

Відгук офіційного опонента

на дисертацію **Бовгири Ростислава Вікторовича “Структура й електронні властивості наноструктур на основі оксиду цинку”**,

представлену на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Розробка та впровадження нано- і мікроелектронних технологій, створення принципово нових приладів функціональної мікро- та наноелектроніки вимагає знань про особливості електронно-енергетичної структури та інших властивостей нанооб'єктів пониженої вимірності – 0D, 1D, 2D з квантово-розмірними ефектами, а також процесів та явищ, що мають місце на поверхні реалізованих на їх основі нанокластерів, квантових точок, нанопорошків, нанотрубок. Енергетика останніх (густина електронних станів у зонах, як і ширина зони заборонених енергій) у значній мірі залежить і змінюється від кількості атомів у кластері, реалізації зв'язків і їх напрямків та, як наслідок, зміни наноструктур та їх властивостей, реалізованих на елементарних структурних одиницях кластерів.

Розвиток такої галузі фізикохімії, як наноструктурне матеріалознавство багато в чому визначає динаміку та рівень технологічного розвитку найближчих десятиліть. За прогнозами – саме нанотехнології визначать обличчя століття.

Досягнення результатів у галузі отримання наноматеріалів з наперед заданими, стабільними характеристиками вимагає комплексних модельних теоретичних, з перших принципів, та експериментальних досліджень, спрямованих на вивчення перебігу умов утворення нанофаз. Така інформація стає передумовою для створення технологій та дозволяє одержати функціональні наноматеріали з наперед заданими властивостями. При цьому важливим є виявлення впливу розмірних ефектів на властивості наносистем, вплив умов синтезу на морфологію і стан поверхні.

Наносистеми на основі $(\text{ZnO})_n$, які синтезують у різноманітних наноформах, таких як нанотрубки, нанопорошки, нанострічки та ін. є перспективними для виготовлення УФ випромінювачів та газових сенсорів, а дослідження поверхневих ефектів у них є перспективними як з фундаментальної, так із практичної точок зору. Разом з тим, лише добре узгодження результатів математичного моделювання з одержаними експериментальними даними, забезпечить глибоке розуміння фізич-

них явищ і процесів у досліджуваних наноструктурованих матеріалах $(\text{ZnO})_n$.

Однак, одержання структурно досконалих низькорозмірних матеріалів із заданими властивостями зумовлює неабияку технологічну складність. А тому, розроблення нових прогресивних методів контрольованого росту високоякісних наноструктур на основі $(\text{ZnO})_n$ та модифікація їх властивостей шляхом легування та гетерування разом з теоретичним моделюванням є **актуальним завданням**.

Значимість і актуальність роботи підтверджується тим фактом, що отримані і викладені в ній результати були одержані в рамках наукових програм МОН та НАН України, зокрема при виконанні тем “Математичне моделювання та теоретико-експериментальні дослідження процесів формування низькорозмірних функціональних структур з використанням методів лазерної та іонно-променевої обробки” та багато інших протягом 2011-2018 рр., про що вказано у дисертації і авто-рефераті роботи.

Мета і задачі дослідження: встановлення закономірностей формування структури та її стабільності, параметрів енергетичного спектру, оптичних та газосенсорних люмінесцентних властивостей наноструктур $(\text{ZnO})_n$ пониженої розмірності на основі оксиду цинку одержаних з лазерної плазми.

До найбільш істотних здобутків, наукових результатів та нових фактів, що містяться у дисертації відповідно до її мети, необхідно віднести те, що у роботі вперше:

– проведені модельні теоретичні дослідження з перших принципів з використанням теорії функціоналу електронної густини на електронно-енергетичну структуру – густину електронних енергетичних станів, “ширину зони заборонених енергій”, які змінюються зі зростанням розміру кластерів $(\text{ZnO})_n$, тобто кількості формульних одиниць у малих кластерах до $n=2-12$.

– з’ясовані умови енергетичної стабільності низьковимірних 0D-кластерів на прикладі нанокластера $(\text{ZnO})_{12}$ та зроблено висновок, що енергетично вигіднішими від кільцевих, стають фулереноподібні структури. При $n>11$ кільцеві кластери $(\text{ZnO})_n$ стають нестабільними.

– встановлені умови формування атомної структури та параметрів енергетичного спектра електронів у малих ($n=2-12$) та великих ($n=34, 60$) кластерах $(\text{ZnO})_n$ сфор-

мованих з лазерної плазми:

- виявлені стабільні структурні конфігурації та встановлені закономірності зміни електронної структури нанокластерів $(\text{ZnO})_n$ легованих атомами $3d$ перехідних елементів (Mn, Co, Cu) та визначений їх вплив на магнітні властивості кластерів;
- встановлені структурні та електронні властивості модельних одностінкових нанотрубок $(\text{ZnO})_n$ хіральності (4,4) та (8,0) ідеальної структури та легованих атомами $3d$ перехідних металів і виявлені енергетичні параметри їхньої взаємодії з молекулами донорних (H_2O , CO, HN_3 , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) та акцепторних (O_2) газів;
- встановлені закономірності люмінесцентного свічення нанопорошків на основі ZnO при адсорбції газів (O_2 , H_2 , N_2 , CO) та виявлені особливості чутливості смуг свічення ($\lambda=430, 525$ нм) до природи адсорбованих молекул;
- виявлені закономірності модифікації власнодефектної структури та фізико-хімічних властивостей нанопорошкового ZnO в процесі імпульсної лазерної імплантації домішок благородних металів (Ag, Au, Pt) та виявлено внаслідок гетерування поверхонь ріст сенсорної чутливості для оптимальних за розміром наногранул (40-60 нм) $(\text{ZnO})_n$;
- встановлені фізико-технологічні закономірності і засади побудови багатоелементної матричної системи для створення газового сенсора нового покоління.

Достовірність та обґрунтованість отриманих у дисертаційній роботі результатів та зроблених на їх основі висновків забезпечується:

- застосуванням адекватних до поставлених завдань взаємодоповнюючих теоретико-експериментальних методів досліджень; метод псевдопотенціалу в наближенні теорії функціонала густини, градієнтні методи пошуку мінімумів на поверхні потенціальної енергії для оптимізації структурних моделей, X-променева малокутова дифрактометрія, растрова електронна мікроскопія, енерго-дисперсійний аналіз, комплекс оптичного люмінесцентного спектрального аналізу та статистична обробка експериментальних даних.

Практичне значення одержаних результатів.

Одержані результати можуть бути покладені в основу розробки нових прогресивних технологій і методів створення низьковимірних конденсованих нанострук-

тур з використанням лазерної реактивної технології для цілей оптоелектроніки та газової сенсорики. В дисертаційній роботі:

- розвинуті мікроскопічні моделі електронної будови, хімічного зв'язку, енергетичних умов стабільності низьковимірних систем (0D, 1D) та отримані нові параметри енергетичного спектру наноструктур на основі $(\text{ZnO})_n$, сформованих з лазерної плазми, цінні для практичних цілей газової сенсорики.
- вивчено вплив газового середовища на фотолюмінісцентні властивості нанопорошкових напівпровідникових матеріалів $(\text{ZnO})_n$, що дозволило спрогнозувати створення функціонально важливих елементів для газосенсорної системи нового покоління та побудувати діючий лабораторний макет такої системи.

Новизна розроблених методик захищена Патентом України на корисну модель.

Узагальнюючи, необхідно визнати, що дисертантом застосувавши модельні теоретичні розрахунки, з перших принципів зроблено значний крок у напрямку вдосконалення методів науково-обґрунтованого керування структурними і, відповідно, електронно-енергетичними властивостями наносистем $(\text{ZnO})_n$ пониженої вимірності – 0D та 1D зі структурою подібною до фулеренів та здійснено важливий внесок у прогнозування їх адсорбційних характеристик та отримання нанооб'єктів (нанокластерів, нанотрубок, нанопорошків) та інш. наноматеріалів з наперед заданими властивостями, придатними для використання у газовій сенсоричі. Розроблені та апробовані оригінальні лазерні технологічні і методичні підходи одержання наносистем можуть знайти широке практичне застосування.

Результати, подані у дисертації достатньо широко апробовані, доповідались і обговорювались на цілому ряді профільних наукових конференцій та семінарів різних рівнів, як Вітчизняних так і Міжнародних. Публікації автора у фахових наукових журналах повністю відповідають темі і змісту дисертації.

Зміст дисертації та автореферату відповідає темі роботи, поставленій меті і завданням, що у ній вирішуються, а також спеціальності, за якою вона подана до захисту – фізика і хімія поверхні.

Поряд з цікавими з наукової та прикладної точок зору результатів, до роботи є ряд зауважень та запитань:

Зауваження до дисертаційної роботи

1. Автор наводить результати теоретичних досліджень, у межах теорії функціонала електронної густини, зонної структури та енергетичного спектру, розраховані з використанням GGA та GGA+U функціоналів. Однак, у тексті дисертації та автореферату не наведено яким способом проведені розрахунки, використовувалась авторська програма чи готові пакети ліцензійних програм (програмного пакеті WIEN2k (<http://www.wien2k.at/>)).
2. В роботі наведено результати досліджень модифікації властивостей нанопорошкових матеріалів при дії лазера та гетерування (легування) поверхонь нанотрубок, однак, відсутній опис механізму такої дії – розігрів фононної чи електронної підсистеми у системах $(\text{ZnO})_n$ пониженої вимірності – 0D та 1D відповідно.
3. У дисертації відсутній аналіз газочутливості побудованої газосенсорної системи до окремих газових компонент та способи її регенерації, а також вплив зміни атмосферних умов (вологість, температура тощо), відсутні дані стосовно її калібрування – об'єми чи їх парціальних тисків газів.
4. Не розкрито механізм газочутливості, наприклад, при аналізі різних однотипних газів (кисневмісних, азотовмісних тощо). Більш вдалим, на мою думку, при описі газової сенсорики наносистем на основі кластерів $(\text{ZnO})_{12}$ було б використання не окремо терміну молекул різних газів, а словосполучення – молекул парів: води (H_2O), аміаку (NH_3), ацетону ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), метанолового (CH_3OH) та етилового ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) спиртів та газів – O_2 , CO , NO_2
5. Зустрічаються в роботі граматичні огріхи: машинописного характеру, русизми, неточності. Зокрема, на: рис. 1.11 у підписі написано – “кристалічна решітка”, замість кристалічна ґратка; рис. 4.3 – неправильний підпис ліній на графіку, автор використовує терміни “кисневі стани” та “оксигенові вакансії”. Підписи на рис. 3.27-3.30 зроблено англійською мовою.

Зроблені зауваження та наведені недоліки не стосуються основних результатів і висновків роботи та не впливають на її загальну позитивну, високу оцінку.

Висновки про відповідність дисертації встановленим вимогам

Дисертаційна робота Бовгири Ростислава Вікторовича є завершеним науко-

вим дослідженням, в якому отримано та обґрунтовано нові наукові результати в галузі фізики і хімії поверхні.

Основні результати роботи висвітлені у 24 наукових публікаціях, серед яких 9 статей у наукових фахових виданнях, 6 з яких індексуються у наукометричних базах "Scopus" та/або "Web of Science", та 14 збірників матеріалів наукових конференцій різного рівня – Вітчизняних, Міжнародних та ін. .

Важливо відмітити, що результати щодо газової сенсорики наносистем на основі кластерів $(ZnO)_n$ закріплено у "Патенті України на корисну модель – Пат. 112955. Україна, МПК (2016.01) G01N 30/36. Спосіб розпізнавання газів. / Бовгира Р.В. та ін., – №u201605475 заявл. 20.05.2016 р. опубл. 10.01.2017, Бюл. №1."

Вважаю, що дисертаційна робота Бовгири Ростислава Вікторовича "Структура й електронні властивості наноструктур на основі оксиду цинку" за актуальністю теми, обсягом виконаних досліджень, науковою і практичною цінністю отриманих результатів і висновків повністю відповідає вимогам ДАК МОН України, а саме пунктам 11 та 12 "Порядку присудження наукових ступенів"

, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 року №567, зі змінами, внесеними згідно з Постановами КМУ № 656 від 19.08.2015 р., № 1159 від 30.12.2015 р. та № 567 від 27.07.2016 р.), а її автор, Бовгира Ростислав Вікторович, заслуговує на присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 фізика і хімія поверхні.

Офіційний опонент:

доктор фізико-математичних наук, професор кафедри сенсорної та напівпровідникової електроніки Львівського національного університету імені Івана Франка, професор

Галій П.В.

Вчений секретар Львівського національного університету імені Івана Франка, доцент

Грабовецька О.С.

