

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію *Іващишина Федора Олеговича* на тему:
«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.

Актуальність теми. Нинішній стан світового промислового розвитку чітко вказує на дві основні тенденції; мікромініатюризація сенсорів і приладів, шляхом переходу до нанотехнологій і передача управління роботизованих технологічних ліній комп'ютерним модулям. Ці дві тенденції невинно стимулюють і підтримують наукові розробки в цих напрямках. Так завдання, пов'язані з вирішенням проблем автономної енергетики, зумовлені стрімким розвитком електромобілебудування та альтернативної енергетики, успіхи наноелектроніки і спінтроніки все більше вказують на принципову суперечність між зростаючими потребами новітніх схемотехнічних рішень та можливостями сучасних традиційних технологій автономних пристроїв генерування, перетворення і накопичення енергії. А задачу інтегрування нановимірних енергетичних блоків у архітектуру наноструктур взагалі тільки почали формулювати. Для подолання цих проблем практично немає альтернативи, крім як переходу на новий, квантовий, рівень накопичення і зберігання енергії за участю електронів та їх спінів. Водночас, на чільне місце виходить задача заміни резистивних давачів електромагнітного поля на реактансні, що забезпечить суттєве підвищення чутливості та енергоощадність. При цьому, можливість поєднання вище означених функціональних спроможностей в єдиній структурі стане пріоритетною в найближчі роки.

Для вирішення поставленої задачі автором використано клатратний принцип організації наноструктур за участі слабких супрамолекулярних взаємодій, що реалізуються за принципом «замок-ключ». Шляхом застосування інтеркаляційних технологій автором було успішно синтезовано неорганічно/органічні клатрати з потрібною δ -топологією «гостьового» компонента та різним рівнем ієрархічності архітектури. Синтез проводився як за нормальних умов, так і у зовнішніх фізичних полях одинарної та комбінованої дії з використанням шаруватих монокристалів InSe та GaSe та різного роду органічних фаз, таких як, тіосечовина, β -циклодекстрин, поліанілін, родамін С, родамін 6Ж, антрацен та ін. Також автором інкапсуляцією вище перелічених органічних фаз отримані клатрати на основі молекулярно - сотових структур та розширеного графіту. Усі ці нові структурні організації наногібридизованих супрамолекулярних ансамблів дають підстави очікувати реалізацію нових унікальних явищ і ефектів, що забезпечать їх широкі можливості практичного застосування з ефективністю, яка не досягається у наявних структурних організаціях речовини.

Виходячи з вище сказаного можна констатувати, що, оскільки дисертаційна робота Іващишина Ф. О. пов'язана з вирішенням зазначених

фундаментальних задач і розвитком нового прикладного напрямку, то її актуальність у науковому та прикладному відношеннях не викликають сумнівів.

Цінність одержаних результатів для науки і практики

У синтезованих композитних наноструктурах виявлені явища гігантських магніто- та фотоефектів як резистивного так і ємнісного типу, термовольтаїчний ефект і електрорушійна сила спінового походження за кімнатних температур. Експериментально отримано перші прототипи квантових конденсаторів та акумуляторів електричної енергії. Автором запропоновані та обґрунтовані механізми виявлених фізичних ефектів та явищ. Побудовані математичні моделі які добре корелюють із експериментальними даними.

Представлені результати досліджень отриманих гетероструктурованих клатратів із різним рівнем ієрархізації структури засвідчують перспективність даного технологічного підходу до синтезу композитних матеріалів, що дозволяють не тільки значно підвищити ефективність електрохімічних накопичувачів енергії, а й відкривають принципову можливість перетворювати та накопичувати електричну енергію на квантовому рівні. Іншим не менш важливим результатом являється можливість заміни резистивних сенсорів електромагнітних полів на їх ємнісні аналоги, які володітимуть значно вищою чутливістю та дозволять кардинально зменшити розсіяння електричної енергії у вигляді тепла.

Наукова новизна. У дисертаційній роботі запропоновано новий ефективний технологічний підхід, що ґрунтується на ре-коінтеркаляційному способі формування клатратів з супрамолекулярною архітектурою та наперед заданою δ -модульованою чи фрактально-ієрархічною топологією неорганічних, органічних, біоорганічних нанопрошарків. Це дозволило реалізувати в синтезованих структурах умови для появи гігантського магнітоємнісного, фотодіелектричного та від'ємноємнісного ефектів за кімнатних температур, величиною яких можна керувати за допомогою фізичних полів. Вперше запропоновано синтезувати дані наноструктури в зовнішніх фізичних полях, що, як свідчать результати досліджень, дозволяє ефективно керувати їхніми властивостями. Доведено, що в цьому випадку важливу роль відіграє ієрархічність архітектури та параметри нанообмеженості гостьового компоненту. Встановлено, що у неметалічних клатратах з супрамолекулярною природою зв'язків, колосальні значення магніторезистивного, магнітоємнісного і фотодіелектричного ефектів за кімнатних температур у слабких відповідних фізичних полях зумовлені головним чином асиметрією густини станів високої щільності у вузькому околі рівня Фермі, характер якої визначає їх додатність, чи від'ємність. В цьому контексті ієрархізація деяких клатратів (наприклад, $InSe<\beta-CDD<FeSO_4>>$) кардинально знижує розкид пасткових центрів (який є суттєвий окремо для наноструктур $InSe<FeSO_4>$ і $InSe<\beta-CDD>$), «стягуючи» їх до рівня Фермі. Доведено, що поєднання колосальних значень

діелектричної проникності ($\epsilon \geq 10^6$) і значень кута електричних втрат, менших від 1 у інфранизькочастотному діапазоні ($\leq 10^{-2}$ Гц) за кімнатних температур, яке є необхідним для створення квантових акумуляторів електричної енергії, забезпечується супрамолекулярною природою зв'язку «господар-гість», яка формує квазінеперервний енергетичний спектр в околі рівня Фермі незалежно від рівня ієрархічності архітектури. Розроблено технологію синтезу нанопористого карбону з природних супрамолекулярних прекурсорів для високоефективних молекулярних накопичувачів енергії. Кавітандний вуглець, синтезований з β -циклодекстрину забезпечує ємнісне накопичення заряду на межі його розділу з електролітом (30 % водний розчин КОН) величиною ~ 205 Ф/г. Кавітатизація β -циклодекстрину сульфатом заліза формує прекурсор, після активаційної карбонізації і КОН-модифікації якого утворюється кавітатний карбон, який представляє собою трифазну систему, що складається з немагнітної нанопористої вуглецевої матриці, котра містить магнітні наночастинки піротину $Fe_{0.92}S$ та магнетиту Fe_3O_4 і який забезпечує в аналогічних умовах питому ємність ~ 312 Ф/г. Активаційною карбонізацією β -циклодекстрину між шарами мультиграфенової матриці синтезований новий тип нанопористого карбону для псевдоконденсаторів графено-С-кавітандний клатрат з ієрархічною архітектурою, який в діапазоні потенціалів $2,38 \div 2,81$ В (відносно літєвого електроду) забезпечує фарадеевське Li^+ -інтеркаляційне струмоутворення, а при $3,25 \div 3,32$ В реалізується псевдоємнісне накопичення енергії за участі аніонів величиною ~ 1070 Ф/г. Вперше встановлено, що комерційна привабливість нового виду пристроїв – спінових конденсаторів, яка визначається наявністю спінової ЕРС величиною від декількох десятих до одиниць Вольта за кімнатних температур в слабких магнітних полях (одиниці кОе), забезпечується напівпровідниковими клатратами з ієрархічною супрамолекулярною архітектурою субгосподар<господар<суперпарамагнітний контент>>, або з N-бар'єрною конфігурацією супрамолекулярних зв'язків, але додатково у електричному полі.

Практичне значення одержаних результатів полягає, передусім, у створенні ефективного підходу до створення клатартів різного рівня ієрархії та агрегатного стану гостьового компоненту. Відповідно ряд отриманих ефектів та явищ засвідчують:

- практичне застосування сформованих клатратів, як активних елементів нановимірних ліній затримки, високочутливих за кімнатних температур давачів магнітного і світлової хвилі полів у ємнісному режимі, параметрами яких можна керувати за допомогою магнітного та електричного полів, а також освітленням. В цьому разі порівняно з відомими елементами нановимірних ліній затримки запропоновані перевищують за значенням L у $100 \div 10000$ разів, а відповідні давачі магнітного і світлової хвилі полів у ємнісному режимі мають чутливість в $2,5 \div 1990$ та $20 \div 10^5$ разів відповідно вищу від наявних за кімнатних температур;

- колосальні зміни діелектричної проникності при освітленні чи в магнітному полі при низькому значенні тангенса кута електричних втрат спонукає до розгляду нового підходу в технології виготовлення

радіочастотних конденсаторів надвеликої ємності, зокрема – фото- і магнітоварікапів. Так, порівняно з відомими, запропоновані радіочастотні конденсатори перевищують існуючі аналоги за питомою ємністю у 4÷2600 разів;

- готові до впровадження розроблені технологічні операції інтеркаляційної «pre-post»-модифікації супрамолекулярних прекурсорів, що дозволяють отримувати нанопористий біовуглець для пристроїв ємнісного накопичення енергії нового покоління. Досягнуті значення питомої ємності є більш ніж у 3 рази вищими порівняно з відомими системами на світовому ринку;

- синтезований клатратний ієрархічний карбоновий нанокомпозит відкриває шлях до створення принципово нових функціонально гібридних пристроїв накопичення енергії, які поєднують в собі функціональні можливості акумулятора і псевдоконденсатора. Розробка готова до проведення на її основі ДКР з наступним впровадженням у виробництво;

- здійснено перші практичні кроки з створення комерційно привабливих систем неелектрохімічного акумулявання електричної енергії – на квантовому рівні. Виготовлені лабораторні зразки квантових акумуляторів показали питому густину енергії ~ 14 МДж/кг, що є більше, як у 20 разів вищою від відповідної величини для літій-полімерних акумуляторів, а у спінових конденсаторах досягнуто питому потужність 398 Вт/кг при розрядному струмі 15 мА.

Ступінь обґрунтованості наукових положень і висновків та їх достовірність. Аналіз матеріалів дисертаційної роботи показує, що дослідження виконанні на належному науковому рівні з використання сучасних методів супрамолекулярного дизайну та фізичних методів дослідження структурних, електропровідних, поляризаційних та зарядонакопичувальних властивостей. А саме використані такі методики: імпедансна спектроскопія, рентгеноструктурний аналіз, термодинамічний аналіз за методом ЕРС, термостимульована деполяризація, циклічна вольт-амперометрія. Слід відмітити кореляцію результатів, одержаних незалежними і взаємодоповнювальними методами; добрій узгодженості експериментальних даних із теоретичними моделями, які розроблені автором або запозичені з літератури. Сформульовані висновки логічно виходять зі змісту дисертаційної роботи і підтверджуються великим обсягом експериментальних даних та відтворюваністю результатів, одержаних на великій кількості зразків широкого спектру матеріалів, а також теоретичним обґрунтуванням і повним практичним підтвердженням розроблених технологічних рішень.

Суть висновків, отриманих в результаті виконаних досліджень, дає змогу застосовувати їх як у подальших наукових дослідженнях, так і в промисловому виробництві. На базі запропонованих методів виготовлені наногібридизовані структури для пристроїв нанофотоелектроніки з характеристиками, що не поступаються кращим світовим аналогам, а деякі з них не мають аналогів.

Як і кожна наукова робота, розглянута дисертація **не позбавлена певних недоліків**. Серед них зазначимо наступні:

1. Огляд літератури загалом висвітлює концепцію технологічного підходу формування клатратів із супрамолекулярною природою зв'язку «господар-гість» проте, на мій погляд, слід було б більше уваги звернути на оригінальні роботи, присвячені квантовим акумуляторам та спіновим конденсаторам.

2. В роботі, на мою думку, наведено мало результатів експериментальних досліджень і моделей властивостей нанокоркаси структури після видалення інтеркалянта.

3. П'ятий розділ присвячений поведінці інтеркалатів у зовнішніх магнітних полях. Його добре було б доповнити інформацією щодо залежностей описаних ефектів від величини напруженості магнітного поля, чи довжини світлової хвилі.

3. Аномальну частотну дисперсію діелектричної проникності бажано було б підтвердити теоретичними розрахунками.

4. У сьомому розділі відсутні дані щодо ступеня відновлення мультиграфенових асоціатів, що є важливим для характеристики електронної структури таких утворень

5. У восьмому розділі не чітко проведено обґрунтування відмінності механізмів термовольтаїчного і електретного ефектів.

6. В роботі зовсім не звернуто увагу на аналіз досліджень механічних властивостей структур, що вивчаються, і прикладних розробок на їх основі.

Однак вказані зауваження стосуються питань, які знаходяться поза межами основної ідеї дисертаційної роботи і не впливають на її цінність в цілому. Вона складається зі вступу, 8 розділів та списку використаних літературних джерел, який налічує 428 найменувань. Дисертація містить 327 сторінок основного тексту, 308 рисунків та 22 таблиці.

Результати досліджень, які описані в дисертації, з необхідною повнотою викладені у 56 наукових працях, зокрема 1 монографії, 15 статтях у виданнях, що входять до наукометричних баз даних Scopus або Web of Sciens, 5 статтях у наукових періодичних виданнях інших держав, 14 статтях у наукових фахових виданнях України, 19 тезах доповідей на конференціях, 2 патентах України.

Опубліковані праці дають змогу простежити шлях від постановки задач до алгоритму їх вирішення й отримання результатів досліджень. Аналіз змісту дисертації та опублікованих автором робіт свідчить про те, що наукові положення, висновки і рекомендації опубліковані в повному об'ємі та обговорені на міжнародних і вітчизняних науково-практичних конференціях. Таким чином робота, яка рецензується, достатньо повно проаналізована і позитивно оцінена спеціалістами та науковцями в галузі наноматеріалознавства для пристроїв наноелектроніки та автономної енергетики як в Україні, так і за її межами. Автореферат дисертаційної роботи відповідає її змісту та опублікованим роботам.

На підставі вищевикладеного вважаю, що дисертаційна робота Іващишина Ф. О. є завершеною науковою працею, в якій отримані нові науково обґрунтовані результати, які в поєднанні із вирішенням важливої наукової проблеми накопичення та перетворення електричної енергії на квантовому рівні відкриває широкі можливості подальшого розвитку зазначеного напрямку. Беручи до уваги актуальність обраної теми, достовірність, новизну і практичне значення отриманих результатів, а також обґрунтованість сформованих наукових положень і висновків, вважаю, що дисертаційна робота *«Фізичні ефекти в супрамолекулярних клатратних структурах та пристрої наноелектроніки на їх основі»* повністю відповідає вимогам МОН України, які висуваються до робіт на здобуття наукового ступеня доктора наук, зокрема, пп. 9, 10, 12 положення про "Порядок присудження наукових ступенів", а її автор – Іващишин Федір Олегович – заслуговує на присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент,
завідувач кафедри прикладної фізики
«Ужгородського національного університету»
д.ф.-м.н., професор



Небола І.І.

Підпис проф. Неболи Івана Івановича засвідчую

Вчений Секретар УжНУ



Мельник О.О.