

Голові спеціалізованої вченої
ради ДФ 35.051.013
Львівського національного
університету імені Івана Франка

доктору фізико-математичних
наук, професору Павлику Б. В.

ВІДГУК

офіційного опонента – доктора фізико-математичних наук,
професора, завідувача відділу фізико-математичного моделювання
низьковимірних систем Інституту прикладних проблем механіки і
математики імені Ярослава Степановича Підстригача НАН України

Поповича Дмитра Івановича

на дисертацію **Грицак Лілії Романівни** на тему «Синтез і
характеризація матеріалів з різною розмірністю на основі ZnO»
на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань
10 «Природничі науки» за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та
наноматеріали»

Актуальність обраної теми дослідження. Оксид цинку досі викликає щоразу більше зацікавлення у наукової спільноти, як перспективний матеріал для застосувань у різних галузях техніки, завдяки своїм унікальним властивостям. Це, зокрема: велика ширина забороненої зони (3,37 eV); значна енергія зв'язку екситона (60 meV); п'єзоелектричні властивості завдяки нецентросиметричності; здатність змінювати провідність та спектр люмінесценції у присутності різних газів; підвищена радіаційна стійкість; ефективна рекомбінація при кімнатній температурі і вище; висока технологічність. Все це на пряму відкриває можливості створення на основі оксиду цинку цілої низки високоефективних пристроїв мікро-, опто- та акустоелектроніки. Особливу актуальність набула ця проблематика у зв'язку з активним вивчення низьковимірних матеріалів, що стало провідним напрямом сучасної науки та основою для розвитку нанотехнологій. А тому, дослідження нанорозмірного ZnO привертає усе більшу увагу, оскільки матеріали, що містять у своїй структурі нанорозмірні елементи, виявляють



специфічні, нехарактерні для масивних зразків властивості, які можна використати для створення нових приладів і поліпшення роботи вже існуючих. З'ясування природи цих фізичних явищ в оксиді цинку, взаємозв'язку між ними та розміром і особливостями структури потенційно може стати важливою основою для розроблення високоефективних матеріалів для наноелектроніки. Зважаючи на це, головною метою цієї дисертаційної роботи стало вивчення теплопровідних, люмінесцентних і каталітичних властивостей нанорозмірних і композитних матеріалів на основі ZnO, в тому числі дослідження особливостей їхньої структури, морфології поверхні, процесів рекомбінації і передачі енергії, розмірних ефектів, що безпосередньо впливають на характеристики приладів, створених на їхній основі.

Дана 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 в рамках виконання робіт із держбюджетних та госпдоговірних тем.

Поставлені завдання, а також специфіка властивостей наноструктур оксиду цинку визначили основні методи дослідження найважливішими з яких є: абсорбційна спектроскопія, атомно-силова та електронна мікроскопія, визначення частотних залежностей діелектричної проникності та питомого об'ємного електричного опору, а також методи проведення каталітичних досліджень.

Новизна одержаних результатів. До найбільш важливих і нових наукових результатів у роботі отриманих дисертанткою можна віднести те, що у дисертаційній роботі вперше:

1. На основі порівняння основних параметрів теплопровідності низки нано- і мікрокомполімерів на основі оксиду цинку з промисловим аналогом термопасти КПТ-8 запропоновано пояснення прояву

розмірного ефекту в теплопровідних композитах, пов'язаного насамперед зі зниженням контактного теплового опору при зменшенні розмірів зерен порошків ZnO.

2. Методом термолюмінесцентної спектроскопії встановлено природу “зеленої” смуги випромінювання наноструктур ZnO, вирощених на сапфіровій підкладці з парової фази.
3. Встановлено природу смуг в низькотемпературних спектрах люмінесценції синтезованих гідротермічним методом наноструктур оксиду цинку, які зумовлені, відповідно, рекомбінацією зв'язаних на нейтральному донорі екситонів A (максимум при 3,36 eV) та збудженим електронним станом екситона, зв'язаного на нейтральному донорі, після двоелектронного переходу (максимум при 3,2 eV).
4. На основі порівняння фотокаталітичних властивостей наностержнів ZnO, вирощених з парової фази та гідротермічним методом, встановлено, що відмінність у їхніх фотокаталітичних властивостях зумовлена переважанням дефектів різних типів на їхній поверхні.
5. Виявлено істотне підвищення фотокаталітичної активності при іонному бомбардуванні поверхні каталізатора (15 %), та при дії електричного поля на фотокаталітичну комірку (18 %), створених на основі наноструктурованого оксиду цинку.
6. На основі аналізу морфології поверхні та фрактальної розмірності різнотипних зразків продемонстровано перспективність використання синтезованих гідротермічним методом наноструктур ZnO для фотокаталізу, у сенсорній техніці, світловипромінювальних пристроях чи елементах сонячних батарей.
7. Синтезовано і охарактеризовано композитні фотокаталізатори на основі “наноквітів” ZnO і поруватого кремнію та на основі наностержнів оксиду цинку і відновленого бішару оксиду графену з вищою ефективністю фотокаталізу, ніж у випадку окремого використання вихідних матеріалів.

Значущість дослідження для науки і практики. Отримані нові наукові результати мають вагомое практичне значення та захищені двома Патентами України. Цінність отриманих результатів, викладених у роботі, насамперед пов'язана з дослідженням властивостей наноструктур на основі ZnO, отриманих з використанням дешевих методів синтезу. Розроблено і протестовано прототипи термопасти на основі мікро- і нанопорошку ZnO, а результати тестування засвідчують перспективність застосування композитів на основі нанопорошків для відведення тепла в комп'ютерах та інших електронних пристроях.

Створення люмінесцентних наноструктур ZnO, синтезованих доступними і дешевими методами “мокрої” хімії (гідротермічним методом), можуть стати основою для створення ефективних світлодіодів та лазерів на їхній основі. Також, результати 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”.

Достовірність та обґрунтованість наукових положень, висновків та рекомендацій сформульованих в дисертації. Достовірність одержаних результатів визначається використанням комплексу сучасних взаємодоповнюючих експериментальних методик, порівнянням одержаних результатів з опублікованими даними для відповідних аналогів досліджуваних об'єктів, широкою апробацією та обговоренням результатів на наукових форумах різних рівнів. Отримані результати є достатньо переконливими, науково обґрунтованими, а їхній аналіз проведений з урахуванням останніх даних фахової наукової літератури.

Значимість особистого внеску здобувачки полягає у самостійному пошуці, 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 з повним дотриманням академічної доброчесності.

Повнота викладу наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації, в опублікованих працях. Основні результати дисертаційної роботи вчасно опубліковані та викладені у 19 наукових працях, з них 7 статей, з яких 6 входять до фахових наукометричних баз даних “Scopus” або “Web of Science”, 10 тез наукових конференцій та два патенти України на корисну модель.

Оцінка змісту та завершеності дисертації. Дисертаційна робота є закінченим обґрунтованим науковим дослідженням у рамках поставленого завдання. Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків та переліку літературних джерел. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 161 сторінку, включаючи 47 рисунків, 2 таблиці та 1 додаток. У роботі використано 194 бібліографічні посилання.

Перший розділ носить оглядовий характер і присвячений опису літературних відомостей про структуру та фізичні властивості матеріалів на основі оксиду цинку. Особлива увага приділена оптико-спектральним властивостям оксиду цинку, зокрема, аналізу новітніх досліджень люмінесцентних та каталітичних властивостей нано- і мікророзмірних матеріалів на основі ZnO.

У другому розділі наведено опис методів отримання досліджуваних зразків та методики експериментального дослідження особливостей їхньої структури і морфології поверхні, електрофізичних, оптико-спектральних і каталітичних властивостей.

У третьому розділі на основі проведених досліджень термостимульованої люмінесценції наноструктур ZnO, вирощених з парової фази, наведено інформацію про природу їхньої “зеленої” смуги випромінювання. Проведено інтерпретацію низькотемпературних спектрів ультрафіолетової люмінесценції наноструктур ZnO, вирощених гідротермічним методом. Описано технологію синтезу, тестування та результати порівняння електрофізичних параметрів мікро- і нанокомпозитів на основі оксиду цинку з промисловим аналогом КПТ-8.

У четвертому розділі наведено результати вивчення впливу перенесення заряду в нано- та мікроструктурах на процеси фоторозкладання модельного барвника. Зокрема, описано вплив травлення іонами аргону на фотокаталітичну активність зразків. Проведено аналіз дефектної структури наностержнів ZnO, вирощених з парової фази та гідротермічним методом, на основі аналізу спектрів люмінесценції для знаходження причини відмінностей у фотокаталітичних властивостях. Наведено вплив прикладання електричного поля до фотокаталітичної комірки на каталітичні параметри оксиду цинку під час розкладання метилоранжу.

У п'ятому розділі наведено опис і характеристикацію синтезованих вперше двох видів композитних фотокаталізаторів: 1) отриманих на основі “наноквітів” оксиду цинку та поруватого кремнію (ZnO/*p*-Si); 2) отриманих на основі наностержнів ZnO та бішару відновленого оксиду графену (ZnO/rGO). Охарактеризовано спектри поглинання бішару оксиду графену та визначено і проаналізовано основні параметри фотокаталізу для цих нанокомпозитів. Проведено їхній порівняльний аналіз з параметрами вихідних наноструктур без додаткових матеріалів та продемонстровано ефект сегрегації матеріалів у нанокомпозитах.

Дискусійні положення та зауваження до дисертації. При загальному позитивному враженні від дисертаційної роботи у ній зустрічаються окремі недоліки, а саме:

- 1) Для аналізу активності синтезованих каталізаторів (розділі 4.1) авторка використовувала модель Ленгмюра-Хіншельвульда, яка описує реакції, що протікають між частинками, адсорбованими на їхній поверхні. Можливо, для порівняння варто було скористатись й іншими моделями, які описують взаємодію між адсорбованими частинками і рідкою фазою.
- 2) При аналізі прояву двохелектронних переходів у спектрах фотолюмінесценції наноструктур ZnO авторка використовувала наближення гідрогенної ефективної маси (формула 3.4), яке зазвичай застосовують для монокристалів. Доцільно було б детальніше обґрунтувати адекватність вибору саме такої моделі для аналізу фотолюмінесценції наностержнів оксиду цинку.
- 3) При порівняльному дослідженні теплопровідних властивостей композитів на основі оксиду цинку було виявлено прояв розмірного ефекту. Зокрема, продемонстровано, що нанокompозити, у яких наночастинки отримані гідротермічним методом, характеризуються вищою теплопровідністю порівняно з мікрокомпозитами на основі порошку ZnO, отриманого механохімічними реакціями. Однак, можливо такий висновок авторки варто було б обґрунтувати на основі більшої кількості експериментальних даних. Насамперед, доцільно було б провести дослідження для низки експериментальних зразків композитів з різним середнім розміром нанокристалів ZnO й отримати належну статистику.
- 4) Для порівняльного аналізу поверхневих дефектів і фотокаталітичної активності наноструктур оксиду цинку, отриманих різними методами, використані спектри фотолюмінесценції. Однак, зважаючи на визначальну роль гідроксильних груп, захоплених поверхнею, у процесі розкладу модельного барвника, спектри фотолюмінесценції могли б бути більш інформативними за умови їхнього дослідження не тільки у повітрі, але й у вакуумі чи в інертному середовищі, наприклад, в атмосфері гелію, в т. ч. після тривалого витримання зразків у зазначених середовищах.

Вказані вище зауваження не стосуються висновків та наукових положень, що формують наукову новизну отриманих результатів, ніяким чином не зменшують наукову і практичну цінності роботи, достовірність отриманих у ній результатів та обґрунтованість основних висновків.

Загальний висновок та оцінка дисертації. Таким чином, враховуючи високий науковий рівень дисертаційного дослідження, актуальність теми, її наукову та практичну цінності, можна зробити висновок про те, що дисертаційна робота Грицак Лілії Романівни «Синтез і характеристика матеріалів з різною розмірністю на основі ZnO» відповідає галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали», а також усім вимогам «Порядку проведення експерименту з присудження ступеня доктора філософії», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 6 березня 2019 року № 167 (з наступними змінами) та «Вимогам до оформлення дисертації», затвердженим Наказом Міністерства освіти і науки України № 40 від 12 січня 2017 року, а її авторка Грицак Лілія Романівна заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали».

Офіційний опонент:

завідувач відділу фізико-математичного
модельювання низьковимірних систем
Інституту прикладних проблем
механіки і математики ім. Я. С. Підстригача
НАН України, доктор фізико-математичних
наук, професор

 Д. І. Попович



Підпис *Поповича Д. І.*
Зніме засвідчую
Ст. інсп. ВК *Поп*
" 06 " 04 2021 р.