

ВІДГУК

ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА

на дисертаційну роботу Іващишина Федора Олеговича
«Фізичні ефекти в супрамолекулярних клатратних структурах та
пристрої наноелектроніки на їх основі» подану на здобуття наукового
ступеня доктора технічних наук за спеціальністю
01.04.07 – фізика твердого тіла

1. Актуальність теми дисертації

Дисертаційна робота Іващишина Ф. О. присвячена проблематиці створення гетероструктур супрамолекулярних клатратів різного складу і будови та дослідження їх фізичних властивостей з метою забезпечення високої фото- і магніточутливості для можливості розроблення сучасних сенсорних і зарядонакопичувальних пристроїв електроніки. Така тематика є актуальною, враховуючи динаміку розвитку електромобілебудування, альтернативної енергетики, нагальну потребу підвищення енергопотужнісних характеристик автономних джерел живлення та переходу на квантовий рівень накопичення електричної енергії, зростання потреб новітніх схмотехнічних рішень, бурхливого розвитку сучасної сенсоріки. Одним із шляхів задоволення таких потреб є створення комбінованих гетероструктурних органо-неорганічних систем різноманітної конфігурації, складу і способів формування з новими властивостями, або розширенням, інколи багатократним, спектру існуючих параметрів. В цьому плані перспективними є напівпровідникові конфігурації «господар – гість» із прицезійним підбором способів і технологічних параметрів синтезу, науково обґрунтованим вибором окремих складових, топологій тощо. За таким алгоритмом і побудував свої дослідження автор, врахувавши, що на сьогоднішній день ще не створено наукового фундаменту формування наногібридизованих структур для використання у квантових пристроях сенсоріки та накопичення електромагнітної енергії.

Тому дослідження способів препарування високоефективних супрамолекулярних клатратних структур, вивчення їх структури, властивостей та фізичних ефектів у них з метою створення елементної бази для функціональних пристроїв наноелектроніки на їх основі, чому і присвячена дисертація Іващишина Ф. О., є **актуальним** як в теоретичному, так і в практичному відношенні.

Актуальність дисертації підтверджується також зв'язком із напрямком наукової діяльності кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства Національного університету «Львівська політехніка» – «Нанотехнології і наноматеріали для потреб електроніки та високоемних накопичувачів енергії» (№ д/р 0114U001695) та держбюджетними науково-дослідними роботами Міністерства освіти та науки України: «Інтеркаляційна кристалоінженерія екологічно безпечних мінералів для створення пристроїв надвисокоемного

генерування і накопичення електричної енергії» (№ д/р 0112U001203); «Фізичні процеси і їх математичне моделювання у наногібридизованих структурах пристроїв сенсорики і накопичення енергії» (№ д/р 0113U003189); «Фізико-технологічні засади створення наноструктур для квантового генерування і акумулювання електричної енергії» (№ д/р 0115U00438).

Поставлена в дисертації **мета** – розроблення способів формування фото- і магніточутливих за кімнатних температур клатратів, скероване на максималізацію їх сенсорних і зарядонакопичувальних можливостей, з'ясування природи зв'язку з їх супрамолекулярною архітектурою, наногеометрією і видом гостьового контенту на основі чого виробляються шляхи їх ефективного використання у наноелектроніці та для створення квантових акумуляторів і спінових конденсаторів – досягнута в результаті застосування сучасних експериментальних методів, зокрема, рентгеноструктурного і термодинамічного аналізу, імпедансної та фотоелектричної спектроскопії, оптичних методів дослідження, вольтамперометрії, комп'ютерної обробки сигналів та ін.

2. Найважливіші наукові результати дисертації та їх новизна

До **найвагоміших наукових результатів** автора дисертаційної роботи слід віднести наступні:

1. Розроблені способи формування клатратів із супрамолекулярною архітектурою, які забезпечують керовану періодичну топологію неорганічних, органічних, біоорганічних нанопрошарків, в яких проявляються гігантські магнітоємнісний, фотодіелектричний та від'ємноємнісний ефекти заданої величини, керовані зовнішніми фізичними полями.
2. Показано, що синтез досліджуваних клатратів у зовнішніх фізичних полях суттєво розширює можливості керування їх властивостями.
3. Встановлено вплив рівня ієрархічності супрамолекулярної структури, розмірності та параметрів наногеометрії гостьового контенту на властивості синтезованих клатратів.
4. Доведено, що поява ефекту «від'ємної» ємності у клатратах із супрамолекулярним характером взаємодій зумовлена розподілом електричного заряду перпендикулярно до наявних нанопрошарків.
5. Встановлено, що поєднання відповідних значень діелектричної проникності та кута електричних втрат у інфранизькочастотному діапазоні, які є необхідними для створення квантових акумуляторів електричної енергії, забезпечується супрамолекулярною природою зв'язку «господар – гість», яка формує квазінеперервний енергетичний спектр в околі рівня Фермі.
6. Показано, що біо/неорганічні структури на основі селеніду галію завдяки внутрішній індуктивності здатні генерувати низькочастотні імпульси при накладанні постійного електричного поля.
7. Встановлено, що у неметалічних клатратах з супрамолекулярною природою зв'язків, колосальні значення магніторезистивного, магнітоємнісного і

фотодіелектричного ефектів у слабких фізичних полях зумовлені асиметрією густини станів високої щільності у вузькому околі рівня Фермі.

3. Практичне значення результатів роботи визначається можливістю використання синтезованих автором структур у цілому ряді пристроїв електронної техніки, зокрема, у високочутливих сенсорах магнітного поля ємнісного типу, квантових акумуляторів, високодобротних фотодіодах радіочастотного діапазону надвисокої ємності, спінових конденсаторах, оптичнокеруваних наноструктурованих лініях затримки, радіочастотних конденсаторах, електретних та біо/неорганічних імпульсних наногенераторах і накопичувачів.

4. Загальна оцінка роботи

Дисертація Іващишина Ф. О. є завершеною науковою роботою, яка містить нові, науково обґрунтовані результати комплексних досліджень. Дисертація складається зі вступу, восьми розділів, основних результатів і висновків, списку використаної літератури із 428 найменувань та додатку. Загальний обсяг дисертації становить 410 сторінок, із них 327 сторінок основного тексту, 308 рисунків та 22 таблиці, а також список літератури на 48 сторінках.

У першому розділі дисертації «Сучасний стан та тенденції розвитку фізики і технічного застосування супрамолекулярних ансамблів» приведено огляд літературних даних щодо особливостей супрамолекулярних взаємодій та їх впливу на будову і властивості речовини. Показано місце і роль супрамолекулярних ансамблів в сучасній інженерії кристалів. Охарактеризовано фоточутливі напівпровідникові матеріали типу «господар – гість», а також існуючі на сьогоднішній день можливості і способи керування їхніми властивостями. На основі ретельного аналізу бібліографічних джерел показано відсутність даних про вплив зовнішніх електромагнітних полів в процесі синтезу аналізованих структур, а також недостатність пропозицій їх практичного застосування.

Другий розділ роботи «Розроблення технологічних засад і встановлення оптимальних умов та режимів формування супрамолекулярних ансамблів заданого рівня ієрархічності. Адаптаційні методи їх дослідження» містить інформацію про метод інтеркаляційної кристалоінженерії для модифікації матеріалів-«господарів», режими термічного і електромагнітного розширення природного графіту, способи формування неорганічно/органічних наногібридизованих структур різної конфігурації та інші технологічні особливості. Досліджено закономірності зміни фізичних властивостей вихідних матеріалів при розширенні їх кристалічної решітки, методи формування супрамолекулярних ансамблів заданого рівня ієрархічності, технологічні засади оптимізації електронної будови і нанопористої структури карбону, отриманого з біосировини, гідротермальні та темплатні технології формування фракталізованих клатратів.

У третьому розділі дисертації «Будова і властивості органічно/неорганічних та неорганічно/неорганічних клатратів з 2-D і 1-D нааноо-меженою геометрією гостьових позицій» проведено дослідження структури і властивостей біо/неорганічних напівпровідникових комплексів «господар – гість». Проаналізовано вплив процесів впровадження поліаніліну, гістидину, аспарагінової кислоти та інших органічних компонентів у матрицю GaSe, встановлено як при цьому змінюються електрофізичні властивості та пояснено причини таких змін. Встановлено умови забезпечення від'ємного і додатнього фотодіелектричного, додатнього магнітоємнісного, магніторезистивного та ряду інших ефектів, що важливо для розроблення високочутливих сенсорів магнітного поля ємнісного типу, квантових акумуляторів, високочастотних фотодетекторів радіочастотного діапазону надвисокої ємності.

У четвертому розділі дисертації «Будова і властивості поліфазних клатратів. Вплив рівня ієрархічності їх супрамолекулярної архітектури на перебіг фізичних процесів» експериментально обґрунтована ефективність формування поліфазної гостьової підсистеми для розширення спектру нових властивостей клатратів та доведено вплив фракталізації гостьового контенту на реалізацію цієї мети. Проаналізовано зміни електрофізичних властивостей досліджуваних інтеркальованих структур селенідів галію та індію під дією світла, частоти, магнітного поля. Встановлені умови суттєвого зростання фоточутливості, появи фотоіндукованої «від'ємної» ємності, колосальних магніторезистивного та магнітоємнісного ефектів, процесів накопичення заряду на міжфазних межах, що також важливо для створення спінових конденсаторів. Вивчено поляризаційні властивості вказаних структур, наприклад, встановлено наявність ділянок аномальної частотної дисперсії діелектричної проникності та ділянки екстремумів температурної залежності максимального значення діелектричної проникності. Досліджено поведінку тангенса кута електричних втрат і за її результатом показано перспективи створення квантових акумуляторів.

У п'ятому розділі дисертації «Модифікація клатратів синтезом у зовнішніх фізичних полях» представлені результати досліджень зміни властивостей клатратів в результаті накладання фізичних полів під час їх синтезу. Показано, що виготовлення наноструктур на основі селеніду індію в електричному полі із одночасним освітленням радикально змінює характер поведінки електрофізичних властивостей як за величиною, так і за частотною залежністю, забезпечуючи при освітленні появу явища «від'ємної» ємності, що є перспективним для створення наноструктурованих ліній затримки, керованих оптично. Доказана можливість цілеспрямовано не тільки досягати багатократної зміни опору в магнітному полі, але і забезпечувати додатній, чи від'ємний характер його зміни. Запропоновано розроблення структур на основі селеніду індію для використання у пристроях оптоелектроніки, що функціонують на засадах від'ємної фотопровідності.

У шостому розділі дисертації «Клатратні активні елементи сенсорів фізичних величин та елементів наноелектроніки нового покоління» експериментально і теоретично обґрунтовані оптимальні умови формування і

топология досліджуваних клатратних структур. Доведено, що супрамолекулярний характер зв'язку «господар – гість» забезпечує високе значення індуктивного відгуку і показана можливість його використання для створення високоефективних наноліній затримки. На основі проведених порівнянь значень індуктивного відгуку відомих та запропонованих матеріалів, в яких реалізується явище «від'ємної» ємності показано, що запропоновані автором структури дозволяють формувати активні елементи сенсорів магнітного поля на основі гігантського магніторезистивного ефекту із суттєвими перевагами у порівнянні із традиційними. Виявлено суттєвий вплив магнітного поля на поляризаційні властивості галійселенових структур, що дозволяє створювати радіочастотні конденсатори, параметрами яких можна керувати магнітним полем.

У сьомому розділі дисертації «Супрамолекулярний дизайн карбонових архітектур для молекулярних накопичувачів енергії надвисокої енергоємності» представлені результати досліджень властивостей допованої сульфатом заліза лляної сировини і встановлено факт зміщення рівня Фермі у синтезованому нанопористому вуглеці в енергетичну область з більшою густиною станів і суттєвим ростом питомої ємності. Вперше синтезовано та досліджено будову карбонових супрамолекулярних структур з ієрархічною архітектурою і показано, що процеси структурної перебудови, що спостерігаються під час мікрохвильової обробки окисленого графіту не є тотожними до послідовного нагрівання при сталих температурах. Встановлено, що ступінь заповненості міжграфенових проміжків супрамолекулярним кавітандом змінює кінетичні параметри досліджуваного процесу інтерналізації, що підвищує потужність струмоутворення.

У восьмому розділі роботи «Засади створення клатратних пристроїв автономної наноенергетики. Накопичення енергії на квантовому рівні» досліджено ефект спонтанного генерування електрорушійної сили, фотоелектретування при синтезі, «spin battery»-ефект та інші ефекти у синтезованих клатратах і на основі цих результатів показані перспективи їхнього використання в електретних наногенераторах, біо/неорганічних імпульсних наногенераторах і наноакумуляторах, квантових акумуляторах, спінових конденсаторах. Показана здатність структур на основі селеніду галію генерувати низькочастотні імпульси при накладанні постійного електричного поля та акумулювати електричну енергію від зовнішнього джерела.

5. Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень і висновків дисертації

Основні результати дисертації опубліковані у провідних закордонних періодичних виданнях та фахових виданнях України, вони широко обговорювалися за безпосередньої участі автора на профільних наукових конференціях, семінарах та школах міжнародного рівня. Для проведення дослідження автор використав як сучасні, добре апробовані, так і нові експериментальні методи. Опрацювання та аналіз одержаних результатів здійснено з використанням сучасних програмних засобів та теоретичних підходів.

Все вищезгадане забезпечує **обґрунтованість** та **достовірність** одержаних результатів та сформульованих на їх основі висновків дисертації.

Апробація роботи проходила на авторитетних наукових конференціях. Публікації автора у наукових журналах та матеріалах конференцій (56 наукових праць) відображають суть виконаних досліджень та представлених в дисертації результатів.

Автореферат дисертації повністю відповідає її змісту, він адекватно передає основні наукові результати дисертанта.

6. Зауваження щодо дисертації

Незважаючи на те, що у дисертації Іващишина Ф. О. одержано низку цікавих наукових та практичних результатів, робота не позбавлена недоліків. До таких, на мою думку, можна віднести наступні:

1. Огляд літератури загалом висвітлює стан проблем, які розглядаються в дисертаційній роботі, проте, на мій погляд, слід було б більше уваги звернути на оригінальні роботи, присвячені модифікації матеріалів для молекулярної енергетики.
2. В ряді випадків при поясненні результатів не розглядаються альтернативні варіанти пояснення – на основі процесів, що відбуваються в самих органічних молекулах.
3. Не вистачає спектрофотометричних та спектролюмінесцентних методів досліджень, які могли пролити світло на механізми деяких надзвичайно цікавих ефектів, наприклад, зареєстрованого автором гігантського фотодіелектричного ефекту у клатратах.
4. Недостатньо проаналізований баланс енергій для спонтанного генерування ЕРС при рівномірному нагріванні клатратів.
5. Слід було б більше уваги звернути на фізичну природу низького значення тангенса кута електричних втрат у деяких синтезованих клатратах власне у інфранизькочастотному діапазоні.
6. В таблиці VI.1 дисертації (с. 290) автор представив порівняння значень індуктивного відгуку відомих та запропонованих матеріалів, в яких реалізується явище «від'ємної» ємності. Однак із відомих структур наведено лише одне значення, що не дає достовірної картини порівняння.
7. В дисертації неодноразово підкреслюється, що результати досліджень отримані при кімнатній температурі. Пристрої електроніки, в яких запропоновано використовувати розроблені автором структури, працюють у відповідних температурних діапазонах. Тому слід було б провести температурні дослідження, або змодельювати таку поведінку.
8. В роботі зустрічаються окремі описки, зокрема, на с. 95, 199, 200, 303, 346 та ін.

Зазначені зауваження не мають вирішального впливу на загальну позитивну оцінку дисертації і не знижують наукову та практичну цінність результатів та висновків роботи.

Вважаю, що представлена дисертація «Фізичні ефекти в супрамолекулярних клатратних структурах та пристрої наноелектроніки на їх основі» є завершеною науково-дослідницькою роботою, яку виконано на високому науковому рівні із застосуванням сучасних експериментальних методів і повністю відповідає вимогам МОН України, які висуваються до робіт на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук, а її автор, Іващишин Федір Олегович, заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент,
доктор технічних наук, професор,
завідувач кафедри загальнотехнічних дисциплін
і контролю якості продукції Львівського
національного університету ветеринарної
медицини та біотехнологій імені С.З. Гжицького



Б. Р. Ціж

Підпис професора Б. Р. Ціжа завіряю

Вчений секретар Львівського
національного університету
ветеринарної медицини
та біотехнологій імені С. З. Гжицького



Н. А. Конопленко