

Відгук офіційного опонента
на дисертацію **Венгрин Юрія Івановича**
«Структура і фотолюмінесцентні властивості
нанопорошкових металооксидів в газах»,

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

Актуальність теми дослідження

Багато промислових, комерційних та побутових видів діяльності включають моніторинг та контроль навколишнього середовища, починаючи від побутових газових сигналізацій та медичних діагностичних апаратів, і закінчуючи контрольно-вимірювальними приладами безпеки, охорони навколишнього середовища та хімічної промисловості. Найбільшою перешкодою для покращення параметрів контролю за процесом або навколишнім середовищем часто є інтерфейс між системою та оточуючим середовищем, тобто датчик.

Прогрес в розвитку нанотехнологій сприяє також і розвитку функціональних наноматеріалів з новими властивостями для датчиків газового середовища Великий потенціал для використання в якості активного середовища для газових датчиків має оксид цинку. По дослідженню його властивостей у вигляді порошоків, монокристалів та тонких плівок є багато наукових публікацій, однак різноманіття методів синтезу та модифікації наноструктур на основі оксиду цинку сприяє виявленню як нових властивостей даних матеріалів, так і нових чи удосконалених підходів до їх застосування.

Оксид цинку посідає особливе місце серед широкозонних напівпровідників (GaN, ZnS), які активно вивчались через підвищену потребу в твердотільних джерелах світла та детекторах у синьому та УФ-спектральних діапазонах. Оксид цинку має високу радіаційну, хімічну та термічну стійкість; він широко використовується, наприклад, для створення прозорих контактів сонячних елементів. Завдяки своїм унікальним оптичним, акустичним та електричним властивостям оксид цинку знаходить застосування в газових датчиках, варисторах та генераторах поверхневих акустичних хвиль. Монокристали ZnO також використовуються як підкладки для отримання тонких плівок нітриду галію. Останні десятиліття порошки, плівки та кераміка оксиду цинку знаходять застосування в техніці сцинтиляції. Перш за все, оксид цинку відомий як ефективний люмінофор. ZnO має широку ширину забороненої зони (~ 3,37 eV при кімнатній температурі) і його висока енергія зв'язування екситону (60 meV) забезпечує ефективне екситонне випромінювання навіть при кімнатній температурі.

Однак, незважаючи на значний час досліджень, не було досягнуто єдиної думки щодо механізму випромінювання кристала. Більше того, існує ряд моделей люмінесценції, які суперечать одна одній. Тому актуальним є як вивчення та систематизація основних теоретичних та експериментальних даних щодо оптичних та люмінесцентних властивостей наноматеріалів на основі ZnO та моделей, що їх описують, так і дослідження газосенсорних властивостей даних матеріалів та розробка на їх основі прототипів датчиків.

Вище вказані особливості нанорозмірних матеріалів на основі оксиду цинку визначають актуальність досліджень в даному напрямку, і також визначають актуальність дисертації Венгрин Ю.В. «Структура і фотолюмінесцентні властивості нанопорошкових металооксидів в газах». Актуальність досліджень також підтверджується тим, що описані в дисертації дослідження проводилися у рамках держбюджетних науково-дослідних тем та науково-технічних проектів, комплексної цільової програми НАН України «Грид-

інфраструктура і ґрид-технології для наукових і науково-прикладних застосувань» та гранту НФДУ «Створення сенсорної системи на основі нанопорошкових матеріалів для реєстрації сумішей газів».

Структура та зміст дисертаційної роботи

Дисертація складається з вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних літературних джерел. В загальному, в роботі спостерігаються два напрями досліджень: моделювання наноструктур на основі ZnO та опис процесу синтезу і результатів дослідження властивостей відповідних матеріалів. Ці два напрямки чітко прослідковуються в 1, 2 і 3 розділах дисертації.

У *вступі* обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та завдання роботи, визначено наукову новизну та практичну значимість одержаних результатів.

У *першому розділі* представлено загальний стан досліджуваної теми. Розглянуто кристалічну структуру та властивості ZnO та TiO₂, як основних матеріалів, що розглядалися в даній дисертації, їх дефектну структуру та методи синтезу. Також в цьому розділі розглянуто люмінесцентні властивості вище вказаних металоксидів, та підходи до побудови газосенсорних систем. Найдетальніше і найобширніше (58 посилань на літературу з 91 у цьому розділі) розглянуто параграф «1.6. Особливості структури і люмінесцентних властивостей металоксидів», що є опрвдано, виходячи з теми дисертації. Розглянуті в розділі типи дефектів в основному характерні для масивних матеріалів, а можливість їх існування в нанорозмірних матеріалах та пов'язані з цим особливості не розглянуті. Даного розділу в кінці відгуку стосується перше зауваження. Тим не менше, матеріали цього розділу свідчать про добру підготовку та обізнаність дисертанта з тематикою досліджень, вміння критично оцінювати попередні дослідження та зосередитись на проблемах. У висновках до розділу I справедливо сказано, що незважаючи на те, що наноматеріалам на основі ZnO присвячено велику кількість робіт, існує необхідність теоретико-експериментального пояснення певних властивостей, та відсутній чіткий опис фотолюмінесценції легованого різними металами ZnO та складних металоксидів.

У *другому розділі* детально описано об'єкти та методи досліджень. Зокрема, коротко описано метод моделювання процесів росту нанопорошкових матеріалів методом молекулярної динаміки та метод теорії функціоналу густини. Якісно і детально описана методика одержання напорошкових металоксидів та методика дослідження фотолюмінесценції нанопорошків. Зважаючи на визначальне значення розкладу спектрів на складові, детально описаний зреалізований у розробленому програмному забезпеченні метод розділення спектрів люмінесценції Аленцева-Фока.

В *третьому розділі* здійснено моделювання процесів формування структури і електронних властивостей нанопорошкових металоксидів та структур типу «ядро-оболонка». При цьому детально описано використані моделі та обґрунтовано початкові умови. Під час моделювання процесів формування наноструктур Zn-ZnO типу «ядро-оболонка» було встановлено, що структура, товщина оксидного шару і форма наночастинок перебуває в залежності від початкових умов формування, а саме, від початкових концентрації газу і температури в системі. При цьому виникає запитання щодо використання методу термостата Бередсена та до проілюстрованих на рис. 3.2.2 зрізів наночастинок (друге і третє зауваження). При моделюванні структури нанопорошкового ZnO методом теорії функціоналу густини утворювалися фулереноподібні кластери, використовуючи які як стартове наближення в роботі розраховувався розподіл енергетичних рівнів системи нанокластер із різними

точковими дефектами / молекула адсорбованого газу. Однак, прив'язка отриманих з розрахунків результатів до експериментальних даних не є очевидною, що викликало ряд запитань та зауважень (4, 5, 6). Також не варто було розділяти опис теоретичних підходів до моделювання на три розділи дисертації частково дублюючи при цьому матеріал. В останніх двох параграфах III розділу вивчено особливості формування оптичних властивостей нанопорошкових металоксидів ZnO та TiO₂. При цьому виявлені оптимальні довжини хвилі для збудження видимої люмінесценції, що лежать в широкому діапазоні $\lambda=250-385$ нм.

Четвертий розділ містить результати експериментальних досліджень структурних, фотолюмінісцентних властивостей складних нанопорошкових металоксидів. Встановлено, що типовий діаметр одержуваних нанопорошків ZnO/TiO₂ та ZnO/SnO₂ знаходиться в межах 30-100 нм. Також встановлені особливості фотолюмінісцентних властивостей нанопорошкових металоксидів у різних газових середовищах. Однак, для кращого сприйняття даного розділу варто було б дещо змінити порядок викладення матеріалу та усунути певне дублювання із останніми параграфами розділу 3. Варто зауважити, що з розділу 4 чітко видно практичну цінність роботи, що створює позитивне враження про роботу та вказує на її актуальність і потрібність. Як додаток, в роботі приведено опис комп'ютерної програми, розробленої для розпізнавання газових компонент та їх сумішей, що чіткіше показує особистий внесок здобувача.

Дисертацію викладено з достатньою повнотою, необхідною кількістю рисунків і таблиць, які її добре ілюструють.

Наукова новизна

До найбільш вагомих нових наукових результатів, отриманих дисертантом та описаних у дисертації, її висновках і науковій новизні, можна віднести наступні:

1. Встановлено, що структура, форма і товщина оксидного шару в частинках зі структур Zn-ZnO типу “ядро-оболонка” суттєво залежить від початкової концентрації кисню і початкової температури системи. Виявлено, що при зростанні початкової концентрації кисню товщина оксидного шару збільшується до певної межі, середина нанокластерів зберігає свою структуру, а зовнішня оболонка є аморфною.
2. Встановлені закономірності процесів адсорбції молекул газів (O₂, CO, NO₂, NH₃) на поверхні нанокластерів із різними типами точкових дефектів, та вплив даного процесу на електронну структуру «магічних» нанокластерів (ZnO)₃₄ та (ZnO)₆₀.
3. Встановлено закономірності фотолюмінісцентних властивостей лазерно-модифікованих та поверхнево-легованих домішками Pt, Si, Ge нанопорошкових металоксидів на основі ZnO та TiO₂ у різних газових середовищах.
4. Встановлено характер впливу різних газових середовищ на люмінісцентні властивості складних нанопорошкових матеріалів ZnO/TiO₂, ZnO/SnO₂, Zn₂SiO₄:Mn, Zn₂SiO₄:Ti, ZnGa₂O₄, ZnGdO₃:Eu. Показано, що зміна газового середовища приводить до зміни співвідношення інтенсивностей ліній та до незначного зсуву ліній спектрів свічення, що дало можливість використовувати як параметр сенсора колір свічення, який суттєво змінюється при адсорбції газів.
5. Встановлені фізико-технологічні закономірності і засади побудови багатоелементної матричної системи (4x4) для створення газового сенсора нового покоління.

Результати дисертації мають **практичне значення**, оскільки робота присвячена комплексному теоретико-експериментальному дослідженню структурних, люмінісцентних і

газосенсорних властивостей наноматеріалів на основі ZnO, що є актуальним для розвитку газосенсорних матеріалів. Одержані в роботі результати можуть бути покладені в основу розробки нових прогресивних способів створення нанопорошкових металооксидів, в тому числі і для цілей опто-наноелектроніки та газової сенсоріки. Результати роботи дали можливість розробити нові елементи для газосенсорної системи та побудувати багатоелементну матричну систему (4x4) газового сенсора нового покоління. Отримані в роботі підходи та висновки можуть бути використані як на підприємствах, які займаються виробництвом сенсорів газу, так і в освітньому процесі при читанні відповідних курсів студентам закладів вищої освіти.

Достовірність отриманих результатів і зроблених висновків

Основні наукові положення та висновки дисертації є достатньо обґрунтованими, що забезпечено комплексним характером досліджень, а їх пріоритетність підтверджується публікаціями у авторитетних вітчизняних та міжнародних профільних журналах. Достовірність отриманих результатів також підтверджується використанням сучасних взаємодоповнюючих експериментальних методик і аргументованим залученням відомих наукових уявлень до пояснення ефектів, які спостерігалися в роботі.

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

1. В оглядовій частині роботи розглянуті типи дефектів, які, в основному, характерні для масивних матеріалів. При цьому виникає запитання, на скільки обґрунтована можливість їх існування в нанорозмірних матеріалах та які особливості у властивостях виникають за рахунок нанорозмірності досліджуваних матеріалів.
2. При математичному моделюванні процесів формування наночастинок з лазерної плазми методом молекулярної динаміки контроль температури забезпечувався з використанням методу термостата Бередсена, який передбачає використання зовнішнього термостата із фіксованою температурою. Чи не можуть при цьому у системі виникати градієнти, і якщо так, то яким чином вони можуть вплинути на структуру сформованих кластерів.
3. На рис. 3.2.2 зображені зрізи змодельованих наночастинок. При цьому залишається незрозумілим, яким чином утворився кластер представлений на рис. 3.2.2 г, в якому всі атоми кисню знаходяться в середині кластера, а в приповерхневому шарі атомів кисню не спостерігається.
4. В роботі часто (в тому числі у висновках і новизні) використовується термін «магічні кластери», однак суть цього терміну не пояснена, і чим даний тип кластерів відрізняється від інших типів із змісту роботи незрозуміло.
5. В роботі використано моделювання методом молекулярної динаміки та методом теорії функціоналу густини. При цьому у першому випадку за результатами моделювання отримувалися суцільно заповнені атомами кластери, а в другому фулереноподібні. Виникає запитання: як узгоджуються результати моделювання різними методами між собою, та як співвідноситься розподіл енергетичних рівнів фулереноподібного кластера із експериментальними даними.
6. Методом математичного моделювання вивчалися кластери розміром до 5 нм, проте дані експериментальних досліджень стосуються переважно більших кластерів (30-100 нм). Тому потребує уточнення, як поєднувалися в один комплекс дані отримані шляхом моделювання та дані отримані за результатами експериментальних досліджень.

7. В дисертації вказано, що головною особливістю розглянутої та модифікованої сенсорної системи є реєстрація зміни кольорів свічення, які суттєво змінюються при адсорбції газів». При цьому виникає запитання, чи для всіх сенсорних матеріалів зміни співвідношенні інтенсивності ліній є достатніми для надійної роботи сенсора використанням вказаного вище параметра.

8. Зауваження до структури та оформлення дисертації:

- не варто було розділяти опис теоретичних підходів до моделювання на три розділи дисертації частково дублюючи при цьому матеріал (абзац на ст. 60 і 44, ст. 67 і 43-дисертації). Достатньо було в 2 розділі описати теоретичні підходи, які були використано, а в 3 розділі представити свої результати розрахунків;
- параграф 4.1 і 4.2 варто було б поміняти місцями, що покращило б логіку викладу матеріалу. Очевидною технічною помилкою є дублювання абзаца тексту у параграфі 4.2 та 3.6 (ст. 101 і 91-92 дисертації);
- у дисертації для назви зразків-сумішей використовуються хімічні формули складу сплавів типу хімічна сполука із власною кристалічною структурою (наприклад двофазну систему ZnO і TiO₂ позначено як ZnTiO₃), що погіршує сприйняття змісту дисертації;
- у роботі є ряд стилістичних та орфографічних помилок.

Вказані недоліки не знижують наукової цінності роботи та не стосуються основних висновків і результатів, що виносяться на захист.

Основні результати дисертації в повному обсязі висвітлені в 17 наукових публікаціях у тому числі в 6 статтях у фахових наукових журналах, які внесено до реєстру міжнародної наукометричної бази Scopus. Матеріали дисертації доповідалися і апробовані на ряду міжнародних конференцій.

Автореферат дисертації ідентичний за змістом з головними положеннями дисертації достатньо повно відображає її основні наукові результати.

Таким чином, вважаю, що дисертація Венгрина Юрія Івановича «Структура фотолюмінесцентні властивості нанопорошкових металооксидів в газах» за своїм науковим рівнем, актуальністю виконаних досліджень, об'ємом та практичним значенням завершеною науковою роботою в рамках поставлених мети і завдань, а отримані в ній результати є новими і науково обґрунтованими. Дисертація повністю відповідає спеціальності 01.04.18 – фізика і хімія поверхні та задовольняє всім вимогам щодо кандидатських дисертацій, а її автор – Венгрин Юрій Іванович – заслуговує присвоєння наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук.

Офіційний опонент

доктор фізико-математичних наук, професор,
професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника»


І. П. Яремій

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
03.04-50/3
04



ПІДПИС Ч. П. Яремій ЗАВІРЯЮ
Мені належить особисто підписати
Державного вищого навчального закладу
Почесне батьком (матір'ю) кандидатського дисертації імені Василя Стефаника
код 02125266
08. 04 20 21 р.