

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Венгриня Юрія Івановича

“Структура і фотолюмінесцентні властивості нанопорошкових металооксидів в газах”,

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

Актуальність теми

Необхідність контролю екологічного стану оточуючого середовища та забезпечення безпеки діяльності людини вимагає створення високоефективних та економічних сенсорів, що працюють в неперервному режимі без використання складних хімічних реагентів та втручання оператора.

Як відомо, детектування наявності шкідливих газів або парів у навколишньому середовищі може ґрунтуватися на різних фізичних принципах. Це, зокрема, електрохімічні, термохімічні, калориметричні, резистивні, спектроскопічні методи контролю, а також методики на основі ядерного магнітного резонансу. Значний прогрес у матеріалознавстві газових сенсорів досягнутий сьогодні також завдяки використанню наноструктурованих архітектур, таких як одновимірні та квазіодновимірні блоки, нанодротини, нанотрубки, нановолокна, тощо. Особливостями цих структур є велика площа поверхні, висока поруватість та ефективне збіднення. Зауважимо, що, незважаючи на прогрес у галузі розробки таких сенсорів, значне коло питань залишається недостатньо вивченими. Це зумовлено, вочевидь, як широким спектром фізичних явищ, що проявляються в реальних умовах роботи сенсора, так і значними можливими варіаціями умов роботи. Новим підходом до створення високочутливих газових сенсорів є використання люмінесцентного методу для детектування адсорбованих газів на нанопорошкових

металооксидах. У цьому аспекті використання нанопорошкових металооксидів ZnO, TiO₂, лазерно-модифікованих та поверхнево-легованих домішками Pt, Si, Ge, які володіють високою адсорбційною здатністю для низки газів та є добрими люмінофорами, може бути перспективним напрямом газової сенсорики. У зв'язку з цим дисертаційне дослідження Венгриня Ю.І., яке присвячене розвитку цього напрямку, є своєчасним та актуальним.

Загальна характеристика роботи

В дисертаційній роботі Венгриня Ю.І. наведено низку результатів комплексних теоретичних та експериментальних досліджень структурних, люмінесцентних та газoadсорбційних властивостей металонанооксидів, придатних для створення газосенсорних систем нового покоління. Результати досліджень піддані аналізу з позицій сучасних представлень природи фотолюмінесценції складних оксидів та фізичних механізмів процесів адсорбції.

Перший розділ присвячений аналізу теоретичних та експериментальних робіт по особливостях структури і люмінесцентних властивостей металооксидів. Описана власнодефектна структура оксидів ZnO та TiO₂. Проведено аналіз робіт по вивченню газосенсорних систем для детектування різних газів. Коротко описані фізичні принципи роботи типових газосенсорних систем.

У **другому** розділі здобувачем описаний математичний апарат методів потенціалу міжатомних взаємодій ReaxFF для методу молекулярної динаміки, наведені методики першопринципних досліджень в межах теорії функціоналу електронної густини (DFT). Описаний метод псевдопотенціалу для самоузгоджених розрахунків зонно-енергетичної структури кристалів, наведені лабораторні схеми установок : для імпульсного лазерного відпалу та легування нанопорошкових матеріалів на базі вакуумних систем ВУП-5 з використанням оптичного квантового генератора ЛТИ-205-1: YAG:Nd та для реєстрації фотолюмінесценції нанопорошкових металооксидів в газових середовищах на

базі подвійного монохроматора ДМР-4. Детально описано метод Аленцева-Фока для розділення складних спектрів на елементарні смуги з метою встановлення їх форми та енергетичного положення.

Таким чином, аналіз другого розділу роботи дає змогу стверджувати, що автор досить ґрунтовно підійшов до поставленої проблеми, освоївши сучасні теоретичні методи та необхідні експериментальні методики. Саме поєднання сучасних теоретичних підходів та експериментальних навичок дало змогу йому виконати роботу з глибоким розумінням проблеми на належному науковому рівні та отримати достовірні експериментальні результати.

У **третьому розділі** викладено результати моделювання процесів адсорбції газу O_2 на нанокластерах ZnO та процесів формування структури і морфології росту нанокластерів, а також окиснення нанокластерів Zn і утворення структур типу “ядро-оболонка”. Розглянуто процес оксидації для систем, з різними початковими умовами. Наведені результати моделювання структури й електронних властивостей нанопорошкового ZnO методом теорії функціонала густини. Проаналізовано вплив адсорбції молекул різних газів (O_2 , CO , NO_2 , NH_3) на поверхні нанокластерів з різними точковими дефектами (вакансія кисню (V_O), вакансія цинку (V_{Zn}), антивузловий дефект кисню (O_{Zn}), антивузловий дефект цинку (Zn_O)) на електронні властивості «магічних» нанокластерів $(ZnO)_{34}$ та $(ZnO)_{60}$. Для кожного типу молекул адсорбату на поверхні кластерів розглянуто різні можливі варіанти розташування молекул над дефектами та різний характер адсорбції: фізичну адсорбцію, хемісорбцію і молекулярну хемосорбцію, встановлено тип адсорбції для кожного дефекту. Наведено особливості структурних і оптичних властивостей нанопорошкових металооксидів. Виявлені оптимальні довжини хвилі для збудження видимої люмінесценції.

Загалом, комплексний підхід, застосований автором, дозволив йому компетентно підійти до проблеми створення ефективних нанопорошкових металооксидів та формування необхідних їх люмінесцентних властивостей.

У четвертому розділі головні зусилля дисертанта були зосереджені на дослідженні фотолюмінесцентних властивостей складних нанопорошкових металооксидів ZnO , $ZnTiO_3$, $Zn_2SiO_4:Mn$, $ZnGa_2O_4$, $ZnGdO_3:Eu$, в т.ч. поверхнево-легованих домішками Pt, Si, Ge у різних газових середовищах з метою практичного використання їх в якості сенсорів газоаналізуючих систем. На основі люмінесцентних досліджень вибрано 16 найбільш газочутливих нанопорошкових металооксидів різних модифікацій. Логічним наслідком дисертаційного дослідження стала розробка мультисенсорної газоаналізаторної системи, що включає набір сенсорних (4x4) елементів, блок аналізатора на основі мікроконтролера, ПЗЗ матриці та УФ джерела.

Таким чином, дисертаційна робота Венгриня Ю.І. є завершеною та комплексною, що містить результати, які поєднують теоретико-експериментальні дослідження, технологію отримання, дослідження структури і фотолюмінесцентних властивостей нанопорошкових металооксидів та сприяють поглибленню фундаментальних знань про наноструктуровані матеріали. Закономірності фотолюмінесцентного свічення нанопорошкових матеріалів металооксиду з адсорбованими на ньому частинками газу можуть стати фундаментом для створення серійних газоаналізуючих систем нового покоління.

Метою роботи є з'ясування фізичних закономірностей процесів формування структур нанопорошкових металооксидів ZnO, TiO_2 , дослідження їх люмінесцентних властивостей та встановлення впливу різних газових середовищ на люмінесцентні властивості складних нанопорошкових матеріалів ZnO/TiO_2 , ZnO/SnO_2 , $Zn_2SiO_4:Ti$, $Zn_2SiO_4:Mn$, $ZnGa_2O_4$, $ZnGd_2O_3:Eu$. з метою створення газосенсорних систем нового покоління

Актуальність теми дисертаційної роботи підтверджується також і тим, що вона виконана в межах важливих державних наукових програм, грантів та науково-дослідних тем, а саме: «Математичне моделювання та експериментальні дослідження процесів формування низькорозмірних

твердотільних функціональних матеріалів з допомогою інтенсивних лазерних та іонних потоків» (2015-2017 рр., № держреєстрації 0115U003057), науково-технічних проектів: «Розробка та створення газосенсорної системи на основі низьковимірних металооксидів» (2015, № держреєстрації 0115U002937), «Створення газового сенсора на основі матричних (4x4) нанопорошкових комірок з алгоритмом аналізу їх свічення для реєстрації сумішей газів» (2018 р. № держреєстрації 0118U001932), комплексної цільової програми НАН України «Грид-інфраструктура і грид-технології для наукових і науково-прикладних застосувань» (2017, 2018 рр.) та гранту НФДУ «Створення сенсорної системи на основі нанопорошкових матеріалів для реєстрації сумішей газів» (пр. №2020.01/0331, 2020-21 рр.).

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертаційній роботі Венгриня Ю.І. є цілком достатньою та базується на аналізі літературних джерел за проблемою, конкретній постановці мети та завдань дослідження, використанню сучасних методів досліджень, фаховому аналізі отриманих результатів та формулюванню висновків за результатами проведених робіт. Обробка експериментальних результатів виконана зі застосуванням сучасних методів. Результати роботи отримані з використанням низки взаємодоповнюючих та взаємоконтролюючих експериментальних методик, що підтверджує обґрунтованість наукових положень, висновків та рекомендацій, сформульованих у дисертаційній роботі.

Достовірність результатів досліджень забезпечується конкретністю поставлених та виконаних задач, застосуванням коректних математичних процедур та комп'ютерних методів обробки експериментальних результатів, використанням апробованих та загальноприйнятих моделей. Крім того, достовірність одержаних у роботі результатів зумовлена використанням низки взаємодоповнюваних теоретико-експериментальних методик: математичного моделювання методами молекулярної динаміки та теорії функціоналу

густини, X-променевої малокутової дифрактометрії, растрової та просвітлювальної електронної мікроскопії, енерго-дисперсійного аналізу, Раманівської спектроскопії, комплексу з оптичного і люмінесцентного спектрального аналізів та статистичної обробки експериментальних результатів.

До основних нових наукових результатів дисертації слід віднести:

1) з використанням методу молекулярної динаміки:

- виконано моделювання процесів адсорбції O_2 на поверхні нанокластерів ZnO. Виявлено двостадійний характер адсорбції. Вважається, що при високій концентрації O_2 адсорбовані частинки дифундують в приповерхневий шар нанокластера, змінюючи його кристалічну структуру;
- досліджено процеси окиснення нанокластерів Zn. Встановлено вплив температури, концентрації газового середовища та вихідних розмірів кластера Zn на структуру та морфологію нанокластерів ZnO.

2) методом функціоналу густини досліджено вплив адсорбції молекул O_2 , CO_2 , NO_2 , NH_3 на електронні властивості нанокластерів $(ZnO)_{34}$ та $(ZnO)_{60}$, що володіють різними точковими дефектами: V_o , V_{zn} , O_{zn} , Zn_o . Отримано енергетичний розподіл системи *нанокластер* - NH_3 для кожного типу дефектів. Виявлено, що найбільша зміна ширини забороненої зони спостерігається у нанокластерах із антивузловими дефектами ґратки. Прослідкована геометрична конфігурація адсорбованих комплексів в залежності від типу дефектів нанокластерів;

3) з'ясовані експериментальні закономірності фотолюмінесценції нанопорошків металооксидів ZnO, TiO_2 , лазерно-модифікованих та поверхнево-легованих домішками Pt, Si, Ge у різних газових середовищах. Встановлені оптимальні довжини хвиль збудження люмінесценції у видимій області;

4) з позицій практичного використання для детектування газів проаналізовані люмінесцентні властивості низки складних металооксидів ZnO/TiO_2 , ZnO/SnO_2 , $Zn_2SiO_4:Mn$, $Zn_2SiO_4:Ti$, $ZnGa_2O_4$, $ZnGdO_3:Eu$ у різних газових середовищах. Виявлено: у спектрах ZnO/TiO_2 особливості у вигляді серії емісійних смуг та неординарно високі фотолюмінесцентні властивості нанопорошків $Zn_2SiO_4:Mn$;

5) показані перспективи практичного використання металооксидів для створення серійних газоаналізаторних систем. Запропоновано експериментальну конструкцію мультисенсорного газовимірювального комплексу на основі реєструючої багатокомпонентної матриці з набором адсорбентів нанопорошкових металооксидів, що функціонує на реєстрації фотолюмінесцентного свічення від адсорбованих на поверхні газів.

Значимість отриманих результатів для науки і практичного використання. Результати дисертаційної роботи Венгриня Ю.І. можуть знайти застосування при розробці сучасних технологій синтезу нанопорошкових металооксидів для потреб оптоелектроніки і газової сенсорики та створення новітніх багатоелементних матричних газоаналізуючих систем. Матеріали дисертації можуть бути використані при викладанні навчальних дисциплін матеріалознавчого спрямування для студентів фізичних та хімічних спеціальностей університетів.

Повнота викладення результатів досліджень в опублікованих працях. Основні положення та результати дисертаційної роботи Венгриня Ю.І. достатньо повно висвітлені у 17 наукових публікаціях. У тому числі 6 статтях, опублікованих у фахових виданнях, з них 6 у фахових журналах, що включені до реєстру міжнародних наукометричних баз Scopus та Web of Science. Дисертант представив свої результати на 11 наукових конференціях та конференціях молодих вчених «Підстригачівські читання» (Львів, Україна, 2017-2019), наукових семінарах відділу фізико-математичного моделювання

низьковимірних систем Інституту прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С. Підстригача НАН України. Загалом, рівень та кількість публікацій, апробація дисертаційних результатів на конференціях відповідають вимогам МОН України щодо захисту дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук.

Автореферат ідентичний за змістом з головними положеннями дисертації та достатньо відображає її основні наукові результати, отримані здобувачем.

Зауваження до дисертаційної роботи

1. Робота насичена емпіричними результатами, трактування яких має часто описовий характер і займає значний об'єм роботи. Одночас, інтерпретація фотолюмінесцентних властивостей досліджуваних об'єктів, іноді є недостатньою. Для прикладу, з великої низки досліджуваних об'єктів лише для нанопорошків ZnO:Pt (рис.4.2.7) приведено діаграму енергетичних рівнів та можливих електронних переходів, та й то без конкретизації у тексті. Крім того, значна увага присвячена опису стандартному методу розкладання спектрів Аленцева – Фока, у той же час конкретні етапи та параметри важливих розрахунків за методикою молекулярної динаміки та теорією функціоналу густини автором не приведені. У зв'язку з цим виникає питання про достовірність деяких значень, зокрема приведеного часу адсорбції однієї молекули O_2 – 4 пс.
- 2) хоча робота має ціленаправлений практичний характер, тим не менше, зі змісту дисертації не слідує, з яких міркувань дисертантом вибирався тип легуючої домішки до металооксидів та набір складних люмінесцентних структур, що можуть виступати в ролі базових елементів сенсорних газових систем;
- 3) при інтерпретації люмінесцентної природи свічення досліджуваних об'єктів автор, головню спирається на результати, отримані з розкладання

експериментальних спектрів на елементарні смуги. Зазначимо, що ця методика має лише допоміжний характер і може бути використана лише як доповнююча;

4) в п. 4.4, описуючи розроблену газосенсорну систему як оригінальну, автор, тим не менше, не приводить її конкретної функціональної чи блок-схеми, а зображена на рис. 4.4.1 схема лабораторного макету багатоканальної системи носить дуже схематичний характер. Незважаючи на оригінальність запропонованої системи, вона не має відображення у публікаціях чи патентах на винаходи. Крім того, зі змісту роботи не слідує особистий вклад автора дисертації у дану розробку, оскільки на с.110 автор пише: “Для підвищення ефективності газоаналізу нами запропоновано вдосконалену схему використання мультисенсорної системи...” У чому ж полягає удосконалення? В обговорюваному аспекті, крім того, на с.17 при формулюванні мети і задачі досліджень, в останньому пункті вжито: “визначення фізико-технологічних закономірностей побудови багатоеlementної матричної системи...”, що не має змісту;

5) претендуючи на розробку ефективних газових сенсорів, автор, тим не менше, не описує сучасного стану в цій галузі та не приводить порівняння параметрів розроблених матеріалів з наявними в даний час.

Загальний висновок

Наведені зауваження не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи Венгриня Ю.І. На основі вище приведенного вважаю, що дисертаційна робота «**Структура і фотолюмінесцентні властивості нанопорошкових металооксидів в газах**», за своїм змістом відповідає паспорту спеціальності 01.04.18–фізика і хімія поверхні. Дисертація є завершеною науковою працею, яка розв’язує важливу наукову проблему з’ясування фізичних закономірностей процесів формування структур

нанопорошкових металооксидів для газосенсорних систем нового покоління та встановлення природи їх люмінесцентних властивостей, виконана на високому науковому рівні та за актуальністю, науковою новизною та практичною значимістю відповідає вимогам МОН України до дисертаційних робіт, представлених на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук, зокрема п.п. 9, 11, 12, 15 "Порядку присудження наукових ступенів", затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24.07.2013 року (зі змінами внесеними згідно Постанов КМУ № 65 від 19.08.2015 р. №1159 від 30.12.2015 р. та № 567 від,27.07.2016 р.), а її автор Венгрин Юрій Іванович заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні.

Офіційний опонент:

доктор фізико-математичних наук, професор,
професор кафедри системного проектування
Львівського національного університету

імені Івана Франка

Коман Б. П.



Підпис професора Комана Богдана Петровича

засвідчую:

Вчений секретар Львівського національного університету

імені Івана Франка

доцент

Грабовецька О.С.



Львівський національний університет ім. Василя Стефаника
ФОР № 03.09 - 30/35
09 09 20 20