

ВИСНОВОК

про наукову новизну, теоретичне і практичне значення результатів дисертації Михайловича Василя Васильовича на тему:

“Проектування нанорозмірних оксидних діелектричних матеріалів для електронних пристроїв”,

поданої на здобуття ступеня доктора філософії

за спеціальністю 104 – Фізика та астрономія

в галузі знань 10 – Природничі науки

1. Обґрунтування вибору теми дослідження та її зв'язок із планами наукових робіт Університету.

Сьогодні діелектричні матеріали відіграють ключову роль в електронних пристроях, таких як конденсатори, суперконденсатори, діоди, транзистори, сенсори тощо. Серед широкого спектру діелектриків одними з найцікавіших матеріалів є ті, що характеризуються високою діелектричною проникністю, які також називаються «high-k» матеріалами. До категорії high-k матеріалів належать діелектрики на основі оксидів, серед яких можна виділити такі приклади, як перовскіти на основі барію титанату та шпінелі на основі метал хромітів. Ці дві категорії матеріалів викликають зростаючий інтерес, оскільки вони мають високі діелектричні, фєроелектричні, п'єзоелектричні, піроелектричні та інші властивості, що робить їх ідеальними кандидатами для застосування в мікро- та наноелектроніці.

Потреба в матеріалах з високою діелектричною проникністю виникла через необхідність покращення експлуатаційних характеристик конденсаторів. Застосування матеріалів з високою діелектричною проникністю може збільшити значення накопичення енергії (ємність) конденсаторів настільки, що вони стають суперконденсаторами або ультраконденсаторами. В основному, визначення суперконденсатора пов'язане з тим, що значення ємності набагато вище, ніж у інших конденсаторів. Крім того суперконденсатор має відмінну від простого конденсатора конструкцію, Однак, завдяки застосуванню діелектричних матеріалів із високою діелектричною сталою у конструкцію звичайного плоско-паралельного конденсатора, може призвести до отримання властивостей суперконденсатора.

Зокрема, протягом останнього десятиріччя спостерігається зростаючий інтерес до синтезу наноматеріалів з контрольованою морфологією. Це пояснюється тим, що властивості нанорозмірних матеріалів залежать не тільки від їх розміру та кристалічної структури, але і від їх форми. Ця тенденція була продемонстрована декількома групами на прикладі оптичних, електричних, ізоляційних та інших властивостях. Тим самим мотивуючи дослідження впливу морфології на покращення діелектричних властивостей матеріалів.

У цьому контексті дана дисертаційна робота присвячена контрольованому синтезу, дослідженню фізико-хімічних властивостей, функціоналізації та інтеграції нанорозмірних перовскітів типу BaTiO_3 та шпінелів типу ZnCr_2O_4 у планарних високоємнісних конденсаторах.

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 державної реєстрації 0116U006147, 2016 – 2020 рр.) та

«Механізми структурних релаксації та дефектоутворення в гетеросистемах, тонких плівках і нанокompозитних матеріалах» (№ державної реєстрації: 122U000932, 2022-2024 рр.)

Зокрема частина дисертаційного дослідження проводилась в рамках міжнародного стажування за кордоном за програмами Еразмус+ та DAAD.

Мета роботи полягала у покращенні діелектричних властивостей наноматеріалів шляхом їх контрольованого синтезу із визначеною морфологією; впровадженні функціоналізованих наноматеріалів в тонкі плівки та виготовлення на їх основі пристроїв.

Об'єктом дослідження були діелектричні, структурні та оптичні властивості наносистем, методи контролю та моделювання морфології нанокристалів, впровадження наноматеріалів у мікро- та наноприлади на основі конденсаторів.

Предметом дослідження були нанокристали BaTiO_3 , MgCr_2O_4 та ZnCr_2O_4 з різною морфологією та розмірами, та різною діелектричною сталою; тонкі плівки з різною товщиною, інфрачервоні спектри, структура, ємність та діелектрична стала конденсаторів.

Методи дослідження:

Геометрія та морфологія нанокристалів досліджувались за допомогою скануючого електронного мікроскопа (SEM) Hitachi SU-70 (FE-SEM), оснащеного ЕДХ-детектором Oxford Instrument. Всі SEM вимірювання проводили за прискорюючої напруги в 20 кВ. Кристалічну структуру та фазову чистоту нанокристалів аналізували за допомогою Раманівської спектроскопії з використанням системи Horiba LabRAM HR Evolution та порошкової X-променевої дифракції з використанням системи Panalytical X'Pert з монохроматичним випромінюванням $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ при 40 кВ та 40 мА). Раманівські спектри реєструвались на приладі Horiba за атмосферних умов в діапазоні довжин хвиль від 100 до 1000 cm^{-1} . Дифрактограми були записані при кімнатній температурі з використанням методу ступінчастого сканування, що охоплює діапазон 2θ від 10 до 80 градусів з розміром кроку 0.02 градуса і часом експозиції на крок 10 секунд.

Отримані дифрактограми аналізувались за допомогою програмного забезпечення High Score Plus. Вимірювання інфрачервоного спектру проводили при кімнатній температурі за допомогою спектрометра Perkin Elmer Spectrum Two™. Імпеданс спектроскопію використано для вимірювання діелектричних властивостей наночастинок та осаджених плівок. Вимірювання проводили на спектрометрі CONCEPT 40 (Novocontrol GmbH), оснащеному високопродуктивним частотним аналізатором Alpha-A, що охоплює діапазон частот від 1 Гц до 1 МГц.

2. Формування наукового завдання, нове розв'язання якого отримано в дисертації:

Наукові завдання, розв'язання яких отримано у дисертаційному дослідженні, полягають у: адаптації методу синтезу оксидних діелектричних наночастинок з метою отриманням наночастинок із визначеною заздалегідь морфологією;

визначенні ключових параметрів, що впливають на морфологію та властивості матеріалу; проведенні діагностики діелектричних, структурних та оптичних властивостей отриманих нанокристалів; розробці методології отримання стійких суспензії-чорнил; осадженні тонких плівок з використанням чорнил та подальшим їх впровадженням у конденсатори на основі BaTiO_3 , MgCr_2O_4 та ZnCr_2O_4 . Вище згадані нові завдання були повністю розв'язані у даній дисертації.

3. Наукові положення, розроблені особисто дисертантом, та їх новизна:

1. Модифіковано гідротермічний метод синтезу BaTiO_3 із отриманням нанокристалів із визначеною морфологією та властивостями.
2. Модифіковано метод золь-гель самозагоряння для синтезу 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 технологічне моделювання поверхні нанокристалів BaTiO_3 .
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 отриманих діелектричних наночастинок. Досліджено їх діелектричні та ємнісні характеристики.

4. Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій, які захищаються:

Достовірність отриманих наукових результатів та висновків базується на тому, що використовувались добре апробовані експериментальні на теоретичні методи дослідження наноструктур та наносистем. Зокрема всі властивості наноматеріалів комплексно досліджено на високоточному сучасному обладнанні з використанням апробованих методів аналізу, включаючи скануючу електронну мікроскопію з емісією поля, X-променеви́й аналіз, інфрачервону Фур'є-перетворюючу та Раманівську спектроскопію, енергодисперсійний X-променеви́й аналіз, імпеданс аналіз та інші. Отримані практичні результати та висновки дисертаційного дослідження узгоджуються з експериментальними результатами інших авторів.

Зокрема, достовірність результатів підтверджується результатами, опублікованими в міжнародних журналах проіндексованих в наукометричних базах Web of Science та Scopus, виступів на міжнародних конференціях, які відображають особистий внесок у розв'язанні науково прикладної проблеми.

Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, висновків до розділів, загальних висновків та списку використаних джерел. Дисертаційна робота є самостійною науковою працею. Висновки, рекомендації та пропозиції, що характеризують, зокрема, наукову новизну дослідження, сформовані автором дисертації.

5. Рівень теоретичної підготовки здобувача, його особистий внесок у розв'язання конкретного наукового завдання. Рівень обізнаності здобувача з результатами наукових досліджень інших вчених.

Дисертація представляє собою оригінальну наукову роботу, в якій викладені оригінальні ідеї та розробки для розв'язання поставлених задач. Робота включає в себе теоретичні та методичні положення, а також висновки, що були сформульовані автором особисто. Всі використані ідеї, положення та гіпотези інших дослідників належним чином цитуються та використовуються лише для обґрунтування власних результатів. Дослідження, проведені в рамках дисертації, мають наукову обґрунтованість, використовують методи,

які відповідають предмету дослідження, меті та завданням роботи. Робота включає якісний і кількісний аналіз даних, можливість відтворення експериментів, включаючи практичні застосування, а також порівняння отриманих результатів з іншими науковими дослідженнями.

Здобувач має високий рівень обізнаності з результатами інших досліджень, який підтверджується ретельним оглядом наукових джерел, представленим у розділі 1 дисертаційної роботи. Зокрема здобувач

- брав участь в обговоренні та вирішенні всіх поставлених задач;
- швидко засвоював нові знання та вміло використовував їх на практиці;
- розробив методику для контрольованого синтезу нанокристалів із визначеною морфологією;
- вміло аналізував отримані результати, незважаючи на складності;
- адаптував методику функціоналізації нанокристалів із метою отримання стальних суспензій-чорнил;
- засвоїв роботу на сучасному обладнанні в рамках міжнародних стажувань, а також самостійно проводив дослідження на ньому, ставши оператором;
- виконав розрахунки залежностей властивостей наноматеріалів від їх морфології;
- розробив методику нанесення тонких плівок з контрольованим осадженням;
- продемонстрував практичне застосування отриманих систем шляхом їх впровадження в конденсатори;
- вміло виклав отримані результати у вигляді рукопису та статей, які були прийняті до міжнародних журналів;
- застосував комплексний підхід до обробки даних, а також їх інтерпретації.

6. Наукове та практичне значення роботи:

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.

7. Повнота викладу матеріалів дисертації у публікаціях та особистий внесок здобувача у публікації, виконані у співавторстві

Особистий внесок здобувача в публікації такий, який вказаний у пункті 5 цього висновку.

Результати перевірки тексту дисертації з використанням антиплагіатної системи UNICHECK показав на 0,29 % схожості із джерелами з Інтернету. Робота відповідає принципам доброчесності.

Основні положення і висновки дисертаційної роботи викладені у 5 наукових працях, які представлені наукових виданнях, таких як CrystEngComm, Dalton Transaction, Materials та Catalysts. Чотири з п'яти статей опубліковані у журналах, проіндексованих у Scopus та Web of Science (одна - Q1, три - Q2)

Матеріали дисертації доповідалися на міжнародних та вітчизняних наукових конференціях, за результатами яких було опубліковано 6 тез доповідей.

Результати дисертації повною мірою викладені в зазначених публікаціях.

Статті у зарубіжних виданнях, індексованих в наукометричній базі Web of Science та Scopus

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., Cojocaru, Ș., 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 MgCr₂O₄ Spinel-Type Nanostructures Synthesized by Sol-Gel Auto-Combustion Method. *Catalysts*, 11(12), p.1476. (Scopus, Web of Science) (Q2)

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації

5. Михайлович В.В., Михайлович М.П., Фочук П.М., Халавка Ю.Б., 2020, Вплив температури горіння хелатно-зв'язувального агента на морфологію наночастинок ZnCr₂O₄, *Науковий вісник Чернівецького університету*. - Випуск 827.: Хімія. – Чернівці, 2020 – сторінки -23-27

Публікації, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

- 1) V. Mykhailovych, G. Caruntu, I-M. Risca, A. Graur, A. Diaconu, A. Rotaru. Colloidal solution based BaTiO₃ thin films, 14th International Conference on Physics of Advanced Materials, September 08-15, 2022, Dubrovnik, Croatia. P. 165-167.
- 2) V. Mykhailovych, A. Graur, A. Diaconu, Y. Khalavka, A. Rotaru. Multiferroic Materials as Active Components for Electronic Devices. *IX International Scientific-*

Practical Conference Physical and Technological Problems of Transmission, Processing and Storage of Information in Infocommunication Systems 21-23 October 2021, Chernivtsi-Suceava (Ukraine-Romania). P. 48.

- 3) V. Mykhailovych, A. Kanak, M. Mykhailovych, etc., Synthesis of uniform $ZnCr_2O_4$ spherical nanoparticles: *Nanotechnology and nanomaterials: Abstract book of international research and practice conference, 27-30 August 2019. Lviv, Ukraine. P. 263.*
- 4) Михайлович В.В., Михайлович М.П., Канак А.І., Халавка Ю.Б. Дослідження впливу температури та часу термообробки на морфологію наночастинок $ZnCr_2O_4$. *Лашкарьовські читання – 2019. (3-5 квітня 2019).*
- 5) V. Mykhailovych, A. Kanak, M. Starchuk., P. Fochuk. Synthesis of $ZnCr_2O_4$ nanoparticles with certain size and morphology, *International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials, 27 – 30 August 2018. Kyiv, Ukraine, P. 237.*
- 6) Михайлович В., Михайлович М., Канак А., Халавка Ю., Фочук П. Синтез та характеристика наночастинок $CoCr_2O_4$. *XVII наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2019»: Збірник наукових праць, Львів, 2-5 червня 2019 року. Львів: Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка, 2019. с. 351.*

8. Апробація матеріалів дисертації.

Результати досліджень, викладених у дисертації, доповідались та обговорювались на наступних міжнародних та вітчизняних наукових конференціях:

- 1) 14th International Conference on Physics of Advanced Materials, September 08-15, 2022, Dubrovnik, Croatia.
- 2) IX International Scientific-Practical Conference Physical and Technological Problems of Transmission, Processing and Storage of Information in Infocommunication Systems 21-23 October 2021, Chernivtsi-Suceava (Ukraine-Romania).
- 3) *Nanotechnology and nanomaterials: Abstract book of international research and practice conference, 27-30 August 2019. Lviv, Ukraine.*
- 4) Лашкарьовські читання. 3-5 квітня 2019. Київ, Україна.

5) International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials, 27 – 30 August 2018. Kyiv, Ukraine.

6) XVII наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2019»: 2-5 червня 2019. Львів, Україна

9. Оцінка мови і стилю дисертації.

Мова і стиль дисертації відповідають вимогам, що висуваються до праць такого рівня.

10. Відповідність змісту дисертації спеціальності з відповідної галузі знань, з якої вона подається до захисту.

Зміст дисертація відповідає чинним вимогам до оформлення дисертації, встановленим освітньо-науковою програмою «Фізика та астрономія» галузі знань 10 Природничі науки, спеціальності 104 Фізика та астрономія.

11. Дотримання нормативних вимог щодо оформлення дисертації.

Нормативні вимоги щодо оформлення дисертації дотримані повністю.

12. Рекомендації дисертації до захисту:

Дисертаційна робота Михайловича Василя Васильовича " Проектування нанорозмірних оксидних діелектричних матеріалів для електронних пристроїв", подана на здобуття доктора філософії у галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 104 – Фізика та астрономія за її актуальністю, науково-теоретичним рівнем, новизною, постановки та розв'язання проблеми, практичним значенням отриманих результатів відповідає вимогам пунктів 6, 7, 8, 9, «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 10 січня 2022 р. №44 (із змінами, внесеними згідно з Постановою Кабінету Міністрів України №431 від 21.03.2022 р.). За результатами публічної презентації результатів дисертації та їх обговорення на засіданні кафедри інформаційних технологій

та комп'ютерної фізики науково-навчального Інституту фізико-технічних та комп'ютерних наук Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича 11 вересня 2023 року дисертацію Михайловича Василя Васильовича рекомендовано до захисту в разовій спеціалізованій вченій раді для здобуття ступеня доктора філософії.

Голова засідання:
завідувач кафедри
інформаційних технологій та комп'ютерної фізики
Чернівецького національного університету
імені Юрія Федьковича,
доктор фізико-математичних наук



Мар'яна БОРЧА

