

ВІДГУК ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА

доктора фізико-математичних наук, професора

Коцюбинського Володимира Олеговича

на дисертаційну роботу **Михайловича Василя Васильовича**

«Проектування нанорозмірних оксидних діелектричних матеріалів

для електронних пристроїв»,

подану до захисту на здобуття наукового ступеня **доктора філософії**, з галузі знань

10 «Природничі науки» та спеціальності 104 «Фізика та астрономія»

1. Актуальність теми

Сьогодні прогрес у більшості галузей промисловості, включаючи енергетику та транспорт, неможливий без реалізації ефективних технологічних рішень в сфері розробки високопотужних, високоенергетичних, оборотних, мобільних накопичувачів електричної енергії. Проблема, поза сумнівом, носить комплексний, багатоплановий характер і найбільш реальні практичні її розв'язки знаходяться в площині розробки електрохімічних систем нового покоління. При цьому, на передній план виходить проблематика отримання функціональних матеріалів, фізико-хімічні властивості яких чітко адаптовані до ефективної роботи в пристрої накопичення чи перетворення енергії певного типу. Основна увага приділяється наноструктурованим матеріалам, застосування яких відкриває широкий спектр можливостей впливу розмірно-чутливих ефектів на їх електронні властивості, що може відіграти ключову роль в досягненні високої ефективності роботи пристроїв. Інтенсивний ріст функціональних параметрів пристроїв накопичення енергії, зокрема зростання питомої потужності та питомої енергії, вимагає глибокого розуміння фізичних і хімічних процесів, що супроводжують їх роботу та передбачає віднайдення нових рішень, базованих на комплексному вивченню взаємовпливу всіх компонент електрохімічної системи, в тому числі діелектричних оксидних компонент. Ключові позиції зберігає встановлення взаємозв'язків між умовами отримання та морфологічними, структурними, електрохімічними властивостями наноструктурованих чи нанопористих функціональних матеріалів, а також вдосконалення методів контролю і цілеспрямованої зміни їх характеристик для оптимізації роботи системи в цілому. Саме це і стало центральною об'єднуючою ідеєю аналізованої дисертаційної роботи, присвяченої дослідженню взаємозв'язків між умовами синтезу, структурою, електронно-оптичними властивостями складних оксидних систем зі структурою перовскіту чи шпінелі з одного боку та електрофізичними властивостями цих матеріалів з іншого боку.

Критичний аналіз публікацій за тематикою дозволяє однозначно погодитися з обраним автором напрямком наукового пошуку, оскільки саме системам на основі ультрадисперсних перовскітів та шпінелей (в тому числі в складі композитів та гібридних матеріалів, зокрема з вуглецевими наноструктурами) приділяється максимальна увага. В цьому розрізі, актуальність роботи Михайловича Василя Васильовича, метою якої встановлення умов керування діелектричними властивостями ультрадисперсних перовскітів та шпінелей за умови функціоналізації поверхні оксидних наночастинок та формування плівкових структур на їх основі.

Додатковими свідченнями здійснення автором науково-дослідницької діяльності на передньому краю розвитку сучасного прикладного матеріалознавства є її виконання в рамках ряду наукових проєктів, фінансованих як МОН України, так і програмами Еразмус+ та DAAD.

2. Ступінь обґрунтованості та достовірність наукових положень і висновків.

Наукові результати, які лягли в основу дисертаційної роботи, було отримано з використанням сучасних методів дослідження, зокрема при синтезі ультрадисперсних перовскітів та шпінелей використовувалися верифіковані експериментальні методики та сертифіковані компоненти-прекурсори. Інформація про структурно-фазові параметри синтезованих матеріалів отримувалася з використанням порошкової X-променевої дифракції (Panalytical X'Pert) та Раманівської спектроскопії (Horiba LabRAM HR Evolution), причому умови (режими) зйомок та параметри дифрактограм та спектрів (зокрема, співвідношення пік-фон) дозволяють стверджувати про можливість отримання достовірного однозначного результату. Морфологічні характеристики та елементний склад синтезованих матеріалів вивчалися за допомогою скануючої електронної мікроскопії (Hitachi SU-70 з ЕДХ-детектором Oxford Instrument). Оптичні характеристики аналізувалися на основі даних FTIR (Perkin Elmer Spectrum Two). Ключові з точки зору концептуальної мети роботи частотні залежності діелектричної проникності наноструктурованих перовскітів та шпінелей, в тому числі плівок на основі цих оксидів отримувалися методом імпедансної спектроскопії (потенціостат-гальваностат Concept 40 з частотним аналізатором Alpha-A). Обробку та аналіз отриманих результатів здійснено з використанням сучасного спеціалізованого програмного забезпечення. Підсумовуючи, можна констатувати обґрунтованість і достовірність одержаних результатів та сформульованих на їхній основі висновків, які в повній мірі відповідають змісту дисертаційної роботи.

3. Короткий аналіз основного змісту дисертації

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, визначено мету та основні завдання, предмет та об'єкт дослідження, відображено наукову новизну і практичне значення одержаних результатів.

У першому розділі окреслено проблемне поле дисертаційного дослідження сучасний стан досліджень діелектричних параметрів оксидних наночастинок, розглянуто методи отримання нанодисперсних оксидних матеріалів, аспекти формування тонких плівок на основі діелектричних оксидних наночастинок. Автором розкрито переваги та недоліки актуальних методів синтезу діелектричних оксидних наночастинок, розглянуто взаємозв'язок умов отримання складу, кристалохімічних і морфологічних параметрів частинок з комплексом їх фізичних властивостей, зокрема діелектричних, оптичних, сегнетоелектричних, п'єзоелектричних. Автором зроблено короткий огляд потенціалу застосування діелектричних оксидних наноматеріалів в пристроях накопичення енергії, конденсаторах, суперконденсаторах.

У другому розділі розкрито методологічні аспекти методів досліджень, що використовувалися для характеристики синтезованих матеріалів, зокрема імпедансної спектроскопії, X-променевої дифрактометрії, раманівської спектроскопії, Фур'є інфрачервоної спектроскопії, сканувальна електронна мікроскопія, а також метод п'єзоелектричної силової мікроскопії. Автором детально представлено особливості використання вищенаведених методів для аналізу властивостей нанодисперсних матеріалів

Третій розділ присвячено деталізації методики синтезу наночастинок ультрадисперсного титанату барію з контрольованою морфологією та аналізу їх

структурних характеристик. Автором здійснено аналіз температурно-частотних залежностей діелектричної проникності наночастинок титанату барію з встановленням впливу розмірів частинок та типу їх морфології (кубічний, ромбододекаедричний, кубоїдальний). Проаналізовано вплив функціоналізації поверхні наночастинок титанату барію олеїною кислотою, що дозволило отримати часостабільні колоїдні розчини, придатні для осадження тонких плівок.

У четвертому розділі наведено результати дослідження щодо цілеспрямованої зміни морфології складних оксидів зі структурою шпінелі при їх синтезі методом золь-гель автогоріння. Автором встановлено вплив структурно-морфологічних параметрів та розмірів кристалів на електрофізичні властивості нанокристалів $MgCr_2O_4$ і $ZnCr_2O_4$, та зв'язок умов синтезу, зокрема часу горіння гелю, температури та ентальпії горіння хелатуючого агента з діелектричними властивостями синтезованих систем.

У п'ятому розділі дисертаційного дослідження зусилля автора були зосереджені на проблематиці створення модельних пристроїв де наночастинок зі структурою шпінелі та перовскіту використовуються як функціональні матеріали. Автором отримувалися плівкові структури на основі оксидних наночастинок з застосуванням діелектрофорезу та методу "drop casting". Отримані плівкові структури досліджувалися методами СЕМ та EDX. Ємнісні характеристики виготовлених осадженням срібних електродів на обидві сторони діелектричних плівок конденсаторів автором досліджено методом імпедансної спектроскопії з аналізом впливу морфологічних та розмірних ефектів.

4. Наукова новизна.

У дисертаційній роботі, об'єктом дослідження якої стали діелектричні, структурні та оптичні властивості наносистем на основі складних оксидів зі структурою перовскіту чи шпінелі та методи контролю діелектричних параметрів плівок, запропоновано ряд рішень та висновків, що мають ознаки наукової новизни, зокрема

1. Запропоновано зміни до протоколу синтезу $BaTiO_3$ зі структурою перовскіту гідротермальним методом, які дозволити підвищити контроль за морфологічними властивостями матеріалу. Зокрема встановлено умови отримання нанокристалів $BaTiO_3$ з морфологією кубічного та ромбододекаедричного типів
2. Запропоновано зміни до протоколу синтезу ультрадисперсних $MgCr_2O_4$ та $ZnCr_2O_4$ зі структурою шпінелі з використанням методу золь-гель автогоріння, що дозволили підвищити контроль морфології отриманих матеріалів.
3. Проаналізовано вплив функціоналізації поверхні властивості наночастинок зі структурою перовскіту та шпінелі.
4. Виявлено основні взаємозв'язки між морфологічними (кристалохімічними) та електрофізичними властивостями нанокристалів титанату барію.
5. Вдосконалено методику отримання суспензій для оптимізації процесів осадження плівок на основі ультрадисперсних оксидів зі структурою перовскіту та шпінелі, що дозволило підвищити контроль товщини та однорідності отриманих плівкових систем.

5. Практичне значення одержаних результатів можна розглядати як прямий наслідок аспектів наукової новизни дисертаційної роботи. Зокрема, запропонована автором модифікації протоколу гідротермального синтезу $BaTiO_3$ зі структурою перовскіту можуть стати методологічною основою для підходів отримання нанокристалів ультрадисперсних матеріалів зі структурою перовскіту різного складу з контрольованими морфологічними характеристиками. Іншим суто

прикладним аспектом є обґрунтування внесення коректив в протокол отримання ультрадисперсних оксидів зі структурою шпінелі методом золь-гель автогоріння, що, враховуючи можливості методу, зокрема його масштабованість, поза сумнівом має важливе методологічне навантаження. Ще одним результатом є вдосконалення процедури нанесення тонких плівок, зокрема з використанням методу "drop casting". Водночас, слід наголосити, що основним науково-практичним результатом роботи необхідно вважати встановлення автором загальних взаємозв'язків між морфологічними та електрофізичними параметрами оксидних ультрадисперсних матеріалів зі структурами перовскіту (в першу чергу) та шпінелі. Отриманий результат за ступенем інформативності експериментальних даних, якістю обробки отриманих даних та рівнем узагальнення результатів в повній мірі відображає зміст амбітної та масштабної теми роботи "Проектування нанорозмірних оксидних діелектричних матеріалів для електронних пристроїв"

6. Оформлення дисертації, дотримання вимог академічної доброчесності та повнота викладу наукових положень та результатів в опублікованих працях

Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків, переліку використаних джерел і 2 додатків. Повний обсяг дисертації становить 179 сторінок, з них: 7 таблиць та 118 рисунків, 208 літературних джерел на 25 сторінках та 2 додатки на 3 сторінках. Отже, всі вимоги щодо структури роботи та її обсягу були дотримані. Об'єм першого розділу становить 18 відсотків від основного тексту дисертаційної роботи, першого та другого розділів – 27 % від загального об'єму роботи. Дисертаційна робота має чітку логічну структуру. Основні висновки і рекомендації логічно витікають із результатів, які наведено у розділах роботи. Отримані результати свідчать про індивідуальність роботи. По всьому тексту дисертації простежується авторський стиль. У дисертаційній роботі не виявлено текстових запозичень і використання наукових результатів інших науковців без посилань на відповідні джерела. Наукові положення та отримані результати достатньо повно висвітлені у опублікованих автором наукових працях та апробовані на науково-технічних конференціях. Основні положення дисертації опубліковано у 11 наукових працях, з яких: 4 – у виданнях, що включені до міжнародних наукометричних баз Scopus та Web of Science. Хотілося б наголосити, що результати дисертаційного дослідження опубліковано автором в журналах, що відносяться до 1 та 2 квартилю градації журналів, що, враховуючи рівень зовнішнього рецензування (наприклад в *Dalton Transactions*), є найкращим свідченням рівня та актуальності наукових результатів, що лягли в основу дисертаційного дослідження. Водночас, матеріали дисертації пройшли достатньо серйозний етап апробації, як результат представлення на 6 міжнародних наукових конференціях. Таким чином, можна констатувати, що дисертаційна робота, зміст якої рецензується, достатньо повно проаналізована та оцінена фахівцями як в Україні, так і за її межами.

7. Мова та стиль дисертаційної роботи

Дисертація написана логічно, доступно, на високому науково-технічному рівні з використанням загальноприйнятої фахової термінології. Тема, зміст та отримані наукові результати роботи відповідають спеціальності 104 «Фізика та астрономія», галузі знань 10 «Природничі науки».

8. Зауваження до дисертації

1. В дисертаційному дослідженні присутні термінологічні конструкції, не зовсім вдалі з точки зору побудови, наприклад "діелектрична стала конденсаторів", "впровадження наноматеріалів у мікро- та наноприлади на основі конденсаторів", "отримувати нові морфології для наносистем", "гнучкий транзистор з ефектом поля", "залежність оптичних властивостей від граней", "залежність електропровідності від граней", "композит $MgCr_2O_4$ зі структурою шпінелі", "прикурсор $CoCr_2(OH)_x$ олеїнової кислоти", "взаємодія між підкладкою та наночастинками ... повинна бути міцною", "перетворення сирових даних інтерферограми", "розсіюється під різними довжинами хвиль", "сигнал збирається електронною системою, що з'єднує електроди", "утворення чистих структур типу шпінелі".
2. В роботі присутні термінологічні конструкції, які не можна вважати загальноприйнятими, зокрема "кубічною морфологією Парізі" - ймовірно малася на увазі морфологія, що може описуватися в рамках формалізму Кардара-Парізі-Жанга, "Мічелсонівський інтерферометр" (очевидно, мався на увазі інтерферометр Майкельсона), "Рейлі-розсіювання" (очевидно, малося на увазі розсіювання Релея), "неактивних Раманівських режимів" - (очевидно маються на увазі моди, які відповідають забороненим переходам між коливними рівнями), коливання розтягування (очевидно маються на увазі валентні коливання), "Браг відбиттів" і т.д.
3. Хотілося б отримати більш розгорнуту інтерпретацію FT-IR спектру, отриманого для частинок $BaTiO_3$ кубічної морфології з функціоналізованою олеїновою кислотою поверхнею (рис.3.5), зокрема трансформацію поглинання в області $1750-1250\text{ cm}^{-1}$ зі зникненням характерного для олеїнової кислоти інтенсивного піку поглинання при 1710 cm^{-1} .
4. Дослідження діелектричних властивостей досліджуваних матеріалів, зокрема наночастинок $BaTiO_3$ кубічної морфології, передбачало отримання полімерних плівок з інкапсульованими оксидними частинками. Очевидно, що така плівка чітко відповідає властивостям системи, зарядовий транспорт в якій описується формалізмом теорії перколяції. Чи здійснювався автором аналіз частотно-температурних залежностей діелектричної проникності чи провідності систем "полімерна плівка з оксидним наповнювачем" з цієї точки зору?
5. На рис. 3.6, б зображено експериментальну частотну залежність електропровідності наночастинок $BaTiO_3$ кубічної морфології з використанням логарифмічних осей як для питомої провідності, так і для частоти. Отримана залежність досить близька до лінійної (з перегином на частоті близько 50 Гц!). Водночас, для випадку перколяційного зарядового транспорту в наноструктурованих ультрадисперсних системах очікується виконання рівняння Джоншера, що передбачає нелінійний ріст провідності при частотах, що перевищують 10^4-10^5 Гц. Водночас, на аналогічній залежності для наночастинок $BaTiO_3$ ромбододекаедричної морфології (рис. 3.13, б) цей ефект чітко спостерігається. Як можна інтерпретувати отриманий Вами результат?
6. Для дослідження мікроструктурних характеристик (розділення вкладів розмірів кристалітів та напруг між ними, підпункт 4.2.1.2) автором використано методику Вільямсона-Хола з апроксимацією дифракційних профілів функціями Гауса. Практика свідчить, що більш доцільним був би варіант використання функцій Войта (Voight), або псевдо-Войта. При цьому автором отримано, проте не в повній мірі інтерпретовано, результат про зміну знаку механічних напруг тільки для випадку використання гексаметилентетраміну в якості хелатоутворюючого агента. Яку модель можна запропонувати для пояснення спостережуваного результату, зокрема з точки зору величини очікуваної температури автогоріння реакційного середовища?

7. На рисунку 4.14 представлено дифрактограми наночастинок $ZnCr_2O_4$, отриманих методом золь-гель автогоріння після додаткового відпалу при 500, 700, 800 і 900 °С. Чітко спостерігається зміна FWHM для основних дифракційних піків, що відповідає збільшенню розмірів кристалітів. Автором здійснено повнопрофільний рітвелдівський аналіз (FullProf). Водночас в роботі відсутній порівняльний аналіз результатів вимірювання розмірів кристалітів, отриманих рентгенівським методом та розмірів частинок $ZnCr_2O_4$ (Fd-3m), отриманих прямим спостереженням (SEM). Чи можна здійснити таке порівняння?

Хочу наголосити на тому, що вказані вище зауваження мають рекомендаційний характер, ніяким чином не стосуються висновків та наукових положень, що формують наукову новизну отриманих автором результатів та ніяким чином не применшують їх наукову та практичну цінність.

9. Висновки щодо дисертації

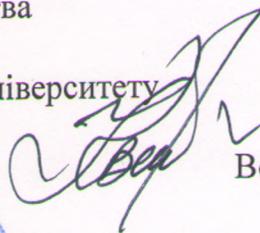
Дисертаційна робота Михайловича Василя Васильовича «Проектування нанорозмірних оксидних діелектричних матеріалів для електронних пристроїв», подана до захисту на здобуття наукового ступеня доктора філософії, з галузі знань 10 "Природничі науки" за спеціальністю 104 "Фізика та астрономія" є завершеною науковою роботою, яка містить обґрунтовані наукові результати. У дисертації автору вдалося розв'язати важливу науково-прикладну задачу – встановлення взаємозв'язків між морфологічними та електрофізичними властивостями ультрадисперсних оксидів зі структурами перовскіту та шпінелі, отриманих методами гідротермального синтезу та золь-гель автоспалювання. Одержані наукові та практичні результати є значущими для галузі електроніки та автономної енергетики в цілому. Тема і зміст дисертаційної роботи відповідають спеціальності 104 "Фізика та астрономія".

Таким чином, враховуючи актуальність теми дисертації, обґрунтованість наукових положень, висновків, їх наукову новизну та практичну цінність, повноту викладу в наукових публікаціях, відсутність порушень академічної доброчесності, вважаю, що дисертація повністю відповідає вимогам «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 року № 44, та її автор, Михайлович Василь Васильович, заслуговує на присудження йому наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 "Фізика та астрономія".

Офіційний опонент:

завідувач кафедри матеріалознавства
і новітніх технологій

Прикарпатського національного університету
імені Василя Стефаника
д.ф.-м.н., професор



Володимир КОЦЮБИНСЬКИЙ

Підпис Коцюбинського В.О. засвідчую:



ПІДПИС <i>В. Коцюбинського</i>
ЗАСВІДЧУЮ
Начальник відділу кадрів
<i>[Signature]</i> Орест СМІШКО
« 27 » 10 20 23 р.