

ВІДГУК

офіційного опонента - *Теребіленко Катерини Володимирівни*, доктора хімічних наук, доцента, доцента кафедри неорганічної хімії хімічного факультету

Київського національного університету імені Тараса Шевченка на дисертацію Михайловича Василя Васильовича

«Проектування нанорозмірних оксидних діелектричних матеріалів для електронних пристроїв»

подану на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10- Природничі науки, спеціальності 104 – Фізика та астрономія

Актуальність теми.

Контрольований синтез наносистем певної морфології та розміру вже понад два десятки років задає вектор наукових інтересів в галузі матеріалознавства та технологіях мініатюризації пристроїв та механізмів. У випадку діелектричних матеріалів визначну роль у створенні конденсаторів, суперконденсаторів, сучасних сенсорів та транзисторів, мініатюризація яких є одним із пріоритетних напрямків сучасних нанотехнологій мають оксидні системи до яких можна віднести і матеріали зі структурою перовськіту та шпінелі. Ключовим об'єктом представленої дисертаційної роботи є бар'єр титанат зі структурою перовськіту, розмір та морфологія якого розглянута у призмі зміни діелектричних властивостей. Систематичний підхід до методології стабілізації наночасточок в даній роботі, дозволило виявити ключові фактори та умови, за яких вдається не тільки отримувати наноструктури із визначеною морфологією, але й комплексно покращувати діелектричні властивості наноматеріалів. Дисертаційна робота спрямована на покращення діелектричних властивостей наноматеріалів на основі оксидів зі структурою перовськіту та шпінелі шляхом їх контрольованого синтезу із визначеною морфологією, функціоналізацію поверхні та впровадженні функціоналізованих наноматеріалів в тонкі плівки та виготовленню на їх основі пристроїв. Це робить дану роботу цінною та направленою на вирішення актуальних задач матеріалознавства. Таким чином, **робота є актуальною** як з теоретичної, так і практичної точки зору.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Робота виконувалася відповідно до наукової тематики кафедри інформаційних технологій та комп'ютерної фізики Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича «Структура і фізико-механічні властивості, деформації та механізми дефектоутворення у різних конденсованих середовищах: монокристалах, полікристалах, композитних матеріалах і нанорозмірних структурах» (номер держреєстрації 0116U006147, 2016 – 2020 рр.) та «Механізми структурних релаксації та дефектоутворення в гетеросистемах, тонких плівках і нанокompозитних матеріалах» (№ держреєстрації: 122U000932, 2022-2024 рр.).

Частина дисертаційного дослідження проводилась в рамках міжнародного стажування дисертанта за програмами Еразмус+ та DAAD.

Особистий внесок здобувача в отриманні наукових результатів.

Основний об'єм експериментальної роботи по синтезу, визначенні морфології, розрахунку ширини забороненої зони, комплексному дослідженні діелектричних вимірювань успішно виконано безпосередньо автором.

При виконанні синтетичної частини роботи автором проявлено працездатність, володіння навиками експерименту як хімічного так і фізичного, що і сприяло успішному виконанню цієї частини роботи. Встановлення будови синтезованих сполук за даними сучасних фізико-хімічних методів було проведено спільно з фахівцями, що володіють спеціальними знаннями й досвідом. Разом з тим, аналіз, інтерпретація та узагальнення експериментальних даних, підготовка публікацій проведено як самостійно, так і з консультаціями наукових керівників д.х.н., проф. Фочук П.М. та д.ф.-м.н. проф. Фодчук І. М. та у співавторстві з іншими дослідниками, які є співавторами друкованих праць.

Таким чином, особистий внесок здобувача є суттєвим на всіх етапах дослідження і полягає в аналізі літературних даних, у виконанні основного об'єму експериментальної роботи, аналізі, інтерпретації експериментальних даних, у підготовці публікацій, тез доповідей та матеріалів дисертаційної роботи. Робота є самостійним науковим дослідженням дисертанта і не містить елементи плагіату та запозичень.

Достовірність та обґрунтованість отриманих результатів не викликають сумніву. Висновки та узагальнення в дисертаційній роботі зроблено Михайловичем В.В. за даними сучасних фізико-хімічних методів дослідження. Застосування та обговорення результатів, отриманих методами сканувальної електронної та просвічуючої електронної мікроскопії, п'єзоелектричною силовою мікроскопією, ІЧ та КР спектроскопії, рентгенографією порошку та імпедансною спектроскопією дозволило автору отримати великий масив даних та сформулювати обґрунтовані висновки.

Новизна отриманих у дисертації результатів полягає у:

1. Оптимізації гідротермальних умов синтезу BaTiO_3 із отриманням нанокристалів із визначеною морфологією та властивостями.
2. Оптимізації золь-гель методу самозагоряння для синтезу нанодисперсних MgCr_2O_4 та ZnCr_2O_4 наночастинок із контрольованою морфологією та властивостями.
3. Вперше отримано нанокристали BaTiO_3 із кубічною гранеусіченою та усіченою ромбододекаедричною морфологією. Зокрема перевірено відтворюваність синтезу та успішно реалізовано моделювання поверхні нанокристалів BaTiO_3 олеїною кислотою.
4. Встановлено та описано структуру та функціоналізацію поверхні наночастинок.
5. Встановлено особливості впливу морфології нанокристалів на діелектричні властивості.
6. Розроблена методика, що дозволяє отримати стабільні суспензії – чорнила, необхідні для осадження тонких плівок.
7. Визначено ключові параметри якісного осадження плівок із контрольованою товщиною. Отримано серію тонких плівок із наперед визначеними параметрами (товщина, площа, однорідність)
8. Отримано серію конденсаторів на основі синтезованих діелектричних наночастинок. Досліджено їх діелектричні та ємнісні характеристики.

Наукове та практичне значення отриманих результатів:

1. Отримано серію наносистем із контрольованими параметрами як із морфологічної, так і кристалічної точки зору. Отримані результати, які включають методику контрольованого синтезу нанокристалів з високою діелектричною сталою, дозволять впровадження отриманих систем у серію мікро- та нанорозмірних приладів таких як, конденсатори, суперконденсатори, транзистори, сенсори та ін.
2. Систематичний підхід до методик синтезу використаних в даній роботі, дозволило виявити ключові фактори та умови, за яких вдається не тільки отримувати наноструктури із визначеною морфологією, але і комплексно покращувати діелектричні властивості наноматеріалів.
3. Отримані результати та висновки в даній роботі дозволять науковій спільноті отримувати нові морфології для наносистем, що в свою чергу дозволить розширювати спектр практичного застосування матеріалів, оскільки нова морфологія – це нові властивості, які проявляє наноматеріал.
4. Запропонована методика нанесення тонких плівок сприятиме отриманню високоякісних тонких плівок на основі різного типу наночастинок, оскільки необхідні для цього умови та параметри не вимагають особливих енергозатрат, не прив'язана виключно до досліджених у дисертації систем, не вимагає комплексного обладнання чи специфічних умов, що робить дану методику практичною та загальнодоступною.

Повнота викладення матеріалів дисертації в роботах, опублікованих автором.

За темою дисертаційної роботи опубліковано 4 статті у високореєтингових виданнях, що реферуються наукометричною базою SCOPUS та належать до кватилів Q1-Q2, одному профільному українському виданню та тез шести доповідей на міжнародних та всеукраїнських конференціях.

Відповідність принципам академічної доброчесності.

Порушень академічної доброчесності в дисертації та наукових публікаціях Михайловича В.В. не виявлено. Посилання на дослідження інших авторів є коректними

Оцінка змісту дисертації, її завершеність.

Дисертаційна робота Михайловича В.В. викладена на 179 сторінках тексту і складається з анотації, вступу, літературного огляду (розділ 1), чотирьох основних розділів, експериментальної частини, висновків, переліку літературних джерел (208 посилань) та додатків.

Перший розділ – огляд літератури - складає 35 сторінок і включає 168 посилання до 2023 року включно. В ньому здобувач висвітлив основні методи одержання оксидних діелектричних керамік та методи їх дослідження. Розділ закінчується висновками. У першому підрозділі наведено актуальні методи синтезу діелектричних оксидних наночастинок і вплив морфології та граней частинок на їхні фізичні властивості. У другому підрозділі представлені діелектричні, оптичні, сегнетоелектричні, п'єзоелектричні властивості нанорозмірних частинок діелектричних оксидів. У третьому підрозділі описано методи наноструктурування та організації діелектричних наночастинок в однорідні тонкі плівки. У останньому підрозділі проілюстровано застосування матеріалів діелектричного типу в пристроях накопичення енергії, конденсаторах, суперконденсаторах, транзисторах та інших пристроях.

Другий розділ присвячено методам дослідження отриманих оксидних керамік. Варто підкреслити, що розділ написано в традиційному для країн ЄС стилі: до кожного методу дослідження подано основи відповідного методу і принцип застосування фізико-хімічних методів аналізу.

Третій розділ присвячено синтезу та характеристиці діелектричних систем наночастинок типу перовскіту. Зокрема, експериментальним шляхом було отримано ряд систем наночастинок титанату барію з контрольованою морфологією та розміром: кубічні наночастинки (середній розмір близько 15 нм), усічені кубоїдальні наночастинки (середній розмір близько 100 нм) та усічених ромбододекаедричних наночастинок (середній розмір близько 110 нм).

Слід зазначити, що наночастинки з усіченою ромбододекаедричною та усіченою кубоїдальною морфологією BaTiO_3 були отримані та описані дисертантом вперше. Досліджено вплив морфології частинок на діелектричні властивості наночастинок на основі титанату барію. ІЧ спектроскопія показала успішну функціоналізацію поверхні олеїновою кислотою, що в подальшому дозволило приготувати стабільні колоїдні розчини для осадження тонких плівок і виготовлення пристроїв. Рентгенографія порошку використана для підтвердження тетрагональної модифікації пероськіту. Наявність постійної фероелектричної поляризації на рівні окремих частинок була доведена за допомогою п'єзоелектричної силової мікроскопії при прикладеному зовнішньому полі від -15 до 15 В. В цій частині дисертаційної роботи Михайловичем В.В. показано гарне володіння фізичними методами дослідження та навиків хімічного синтезу у присутності поверхнево-активних речовин – олеїнової кислоти.

У четвертому розділі описано методику варіювання морфологією систем типу шпінелі та її вплив на діелектричні властивості. Для отримання нанокристалів MgCr_2O_4 і ZnCr_2O_4 було використано метод золь-гель автогоріння. Результати експерименту свідчать, що на розмір, ширину забороненої зони та діелектричні властивості отриманих наночастинок шпінелі впливають декілька факторів, зокрема час горіння гелю, температура горіння та ентальпія горіння твердого хелатно-зв'язуючого агента.

У п'ятому розділі узагальнено можливості інтеграції одержаних наночастинок типу шпінелі та перовскіту в електронні пристрої. Першим кроком на цьому шляху була функціоналізація поверхні наночастинок з метою отримання стабільних суспензій, які будуть використовуватися для осадження тонких плівок. Для виготовлення тонких плівок були використані два методи, а саме: діелектрофорез та “drop casting”. Для наноматеріалів зі структурою перовскіту та шпінелі товщина отриманих тонких плівок варіюється від 400 нм до 4300 нм. Якість поверхні та елементний склад плівок було досліджено за допомогою скануючої електронної мікроскопії. Ефективність виготовлених конденсаторів було досліджено методом імпеданс спектроскопії. У цьому

розділі наведено докладну схему створення плівок різної товщини на металізовані підкладки. Вважаю, що цей розділ представляє вагомий вклад у підходи до мініатюризації сучасних конденсаторів.

Сформульовані основні результати роботи наведені в висновках.

Таким чином, суть самої роботи не викликає жодних зауважень, проте необхідно звернути увагу на деякі недоліки та запитання, що нерозкриті у тексті дисертаційної роботи:

1. Автор не дотримується єдиної системи позначень щодо загальноживаних методів досліджень, що ускладнює сприйняття тексту дисертації. Так, рентгенівська порошкова дифракція у дисертаційній роботі називається то «X - променева порошкова дифракція» (стор.3, стор.88, стор.100 та стор.102), «порошкова X-променева дифракція» (стор.76) то «X-променевий аналіз» (стор. 83) або ж загальноживаним «методом рентгенівської порошкової дифракції» (стор.111). Останній термін є загально рекомендованим в українській науковій мові, на відміну від прямого перекладу англійського терміну «X-Ray powder diffraction».
2. На стор.70 дисертант наводить сферу використання методу рентгенівської порошкової дифракції як: «Перетворення дифракційних сигналів у d-відстані дозволяє ідентифікувати мінерал, оскільки для кожного мінералу встановлені унікальні d-відстані». Насправді, метод застосовується для широкого кола кристалічних сполук та матеріалів, в тому числі нових, синтетично отриманих, а не обмежується тільки мінералами.
3. Висновки роботи на стор. 150-152 оформлені у вигляді анотації, не розділені на підпункти, кожна теза яких має висвітлювати один з висновків роботи. Також вважаю недоречним вживати у висновках роботи фрази «Протягом останнього десятиліття спостерігається підвищений інтерес наукової спільноти» та «..... зумовлена перспективою налаштування властивостей наноматеріалів». Ці фрази мають загальний характер і мають бути розміщені у вступі або актуальності роботи.

4. На стор.75 таблиця 3.1. ілюструє один з основних здобутків дисертаційного дослідження, а саме: синтез BaTiO_3 з усіченою ромбічною додекаедричною та кубічною гранеусіченою морфологією шляхом варіювання трьох параметрів у синтезі: концентрацією олеїнової кислоти, температури та часу сольвотермального процесу. Який з цих параметрів, на думку дисертанта, відіграє вирішальну роль у морфології одержаних наночастинок?
5. Який сенс вкладає дисертант у термін «ангійнгова обробка», що введено на стор.101 дисертаційної роботи?
6. При синтезі наночасточок шпінелі MgCr_2O_4 при обробці в інтервалі 450 - 900 °С в ІЧ- спектрах (рис.4.2., стор.101) не зникають смуги при 1630 см^{-1} , що свідчить про наявність координованої води та ОН – груп. Чи означає цей факт, що отримані зразки гігроскопічні або потребують відпалу при більш високих температурах?
7. Дисертантом встановлено процес перетворення Cr(VI) до Cr(III) (стор.102) для зразків MgCr_2O_4 при нагріванні до 500 - 750 °С. Яка сполука відіграє роль відновника в цьому процесі?
8. Метод ІЧ спектроскопії дисертантом успішно використано для зразків MgCr_2O_4 , де характеристичні смуги показали і наявність води і хрому(VI). Чому аналогічні підходи не були використані для порошоків з подібним складом ZnCr_2O_4 ?
9. Чим можна пояснити той факт, що діелектрична проникність конденсаторів на основі BaTiO_3 з розміром часточок 15 нм виявилась низькою?

У тексті дисертаційної роботи подекуди зустрічаються описки та невдалі вирази, наприклад: «градки» замість «гратки» на стор.112, замість фрази «виведення структури методом Рітвельда» варто вживати «визначення структури методом Рітвельда», замість «металевих катіонів» (стор. 100) слід вживати «катіони металічних елементів», метод «УФ-Вид аналіз нанокристалів» (стор.106) відповідає ультрафіолетовій спектроскопії відбиття, а термін «каталітичні аналізи» (стор.109) краще замінити на «визначення каталітичної

активності». Ці незначні описки пов'язані в першу чергу з нюансами перекладу з англomовних джерел і не впливають на загальне позитивне враження від дисертаційної роботи.

Загальний висновок.

Дисертація Михайловича В. В. на тему «**Проектування нанорозмірних оксидних діелектричних матеріалів для електронних пристроїв**» подана на здобуття ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія» є завершеним науковим дослідженням, результати якого можуть бути використані для створення нових конденсаторів на основі оксидних наночасточок зі структурою перовскіту та шпінелі. У роботі та наукових публікаціях немає порушень академічної доброчесності. Вважаю, що за актуальністю, новизною, практичним значенням та обсягом результатів дисертаційна робота відповідає вимогам наказу МОН України №40 від 12.01.2017р. «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації» (з наступними змінами) та «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 №44 від 12 січня 2022 року, а її автор, Михайлович Василь Васильович, без сумніву заслуговує присудження йому ступеня доктора філософії в галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія».

Офіційний опонент:

Доктор хімічних наук,
доцент кафедри неорганічної хімії
хімічного факультету
Київського національного університету
імені Тараса Шевченка

Катерина ТЕРЕБІЛЕНКО

