

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Кравцової Дар'ї Юріївни**
**"Електронна структура та фізико-хімічні властивості мета- і
наноматеріалів",**

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

Актуальність теми дисертаційного дослідження. Майбутнє технологій залежить від налагодження ефективної системи досліджень, що забезпечить належним чином усі ланки процесу створення штучних матеріалів із наперед заданими властивостями. Серед цих ланок варто виокремити теоретичні розрахунки, в тому числі першопринципні, котрі прогнозують фізико-хімічні властивості штучної структури матеріалу до створення експериментального зразку. Цей етап є невід'ємним із огляду на складність і високу вартість виготовлення, наприклад, фотонних кристалів. Крім того, існує низка проблем у фізиці твердого тіла, які виникли в експерименті та мають бути вирішені теоретично. Тому дисертаційна робота Кравцової Д.Ю., в котрій успішно реалізується цей етап дослідження мета- і наноматеріалів різної розмірності та хімічного складу, безсумнівно, є актуальною.

До найбільш істотних наукових результатів, одержаних у дисертаційному дослідженні факторів впливу на фізико-хімічні властивості мета- і наноматеріалів, слід віднести наступні:

- кількісно визначена чутливість до напрямку збурюючого електромагнітного поля фотонних кристалів, складених із волокон графен- SiO_2 або із наночастинок TiO_2 ;
- детально проаналізована залежність ширини забороненої зони металевих острівцевих плівок товщиною близько 10\AA , складених із масивів острівців Ni, Cu, $\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$, від відстані між ними;

- встановлена рівність ймовірностей існування плівок GaN та AlGaN, котра обумовлює безбар'єрний механізм заміщення атомів Ga на атоми Al і навпаки та пояснює неконтрольованість процесу утворення твердого розчину AlGaN;
- обґрунтовано керування організацією електронних станів нанокаталізаторів на основі Cu, Ni, Co шляхом зміни їх просторової будови та додавання електронегативних атомів Si.
- показано значення орієнтаційного дефекту у формуванні механізму високої твердості нанокompозиту алмазу і кубічного BN.

Достовірність наукових висновків дисертаційної роботи Кравцової Д.Ю. забезпечена використанням сучасних методів квантово-механічних розрахунків «із перших принципів», результати використання котрих для модельних матеріалів добре узгоджуються з літературними даними, а також їх підтвердженням результатами експериментів, котрі виконані іншими авторами.

Значення для науки і практики отриманих автором результатів полягають у тому, що результати досліджень дисертаційної роботи сприяють формуванню розуміння природи мета- і наноматеріалів на атомарному рівні, розвитку фундаментальних понять у нанотехнологіях. На практиці отриманими із результатів розрахункових експериментів висновками слід керуватися при:

- створенні 2D- та 3D-розмірних фотонних кристалів;
- застосуванні острівцевих металевих плівок;
- виготовленні тонких плівок твердого розчину AlGaN та споріднених матеріалів;
- побудові каталітичних систем на основі перехідних металів Cu, Ni, Co; створенні захисних покриттів або ріжучих інструментів із використанням кристалів алмазу та BN.

Дисертаційна робота складається зі вступу, 3-х розділів, висновків та списку використаних літературних джерел. Дисертація викладена на 151

сторінці машинописного тексту, містить 71 рисунок, 6 таблиць. Бібліографічний список включає 120 літературних джерел.

У вступі автором обґрунтовано вибір теми дисертації, її актуальність, окреслено головні завдання дослідження, описано об'єкт та предмет дослідження, основні теоретичні методика, що використовувались у роботі, а також подано дані про структуру і обсяг дисертації.

Перший розділ містить детальний літературний огляд, в котрому наведені основні проблемні питання щодо фізико-хімічних властивостей мета- і наноматеріалів.

Другий розділ послідовно описує алгоритм отримання електронної густини застосовуючи сучасні методи розрахунків – метод функціоналу електронної густини, псевдопотенціалів «із перших принципів», тощо. Переконаливим є параграф про тестові розрахунки авторським програмним пакетом, котрі підтверджують достовірність обчислень.

У **третьому розділі** наводиться опис та обговорення обчислювальних експериментів, що проведени з метою розв'язання проблем, які були поставлені у першому розділі, а саме, детально досліджені: оптичні властивості фотонних кристалів, що складені із волокон нанопористого GaAs, волокон графен-SiO₂ та наночастинок TiO₂; електронні властивості острівцевих наноплівочок Cu, Ni, Pt і NiFe; енергетичні характеристики формування наноплівочок GaN та AlGaN; каталітичні властивості нанокластерів перехідних металів Cu, Ni, Co, їх оксидів і силіцидів; механічні властивості нанокластерів алмазу, кубічного BN та їх композитів. В роботі кількісно визначено чутливість фотонного кристалу, складеного із волокон графен-SiO₂, до напрямку збурюючого електромагнітного поля. Автором встановлено анізотропію діелектричних властивостей у фотонному кристалі кубічної симетрії, складеному із наночастинок TiO₂-рутил та TiO₂-анатаз. Досліджені осциляції ширини забороненої зони в електронному спектрі острівцевих плівок Ni_{0,8}Fe_{0,2}, Ni і Cu зі збільшенням відстані між острівцями. Обчислено енергетичні рельєфи підходу атома парової фази до зростаючої

плівки твердого розчину AlGaN. Виявлено рівність ймовірностей існування плівок GaN та AlGaN, котра обумовлює безбар'єрний механізм заміщення атомів Ga атомами Al і навпаки та пояснює неконтрольованість процесу утворення твердого розчину AlGaN. Встановлено організацію електронної структури вищих основних та нижчих збуджених станів для 1-6 атомних нанокластерів перехідних металів Cu, Ni, Co, їх оксидів та силіцидів. Обґрунтовано легше збудження *d*-електронів в одних моделях у порівнянні із іншими. Встановлено твердість нанокластерів алмазу, кубічного BN та їх композиту. Пояснено механізм їх високої твердості за рахунок утворення орієнтаційного дефекту.

Повнота викладення наукових положень та висновків в опублікованих працях. Основні результати дисертації опубліковані в провідних фахових вітчизняних та зарубіжних наукових журналах, а саме в 5-ох статтях, 4 із яких внесені до реєстру наукометричної бази Scopus. Матеріали дисертаційної роботи доповідались на 7-ох міжнародних конференціях. Обсяг друкованих робіт та їх кількість відповідають вимогам Міністерства освіти і науки України щодо публікації основного змісту дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук. Структура автореферату у повній мірі відображає основний зміст дисертаційної роботи. Для нього підібраний найбільш показовий ілюстративний матеріал, що демонструє результати дослідження мета- і наноматеріалів.

До змісту та оформлення дисертаційної роботи Кравцової Д.Ю. є наступні пропозиції та зауваження:

1. У роботі досліджені матеріали, що мають різну розмірність: 1D, 2D і 3D. Було б доречно приділити більшу увагу демонстрації ефекту зміни властивостей досліджуваних матеріалів при переході від розмірності 1D до 2D і, далі, – до 3D.
2. Розрахунки електронної густини виконувались в роботі з використанням методів функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу, котрі дуже

добре адаптовані до періодичних структур. Для того, аби провести розрахунки в досліджуваних неперіодичних системах, автором роботи запропоновано використовувати просторово-трансльовану суперкомірку. Але в даному випадку, оскільки не можна ефективно використовувати «маффін-тін» сфери (як у випадку масивних періодичних кристалів), виникає питання щодо розмірів атомів, котрі формують досліджувані системи. З тексту дисертації не зовсім зрозуміло, які радіуси сфер атомів використовували при розрахунках електронної структури досліджуваних систем.

3. На рисунках, котрі демонструють просторовий розподіл густини електронних станів, автор не вказує одиниць вимірювання величин, що задаються по трьох осях координат. Це ж стосується і кривих кулонівських потенціалів вздовж різних осей координат.

4. На рис. 3.7 представлена крива загальної густини електронних станів у валентній зоні фотонного кристалу, сформованого з волокон графен-SiO₂, а на рис. 3.42 – енергетичний розподіл електронних станів 5-ти атомного кластеру силіциду міді. Варто було б навести також і криві парціальних електронних станів різної симетрії атомів – складових елементів досліджуваних систем.

5. Для фотонного кристалу, що формується із волокон нанопористого GaAs, варто було б представити розрахункові оптичні властивості.

6. Каталітичні властивості нанокластерів перехідних металів Cu, Ni, Co, їх оксидів і силіцидів слід було б дослідити також на моделях із більшою кількістю атомів для порівняння з відомими властивостями масивних матеріалів-аналогів.

7. Проведені в роботі дослідження твердості нанокластерів алмазу, кубічного BN та їх композитів необхідно розширити розрахунками моделей, що включають дислокаційні дефекти.

8. У дисертації наявні деякі орфографічні, граматичні та стилістичні огріхи.

Проте, висловлені вище зауваження і побажання не впливають на загальний високий науковий рівень дисертації, не піддають сумніву основні

наукові результати, отримані автором, та їх практичне значення. Дисертаційна робота Кравцової Д.Ю. «Електронна структура та фізико-хімічні властивості мета- і наноматеріалів» є закінченою кваліфікаційною працею, що відповідає п. 9, 11 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567. Робота включає раніше не захищені наукові положення і отримані автором нові науково-обґрунтовані результати в галузі фізики твердого тіла. З урахуванням вищенаведеного вважаю, що Кравцова Дар'я Юріївна заслуговує присудження їй наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.07 - фізика твердого тіла.

Офіційний опонент:

завідувач відділу спектроскопії
поверхні новітніх матеріалів
Інституту проблем матеріалознавства
ім. І.М. Францевича НАН України,
доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник



О.Ю. Хижун

Підпис д.ф.-м.н., зав. від., с.н.с. О.Ю. Хижун засвідчую:

Учений секретар Інституту проблем матеріалознавства
ім. І.М. Францевича НАН України,
кандидат фізико-математичних наук



В.В. Картузов