

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Карбовника Івана Дмитровича

“Механізми формування нанофаз та електронні процеси в шаруватих кристалічних і гібридних функціональних матеріалах”,

представлену на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук за спеціальністю
01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Науково-технічний прогрес розвитку суспільства у значній мірі визначається технологіями отримання матеріалів, які мають нове якісне практичне використання. В останні десятиріччя інтенсивно розвивається новий підхід при отриманні функціональних матеріалів електронної техніки, який пов'язаний з формуванням на поверхні та/або в об'ємі матеріалів нанорозмірних кластерів та нанофаз із якісно новими фізичними властивостями.

Дисертаційна робота доцента Карбовника І. Д. присвячена дослідженню механізмів формування нанофаз та електронних процесів, які протікають у кристалічних та гібридних матеріалах під впливом зовнішніх полів. **Актуальність роботи** обумовлюється тим, що вона присвячена з'ясуванню фізичних механізмів, які проявляються на нано- та субнанорозмірному рівнях структурної організації матеріалів, з одночасним проявом квантово-розмірного ефекту, що важливо для керованого отримання нових функціональних матеріалів електронної техніки.

Дисертаційна робота Карбовника І.Д. виконувалася на кафедрі радіофізики та комп'ютерних технологій Львівського національного університету імені Івана Франка у відповідності до програм наукової тематики у рамках проектів та держбюджетних тем:

міжнародного українсько-американського проекту Фонду цивільних досліджень “Study And Application of Functional Engineered Nanomaterials For Environmental Risks Evaluation And Protection” (SAFENANOTEC) (з 2014 по 2015 роки),

«Електронні, фононні та імпедансні спектри нано- та субмікронних фаз в йодидах лужноземельних металів» (номер держреєстрації 0107U002058, термін виконання з 1 січня 2007 р. по 31 грудня 2009 р.);

«Фізико-хімія наносистем», (за державною програмою «Нанотехнології та наноматеріали», номер держреєстрації 0110U004825, термін виконання з 1 квітня 2009 р. по 31 грудня 2010 р.);

«Оптичні спектри фрактальних кластерів» (номер держреєстрації 0110U001378, термін виконання з 1 січня 2010 р. по 31 грудня 2012 р.);

«Моделювання пристроїв і матеріалів наноелектроніки з використанням технологій розподілених та паралельних обчислень» (номер держреєстрації 0112U001288, термін виконання з 1 січня 2012 р. по 31 грудня 2013 р.), «Експериментальне дослідження та комп'ютерне моделювання наноструктурованих метал-діелектричних композитів для наноплазмоніки» (номер держреєстрації: 0115U003253, термін виконання з 1 січня 2015 р. по 31 грудня 2016 р.);

«Дослідження застосування функціональних технологічних наноматеріалів для оцінки забруднення та захисту навколишнього середовища» (номер держреєстрації 0116U007287, термін виконання з 1 липня 2016 р. по 31 грудня 2016 р.);

«Нове покоління мультифероїків, композитних і наноструктурованих матеріалів для функціональної електроніки і фотоніки» (номер державної реєстрації №0118U003608, термін виконання з 1 січня 2018 р. по 31 грудня 2020 р.);

«Універсальні вимірювальні комплекси для електрохімічних, корозійних та електроаналітичних досліджень» (номер державної реєстрації №0118U003608, термін виконання з 1 січня 2019 р. по 31 грудня 2020 р.).

Тематика цих робіт є визначальною для наукової школи, сформованої у Львівському національному університеті імені Івана Франка, і входить до пріоритетного напрямку досліджень «Нові речовини та матеріали».

Цілеспрямовані дослідницькі роботи щодо формування наноструктур та використання мікроскопічних та оптико-спектральних методик дозволили автору отримати **вперше ряд принципово нових наукових результатів**, серед яких виділю наступні:

1. Встановлено механізми формування нанорозмірних фаз на поверхні та в об'ємі шаруватих кристалах CdI_2 та визначено їхній хімічний склад. Обґрунтовано кінетичну модель формування поверхневих нанокластерів, у якій швидкість їхнього росту визначається часовою зміною градієнта концентрації іонів кадмію у приреакційній області.

2. З'ясована роль аніонної та катіонної підсистем, нестехіометрії на їхнє формування. Визначено граничну концентрацію надстехіометричних атомів кадмію (0,1 мол.%), при якій формуються наноструктури в об'ємі кристалу.

3. Виявлено нано- та мікропори, а також порожнисті мікротрубки в кристалах CdI_2 , активованих BiI_3 , та запропоновано механізм їхнього утворення. Обґрунтовано модель бімолекулярного кластера, сформованого домішковими атомами вісмуту та вакансіями кадмію.

4. Встановлена структура локальних центрів, які формують нестехіометричні атоми Cd та запропонована модель, що описує їхню чутливість до зона-зонного опромінення.

5. Показано, що поєднання специфічних матеріалів підкладки з різними органічними молекулами є ефективним підходом для створення гібридних наноструктур, які випромінюють біле світло. Обґрунтовано, що зміну параметрів багатокомпонентної люмінесценції можна досягти зміною енергії збудження.

6. Вивчено вплив зовнішнього електричного поля на процеси впорядкування молекул, що формують плівку у процесі контрольованого термічно-вакуумного осадження люмінесцентних рідкокристалічних органічних молекул при отриманні наноструктурованих гібридних плівок

7. Показано, що опромінення молекул нерезонансним поляризованим світлом суттєво зменшує імовірність утворення агрегованих молекул при формуванні наноструктурованої флуоресцентної плівки у процесі осадження диполярних молекул.

8. Запропоновано модель для обчислення загальної провідності гібридної системи «діелектрична матриця – нанонаповнювач», яка ґрунтується на формуванні матриці випадкових опорів. На основі моделі проведено розрахунок залежності електричної провідності нанокомпозитів від геометричних параметрів нанотрубок і параметрів тунельного ефекту.

9. Синтезовано нанокompозитні структури «полімерна матриця – одностінкові вуглецеві нанотрубки» та «полімерна матриця – багатостінкові вуглецеві нанотрубки» і досліджено залежність зміни їх опору від температури, частоти прикладеної змінної напруги та дози поглинутого бета- та гамма-випромінювання. Показано, що додавання нанотрубок до полімеру підвищує електропровідність та покращує чутливість до радіаційного впливу.

Наукова новизна результатів та висновків, зроблених на їхній основі, полягає у тому, що в дисертаційній роботі вперше мікроскопічними, оптичними та електрофізичними методами вивчено процеси формування наноструктур, встановлено роль аніонної та катіонної підсистем, нестехіометрії та домішок у формуванні типу та властивостей наноструктур.

На основі результатів досліджень, які приведені у дисертаційній роботі, запропоновано новий напрям у дослідженні механізмів формування кристалічних, композитних і гібридних нанорозмірних структур, перебігу електронних процесів у них, які визначають їх фізичні властивості.

Обґрунтованість та достовірність наукових висновків і результатів підтверджується використанням комплексу апробованих та загальноновизнаних методик для проведення досліджень та комп'ютерного моделювання для пояснення експериментальних результатів, а також узгодженням експериментальних даних із теоретичними.

Основні висновки та положення, сформульовані в дисертації, логічно випливають з отриманих експериментальних та теоретичних результатів.

Основні результати дисертаційної роботи Карбовника І.Д. опубліковані у відомих фахових журналах з фізики, неодноразово доповідалися на міжнародних та всеукраїнських конференціях, добре відомі спеціалістам даної галузі, про що свідчить їх цитування іншими дослідниками, а також наукометричні показники здобувача, такі як індекс Гірша, рівний 12 за даними SCOPUS та 10-ий індекс рівний 20 за даними Google Scholar.

Практична цінність результатів дисертаційної роботи визначається, насамперед, її комплексним характером, який поєднує глибоке розуміння механізмів формування нанофаз у матеріалах та фізики електронних процесів у цих матеріалах. Отримані у роботі результати можуть слугувати основою для

розвитку технологій синтезу та використання гібридних наноматеріалів, на основі яких можна створити:

- сенсори іонізуючого випромінювання,
- органічні світлодіодні структури
- покриття, що екранують електромагнітне випромінювання у певному діапазоні частот.

Чутливість інтенсивності свічення кристалів $\text{CdI}_2\text{-Cd}$ (з концентрацією надстехіометричного кадмію меншою від 0,1 мол.%) до зона-зонного опромінення можна використати для візуалізації ультрафіолетового випромінювання, а запропонований механізм електронних процесів, що пояснює зменшення інтенсивності свічення, дає змогу цілеспрямовано керувати параметрами, які зумовлюють чутливість кристалів до такого опромінення.

Створене програмне забезпечення для моделювання гібридних нанокompatитів може бути використане дослідницькими групами, які займаються синтезом таких матеріалів.

Структура дисертаційної роботи. Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, загальних висновків та списку використаних джерел із 315 найменувань. Розділи добре структуровані, в завершенні кожного з них містяться висновки.

У **першому розділі** дисертації аналізується сучасний стан формування матеріалів на нано- та субнанорозмірному рівнях їхньої структурної організації. Відзначено, що основною рисою, яка об'єднує гібридні функціональні середовища, є невпорядкованість їх атомної структури та відсутність повного розуміння процесів наноструктурування. Обґрунтовано концептуальну структуру подальших розділів роботи.

Другий розділ містить опис методик, використаних дисертантом при дослідженнях. Розглянуто фізичні принципи атомно-силової мікроскопії та алгоритми цифрової обробки зображень для розрахунку параметрів нанокластерів. Описано методики дослідження оптико-люмінесцентних досліджень, методи опрацювання спектрів і програмне забезпечення.

Третій розділ дисертації висвітлює результати вивчення нанофаз, що формуються на поверхні та в об'ємі шаруватих кристалів йодистого кадмію. З

аналізу одержаних мікроскопічних даних запропоновано дифузійний механізм росту кластерів. Методами інфрачервоної спектроскопії, спектроскопії комбінаційного розсіяння світла та фотолюмінесценції встановлено, що до складу нанофаз входять оксиди CdO та гідроксиди Cd(OH)₂ кадмію.

Досліджено вплив катіонної та аніонної підсистем та не стехіометрії на формування поверхневих наноструктур в CdI₂. Виявлено формування нанотрубок у кристалах CdI₂, легованих тривалентними іонами вісмуту та запропоновано механізм їхнього формування.

Вивчено електронні процеси, які протікають у кристалах йодистого кадмію з порушеною не стехіометрією та легованих тривалентними іонами вісмуту.

Четвертий розділ присвячений отриманню експериментальному дослідженню наноструктур методом контрольованого термічно-вакуумного осадження на діелектричні поверхні, та результати досліджень електронних процесів у таких гібридних структурах.

Проведено моделювання формування агрегатів при осадженні срібла на діелектричні підкладки та оцінено параметри таких плівок. Результати моделювання порівнюються із експериментально отриманими наноструктурованими плівками срібла. Досліджено спектри поверхневого плазмонного резонансу наноструктурованих плівок і виявлено їхню чутливість до складу навколишньої атмосфери, що можна використати для виявлення шкідливих газів.

Розрахунок локальної інтенсивності поля, яке виникає у таких структурах під дією падаючого опромінення, показав існування так-званих гарячих точок, у яких нормована інтенсивність суттєво переважає середнє значення.

Вивчено процеси формування нанофаз у гібридних органічно-неорганічних структурах плівкового типу з використанням органічних молекул: 1-пентил-2/,3/-дифлуоро-3///-метил-4////-октил-*p*-куінкуефенил та 9,10-Біс (4-пентилфенилетинил) антрацен. Встановлено, що поєднання специфічних матеріалів підкладки з різними органічними молекулами дозволяє спостерігати одночасну емісію світла з різними довжинами хвиль, що відкриває шлях до створення структур, які випромінюють біле світло.

Досліджено формування наноструктурованої флуоресцентної тонкої плівки при термічному вакуумному осадженні диполярних молекул під дією

поляризованого лазерного випромінювання з поза діапазону поглинання та вивчено оптичні, люмінесцентні і морфологічні властивості цих плівок.

У п'ятому розділі наведено результати дослідження нанокомпозитів, які формувалися шляхом додавання нанорозмірних наповнювачів – нанотрубок - у діелектричну матрицю. З використанням різних підходів до опису електропровідності запропоновано метод чисельного моделювання таких гібридних систем. У рамках цієї моделі проведено чисельні розрахунки електропровідності, та порівняння із експериментальними даними провідності нанокомпозитів на основі вуглецевих нанотрубок.

Проведено комплексні дослідження змін електричного опору цих структур від температури, частоти прикладеної змінної напруги та дози поглинутого бета- та гамма-випромінювання. Показано, що додавання нанотрубок до полімеру підвищує електропровідність та покращує чутливість до радіаційного впливу. Виявлено ефект зміни опору обох підсистем нанокомпозиту під дією бета- та гамма-випромінювання

Матеріали дисертації викладені доступно та логічно. Робота добре проілюстрована. Дисертація та автореферат оформлені з використанням сучасних засобів комп'ютерної графіки.

Автореферат дисертації повністю відображає її зміст.

Поряд з тим, до дисертаційної роботи можна зробити певні **зауваження**.

1. Доцільно було б навести числові параметри наприклад, шорсткість, які б слугували характеристиками Ван-дер-Ваальсівських поверхонь шаруватих кристалів, які розглядаються автором як модельні об'єкти при дослідженні формування нанофаз.

2. При описі структур, які формуються у процесі напилення срібла на діелектричні підкладки, доцільно було б використати поняття фрактальної розмірності.

3. Доцільно, на мій погляд, більш детально описати походження смуг поверхневого плазмонного поглинання, які спостерігаються у спектрах ультра тонких плівок срібла. та природу їхньої чутливості до атмосфери оточуючих газів.

4. Є зауваження стилістичного та технічного характеру, які стосуються використання невдалих виразів і подання ілюстративного матеріалу. Зокрема, у

дисертації не наведено результати Фур'є - спектроскопії, хоча відповідна методика описується у другому розділі. Наведені у роботі спектри (рис.13 автореферату) слід інтерпретувати як спектри екстинції (поглинання + розсіяння), а не поглинання.

Однак, зроблені зауваження не знижують загальної позитивної оцінки роботи, її наукового та практичного значення.

Дисертаційна робота Карбовника І.Д. є **завершеною науковою працею**, яка виконана на високому науковому рівні, і має безпосереднє практичне значення.

Вважаю, що дисертаційна робота “Механізми формування наночастинок в шаруватих кристалічних і гібридних функціональних матеріалах”, **повністю відповідає вимогам** п. 9, 10, 12 та 13 “Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старший науковий співробітник”, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 р. № 567, які висуваються до докторських дисертацій, а її автор, Карбовник Іван Дмитрович, **заслуговує** присудження наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

Офіційний опонент,

доктор фіз.-мат. наук, професор,
завідувач кафедри фізики

Дрогобицького державного педагогічного
університету імені Івана Франка



Р. М. Пелешчак

Підпис доктора фіз.-мат. наук, професора

Р.М. Пелешака засвідчую:

проректор з наукової роботи Дрогобицького
державного педагогічного університету
імені Івана Франка, професор



М.П. Пантюк