам. Вона була виконана у рамках

науково-дослідної роботи за держбюджетною темою №0119U100763 «Закономірності формування нанопористих ZnO, C, C/ZnO і ZnO/NiO для потенційного застосування у якості електродів літій-іонних акумуляторів», що виконувалась на кафедрі наноелектроніки та модифікації поверхні Сумського державного університету у 2019-2020 роках. У цій науково-дослідній роботі автор брав активну участь як виконавець.

Ступінь обґрунтованості, достовірності наукових положень, висновків, рекомендацій сформульованих у дисертації.

Ґрунтовно проаналізувавши дисертаційну роботу можна відмітити, що наукові положення, висновки та рекомендації, що висвітлені в роботі, є достатніми, повними, а також належними чином обґрунтованими. Для їх отримання та підтвердження автором було проведено як теоретичні, так і експериментальні дослідження, при цьому використовувалися актуальні іноземні джерела інформації. Достовірність положень і висновків зроблених автором підтверджується використанням класичних і сучасних методів досліджень, зокрема рентгенівської дифрактометрії, растрової мікроскопії, енергодисперсного рентгенівського аналізу тощо.

У результаті проведення дисертаційного дослідження дисертанту вдалось в повному обсязі досягти мету та вирішити завдання, що були сформовані на його початку. До кожного пункту роботи приведені логічні висновки, які дозволяють коротко та повно зрозуміти суть кожного етапу дослідження та практичну значущість отриманих результатів. У кінці дисертаційної роботи також наводяться загальні висновки, що в повній мірі відображають та логічно поєднують отримані результати та дають можливість їх застосування на практиці.

Наукова та практична цінність дисертації та наукова новизна.

У роботі наведено інформацію про різні технічні способи отримання пористих мікро- та наносистем металів і їх оксидів, а також кремнію та вуглецю. Таким чином, були розширені уявлення про фізичні процеси, властиві конденсації речовини в умовах, близьких до термодинамічної

рівноваги. Отриману інформацію можна використовувати при створенні каталізаторів, паливних елементів, датчиків, електродів акумуляторів та багатьох інших приладів. З науково-прикладної точки зору певне практичне значення має розробка пристрою для отримання турбінного графіту та оригінального способу використання в цьому процесі пари ацетону. У цій роботі пропонується новий та високоефективний метод покращення селективності газових сенсорів за допомогою фрактальної перколяційної системи на основі гетеропереходу ZnO/NiO. Такі датчики могли б знайти практичне застосування під час моніторингу складу повітряного середовища.

Що стосується наукової новизни, то в роботі зазначено, що на основі розробленого запатентованого пристрою та відповідної нової технології отримано пористу структуру турбостатного графіту. За допомогою самоорганізованої системи вперше була отримана пориста наносистема на основі Zn, яка після окислення використана як електрод літій-іонних акумуляторів. Електроди на основі пористого кремнію, отримані за допомогою нового методу, та поєднання Si та W, демонструють підвищений опір останнього до окислення та його підвищену ємність при використанні в акумуляторах. Також вперше створено універсальний сенсорний елемент на основі фрактальної перколяційної наносистеми ZnO/NiO чутливий до зміни вольт-амперних характеристик

Повнота викладу матеріалів дисертації в опублікованих працях, персональний внесок здобувача.

За темою дисертаційного дослідження опубліковано 4 статті, у виданнях, що індексуються наукометричними базами даних Scopus і WoS, та патент на корисну модель, 5 тез доповідей на наукових конференціях (2 Scopus). Один з журналів, де публікувався автор, відноситься до квартилю Q3.

Дисертація оформлена згідно існуючим вимогам і містить повну інформацію щодо основних положень, наукових трактувань, висновків та практичних рекомендацій, з повноцінним відображенням змісту відповідних розділів дисертаційної роботи.

Відповідність дисертації встановленим вимогам, що затверджені МОН України, та її завершеність.

Після глибокого вивчення дисертації, можна прийти до висновку, що дисертаційна робота здобувача відповідає чинним вимогам МОН України, містить у своїй структурі зміст, анотацію (подана двома мовами), вступ, список опублікованих праць за темою дисертації, чотири розділи, висновки до кожного розділу, загальні висновки роботи, список використаних джерел та додаток. Загальний обсяг дисертації становить 145 сторінок.

Всі пункти викладені коректно та в повній мірі відображають проблематику і наукові шляхи вирішення поставлених проблем.

Дисертаційна робота характеризується науковою стилістикою викладення матеріалу, логічністю, послідовністю та структурованістю, наявністю обґрунтувань до кожного кроку. Кожне емпіричне дослідження має завершеність та статистичну базу з посиланнями на першоджерела. Наукова робота має достатню кількість ілюстративного та графічного матеріалу.

Таким чином, можна зробити висновок що, дисертаційне дослідження є завершеним і повністю відповідає вимогам викладеним у Постанові Кабінету міністрів «Про затвердження Порядку присудження ступеня доктор філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії» від 12.01.2022 № 44.

Академічна доброчесність.

У ході вивчення та аналізу, порушень академічної доброчесності в дисертації та наукових публікаціях автора, у яких висвітлюються основні наукові результати дисертації, виявлено не було.

Оформлення дисертації

За структурою, мовою та стилем викладення відповідає вимогам до оформлення дисертацій, затвердженим МОН України, наказ № 40 від

12.11.2017. Мова і стиль викладання дисертації точно та чітко висвітлюють одержані науково-практичні результати.

Недоліки та зауваження до дисертаційної роботи.

Не дивлячись на значний обсяг отриманих результатів та цілий ряд цікавих фізичних ідей та висновків, представлена дисертація має ряд недоліків.

1. Модельні уявлення, щодо структури поздовжнього перерізу нанонитки ZnO/NiO з елементами різної провідності, а також еквівалентні їм електричні схеми за присутності адсорбованого кисню (рис. 3.11) представляються не зовсім обґрунтованими. Справа у тому що ZnO, як правило, є високопровідним виродженим напівпровідниковим матеріалом з концентрацією носіїв (електронів) що сягає 10^{20} см^{-3} , в той час як NiO навпаки має низьку провідність, що пов'язано, як з великою шириною забороненої зони матеріалу ($E_g = 3,6 - 4,0 \text{ eV}$), так і з малою рухливістю носіїв. В ідеальному кристалі NiO зі структурою кам'яної солі іони Ni займають октаедричні вузли кристалічної ґратки і мають валентність +2. При утворенні вакансії нікелю звільняю дві дірки, які перетворюють два сусідні позитивно заряджені іони Ni^{2+} на Ni^{3+} . Це призводить до локального спотворення кристалічної ґратки (утворення мілких поляронів) матеріалу. З цієї причини дірки стають локалізованими, а провідність оксиду може відбуватися тільки шляхом термічної активації процесу їх стрибків, що і є причиною низької рухливості дірок у NiO. Як результат, область збіднення на гетеропереході n-ZnO/p-NiO повинна розміщуватися в основному лише в оксиді нікелю. Нажаль, автор не вимірював провідність та концентрацію носіїв заряду в розглянутих матеріалах, тому більш докладно провести аналіз процесів в нанонитці сенсора газів неможливо.

2. На мою думку використання виразів (3.1) та (3.2) виведених для гомопереходів для розрахунку товщини збідненої області гетеропереходу n-ZnO/p-NiO є неправомірним. Відповідний вираз для гетеропереходів має

наступний вигляд $d = \sqrt{\frac{2\varepsilon_1\varepsilon_2\varepsilon_0(U_k-U)}{e} \left(\frac{1}{\varepsilon_1 N_A} + \frac{1}{\varepsilon_2 N_D} \right)}$. Саме він і повинен був використовуватися дисертантом під час аналізу.

3. Висновок про односторонню провідність переходу n-ZnO/p-NiO є необгрунтованим, для цього автору потрібно було зняти ВАХ зразка, як в прямому, так і в зворотному напрямі, що не зроблено. Потребує більш глибокого аналізу та пояснення присутність максимуму та ділянки з від'ємним диференціальним опором на рисунках 3.10 та 3.12. Справа у тому, що будь-який p-n перехід, як і гетероперехід обов'язково має свою власну ємність. Можна виділити два типи зарядів на переході: заряд в області просторового заряду іонізованих донорів і акцепторів Q_B і заряд інжекттованих носіїв Q_p . При різних зміщеннях на p-n переході при розрахунку ємності буде домінувати той чи інший заряд. У зв'язку з цим для ємності p-n переходу виділяють бар'єрну ємність C_B і дифузійну ємність C_D . Таким чином, введення якихось додаткових ємностей, як це робить автор, для пояснення фізичних процесів в сенсорі газу здається надуманим.

4. Відчувається що при написанні літературного огляду Шевченко С.Т. використовував машинний переклад статей іноземних авторів. Це привело до використання великої кількості некоректних речень та фраз. Приклади деяких з них наводяться далі. «Точніше, нові ієрархічні гетероструктури, в яких основні ядра та одновимірні гілки складаються з різних матеріалів, є більш привабливими в багатьох нанорозмірних застосуваннях фотонних та електрооптичних пристроїв» (с.43). «MOS як n-типу, так і p-типу широко використовуються в датчиках газу, однак MOS n-типу, демонструють домінуючий відсоток» (с. 43). «У гетеропереходах типу p-n механізм чутливості до газу легко використовувати порівняно з іншими гетеропереходами» (с. 43). «Універсальні наноструктури MOS демонструють значні перспективи для сприяння розвитку газових сенсорів» (с.47).

5. Рецензент хотів би з'ясувати, яким все ж чином можна використати наночастинки оксиду цинку для «видалення водних бур'янів, які є стійкими до всіх типів методів знищення, таких як фізичні, хімічні та механічні засоби [5]»

(цитата з дисертації с. 23). Справа в тому, що у дослідженні на яке дається посилання синтезуються не наночастинки ZnO, а наночастинки срібла з використанням екстракту кори рослини *Pongamia pinnata*, в той же час, ні про які «бур'яни» мови не має. І, до речі, про яке крісло-гойдалку Li-іонного акумулятора йде мова у підписі до рис. 1.2??

В дисертації зустрічаються русизми (нановуглерод - замість нановуглець (с. 28), обізгажування - знегажування (с.77), полупровідники – напівпровідники (с. 47), на протязі – протягом (с. 100) токопровідних – струмопровідних (101) тощо), граматичні помилки (зображення «коміррки» (с.79), «поспуається» (с. 40), характеринимисобливостями, коецентрації (с. 98), турбостратнрго (с. 111) тощо), невірне використання фізичних термінів (електричний ланцюг – замість електричне коло (с.35, с. 96, с. 97), частки плазми – частинки плазми (с. 73), малюнок – рисунок (с. 90, с. 97) тощо). Крім цього слід зауважити, що замість ангстремів (с. 46, с. 110), в технічних документах все ж потрібно використовувати одиниці системи СІ (нм). Автор все ж отримав патент на корисну модель, а не на винахід як він пише.

Однак, зазначені зауваження не знижують наукову цінність роботи та отриманих дисертантом результатів і не носять принципового характеру.

Дисертація є одноосібно створеною кваліфікаційною науковою працею, яка містить сукупність результатів та наукових положень, поданих автором для публічного захисту, має внутрішню єдність і свідчить про суттєвий особистий внесок автора в науку.

Тематика досліджень повністю відповідає вимогам спеціальності 105 – Прикладна фізика та наноматеріали.

Загальний висновок

У цілому дисертаційна робота Шевченка Станіслава Тарасовича «Структурно–морфологічні характеристики та електрофізичні властивості пористих конденсатів Zn, Ni, Cu і їх оксидів в поєднанні з C і Si» являє собою логічно завершене, самостійно виконане дослідження, яке в повній мірі

відображає назву.

Зміст та виклад дисертації повністю відповідає всім завданням поставленим на початку дослідження та меті. Наукові положення висунуті у роботі містять наукову новизну та є повністю відображеними у наукових виданнях як України так і світу. За кількістю та обсягом наукові публікації відповідають чинним вимогам МОН України, щодо можливості присудження наукового звання доктора філософії. Текст дисертації в основному викладено науковим стилем, логічно структуровано, він містить необхідну для дисертації кількість висновків та новизну, кожен розділ має обґрунтовані та логічні висновки. Зміст та напрям наукового дослідження відповідає профілю спеціальності 105 – «Прикладна фізика та наноматеріали».

Таким чином, на підставі викладеного можна зробити висновок, що дисертаційна робота повністю відповідає вимогам п. 6 «Порядку присудження ступеня доктор філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44, а дисертант – Шевченко Станіслав Тарасович заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали».

РЕЦЕНЗЕНТ

Завідувач кафедри електроніки і комп'ютерної техніки

Сумського державного університету,

доктор фізико-математичних наук, професор

Анатолій ОПАНАСЮК

Підпис *Анатолій Опанасюк*
засвідчує
А.О. Опанасюк відділу кадрів
Сумський державний університет

