В І Д Г У К
офіційного опонента на дисертаційну роботу
Коваленко Марії Василівни
“Електронна енергетична структура, оптико-спектральні та сенсорні властивості наноструктур на основі ZnO",
представлену на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук по спеціальності 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Кристали оксиду цинку інтенсивно досліджуються протягом тривалого часу. Це зумовлено, сукупністю характеристик ZnO, наявністю кількох кристалографічних модифікацій, зокрема ацентричних, що зумовлює перспективність даних монокристалів для низки застосувань в якості активних середовищ для оптики та оптоелектроніки. З іншого боку, оксиди цинку масово використовуються в різних галузях (будівництво, фармація, медицина тощо), при цьому є технологічними, ефективними з економічної точки зору та екологічними матеріалами. Все це дозволяє вважати дані кристали та структури на їх основі надзвичайно перспективними для широкого впровадження, яке в свою чергу вимагає детального і всебічного дослідження фізичних параметрів.

В останні роки досягнуто значного прогресу в галузі розрахунків енергетичних спектрів, і на цій основі матеріальних параметрів кристалів та структур, з перших принципів. Це дозволяє не лише пояснити особливості фізичних властивостей досліджуваних матеріалів, але й спрогнозувати їх зміни при різних модифікаціях матеріалу, що може стати основою для подальших фундаментальних та прикладних досліджень. Тому тематика дисертаційної роботи, спрямованої на детальне вивчення електронних спектрів кристалів ZnO та нанорозмірних структур на їх основі, є без сумніву **актуальною**. Актуальність даної роботи визначається також її зв’язком з низкою наукових тем, що виконувалися за участю авторки.

Дисертаційна робота викладена на 198 сторінках, і складається з розширеної анотації, вступу, п’яти розділів, висновків та переліку літературних джерел. У вступі сформульовано мету та завдання дослідження, обґрунтовано вибір тематики та використаних методів.

Перший розділ роботи є оглядом літератури по фундаментальних властивостях досліджуваних матеріалів, структурних особливостях, відомих модифікаціях, та окремих практичних застосуваннях кристалів та нанорозмірних структур на основі ZnO. Викладені також літературні дані щодо енергетичних спектрів та фізичних властивостей оксиду цинку.

В другому розділі дисертації детально описані методи розрахунків електронних енергетичних спектрів кристалів. Описані основні наближення, що використовуються при розрахунках спектрів електронних збуджень кристалів та кластерів, зокрема метод функціоналу електронної густини, а також типові процедури розрахунків. Наведено коротку характеристику основних програмних пакетів, що реалізують такі обчислення.

В третьому розділі приводяться результати тестових розрахунків електронних спектрів відомих матеріалів, зокрема кристалів типу A^3B^7, що виконувалися з метою апробації використовуваних програм. В цьому ж розділі обґрунтовується вибір параметрів потенціалу, що забезпечує узгодження з наявними експериментальними даними, зокрема діелектричними спектрами.

Четвертий розділ роботи містить результати розрахунків електронних спектрів для тонких плівок та двомірних моношарів оксиду цинку, і на цій основі теоретичний аналіз їх оптичних характеристик та моделювання змін, обумовлених адсорбованими молекулами різного типу. При цьому теоретично розглянуто поверхні, що відповідають різним кристалографічним площинам монокристалічного ZnO, та різні конфігурації зв'язків адсорбованих молекул з поверхневим шаром. Розраховано також вплив легування (у кластерному наближенні) атомами In, Ga, Al на електронні спектри ZnO.

У п'ятому розділі описані результати розрахунків спектрів нанорозмірних кластерів (структур) різного типу та топології. Проаналізовано зміну електронних спектрів у залежності як від розмірів (числа атомів), так і конфігурації наноструктур, зокрема від типу границі так званих нанострічок, а також вплив різних дефектів (домішки, вакансії) та адсорбентів. Показана можливість виникнення магнітних властивостей у таких структурах за рахунок формування неспарених спінових станів на граничних дефектах. Розраховані оптимальні з енергетичної точки зору фулереноподібні кластери та їх оптичні характеристики.

На завершення роботи сформульовано основні висновки, а також приведено повний список опублікованих праць.

До **найбільш вагомих наукових результатів** дисертаційної роботи можна віднести наступні.

1. З перших принципів розраховані структурні параметри і енергетичні спектри тонких плівок ZnO з різними поверхнями, а також їх зміни при адсорбції молекул декількох газів та парів спиртів.
2. Проведено розрахунки особливостей структури і електронних властивостей різних типів нанотрубок ZnO, зокрема з точковими дефектами, та

встановлено параметри їх взаємодії з молекулами різних газів, зокрема парів ацетону.

3. Розраховано структури можливих нанорозмірних кластерів на основі оксиду цинку та знайдено оптимальні з точки зору стабільності конфігурації виду $(ZnO)_{34}$ і $(ZnO)_{60}$.

Практичне значення результатів даної роботи обумовлено новими даними щодо можливих нанорозмірних структур на основі оксиду цинку, що можуть як скласти основу пошуку технологічних можливостей їх реалізації, так і бути використані для інтерпретації одержаних експериментальним шляхом характеристик таких структур, зокрема оптичних спектрів.

Більшість розрахункових результатів, представлених у дисертації, отримані сучасними методами з використанням апробованих комп'ютерних програм, підтверджені тестовими розрахунками, порівняннями з наявними в літературі даними, що загалом забезпечує їх **достовірність.**

До дисертаційної роботи можуть бути зроблені наступні **зауваження.**

1. Дана робота є виключно теоретичною, однак її інформативність та цінність була б значно вищою, якби розрахунки та оцінки більшою мірою спиралися на наявні експериментальні дані, особливо при аналізі наноструктур, або, у випадку їх відсутності, давали критерії експериментальної перевірки розрахованих особливостей, або розраховані значення очікуваних оптичних чи електрофізичних параметрів, які могли б бути пізніше визначені з експерименту.

2. Об'єм роботи міг би бути скорочений без втрати інформативності за рахунок більш лаконічного викладу результатів тестових розрахунків інших матеріалів.

3. При розгляді електронних спектрів нанотрубок приводяться їх енергетичні діаграми для різних напрямків к-простору, позначених у роботі (рис.5.4, 5.6, 5.7, 5.13) типовим для зон Брилюена чином. Однак з тексту незрозуміло яким чином визначаються інші (крім головної осі Г - Z) напрямки у *k*-просторі.

4. Хоча термінологія, якою користується автор, не є усталеною та знаходиться у стадії формування, окремі формулювання та терміни, вжиті в дисертації, виглядають певним жаргоном (зокрема, це стосується таких виразів як "чисті кристали", "полярна поверхня", "нанoприлади", "нанодротики" тощо), або недостатньо чітко визначеними чи поясненими у роботі (наприклад, "границя крісельного типу", "зигзагоподібна границя").

5. В роботі зустрічаються непоодинокі помилки пунктуації (зайві коми). Рисунок 5.58 згадується в тексті (ст. 171), проте відсутній в дисертації.

Втім, ці зауваження жодним чином не знижують високої наукової цінності даної дисертаційної роботи.

Як слідує з списку публікацій, дана дисертаційна робота була апробована на багатьох наукових форумах. Публікації автора в наукових журналах та матеріалах конференцій (загалом 27 робіт, з яких 7 наукових статей у фахових виданнях) повною мірою відображають результати досліджень, представлених в дисертації. Робота якісно ілюстрована, виклад матеріалу чіткий і послідовний. Автореферат повністю відповідає змісту дисертаційної роботи.

Таким чином, можна зробити **висновок**, що дисертація Коваленко М. В. є завершеним науковим дослідженням, що містить нові, важливі та обґрунтовані результати, представляє науковий і практичний інтерес, та є суттєвим внеском у розвиток фізики напівпровідників і діелектриків.

Вважаю, що дисертаційна робота "Електронна енергетична структура, оптико-спектральні та сенсорні властивості наноструктур на основі ZnO", повністю відповідає вимогам Департаменту атестації кадрів МОН України до кандидатських дисертацій, а її автор, Коваленко Марія Василівна, заслуговує присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук по спеціальності 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

Офіційний опонент:
професор кафедри фізики напівпровідників
Ужгородського національного університету,
доктор фіз.-мат. наук, професор О. О. Грабар

Підпис О.О.Грабара підтверджую:
Вчений секретар УжНУ О. О. Мельник