

Голові разової спеціалізованої вченої ради
доктору фізико-математичних наук,
завідувачу лабораторії фізики конструкційних
матеріалів Інституту металофізики
ім. Г.В. Курдюмова НАН України
Владиславу ШИВАНЮКУ

ВІДГУК

офіційного опонента, доктора фізико-математичних наук, професора, професора
кафедри фізики металів фізичного факультету Київського національного
університету імені Тараса Шевченка

Семенька Михайла Петровича

на дисертаційну роботу Заїки Володимира Володимировича

«Синтез та фізичні властивості модифікованих тонких плівок та композитів на основі ZnO та кальцієвого апатиту», поданої на здобуття наукового ступеня доктора філософії у галузі знань 10 "Природничі науки" зі спеціальності 105 – прикладна фізика та наноматеріали

1. Актуальність обраної теми

Тонкі плівки оксиду цинку (ZnO) демонструють широкий спектр унікальних властивостей, які зумовлюють використання їх в якості елементів сонячних комірок, п'єзоелектричних пристроїв, активної частини селективних сенсорів газів та багато іншого. Особливе місце посідають наноструктуровані плівки ZnO, завдяки розвиненій поверхні та особливостям їх електронної будови. Для більшості прикладних застосувань необхідно мати задані властивості і тому останнім часом проводиться багато досліджень, присвячених модифікації таких плівок за допомогою допування та синтезу композитів. Саме тому тема дисертаційної роботи В.В. Заїки є вельми актуальною, оскільки вона присвячена встановленню впливу допування плівок ZnO алюмінієм і галієм на їх електронну будову, морфологічні та оптичні властивості, а також отриманню композитів на основі ZnO з електропровідними властивостями.

2. Структура дисертації, наукові результати, їх новизна та достовірність

Дисертаційна робота складається з чотирьох розділів, вступу, висновків, переліку умовних позначень та скорочень, а також списку використаних джерел. Загальний обсяг роботи становить 161 сторінку.

У вступі повністю обґрунтовано актуальність, мету та завдання дослідження, об'єкти дослідження, предмет дослідження, наукову новизну та практичну цінність.

У першому розділі проведено огляд літератури щодо плівок ZnO, де описано: структуру, методи синтезу плівок ZnO, оптичні властивості, електронну будову, перспективні композити на основі ZnO та їх застосування.

Другий розділ присвячено опису методів, за допомогою яких проводилися дослідження, та опису процесу синтезу плівок. Автор описує широкий спектр сучасних методів, таких як рентгенівська дифракція, сканувальна електронна мікроскопія, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, що забезпечують високу точність досліджень та достовірність отриманих результатів.

У третьому розділі автор досліджує вплив допування алюмінієм та галієм на морфологічні, оптичні властивості та електронну будову плівок ZnO, зокрема встановлює зв'язок між кількістю допованих елементів та електронною будовою матеріалу. Показано, що після допування змінюється розмір зерен на поверхні плівки, а максимальний розмір зерен спостерігається при 0,5 ат. % алюмінію. Плівкам притаманна розвинена наноповерхня з розмірами зерен від 34 нм до 127 нм, залежно від кількості допованого елементу. За допомогою сканувальної тунельної мікроскопії було показано, що ці зерна складаються з більш дрібних утворень розмірами 4-6 нм. Також легування алюмінієм і галієм дає можливість регулювати ширину забороненої зони та призводить до підвищення оптичної прозорості плівок.

Четвертий розділ присвячений отриманню композитних плівок на основі ZnO з вісмутом або кальцієвим апатитом, а також впливу механохімічної та ультразвукової обробки композитів $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ на їх електронну будову. Показано, що для композитних плівок на основі ZnO з кальцієвим апатитом характерна гладка поверхня з параметром шорсткості $R_q=1,20$ нм, що приблизно в 4 рази менше, ніж для плівок ZnO, допованих алюмінієм. Експериментально підтверджено, що для композитних плівок ZnO з вісмутом характерний стовбчастий ріст плівок, а атомна кількість вісмуту більша в об'ємі плівки, ніж на її поверхні. Атоми вісмуту в плівці знаходяться у двох хімічних станах:

металевому та оксиді вісмуту, що було показано за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. Показано, що механохімічна та ультразвукова обробка композитів $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ призводить до підвищення однорідності вихідного композиту.

До основних нових результатів дисертаційної роботи слід віднести:

1. Для допованих і композитних плівок на основі ZnO характерний стовпчастий ріст плівок уздовж c -осі, що вказує на те, що морфологічні особливості плівок формуються ще на етапах нуклеації.
2. Допування плівок ZnO алюмінієм і галієм не спричиняє змін енергетичного балансу біля атомів цинку, на що вказує енергія зв'язку $2p$ рівнів цинку, а також значення спин-орбітального розщеплення.
3. Після допування алюмінієм або галієм спостерігається поява додаткових електронних станів у валентній зоні в околі $-5,0$ eV, які спричинені станами $\text{O } 2p$ та $\text{Zn } 3d$.
4. Композитні плівки на основі ZnO з гідроксіапатитом кальцію зберігають електропровідність. У плівках зберігаються хімічні зв'язки Ca-O і Zn-O , проте плівки є аморфними з незначною текстурованістю.
5. Після модифікації тонких плівок ZnO вісмутом спостерігається зменшення оптичної прозорості плівок та зменшення значення ширини забороненої зони. Вісмут перебуває у двох хімічних станах: металевому та стані оксиду вісмуту.

Достовірність отриманих наукових результатів забезпечується використанням сучасних високоточних методів дослідження та коректною обробкою експериментальних даних.

3. Апробація результатів. Матеріали дисертаційної роботи опубліковані у 5 наукових статтях, з яких 4 статті в періодичних наукових виданнях, проіндексованих у базах даних Web of Science та/або Scopus. Результати дисертаційного дослідження були представлені на 7 конференціях, у тому числі міжнародних. Результати всіх наукових праць, зазначених вище, повністю відповідають темі дисертаційної роботи.

4. Практичне значення

Практична значущість результатів роботи полягає в тому, що отримані плівки ZnO, доповані алюмінієм і галієм, можуть бути використані як прозорі провідні електроди або захисні покриття від ультрафіолетового випромінювання. Композитні плівки з гідроксіапатитом і вісмутом мають великий потенціал і створюють наукове підґрунтя для подальших досліджень у напрямку створення новітніх прозорих електронно-транспортних покриттів.

5. Дискусійні положення й зауваження щодо змісту та оформлення дисертації.

Попри високий рівень досліджень, слід зазначити кілька моментів, які могли б покращити роботу:

1. Плівки ZnO були осаджені на підкладку із аморфного SiO₂. Проте, досить добре відомо, що на структуру плівок та їх властивості сильно впливає тип та структурний стан основи. Тому бажано було б провести подібні дослідження для плівок осаджених на різні типи підкладок (різні за складом, монокристалічні, полікристалічні).
2. Як на мене, методично не правильно для плівок товщиною від 200 нм і більше (досить часто 500 нм=0.5 мкм) застосовувати термін «тонкі плівки».
3. У роботі варто було б провести більш повне дослідження електрофізичних властивостей плівок таких як, наприклад, електроопір. Дані про питомий опір та його температурну залежність наведено лише для плівок ZnO, допованих алюмінієм (рис.3.23 без одиниць вимірювання ρ). Проте отримані залежності не аналізуються, а подібні дослідження відсутні як для чистих плівок ZnO, так і модифікованих плівок.
4. Розрахунки електронної структури, проведені в роботі, було б бажано порівняти з подібними розрахунками для ZnO, які зустрічаються в літературі (принаймні з тими, на які посилається автор в літературному огляді), а вже потім проводити їх порівняльний кількісний аналіз з експериментальними даними.
5. У розділі 3.5 характеризуються міжатомні відстані в модельних кристалах. По-перше, на зображеннях цих кристалів (рис.3.44) відсутні схематичні

позначення атомів, а асиметрія густини заряду навколо O^{2-} показано досить слабо (не очевидна на рисунках). По-друге, в цьому розділі було б бажано згадати, яким чином отримувалися ці модельні структури.

6. Назва роботи містить термін «кальцієвий апатит», проте в роботі подібний тип сполуки називається «гідроксид-апатит» ((ГАП) розділ 4.1), що є дещо іншим типом сполуки.
7. Слід було б звернути більшу увагу на оформлення дисертаційної роботи. Це стосується підписів англійською мовою на деяких рисунках і навіть русизмів (рис.2.1, «пушка», а потрібно гармата). Але особливу увагу слід було б звернути увагу на форматування дисертації, оскільки в багатьох випадках на сторінках де розміщені рисунки та текст наявні досить значні «пусті» місця в кінці сторінки з логічним продовженням тексту на наступній сторінці. Якщо провести правильне форматування, то відповідно зміниться і об'єм дисертаційної роботи.

Однак ці зауваження не знижують наукової цінності роботи, її наукової новизни та основних висновків і мають на меті покращити подальший рівень наукових досліджень.

Загальний висновок про відповідність роботи встановленим вимогам

Дисертаційна робота Заїки Володимира Володимировича «Синтез та фізичні властивості модифікованих тонких плівок та композитів на основі ZnO та кальцієвого апатиту» є завершеним науковим дослідженням, яке має вагоме фундаментальне та практичне значення.

Робота «Синтез та фізичні властивості модифікованих тонких плівок та композитів на основі ZnO та кальцієвого апатиту» відповідає вимогам Порядку підготовки здобувачів вищої освіти ступеня доктора філософії та доктора наук у вищих навчальних закладах (наукових установах), затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 261 від 23.03.2016 р. (зі змінами і доповненнями від 03.04.2019 р. № 283), зокрема вимогам, передбаченим Порядком присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про

присудження ступеня доктора філософії, затвердженим Постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 року № 44 (з наступними змінами), а також вимогам, передбаченим пунктом 2 Вимог до оформлення дисертацій, затверджених Наказом Міністерства освіти і науки України від 12.01.2017 р. № 40, а її автор Заїка Володимир Володимировича заслуговує на присудження ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 – «Прикладна фізика та наноматеріали».

Офіційний опонент:

Доктор фіз.-мат.наук, професор,
професор кафедри фізики металів
фізичного факультету
Київського національного університету
імені Тараса Шевченка



Михайло СЕМЕНЬКО

