

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Яворського Юрія Васильовича

“Вплив механоактивації на електронну структуру сумішей наноксидів Si, Al, Ti, Fe і зарядові ємності літєвих джерел струму з катодами на їх основі”,

представлену на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

Значний технологічний прогрес у створенні новітніх конструкційних матеріалів та приладів на їх основі, який спостерігається протягом останніх років в мікро- та наноелектроніці, спінтроніці та альтернативній енергетиці, багато в чому зумовлений пошуком та застосуванням новітніх матеріалів на основі різних типів наноструктур та нанокompatитів. Серед останніх значну увагу привертають системи на основі наноксидів перехідних металів та 3p-елементів як такі, що поєднують перспективи активного практичного застосування завдяки значній сорбційній та інтеркаляційній здатності з можливостями фундаментальних досліджень особливостей формування електронної структури наноматеріалів з розвиненою поверхнею. Зокрема, поверхня наночастинок SiO₂, а також TiO₂, Fe₂O₃ різних політипів характеризується значною кількістю розірваних катіон-аніонних зв'язків і завдяки значній дефектності може виступати активним акцептором введених катіонів. Така властивість є вкрай важливою, наприклад, для підвищення зарядової ємності літєвих джерел струму через створення катодів на основі модифікованих наноксидних систем. Одним з перспективних шляхів модифікації може розглядатися механоактивація сумішей наноксидів кремнію та перехідних металів, при якій завдяки високим локальним тискам стає принципово можливим утворення іонно-ковалентних зв'язків між атомами контактуючих наночастинок через поверхню їх дотику. Цей підхід відкриває шлях для цілеспрямованого варіювання як умов механоактивації, так і складу наносумішей з метою

підвищення сорбційних та інтеркаляційних характеристик утворених нанокompозитів. В той же час, необхідно відзначити, що на сьогодні залишається нез'ясованим ряд фундаментальних питань щодо електронної та атомно-просторової будови таких нанокompозитів, а також їх морфології. Зокрема, йдеться про характер перенесення електронної густини в поверхневих шарах контактуючих наночастинок та встановлення взаємозв'язку між параметрами приповерхневих електронних станів і структурно-морфологічними характеристиками утворених нанокompозитів. Тому тема дисертаційної роботи Яворського Ю.В., яка присвячена дослідженню електронної будови нанокompозитів на основі механоактивованих сумішей наноксидів SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 та зарядової ємності літєвих джерел струму (ЛДС) з катодами на основі вказаних нанокompозитів, є, безумовно, актуальною. Дисертаційна робота Яворського Ю.В. була виконана в рамках плану науково-дослідних робіт, які проводяться в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України.

Дисертаційна робота Яворського Ю.В. "Вплив механоактивації на електронну структуру сумішей наноксидів Si, Al, Ti, Fe і зарядові ємності літєвих джерел струму з катодами на їх основі" викладена на 161 сторінці, з них 132 сторінки основного тексту, який містить 92 рисунки, 20 таблиць. Список використаних джерел становить 195 найменувань.

Перший розділ дисертації присвячено викладенню відомих літературних даних щодо досліджень атомно-просторової та електронної структури, а також електрохімічних властивостей об'ємних та нанорозмірних оксидів SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 . Приділено увагу розгляду практичного застосування таких систем. Необхідно відзначити ґрунтовний характер літературного огляду, залучення до розгляду значної кількості літературних джерел. Це дозволило автору кваліфіковано обґрунтувати та сформулювати задачі власного дослідження.

У **другому розділі** дисертації надається опис методів синтезу матеріалів, що досліджуються, та методів, які використовувалися при дослідженні

електронної структури, кристалічної будови та морфології нанорозмірних оксидних матеріалів. Зокрема, вказано режими механоактивації вихідних наносумішей $x-(\text{SiO}_2)+y-(\alpha,\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)$, $x-(\text{Al}_2\text{O}_3)+y-(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ та $x-(\text{SiO}_2)+y-(\text{TiO}_2)$, наведено характеристики режимів отримання рентгенівських дифрактограм з залученням дифрактометра RINT2000 та параметри роботи просвічувального електронного мікроскопу CM30 та скандувального електронного мікроскопу Selmi PEM-106I. Досить детально розглянуто методику отримання ультрам'яких рентгенівських емісійних O K α -, Si L α -, Al L α -, Ti L α - і Fe L α -спектрів з використанням рентгенівського спектрометра РСМ-500. Наведено методику дослідження зарядових ємностей ЛДС. В цілому, матеріали розділу засвідчують досить високу кваліфікацію Яворського Ю.В. як фізика-експериментатора.

У **третьому розділі** викладені результати експериментального дослідження атомно-просторової структури, морфології та електронної будови вихідних і механоактивованих сумішей наночастинок $x\text{-SiO}_2+y\text{-TiO}_2$, а також вивчення зарядових ємностей ЛДС з катодами на їх основі. Зокрема, вперше експериментально досліджено еволюцію електронної структури механоактивованих композитів при зміні вмісту складових фаз. Виконано порівняльний аналіз інтенсивності, енергії та ширини O K α -, Si L α - та Ti L α -смуг і показано, що зміни цих характеристик при механоактивації свідчать про перенесення електронів від кремнію та титану на розщеплені *Op*-валентні рівні атомів кисню контактуючих наночастинок.

У **четвертому розділі** наведені результати експериментального дослідження структурно-морфологічних характеристик і електронної структури вихідних та механоактивованих сумішей наночастинок $x\text{-SiO}_2+y\text{-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$, а також дослідження зарядових ємностей ЛДС з катодами на їх основі. Встановлено, що в наслідок ударно-вібраційної обробки зміни параметрів O K α -, Si L α - та Fe L α -смуг відображують переселення негібризованих *Fed+Op*-електронів в *Fed+Op*-гібридну підсмугу, додатково розщеплену при перекритті *Op*-орбіталей поверхневих атомів контактуючих наночастинок. Незмінність при

цьому Si $L\alpha$ -смуги, на думку автора, вказує на те, що сильно зв'язані залишкові електрони кремнію не здатні переходити в розщеплені гібридні стани кисню. Виявлено значне зростання (майже у 1,7 рази) зарядової ємності суміші $0,8\text{SiO}_2+0,2\text{Fe}_2\text{O}_3$ в результаті механоактивації.

У п'ятому розділі викладено результати експериментального дослідження особливостей електронної структури, морфології та атомно-просторової будови вихідних і механоактивованих сумішей наночастинок $x\text{-SiO}_2+y\text{-}\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, а також дослідження зарядових ємностей ЛДС з катодами на їх основі. Показано, що в результаті механоактивації зсув високоенергетичних контурів O $K\alpha$ -смуги в короткохвильову сторону супроводжується зниженням інтенсивності в області енергій 91-95 eV Si $L\alpha$ -смуги, а також Fe $L\alpha$ -смуги в області 707-709 eV. На основі цих даних автором зроблено висновок про перерозподіл sd -електронів кремнію та заліза в незв'язуючі p -стани кисню, що спричиняє зростання заряду кисню за рахунок високоенергетичних електронів в незв'язуючих станах. Встановлено, що механоактивація суміші з вмістом SiO_2 80 мас% спричиняє збільшення вдвічі зарядової ємності та потужності літійових джерел струму з катодом на її основі.

Шостий розділ дисертаційної роботи присвячений з'ясуванню впливу механоактивації на атомно-просторову структуру, морфологію та енергетичний розподіл валентних електронів сумішей наночастинок $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$ з різним масовим співвідношенням компонентів, а також дослідженню зарядових ємностей ЛДС з катодами на їх основі. Основний результат розділу полягає у тому, що при механоактивації кристалічних компонентів наносуміші ударно-вібраційна обробка спричиняє тільки незначне зменшення інтенсивності O $K\alpha$ - та Al $L\alpha$ -смуг в високоенергетичній області енергій та незначне звуження емісійних смуг кисню та алюмінію, що може свідчити про відсутність міжатомної взаємодії між наночастинками цих кристалічних оксидів.

Необхідно відзначити **комплексний характер** досліджень, виконаних в дисертаційній роботі Яворського Ю.В. Для визначення характеристик атомно-просторової структури та морфологічного стану вихідних і механоактивованих

сумішей наноксидів кремнію, алюмінію та перехідних металів залучалися рентгенодифрактометричний метод, просвічувальна і сканувальна електронна мікроскопія. Електронна структура вказаних нанокompatитів досліджувалася з використанням методу ультрам'якої рентгенівської емісійної спектроскопії. Окремий експериментальний комплекс на базі стенду TIONiT було залучено для визначення зарядових ємностей ЛДС з катодами на основі створених нанокompatитів. Спільне використання вказаних структурних та спектральних методик дозволило встановити зв'язок між структурно-морфологічними характеристиками нанокompatитів (параметрами елементарної комірки, розмірами блоків когерентного розсіювання, розмірами та густиною складових наночастинок в композиті) та особливостями зарядового стану атомів Si, Ti, Fe, Al на поверхнях контакту наночастинок.

Важливо, що отримані у дисертаційній роботі Яворського Ю.В. експериментальні результати можна вважати **достовірними**, а зроблені на їх підставі висновки достатньо **обгрутованими**. Зокрема, автором розроблено та реалізовано коректне методичне забезпечення експериментів, яке, як відзначалося, включає використання сучасних експериментальних структурних та спектральних методів, урахування джерел можливих систематичних експериментальних спотворень та мінімізацію випадкових похибок, контроль за відтворюваністю результатів. Крім того, інтерпретація результатів виконувалась з використанням добре відомих в літературі даних щодо структурно-морфологічного стану і розподілу електронної густини в досліджуваних оксидах та порівнянням власних результатів з даними досліджень інших авторів. Як наслідок, в роботі вдалося уникнути внутрішніх протиріч в основних твердженнях і досягти логічної узгодженості результатів різних розділів дисертаційної роботи.

В результаті виконання дисертаційної роботи Яворським Ю.В. було отримано ряд **нових наукових результатів**, найголовнішими з яких можна вважати такі:

механоактивації. Тому в першу чергу отримані в роботі результати повинні зацікавити виробничі організації, які займаються проектуванням та виготовлення ЛДС. Отримані наукові результати також можуть бути використані у науково-дослідній роботі інститутів Академії Наук України (Інститут металофізики, Інститут хімії поверхні, Інститут проблем матеріалознавства), а також при викладанні спеціальних курсів з фізики наносистем, рентгеноструктурного аналізу та рентгенівської спектроскопії в Київському національному університеті імені Тараса Шевченка та Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут».

Розглядаючи дисертаційну роботу Яворського Ю.В., необхідно висловити ряд зауважень:

1. У представленій роботі вплив механоактивації сумішей на кристалічну структуру компонентів TiO_2 , $\alpha, \beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Al_2O_3 визначався методом рентгенівської дифрактометрії за зміною параметрів елементарних комірок та розмірів блоків когерентного розсіювання (БКР) вказаних оксидів. На жаль, в роботі не наведено оцінку похибки визначення параметрів елементарної комірки, яка, за даними автора, не перевищувала 0,0003 – 0,0005 нм. Крім того, розміри БКР також вимірювалися з досить високою точністю (абсолютна похибка складала 2-10 нм), однак при цьому не вказано, які максимуми використовувалися, не наведено параметри апроксимуючих функцій при виділенні фізичного уширення та розділенні внесків дисперсності та мікронапруг.
2. Вплив механоактивації на зміну зарядового стану атомів кисню, кремнію та заліза в активованих сумішах визначався за зміною енергії, ширини та інтенсивності основних компонентів $\text{O K}\alpha$ -, $\text{Ti L}\alpha$ - смуг (компоненти a, b) та $\text{Fe L}\alpha$ -смуги (компоненти $a-e$). При цьому наведені міркування щодо переносу заряду, в основному, носять якісний характер. Робота тільки б виграла, якби автор виконав поділ смуг на компоненти різними апроксимуючими функціями і порівняв отримані енергії, ширини та

інтенсивності таких компонентів. Це дозволило б кількісно оцінити зміни параметрів окремих компонентів смуг, отже, і величину зарядопереносу в механоактивованих системах.

3. Загальний висновок виконаного дослідження про виникнення міжатомної взаємодії в зоні контакту компонентів механоактивованих сумішей варто було б підкріпити оцінкою частки атомів наночастинок, які потрапляють у такі зони. Це дозволило б виділити саме поверхневий внесок у зростанням інтенсивності O K α -смуг для кількісної оцінки змін зарядового стану атомів кисню в приконтактних шарах.
4. В роботі показано, що емісійна смуга Si L α при механоактивації сумішей $x\text{-SiO}_2 + y\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ залишається практично незмінною, тоді як механоактивація сумішей $x\text{-SiO}_2 + y\text{-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ супроводжується помітною зміною інтенсивності та енергії компонентів такої смуги. Наведене пояснення цього ефекту виглядає недостатнім, зважаючи на те, що функції розподілу густини станів в валентній зоні $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ та $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ досить схожі і містять близькі структурні елементи нижче стелі валентної зони.
5. Розділи 4 та 5, в яких розглядаються властивості сумішей $x\text{-SiO}_2 + y\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ та $x\text{-SiO}_2 + y\text{-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, варто було б об'єднати в один розділ і в ньому виконати порівняльний аналіз відмінностей параметрів таких систем, зважаючи на особливості зонної структури α - та γ -політипів оксиду Fe_2O_3 . Текст дисертаційної роботи містить певну кількість технічних, орфографічних та стилістичних помилок. Наприклад, на рис. 3.2.2 не вказано тип суміші для блока графіків 4, на рис. 5.3.6 та 5.3.7 не вказано, до якого стану суміші відносяться графіки, позначені пунктирною лінією. В роботі широко використовується некоректне дієслово "співпадати" замість "збігатися". Також було б доречніше використовувати більш вживаний вираз "густина станів" замість "щільність станів".

Однак, треба наголосити, що висловлені зауваження не ставлять під сумнів справедливості основних результатів та висновків роботи.

За результатами проведених при виконанні дисертаційної роботи досліджень автором опубліковано 13 наукових праць, з них 6 статей у фахових журналах та 7 тез доповідей у збірниках матеріалів вітчизняних та міжнародних наукових конференцій. Представлені праці та автореферат, в якому визначено особистий внесок здобувача, повністю відображають зміст та висновки дисертаційної роботи. Дисертація якісно оформлена, матеріал викладений зрозуміло, логічно та послідовно.

В цілому оцінюючи дисертаційну роботу Яворського Юрія Васильовича “Вплив механоактивації на електронну структуру сумішей наноксидів Si, Al, Ti, Fe і зарядові смності літєвих джерел струму з катодами на їх основі”, вважаю, що вона відповідає усім вимогам МОН України до кандидатських дисертацій, а Яворський Юрій Васильович заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Завідувач кафедри загальної фізики,
Київського національного університету
імені Тараса Шевченка
д.ф.-м.н., доцент



М.О. Боровий

Підпис зав. кафедри Борового М.О. засвідчую:
декан фізичного факультету
Київського національного університету
імені Тараса Шевченка,
д.ф.-м.н., професор



М.В. Макарець


