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”,

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

Актуальність теми

Оксид цинку – одна з найбільш відомих сполук, що широко використовується у різних областях промисловості, техніки і медицини. Різноманіття цікавих фізичних і хімічних властивостей, таких, як анізотропна кристалічна структура, наявність напівпровідникових властивостей при великій ширині забороненої зони, амфотерні хімічні властивості, тощо, роблять цей матеріал справді унікальним. Властивості ZnO в останні роки привертають все більшу увагу дослідників для потенційного застосування його в створенні електронних, оптоелектронних та фотоелектронних наноприладів, а також сенсорів. Наноструктури ZnO, такі як нанодроти, нанотрубки, нанострічки та наностержні, є перспективними функціональними елементами в оптичних і електронних пристроях завдяки потенційним застосуванням в короткохвильових лазерних діодах, сонячних батареях, прозорих і провідних електродах у фотоелектричних перетворювачах, приладах на поверхневих акустичних хвилях, а також в хімічних і біологічних сенсорах.

Експериментальні дослідження нанорозмірних об’єктів на основі ZnO активізували розвиток теоретичних моделей для кращого розуміння фізичних властивостей цих структур. Тому дисертаційне дослідження структурних, електронних, оптичних, сенсорних та магнітних властивостей наноструктур на основі оксиду цинку є **актуальним,** оскільки вказує спосіб створення нового класу наноелектронних, оптоелектронних та спінтронних пристроїв.

Про **актуальність** тематики дисертаційного дослідження свідчить її зв’язок з державними науковими програмами: “Оптоелектронні параметри фероїків з ізотропною точкою та об’ємних і нанорозмірних кристалів” (№ держреєстрації 0108U004136), “Нове покоління наноструктурованих матеріалів

на основі оксиду цинку: синтез, енергетична структура і найважливіші фізичні властивості" (№ держреєстрації 0111U005538), Нт-31П "Інженерія багатофункціональних композитних наноструктурованих матеріалів для електроніки і лазерної техніки" (№ держреєстрації 0116U001540).

Робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків і списку використаних джерел із 194 позицій.

Перший розділ присвячений огляду наукової літератури про структуру, фізичні властивості та технології отримання кристалів та наноструктур оксиду цинку.

У другому розділі представлено опис розрахунків електронної структури та діелектричних функцій з перших принципів у межах теорії функціонала електронної густини. Також у ньому наведено опис, використаних при розрахунках, програмних пакетів.

У *третьому розділі* обговорюються результати апробації методик розрахунків електронної енергетичної структури на прикладі об'ємних кристалів напівпровідникових груп A^3B^7 (InCl, InI, TlI) та A^2B^6 (ZnO). Побудовано зонно-енергетичні діаграми кристалів ZnO з використанням різних видів псевдопотенціалів: нормозберігаючих і ультрам'яких в наближеннях, LDA, GGA, GGA+*U*. Використання ультрам'яких псевдопотенціалів Вандербільта дозволило отримати хороше узгодження теоретичних розрахунків з експериментальними даними, а також значно скоротити час комп'ютерних обчислень. А використання наближення GGA+*U* дозволило подолати відомі проблеми розрахунків з перших принципів, а саме, заниження ширини забороненої зони та завищення енергетичного положення 3*d*-зон Zn у валентному комплексі.

У *четвертому розділі* представлено першопринципні розрахунки зонно-енергетичної структури і, відповідно, оптичних та адсорбційних властивостей тонких плівок і моношарів ZnO. Слід відзначити встановлення факту вищої чутливості неполярної поверхні $(10\bar{1}0)$ ZnO порівняно з полярною (0001) до молекул газів-донорів електронів (аміак, CO, метанол, тощо). Тоді як, для молекул газів-акцепторів електронів (наприклад, кисню) кращі адсорбційні

властивості демонструє полярна поверхня ZnO, що добре узгоджується з експериментальними дослідженнями.

У *п'ятому розділі* наведено результати теоретичних досліджень в межах теорії функціонала густини наноструктур на основі ZnO: нанокластерів, нанотрубок, нанодротів та нанострічок. Встановлено, що нанотрубки ZnO проявляють напівпровідникові властивості, незалежно від хіральності. Всі нанотрубки з оксигеновими вакансіями зберігають напівпровідникові властивості, як і їхні чисті аналоги. Аналіз впливу легування домішками атомів 3*d* перехідних металів на електронні властивості нанотрубок ZnO показав, що такі нанотрубки є напівметалами з магнітними властивостями, які не залежать від хіральності нанотрубок і, отже, мають перспективу використання як напівмагнітні напівпровідники у приладах спінтроніки. Встановлено, що нанострічки ZnO з крісельними границями (чисті та з краями, пасивованими атомами H та F) є напівпровідниками. Чисті нанострічки ZnO зі зигзагоподібними границями проявляють металічні та магнітні властивості, а після гідрогенізації країв результуюча структура далі проявляє металічні властивості, проте стає немагнітною. Встановлено конфігураційну залежність електронних і магнітних властивостей нанострічок ZnO з краями різної хіральності від позиції входження домішки атомів 3*d* перехідних металів, що вказує спосіб застосування таких нанострічок в наноелектронних та спінтронних пристроях. Встановлено найбільш енергетично вигідну структуру "магічних" кластерів $(ZnO)_{34}$ і $(ZnO)_{60}$.

Результати та висновки дисертації – достатньо обґрунтовані, що підтверджується використанням відомих експериментальних методів, доброю узгодженістю теоретичних розрахунків з експериментальними даними, а також різносторонністю використаних підходів, які взаємно доповнюють один одного.

Оцінюючи результати роботи, слід відзначити найголовніші з них, які визначають **наукову новизну:**

1. Вперше реалізований системний підхід до вивчення впливу адсорбатів на структуру тонких плівок на основі найбільш активних неполярної та полярної поверхонь ZnO і встановлено структурні параметри та зміни енергетичного спектру при адсорбції молекул низки газів.

2. Вперше проведено теоретичні дослідження структурних та електронних властивостей нанострічок ZnO (чистих і пасивованих атомами гідрогену та фтору) з границями різної хіральності та встановлено генезис валентних зон цих нанострічок. Проведено теоретичне дослідження впливу легування атомами 3*d* перехідних металів (Mn, Fe, Co) на електронні властивості нанострічок з границями різної хіральності та встановлено конфігураційну залежність цих властивостей від позиції розміщення домішкових атомів.
3. Вперше побудовано зонні діаграми нанодротів ZnO залежно від їх розмірів, а також розраховано на їхній основі спектри поглинання та уявну частину діелектричної функції з використанням наближення GGA+U.
4. Вперше проведено прогнозування стабільності атомної структури та параметрів енергетичного спектра електронів у малих кластерах ZnO. Встановлено найбільш енергетично вигідну структуру "магічних" кластерів $(ZnO)_{34}$ та $(ZnO)_{60}$.

У дисертації представлено й інші результати, оскільки у роботі обрано багато об'єктів досліджень, проте й вищезазначених достатньо, щоб дати високу оцінку значимості роботи, в якій розв'язано важливі наукові проблеми. Отримані автором результати за ступенем наукової новизни, обсягом проведених досліджень переконливо засвідчують високий науковий рівень дисертації.

Результати дисертаційної роботи мають важливе **практичне значення**, оскільки можуть бути використані для створення нового класу оптоелектронних, наноелектронних та спінтронних пристроїв на основі наноструктур оксиду цинку.

Достовірність результатів дисертації забезпечена тим, що всі результати теоретичних розрахунків, де це можливо, порівнюються з наявними на сьогоднішній день експериментальними даними.

Поряд з цим, слід зробити наступні **зауваження**:

1. Розрахунки електронних спектрів квазічастинок у межах теорії функціоналу електронної густини нерідко приводять до неточних результатів, зокрема, до заниження ширини забороненої зони в напівпровідниках і діелектриках. У дисертаційній роботі цю проблему вирішують використовуючи квазіемпіричні параметри - поправки Хабарда на кулонівську взаємодію (метод GGA+U). Доцільно було б провести відповідні розрахунки із використанням модифікованого обмінного потенціалу Беке-Джонсона, а також гібридних функціоналів чи GW-методу, заснованого на багаточастинковій теорії збурень.

2. У роботі описано процедуру розрахунку розподілів електронної густини, проте не наведено карт просторового розподілу електронної густини, які б дозволили провести більш глибокий аналіз характеру хімічного зв’язку в досліджуваних об’єктах, зокрема, при аналізі взаємодії поверхонь із молекулами адсорбованих газів.

3. Текст дисертації містить деякі стилістичні та граматичні огріхи, зокрема, у роботі одночасно використовуються терміни "кисневі вакансії" і "оксигенові вакансії".

Зазначені зауваження не є принциповими і не знижують наукову та практичну цінність результатів та висновків дисертаційної роботи.

Висновки про відповідність дисертації встановленим вимогам

Дисертаційна робота Коваленко Марії Василівни є **завершеним науковим дослідженням**, яке підтверджує високу кваліфікацію дисертанта.

Висновки дисертаційної роботи **повністю відображають** основні положення, які виносяться на захист. Вважаю, що дисертант виконав поставлені завдання у повній мірі.

Основні результати дисертаційної роботи представлені у провідних фахових виданнях, які індексуються у міжнародних науко-метричних базах (Scopus, Web of Science) та збірниках матеріалів наукових конференцій. Автореферат і опубліковані роботи **повністю відображають** зміст дисертації.

Вважаю, що за актуальністю теми, обсягом, науковою новизною, практичною цінністю отриманих результатів і висновків дисертаційна робота

Коваленко Марії Василівни "Електронна енергетична структура, оптико-спектральні та сенсорні властивості наноструктур на основі ZnO" відповідає всім вимогам, які ставляться Вищою атестаційною колегією Міністерства освіти і науки України до кандидатських дисертацій, а її автор, Коваленко Марія Василівна, заслуговує присудження їй наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

Доктор фіз.-мат. наук, професор,
завідувач кафедри загальної фізики
Дрогобицького державного педагогічного
університету імені Івана Франка Р.М. Пелещак

Підпис Пелещака Р.М. засвідчую:
Проректор з наукової роботи
Дрогобицького державного
педагогічного університету
імені Івана Франка, професор М.П.Пантюк