

Рішення спеціалізованої вченої ради ДФ 76.051.032 про присудження ступеня доктора філософії

Спеціалізована вчена рада ДФ 76.051.032 Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича, Міністерства освіти і науки України, м. Чернівці прийняла рішення про присудження ступеня доктора філософії галузі знань 10 Природничі науки на підставі прилюдного захисту дисертації «Проектування нанорозмірних оксидних діелектричних матеріалів для електронних пристроїв» за спеціальністю 104 Фізика та астрономія «20» листопада 2023 року.

Михайлович Василь Васильович 1993 року народження, громадянин України, освіта вища: закінчив у 2017 році Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича за спеціальністю «Колоїдна хімія та нанохімія».

Дисертацію виконано у Чернівецькому національному університеті імені Юрія Федьковича, МОН України, м. Чернівці.

Наукові керівники – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри інформаційних технологій та комп'ютерної фізики Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича - Фодчук Ігор Михайлович та доктор хімічних наук, професор кафедри хімії та експертизи харчової продукції Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича - Фочук Петро Михайлович.

Здобувач має 14,5 наукових публікацій за темою дисертації, основні результати висвітлені у 4 публікаціях у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у наукометричних базах даних Web of Science Core Collection та Scopus, кожен з яких відноситься до Q1 чи Q2, що прирівнюється до 8 публікацій; 6 – у збірниках тез, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації, а також 0,5 публікації – у журналі, який додатково відображає наукові результати дисертації:

1. Moradi, P., Taheri-Nassaj, E., Yourdkhani, A., Mykhailovych, V., Diaconu, A. and Rotaru, A., 2023. Enhanced energy storage performance in reaction-sintered AgNbO₃ antiferroelectric ceramics. *Dalton Transactions*, 52(14), pp.4462-4474. (Scopus, Web of Science) (Q1)
2. Mihai, L., Caruntu, G., Rotaru, A., Caruntu, D., Mykhailovych, V., Ciomaga, C.E., Horchidan, N., Stancalie, A. and Marcu, A., 2023. GHz-THz Dielectric Properties of Flexible Matrix-Embedded BTO Nanoparticles. *Materials*, 16(3), p.1292. ISSN: 1996-1944 (Scopus, Web of Science) (Q2)
3. Kavey, B.D., Caruntu, D., Mykhailovych, V. and Caruntu, G., 2022. Ferroelectric monodisperse La-doped barium titanate cuboidal nanocrystals

prepared by a solvothermal route. *CrystEngComm*, 24(40), pp.7089-7102. (Scopus, Web of Science) (Q2)

4. Mykhailovych, V., Kanak, A., Cojocar, Ş., Chitoiu-Arsene, E.D., Palamaru, M.N., Iordan, A.R., Korovyanko, O., Diaconu, A., Ciobanu, V.G., Caruntu, G. and Lushchak, O., 2021. Structural, Optical, and Catalytic Properties of $MgCr_2O_4$ Spinel-Type Nanostructures Synthesized by Sol–Gel Auto-Combustion Method. *Catalysts*, 11(12), p.1476. (Scopus, Web of Science) (Q2)

У дискусії взяли участь голова і члени спеціалізованої вченої ради та присутні на захисті фахівці:

Головацький Володимир Анатолійович, доктор фізико-математичних наук, професор, професор кафедри термоелектрики та медичної фізики Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича. Без зауважень.

Коцюбинський Володимир Олегович, доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри матеріалознавства і новітніх технологій фізико-технічного факультету Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Зауваження:

1. В дисертаційному дослідженні присутні термінологічні конструкції, не зовсім вдалі з точки зору побудови, наприклад "діелектрична стала конденсаторів", "впровадження наноматеріалів у мікро- та нанопрілади 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-розсіяння" (очевидно, малася 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

олеїною кислотою поверхнею (рис.3.5), зокрема трансформацію поглинання в області $1750\text{-}1250\text{ см}^{-1}$ зі зникненням характерного для олеїнової кислоти інтенсивного піку поглинання при 1710 см^{-1} .

4. Дослідження діелектричних властивостей досліджуваних матеріалів, зокрема наночастинок BaTiO_3 кубічної морфології, передбачало отримання полімерних плівок з інкапсулюваними 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 $10^4\text{-}10^5\text{ Гц}$. 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 $900\text{ }^\circ\text{C}$. Чітко спостерігається зміна FWHM для основних дифракційних піків, що відповідає збільшенню розмірів кристалітів. Автором здійснено повнопрофільний рїтвелдівський аналіз (FullProf). Водночас в роботі відсутній порівняльний аналіз результатів вимірювання розмірів кристалітів, отриманих рентгенівським методом та розмірів частинок

ZnCr₂O₄ (Fd-3m), отриманих прямим спостереженням (SEM). Чи можна здійснити таке порівняння?

Теребіленко Катерина Володимирівна, доктор хімічних наук, доцент, доцент кафедри неорганічної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Зауваження:

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 ВаТіО₃ 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 «ангінгова обробка», що введено на стор.101 дисертаційної роботи?

6. При синтезі наночастинок шпінелі MgCr₂O₄ при обробці в інтервалі 450 - 900 °C 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 MgCr₂O₄ при нагріванні до 500 - 750 °C. 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 порошків 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 англійських джерел і не впливають на загальне позитивне враження від дисертаційної роботи.

Баловсяк Сергій Васильович, доктор технічних наук, доцент кафедри комп'ютерних систем та мереж Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича. Зауваження:

1. У роботі не пояснено, як обчислювалися розміри нанокристалів на зображеннях скануючої електронної мікроскопії (наприклад, на рис. 3.7).

2. На окремих рисунках (наприклад, рис. 3.9, рис. 3.16) підписи показано шрифтом надто малого розміру.

3. Не проведено аналіз форми гістограм розподілу розмірів наночастинок (рис. 4.6), зокрема, не проаналізовано симетрію чи асиметрію гістограм; не описано гістограми за допомогою функціональних залежностей (наприклад, нормальним законом розподілу).

4. У роботі містяться незначні неточності та описки.

Сеті Юлія Олександрівна, доктор фізико-математичних наук, професор, професор кафедри інформаційних технологій та комп'ютерної фізики Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича. Зауваження:

1. Автор дисертації використовує теоретичні розрахунки розмірів нанокристалів, виконані на основі експериментально отриманих даних з X-променевого аналізу, метод Вільямсона-Хола. На мою думку, було б доречним детальніше викласти методологію розрахунків у тексті дисертації.

2. У роботі використовується методика Рітвельда для опису кристалографічних параметрів сполуки цинк хроміту. Було б доцільним виконати порівняльний аналіз для всіх отриманих сполук даним методом.

3. У роботі зустрічаються описки та не завжди коректна термінологія.

Результати голосування:

«За» 5 членів ради,
«Проти» 0 членів ради.

На підставі результатів голосування спеціалізована вчена рада ДФ 76.051.032 присуджує Михайловичу Василю Васильовичу ступінь доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 104 Фізика та астрономія.

**Голова спеціалізованої
вченої ради ДФ 76.051.032
доктор фіз.-мат. наук, професор**



**Володимир
ГОЛОВАЦЬКИЙ**