

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

доктору фізико-математичних наук, професору  
Павлику Богдану Васильовичу

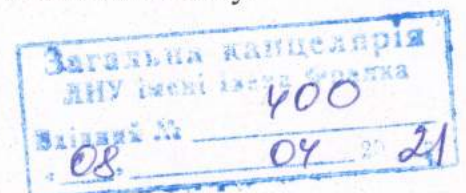
**ВІДГУК**

офіційного опонента доктора фізико-математичних наук, професора, завідувача кафедри фізики Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка Столярчука Ігоря Дмитровича на дисертаційну роботу Грицак Лілії Романівни «Синтез і характеристика матеріалів з різною розмірністю на основі ZnO», подану до захисту у спеціалізовану вчену раду ДФ 35.051.013 Львівського національного університету імені Івана Франка на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали (галузь знань 10 «Природничі науки»)

**Актуальність обраної теми дослідження.** Одним із важливих напрямків розвитку сучасної нанофізики є синтез та дослідження фізичних властивостей напівпровідникових наноструктур з метою їх подальшого практичного використання.

Одним із таких класів матеріалів, що з успіхом може використовуватись в даному напрямку є напівпровідникові оксиди металів, зокрема оксид цинку, що володіє великим значенням ширини забороненої зони ( $\approx 3,3$  eV), енергії зв'язку екситона (60 meV) та ефективною ультрафіолетовою люмінесценцією. Дослідження наноструктур на основі ZnO привертає усе більшу увагу і великою мірою обумовлене потенційною можливістю виявлення специфічних, нехарактерних для об'ємних зразків оксиду цинку, властивостей, які можна використати для розроблення ефективних матеріалів для опто- та наноелектроніки.

Розроблені в останні роки процеси наносинтезу призвели до появи нових, спроектованих наноструктур з регульованими параметрами розміру та форми, що забезпечує дослідникам безпрецедентний контроль над їх електронними, оптичними та механічними властивостями. Переваги наноматеріалів не обмежуються контрольованими оптичними властивостями окремих компонентів, а поширюються на унікальні можливості поєднання різних наноматеріалів у композиційні структури. Такі гібридні матеріали мають властивості двох або більше компонентів та потенційно синергетичні властивості, спричинені взаємодією між компонентами наномасштабу.



Тому вивчення властивостей нанорозмірних і композитних матеріалів на основі ZnO, дослідження особливостей їхньої структури, морфології поверхні, процесів рекомбінації і передачі енергії, розмірних ефектів  $\epsilon$ , без сумніву, актуальним.

Дисертаційна робота Грицак Л.Р. виконана у відповідності до програм наукової тематики кафедри фізики твердого тіла та Науково-навчального центру «Фрактал» Львівського національного університету імені Івана Франка в рамках держбюджетних та госпдоговірних 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).

**Структура дисертаційної роботи.** Дисертація містить вступ, п'ять розділів, висновки, список використаних джерел. Розділи добре структуровані, в завершенні кожного з них містяться висновки.

**Перший** розділ присвячений огляду літературних даних щодо структури та фізичних властивостей матеріалів на основі оксиду цинку. Особлива увага приділена аналізу оптико-спектральних властивостей матеріалів на основі ZnO, зокрема результатам досліджень люмінесцентних та каталітичних властивостей мікро- та нанорозмірних матеріалів на його основі.

Оцінюючи оригінальні розділи слід зазначити, що експерименти в роботі були добре сплановані та проведені системно.

**Другий** розділ містить опис технологічних методів та методик одержання експериментальних зразків на основі оксиду цинку. Також описано експериментальні методики дослідження особливостей їхньої структури і морфології поверхні, електрофізичних, оптико-спектральних та каталітичних властивостей.

У **третьому** розділі наведені результати досліджень термостимульованої люмінесценції наноструктур ZnO, вирощених з парової фази, та з'ясовано природу їхньої «зеленої» смуги випромінювання. Проведені низькотемпературні дослідження спектрів ультрафіолетової люмінесценції наноструктур ZnO, вирощених гідротермічним методом, дозволили встановити наявність смуг випромінювання, зумовлених рекомбінацією зв'язаних екситонів А на нейтральному донорі ( $D_2^0X_A$ ) та екситону,

локалізованому на збудженому стані нейтрального донора  $(D_2^0 X_A)_{2e}$ . Описано технологію синтезу, тестування та результати порівняння електрофізичних параметрів мікро- і нанокompatитів на основі оксиду цинку з промисловим аналогом термопасти КПТ8.

У **четвертому** розділі наведено результати вивчення впливу травлення іонами аргону на фотокаталітичну активність досліджуваних зразків. На основі аналізу спектрів люмінесценції проведено аналіз дефектної структури наностержнів ZnO, вирощених з парової фази та гідротермічним методом, що зумовлює виявлені відмінності у їх фотокаталітичних властивостях. Вивчено вплив прикладання електричного поля до фотокаталітичної комірки на каталітичні параметри оксиду цинку під час розкладання модельного барвника типу метилоранжу.

У **п'ятому** розділі представлено опис, визначено і проаналізовано основні параметри фотокаталізу вперше синтезованих нанокompatитних фотокаталізаторів отриманих на основі "наноквітів" оксиду цинку і поруватого кремнію (ZnO/p-Si) та отриманих на основі наностержнів ZnO і бішару відновленого оксиду графену (ZnO/rGO). Наведено їх порівняльний аналіз із параметрами вихідних наноструктур без додаткових матеріалів та продемонстровано ефект сегрегації матеріалів у нанокompatитах. Проведено фрактальний аналіз морфології поверхні різнотипних зразків наноструктурованих систем на основі оксиду цинку.

**Достовірність та обґрунтованість наукових положень, висновків та рекомендацій, сформульованих в дисертації.**

Достовірність результатів дисертації підтверджується використанням комплексу сучасних апробованих та загальноновизнаних методик для проведення досліджень та теоретичних підходів для пояснення експериментальних результатів, а також узгодженням експериментальних даних із результатами теоретичних розрахунків та даними відповідних експериментальних вимірювань, проведених в інших наукових лабораторіях. Основні висновки та положення, сформульовані в дисертації, є достатньо переконливими, науково обґрунтованими та логічно витікають з отриманих результатів. Рукопис дисертації написаний з використанням адекватної фахової термінології.

**Новизна одержаних результатів.** Не викликає жодних сумнівів наукова новизна опонованої дисертації, яка полягає насамперед у тому, що вперше:

- методом термолюмінесцентної спектроскопії встановлено природу “зеленої” смуги випромінювання нанодротів ZnO, вирощених з парової фази на сапфіровій підкладці;
- інтерпретовано інтенсивні смуги в низькотемпературних спектрах люмінесценції наностержнів оксиду цинку, синтезованих гідротермічним методом;
- продемонстровано перевагу теплопровідних нано- і мікрокомполімерів на основі ZnO над промисловим аналогом – термопастою КПТ-8;
- на основі вивчення спектрів люмінесценції наностержнів ZnO, вирощених з парової фази та гідротермічним методом, проведено порівняльний аналіз притаманних їм типів дефектів структури;
- виявлено вагомий вплив іонного бомбардування та прикладання електричного поля до фотокаталітичної комірки на каталітичні параметри наноструктур на основі оксиду цинку.
- синтезовано і продемонстровано ефективність композитних фотокаталізаторів на основі “наноквітів” оксиду цинку і поруватого кремнію (ZnO/p-Si) та на основі наностержнів оксиду цинку і відновленого бішару оксиду графену ZnO/rGO)
- на основі аналізу морфології поверхні та фрактальної розмірності різнотипних зразків продемонстровано перспективність використання для фотокаталізу і хімічних сенсорів саме синтезованих гідротермічним методом наноструктур ZnO.

**Значущість дослідження для науки і практики.** Беззаперечно практичне значення результатів, викладених у дисертації, підтверджується отриманими на основі проведених досліджень двома патентами на корисні моделі. Проведені дослідження засвідчують перспективність використання наноструктур ZnO, синтезованих доступними і дешевими хімічними методами, для виготовлення ефективних світлодіодів та лазерів. Крім цього, продемонстровано перспективність застосування композитів на основі нанопорошків оксиду цинку для відведення тепла в комп’ютерах та інших електронних пристроях. Показано, що властивості зазначених матеріалів можуть бути оптимізовані за рахунок цілеспрямованих змін у технології їхнього виготовлення.

Наноструктури оксиду цинку, вирощені гідротермічним методом, можуть бути перспективними для отримання ефективних каталізаторів. Велика кількість адсорбованих на поверхні гідроксильних груп є характерною для зразків, синтезованих цим методом, і робить процес фоторозкладання барвника швидким та ефективним. Крім цього, застосуванням таких технологічних методик, як іонне травлення поверхні каталізатора та прикладання електричного поля до фотокаталітичної комірки, вдається

істотно підвищити швидкість фоторозкладання органічних сполук. Наведені в дисертації результати закладають науковий фундамент для майбутніх досліджень в напрямі ефективної модифікації та інженерії каталізаторів на основі ZnO і демонструють високий потенціал для застосування у цьому напрямі нанокompозитних плівок на основі наноструктур ZnO та бішару відновленого графену.

**Повнота викладу основних результатів дисертації в опублікованих працях.** За темою дисертації підготовлено 19 публікацій: 7 статей, з яких 6 опубліковані у фахових наукових журналах, що індексуються у наукових базах Scopus та Web of Science Core Collection, 2 патенти на корисну модель та 10 тез доповідей у збірках матеріалів наукових конференцій. На основі аналізу обсягу і змісту публікацій Грицак Л.Р. можна стверджувати, що вони цілковито відображають результати дисертації. В розділах детально описані усі результати проведених досліджень, необхідних для розкриття теми дисертації, досягнення її мети й обґрунтування наукової новизни. Загальні висновки роботи підтверджують, що всі поставлені в дослідженні завдання виконані. Дисертаційна робота і опубліковані за її результатами наукові праці в повній мірі відповідають вимогам академічної доброчесності.

**Дискусійні положення та зауваження до дисертації.** Водночас до дисертаційної роботи можна зробити такі зауваження:

- 1) При ідентифікації смуг у спектрах фотолюмінесценції наноструктур оксиду цинку доцільно було б детальніше показати, як ці дані узгоджуються з результатами, отриманими із використанням альтернативних оптико-спектральних методів досліджень. Це побажання виглядає цілком обґрунтованим, враховуючи, що дисертантка добре володіє такими альтернативними методами.
- 2) Для аналізу природи дефектів, відповідальних за люмінесценцію у видимій ділянці спектра, і явища локалізації екситонів на дефектах у наностержнях оксиду цинку, вирощених гідротермічним методом, слід також було застосувати метод термостимульованої люмінесценції, який був успішно використаний для інтерпретації «зеленої» смуги люмінесценції у нанодротах, синтезованих з парової фази.
- 3) При аналізі фотокаталітичної активності наностержнів ZnO, вирощених різними методами, доволі детальна інформація про різні типи поверхневих дефектів у цих матеріалах була отримана на основі дослідження їхніх спектрів фотолюмінесценції. На жаль, у роботі не проводилися подібного роду дослідження композитних фотокаталізаторів на основі поруватого кремнію і наноструктур оксиду

цинку. При цьому наводилася інформація про те, що «поруватий кремній виявляє інтенсивну видиму фотолюмінесценцію й підвищену ширину забороненої зони внаслідок квантово-розмірних ефектів порівняно з кремнієвими монокристаллами...». За таких обставин дослідження спектрів фотолюмінесценції композита «поруватий кремній / наноквіти ZnO» могли б надати багато нової інформації не тільки стосовно природи фотокаталізу, а й щодо інших, важливих для практичних застосувань властивостей.

- 4) У роботі недостатньо детально висвітлено питання щодо чистоти вихідних компонент, використаних для синтезу наноструктурованих і композитних матеріалів на основі оксиду цинку та інших сполук, які входили до їхнього складу – кремнію, оксиду графену тощо. Ця інформація могла б бути корисною при інтерпретації походження смуг люмінесценції у різних типах досліджуваних матеріалів, природи можливих типів дефектів, а також для аналізу фотокаталітичних властивостей таких матеріалів
- 5) У дисертації присутня також незначна кількість технічних (граматичних та стилістичних) недоліків, наприклад:
  - на ст. 41 взамін “...технології лазерної спалаху...” необхідно писати “... лазерного спалаху ...”;
  - ст. 109-110 взамін “.. у них мало недостатню увагу...” необхідно вжити прислівник “мало” або прикметник “недостатню”

У списку використаної літератури в деяких публікаціях не вказано кількість сторінок. Наприклад, у літературних джерелах 11, 36.

Проте зазначені недоліки, чи швидше, побажання, у жодному разі не впливають на високу оцінку дисертації Л. Р. Грицак, не знижують її наукової і практичної цінності. Висловлені побажання і зауваження спрямовані на активізацію подальшого наукового пошуку автора.

**Загальний висновок та оцінка дисертації.** Робота виконана на належному теоретико-методологічному рівні, є цілісною і завершеною. Тема дисертації є актуальною, її структура добре продумана, а матеріал викладений логічно і послідовно. Отримані у роботі наукові результати в сукупності розв’язують важливу наукову проблему – створення нових наноструктурованих і композитних матеріалів на основі ZnO та цілеспрямовану модифікацію їхніх властивостей для застосування у комп’ютерній техніці, мікро- і наноелектронних пристроях та системах очищення води. Основні результати достатньо повно викладені в опублікованих працях автора.

Дисертаційна робота Грицак Лілії Романівни на тему «Синтез і характеристика матеріалів з різною розмірністю на основі ZnO» відповідає галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали» та вимогам «Порядку підготовки здобувачів вищої освіти ступеня доктора філософії та доктора наук у закладах вищої освіти (наукових установах)», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 23 березня 2016 року № 261 (зі змінами і доповненнями від 3 квітня 2019 року № 283), п. 10 «Порядку проведення експерименту з присудження ступеня доктора філософії», який затверджено Постановою Кабінету Міністрів України від 6 березня 2019 року № 167 та наказу Міністерства освіти і науки України від 12 січня 2017 року №40 «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації». Грицак Лілія Романівна заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 «Прикладна фізика і наноматеріали».

**Офіційний опонент:**

завідувач кафедри фізики  
Дрогобицького державного педагогічного  
університету імені Івана Франка  
доктор фізико-математичних наук,  
професор

І. Д. Столярчук

