

ВИСНОВОК

про наукову новизну, теоретичне та практичне значення результатів дисертації «Синтез і характеристика матеріалів з різною розмірністю на основі ZnO» здобувачки ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали» Грицак (Топоровської) Лілії Романівни

1. Актуальність теми дисертації

Вивчення низькорозмірних матеріалів є провідним напрямом сучасної науки та основою для розвитку нанотехнологій. Зокрема, дослідження наноструктурованого ZnO привертає усе більшу увагу, оскільки матеріали такого типу виявляють специфічні, нехарактерні для масивних зразків властивості, котрі можна використати для створення нових приладів і поліпшення роботи вже існуючих. З'ясування природи цих явищ в оксиді цинку, взаємозв'язку між ними та розміром і особливостями структури потенційно може стати важливою основою для розроблення ефективних матеріалів для наноелектроніки. Упродовж останніх десятиліть синтез тонких плівок ZnO залишається активним полем для діяльності науковців завдяки застосуванню таких матеріалів у різних типах сенсорів, перетворювачів та каталізаторів. Зважаючи на це, була обрана тема цієї дисертаційної роботи, присвяченої вивченню теплопровідних, люмінесцентних і каталітичних властивостей нанорозмірних і композитних матеріалів на основі ZnO, в тім числі, дослідженню особливостей їхньої структури, морфології поверхні, процесів рекомбінації і передачі енергії, розмірних ефектів, що безпосередньо впливають на характеристики приладів, створених на їхній основі.

2. Зв'язок теми дисертації з державними програмами, науковими напрямами університету та кафедри

Дисертаційна робота виконана у лабораторіях Науково-технічного і навчального центру низькотемпературних досліджень, кафедри фізики твердого тіла фізичного факультету та Науково-навчального центру "Фрактал" Львівського національного університету імені Івана Франка. Значну частину результатів отримано в рамках виконання робіт з держбюджетних тем: Нт-44Нр "Нові наноматеріали на основі ZnO для оптоелектронних та сенсорних пристроїв" (номер державної реєстрації 0116U008068), Нт-86П "Новітні композитні та низькорозмірні матеріали для потреб відновлювальної енергетики, сенсорики мікро- та оптоелектроніки" (номер державної реєстрації 0119U002206), госпдоговору ФТ 1-18 "Оптимізація технології та синтез мікро- і наноструктур n -ZnO різної розмірності на підкладках p -GaN методом осадження з парової фази, характеристика їх морфології, оптимізація методики процесування, виготовлення світлодіодних гетероструктур та їх електрофізична характеристика" (номер державної реєстрації 0118U004151).

3. Особистий внесок здобувача в отриманні наукових результатів

Дисертаційна робота є самостійно виконаним науковим дослідженням, у якому викладено авторський підхід до вивчення теплопровідних, люмінесцентних і каталітичних властивостей нанорозмірних і композитних матеріалів на основі ZnO. Особистий внесок здобувача полягає у самостійному пошуку, систематизації та аналізі літературних джерел за темою дисертації, розробці експериментальних методик, виборі технологічного обладнання для дослідження, безпосередній участі у виконанні експериментальних досліджень, обробці експериментальних даних та їхній теоретичній інтерпретації, підготовці матеріалів до друку і формуванні висновків, поданих в дисертації та авторефераті. Дисертантка дослідила термостимульовану люмінесценцію нанодротів ZnO [1], низькотемпературні спектри фотолюмінесценції наноструктур ZnO [4], електричні і теплопровідні властивостей композитів на основі нано- та мікропорошків оксиду цинку, вплив іонного бомбардування на фотокаталітичні властивості наноструктур оксиду цинку [2], вплив електричного поля на фотокаталітичну активність мікроструктур ZnO [6], провела фрактальний аналіз поверхні синтезованих нано- і мікроструктур оксиду цинку, розробила технологію отримання двох різних нанокompозитних фотокаталізаторів: на основі оксиду цинку та поруватого кремнію (ZnO/p-Si) [3], а також на основі відновленого бішару оксиду графену та наноструктур ZnO [5]. Лілія Грицак освоїла методики синтезу мікро- і наноструктур та синтезувала досліджувані зразки для подальшого вивчення і аналізу їхніх властивостей. Результати досліджень, які наведені у дисертаційній роботі та опубліковані у наукових статтях, належать автору і є його науковим доробком.

4. Достовірність та обґрунтованість отриманих результатів та запропонованих автором вирішень, висновків, рекомендацій

Обґрунтованість і достовірність отриманих результатів дослідження підтверджено їхньою широкою апробацією на міжнародних наукових конференціях та публікаціями у провідних міжнародних фахових виданнях. Достовірність результатів дисертаційного дослідження забезпечена адекватним вибором сучасних експериментальних методів, їхньою прецизійністю, доброю відтворюваністю результатів, отриманих з використанням сучасного обладнання, яке пройшло державну повірку, а також їхнім узгодженням з даними, отриманими іншими науковцями.

5. Ступінь новизни основних результатів дисертації порівняно з відомими дослідженнями аналогічного характеру

У дисертаційній роботі вперше:

- методом термолюмінесцентної спектроскопії встановлено природу “зеленої” смуги випромінювання наноструктур ZnO, вирощених на сапфіровій підкладці з парової фази;

- інтерпретовано інтенсивні смуги в низькотемпературних спектрах люмінесценції наноструктур оксиду цинку, синтезованих гідротермічним методом;
- на основі порівняння основних параметрів теплопровідності низки нано- і мікрокомполімерів з промисловим аналогом КПП-8 запропоновано пояснення прояву розмірного ефекту в теплопровідних композитах;
- виявлено вагомий вплив іонного бомбардування на фотокаталітичну активність наноструктур ZnO;
- на основі вивчення спектрів люмінесценції наностержнів ZnO, вирощених з парової фази та гідротермічним методом, проведено порівняльний аналіз притаманних їм типів дефектів структури, які викликають відмінності їхніх фотокаталітичних властивостей;
- вивчено вплив прикладання електричного поля до фотокаталітичної комірки на каталітичні параметри наноструктур на основі оксиду цинку.
- синтезовано і охарактеризовано композитні фотокаталізатори на основі "наноквітів" ZnO і поруватого кремнію та на основі наностержнів оксиду цинку і відновленого бішару оксиду графену.

6. Перелік наукових праць, які відображають основні результати дисертації

6.1. Публікації у наукових фахових виданнях, які включені до міжнародних наукометричних баз

1. Панасюк М.Р. Термостимульована люмінесценція нанодротів ZnO / М. Р. Панасюк, Б. І. Турко, **Л. Р. Топоровська***, В. Б. Капустяник, М. С. Рудко // *Журнал нано- та електронної фізики*. – 2017. – Т. 9, №2. – С. 02018. – 3с. (*Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні основних положень та висновків на основі аналізу отриманих спектрів термолюмінесценції нанодротів ZnO*)
2. **Toporovska L.** Photocatalytic Properties of Zinc Oxide Nanorods Grown by Different Methods / L. Toporovska, A. Hrytsak, B. Turko, V. Rudyk, V. Tsybulskyi, R. Serkiz // *Optical and Quantum Electronics*. – 2017. – V. 49. – Art. 408. – 10p. (*Особистий внесок здобувача: синтез зразків, проведення експериментальних досліджень фотокаталітичних властивостей і фотолюмінесценції оксиду цинку, формулювання основних положень та висновків*).
3. **Топоровська Л.** Фотокаталітичні властивості нанокompозитного фотокаталізатора на основі ZnO і поруватого кремнію / Л. Топоровська, Б. Турко, П. Парандій, Р. Серкіз, В. Капустяник, М. Рудко // *Журнал фізичних досліджень*. – 2018. – Т. 22, №1. С. 1601. – 4с. (*Особистий внесок здобувача: осадження шару наноструктур на підкладку з поруватого кремнію, проведення експериментальних досліджень фотокаталітичних*

* Тут і далі: Топоровська Л.Р. – дівоче прізвище здобувачки Грицак Л.Р.

властивостей плівки та наноструктур ZnO, участь у формулюванні основних положень та висновків).

4. Turko B. I. Photoluminescence Study of ZnO Nanostructures Grown by Hydrothermal Method / B. I. Turko, V. B. Kapustianyk, **L. R. Toporovska**, V. P. Rudyk, V. S. Tsybulskyi, R. Y. Serkiz // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. – 2018. – V. 10, No 2. – Art. 02002. – 4p. (Особистий внесок здобувача: синтез наноструктур ZnO, проведення експериментальних досліджень люмінесцентних властивостей наноструктур ZnO при температурі рідкого гелію, аналіз спектрів УФ люмінесценції).
5. **Toporovska L.** Zinc Oxide: Reduced Graphene Oxide Nanocomposite Film for Heterogeneous Photocatalysis / L. Toporovska, B. Turko, M. Savchak, M. Seyedi, I. Luzinov, A. Kostruba, V. Kapustianyk, A. Vaskiv // *Optical and Quantum Electronics*. – 2020. – V. 52, Art. 21. – 12p. (Особистий внесок здобувача: синтез шару наноструктур ZnO, проведення експериментальних досліджень фотокаталітичних властивостей отриманого композиту та порівняння з відповідними даними для інших споріднених зразків, формулювання основних положень та висновків).
6. **Топоровська Л.** Мікрострижні ZnO як ефективний матеріал для фотоелектрокаталітичного очищення води / Л. Топоровська, Б. Турко, В. Капустяник, М. Рудко, Р. Серкіз // *Журнал фізичних досліджень*. – 2020. – Т. 24, № 3, – С. 3701. – 5с. (Особистий внесок здобувача: синтез шару мікроструктур ZnO, освоєння методу фотоелектрокаталізу води на основі отриманих зразків, проведення експериментальних досліджень фотоелектрокаталітичних властивостей мікроструктур ZnO, формулювання основних положень та висновків).

6.3. Патенти

1. Патент на корисну модель №122252 Україна, МПК C01B 33/00, C30B 29/06 (2006.01), B82B 3/00, B82Y 30/00, B82Y 40/00. Спосіб отримання композитного фотокаталізатора. Турко Б. І., **Топоровська Л. Р.**, Парандій П. П., Серкіз Р. Я., №u201707821 Заявл. 11.08.2017 р. Опубл. 26.12.2017, Бюл. №24. Власник ЛНУ імені Івана Франка. (Особистий внесок здобувача: осадження шару наноструктур на підкладку з поруватого кремнію, проведення експериментальних досліджень та порівняльного аналізу фотокаталітичних властивостей плівки та наноструктур ZnO).
2. Патент на корисну модель №136616 Україна, МПК C01B 33/00, C01G 9/02 (2006.01), B82Y 30/00. Спосіб отримання композитного фотокаталізатора. **Топоровська Л. Р.**, Турко Б. І., Серкіз Р. Я., Капустяник В. Б. №u201902501 Заявл. 14.03.2019 р. Опубл. 27.08.2019, Бюл. №16. Власник ЛНУ імені Івана Франка. (Особистий внесок здобувача: синтез шару наноструктур ZnO, проведення експериментальних досліджень фотокаталітичних властивостей отриманого композиту та порівняльна характеристика з даними для прототипу).

У перелічених наукових статтях і патентах повною мірою відображені основні положення та результати дисертаційного дослідження.

7. Апробація основних результатів дослідження на конференціях, симпозиумах, семінарах тощо

1. Капустяник В. Б. Електрофізичні властивості та перспективи застосування теплопровідних композитів на основі нано- та мікропорошків цинк оксиду / В. Б. Капустяник, Б. І. Турко, **Л. Р. Топоровська**, Р. Я. Серкіз, О. Б. Перевізник, А. П. Васьків, Ю. В. Рудик // Журнал фізики та інженерії поверхні. – 2018. – Т. 3, №1. – С. 4–10. (*Особистий внесок здобувача: синтез теплопровідних композитів на основі мікро- і наноструктур ZnO, проведення експериментальних досліджень електрофізичних властивостей отриманих композитів, участь у формулюванні основних положень та висновків*).
2. **Топоровська Л. Р.** Вплив іонного травлення на фотокаталітичні властивості мікроструктур ZnO / Л. Р. Топоровська, А. М. Грицак, Б. І. Турко // Тези доп. науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка», Суми, 17-21 квітня 2017. – С. 31.
3. **Топоровська Л. Р.** Термоситимульована люмінесценція нанодротів ZnO / Л. Р. Топоровська, В. Б. Капустяник, М. Р. Панасюк, Б. І. Турко, М. С. Рудко // Тези доп. XI Міжнародної науково-практичної конференції магістрантів та аспірантів, Харків, 18-21 квітня 2017. – С. 186 -187.
4. **Toporovska L.** Photocatalytic Properties of ZnO Nanostructures and Nanocomposites Based on Zinc and Reduced Graphene Oxides / L. Toporovska, M. Savchak, I. Luzinov, B. Turko, V. Kapustianyk, R. Ma, V. Tsukruk // Abstracts of International Conference of Students and Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics «Heureka-2017», Lviv, 16-18 May, 2017, P. C4.
5. **Toporovska L. R.** Comparison of Photocatalytic Properties ZnO Nanorods Fabricated by Different Methods / L. R. Toporovska, A. M. Hrytsak, B. I. Turko, V. P. Rudyk, V. S. Tsybulskyi, R. Y. Serkiz // Abstracts of International Research and Practice Conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO-2017), Chernivtsi, August 23-26, 2017, P. 326.
6. **Топоровська Л.** Фотокаталітичні властивості нанокомпозиту на основі оксиду цинку та поруватого кремнію / Л. Топоровська, П. Парандій, Б. Турко, Р. Серкіз // Тези доп. IX Українсько-польської науково-практичної конференції «Електроніка та інформаційні технології» (ЕЛІТ-2017), Львів-Чинадієво, Україна, 28 – 31 серпня, 2017, С. 214 215.
7. Kapustianyk V. B. Sensors Based on ZnO Nanostructures for Explosives Trace Detection / V. B. Kapustianyk, B. I. Turko, **L. R. Toporovska**, Y. A. Nastishin // Тези доп. науково-практичної конференції «Застосування Сухопутних військ Збройних Сил України у конфліктах сучасності», Львів, Україна, 16 листопада, 2017, С. 104-105.

8. **Топоровська Л. Р.** Створення і характеристика наноструктур n -ZnO на підкладках p -GaN / Л. Р. Топоровська, Б. С. Садовий, Б. І. Турко, Р. Я. Серкіз, В. Б. Капустяник, А. С. Ніколенко, Б. І. Циканюк, В. В. Стрельчук // Тези доп. конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарівські читання 2018», Київ, Україна, 4-6 квітня, С. 26.
9. Turko B. I. Photoluminescence Study of ZnO Nanostructures Grown by Hydrothermal Method / B. I. Turko, V. B. Kapustianyk, **L. R. Toporovska**, V. P. Rudyk, V. S. Tsybul'skyi, R. Y. Serkiz // Abstracts of IX International Conference for Professionals & Young Scientists «Low Temperature Physics», June 4–8, 2018, Kharkiv, P. 125.
10. **Toporovska L.** Photocatalytic Properties of Nanocomposite Based on Zinc Oxide Nanostructures and Reduced Graphene Oxide Bilayer / L. Toporovska, M. Savchak, I. Luzinov, B. Turko, V. Kapustianyk // Abstracts of International Conference of Students and Young Researchers in Theoretical and Experimental Physics «Heureka-2019», May 14-16, 2019, Lviv, P. C8.
11. **Топоровська Л.Р.** Фрактальний аналіз поверхні нано- і мікророзмірних структур ZnO для майбутнього застосування в фотокаталізі / Л.Р. Топоровська // Тези доп. IV Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні тенденції розвитку науки», 25-26 квітня, 2020, Київ, С. 53-55.

8. Наукове значення виконаного дослідження із зазначенням можливих наукових галузей та розділів програм навчальних курсів, де можуть бути застосовані отримані результати

Отримані результати розширюють та доповнюють теоретичні основи фізики наноматеріалів на основі ZnO та нанотехнологій загалом:

1. На основі аналізу спектрів фото- і термостимульованої люмінесценції нанодротів ZnO, вирощених з парової фази, визначено параметри центрів прилипання: енергію іонізації пасток, переріз захоплення носіїв заряду пасткою та частотний фактор. Показано, що “зелена” смуга люмінесценції в таких системах виникає внаслідок електронних переходів з донорних рівнів Zn_i^+ на акцепторні рівні V_{Zn} .
2. Встановлено, що при температурі зрідження гелію зв’язані на нейтральному донорі екситони мають домінуючий вплив на вигляд спектру фотолюмінесценції наноструктур ZnO, вирощених гідротермічним методом, в ультрафіолетовій області. Інтенсивну смугу свічення з максимумом при 3,36 eV віднесено до випромінювальної рекомбінації зв’язаних на нейтральному донорі A -екситонів ($D_2^0X_A$). Наявність у спектрі її смуги-сателіта двоелектронних переходів, дала можливість визначити енергію зв’язку донора E_D (приблизно 53 meV).

3. В результаті досліджень теплопровідних властивостей композитів на основі оксиду цинку було виявлено прояв розмірного ефекту. Зростання величини діелектричної проникності та зменшення питомого об'ємного електричного опору при зменшенні розмірів зерен порошків ZnO в композитах пов'язано зі зростанням кількості адсорбованої води на поверхні порошків ZnO у процесі синтезу. Вищі значення коефіцієнтів теплопровідності композитів порівняно з величиною коефіцієнта теплопровідності комерційної термопасти КПТ-8 пов'язані з відсутністю у їхньому складі аеросилу.
4. На основі аналізу спектрів фотолюмінесценції наноструктур оксиду цинку, вирощених різними методами, було встановлено, що відмінність у їхніх фотокаталітичних властивостях зумовлена переважанням дефектів різних типів на поверхні: для наностержнів ZnO, вирощених з парової фази, переважаючими дефектами поверхні є вакансії цинку, а для наностержнів ZnO, вирощених гідротермічним методом – висока концентрація гідроксильних груп.
5. Виявлено вагомий вплив іонного бомбардування на фотокаталітичну активність наноструктур ZnO, який пояснюється утворенням вакансій кисню на поверхні наноструктур ZnO. Встановлено, що для адсорбції ОН-груп вакансії кисню сприяють підвищенню фотокаталітичної активності зразків, вирощених як гідротермічним методом, так і з парової фази. Вплив електричного поля на фотокаталітичну активність мікроструктур ZnO, синтезованих з парової фази, проявляється у підвищенні ефективності фотодеградації барвника, пов'язаному з ефективнішим перерозподілом зарядів та більшою кількістю гідроксильних радикалів на поверхні каталізатора.
6. Встановлено, що серед усіх проаналізованих мікро- і наноструктур на основі ZnO найбільше значення фрактальної розмірності та співвідношення площі поверхні до площі проекції притаманне наностержням та нанодротам ZnO, що є ключовим фактором при застосуванні цих структур не тільки як фотокаталізаторів, але й і в багатьох інших напрямках, таких сенсорна техніка, створення світловипромінювальних пристроїв чи елементів сонячних батарей. Аналіз морфології поверхні та фрактальної розмірності різнотипних зразків показав перспективність використання для фотокаталізу саме наноструктур ZnO, синтезованих гідротермічним методом.
7. Розроблено технологію отримання нанокомпозитних фотокаталізаторів на основі оксиду цинку та поруватого кремнію (ZnO/p-Si). Зростання ефективності фотодеградації барвника приблизно на 30 % за використання композитного фотокаталізатора на основі “наноквітів” ZnO та поруватого кремнію замість композитного фотокаталізатора на основі плівки ZnO і поруватого кремнію зумовлене більшою величиною ефективною площею поверхні “наноквітів” ZnO.
8. Розроблено технологію отримання нанокомпозитних фотокаталізаторів на основі наностержнів оксиду цинку та бішару оксиду графену (ZnO/rGO). Обраний нами метод синтезу забезпечує ефективний процес перенесення

електронів між шарами ZnO та rGO. Величини констант швидкостей реакції свідчать про те, що ZnO і rGO функціонують синергетично у виготовленому нанокompозитному фотокаталізаторі.

Результати цієї роботи використовують у навчальному процесі при підготовці фахівців за спеціальностями 105 “Прикладна фізика і наноматеріали” і 104 “Фізика та астрономія” при вивченні навчальних дисциплін “Наноматеріали і нанотехнології”, “Фізика нанорозмірних об’єктів”, “Проблеми фізики наноструктур”.

9. Практична цінність результатів дослідження із зазначенням конкретного підприємства або галузі, де вони можуть бути застосовані

Інноваційний аспект викладених в роботі матеріалів насамперед підтверджується двома отриманими патентами на корисні моделі на основі проведених досліджень. Отримано патент на корисну модель, яка стосується способу виготовлення ефективного фотокаталізатора з розвинутою поверхнею на основі “наноквітів” оксиду цинку та поруватого кремнію. Інший патент на корисну модель – спосіб виготовлення композитного фотокаталізатора на основі наностержнів оксиду цинку та відновленого бішару оксиду графену.

Розроблено і протестовано прототипи термопасти на основі мікро- і нанопорошку ZnO. Результати тестування засвідчують перспективність застосування композитів на основі нанопорошків для відведення тепла в комп’ютерах та інших електронних пристроях. Дослідження люмінесценції наноструктур ZnO, синтезованих доступними і дешевими методами “мокрої” хімії (гідротермічним методом), стануть основою для використання таких зразків для створення ефективних світлодіодів та лазерів на їхній основі.

Отримані в рамках дисертаційної роботи результати, технології і матеріали можна рекомендувати для використання в Інституті фізики НАН України (м. Київ) НАН України, НТК “Інститут монокристалів” НАН України (м. Харків), Інституті фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України (м. Київ), Інституті електронної фізики НАН України (м. Ужгород), НВП “Електрон-Карат” (м. Львів).

10. Оцінка структури дисертації, її мови та стилю викладення

Дисертація за структурою, мовою та стилем викладення відповідає вимогам МОН України.

Дисертація заслухана та обговорена на фаховому семінарі кафедри фізики твердого тіла Львівського національного університету імені Івана Франка (протокол № 1 від 13.01. 2021 р).

У ході обговорення дисертації суттєвих зауважень, які стосуються суті роботи, не було висунуто.

В цілому дисертаційна робота Грицак Лілії Романівни «Синтез і характеристика матеріалів з різною розмірністю на основі ZnO» є завершеною науковою працею в межах поставлених завдань, у якій розв'язано наукова проблема створення нових наноструктурованих і композитних матеріалів на основі ZnO та цілеспрямованої модифікації їхніх люмінесцентних, електрофізичних, теплопровідних і каталітичних властивостей.

На основі вищесказаного можна зробити такі висновки щодо поданої дисертаційної роботи:

1. За актуальністю обраної теми, обсягом, достовірністю та рівнем апробації отриманих результатів, науковою новизною, обґрунтованістю висновків, практичною цінністю дисертаційна робота «Синтез і характеристика матеріалів з різною розмірністю на основі ZnO» відповідає вимогам наказу МОН України №40 від 12.01.2017 р. «Про затвердження вимог до оформлення дисертації» та п. 10 «Порядку проведення експерименту з присудження ступеня доктора філософії» (Постанова Кабінету Міністрів України від 6 березня 2019 р. №167).
2. Дисертація відповідає спеціальності 105 Прикладна фізика та наноматеріали (галузь знань 10 «Природничі науки»).
3. Наукові праці Грицак Л. Р., опубліковані за результатами дисертаційної роботи, за кількістю та якістю відповідають п. 11 «Порядку проведення експерименту з присудження ступеня доктора філософії», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 06 березня 2019 р. № 167.
4. Дисертація «Синтез і характеристика матеріалів з різною розмірністю на основі ZnO» Грицак Лілії Романівни рекомендується для подання до розгляду та захисту у спеціалізованій вченій раді.

Рецензенти:

доктор фізико-математичних наук, професор,
завідувач кафедри радіофізики та
комп'ютерних технологій



Болеста І. М

доктор фізико-математичних наук, доцент,
професор кафедри загальної фізики



Демків Т. М.

13 січня 2021 р.

Підписи проф. Болести І. М. та проф. Демківа Т. М. засвідчую.

Вчений секретар
Львівського національного
університету імені Івана Франка, доцент



Грабовецька О.С.