

## ВІДГУК ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА

на дисертаційну роботу *Іващишина Федора Олеговича*  
**“Фізичні ефекти в супрамолекулярних клатратних структурах та  
пристрої наноелектроніки на їх основі”**,  
поданої до захисту на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук  
за спеціальністю 01.04.07 – Фізика твердого тіла

*Основний зміст роботи становить 327 сторінок друкованого тексту і містить нові, науково обґрунтовані результати цілеспрямованих комплексних як експериментальних досліджень так і теоретичних моделей які їх обґрунтовують. Дисертаційна робота містить 8 розділів.*

### ***Актуальність теми дисертації.***

Розвиток сенсорних систем належить до нових практичних досягнень, які спроможні кардинально змінити організацію виробництва діагностичних систем, тестування біологічно- і хімічно-активних речовин, аналіз і контроль в системах охорони здоров'я та довкілля.

Найважливішими з характерних ознак сенсорних пристроїв є їхня висока чутливість та селективність, простота у використанні та швидкість аналізу, а також широкий діапазон речовин, що можуть бути обстежені. Це визначає можливість і необхідність їх застосування практично у всіх галузях людської діяльності, включаючи медицину, фармацевтичне, харчове, біотехнологічне та хімічне виробництва, сільське господарство, охорону навколишнього середовища тощо.

Отже, виробництво актуальних виробів сенсорної техніки знаходиться в руслі світових науково-технічних тенденцій XXI ст., бо передбачає створення нових матеріалів на основі високих технологій, застосування принципово нових сенсорних масивів на широкій базі фізичних ефектів, всебічне використання інформаційних мереж для оптимізації максимальної кількості виробничих процесів у промисловості, сільському господарстві, на транспорті, а також для моніторингу довкілля. Для України, яка має багато проблем на шляху відновлення економічного потенціалу та організації ефективного промислового та сільськогосподарського виробництва, розвиток власних високих технологій уявляється єдиною можливістю уникнути зайвих витрат на адаптацію продукції до світових ринків, захистити власних споживачів та товаровиробників.

Аналізуючи розвиток сенсорних технологій та їх сучасний стан в Україні, треба мати на увазі два аспекти: фундаментальні дослідження та прикладні завдання.

Проблема підвищення ефективності пристроїв автономної енергетики віднесена до однієї із 10 найважливіших проблем, що стоять перед людством. Очевидно, що класичні знання та існуючі методи генерування, перетворення та накопичення енергії не здатні забезпечити всезростаючі потреби споживачів. Вирішення даної проблеми все частіше пов'язують із створенням нових матеріалів і систем, які володітимуть гібридними функціями або принципово новими властивостями. Мова іде про створення наносистем, які би перетворювали та накопичували електричну енергію не в електрохімічний спосіб, тобто про перехід на новий – квантовий рівень перетворення, накопичення і зберігання енергії. Іншою не менш важливою проблемою є створення надчутливих сенсорів фізичних полів, а переведення їх з резистивного до ємнісного типу дозволить значно знизити енергоспоживання пристроїв на їх основі.

Одним із перспективних напрямів досліджень в цьому плані являється синтез гетероструктурованих нанокompatитних матеріалів, які володіли б великою міжфазною поверхнею розділу, блокуючою струмопроходження.

Ефективним інструментом створення заданих наноструктурованих гетерофазних матеріалів є інтеркаляція, яка дозволяє створювати задані складні атомно-молекулярні комплекси, користуючись певною послідовністю хімічних реакцій, забезпечуючи одночасно надійну антикоагуляційну матричну ізоляцію наносистем. Незважаючи на значний об'єм проведених досліджень, відображених у багатьох публікаціях, ряд найважливіших проблем, що стосуються, насамперед, з'ясування основних механізмів формування інтеркалатних комплексів «господар-гість» з дублетноматричною ієрархічною архітектурою та закономірностей фізичних процесів у них, та синтезу гетеропровідних клатратних наноструктур, не знайшли досі свого вирішення.

Таким чином, робота Іващишина Федора Олеговича, що присв'ячена розробленню методів супрамолекулярного дизайну наноструктур, які би забезпечили: суттєве підвищення питомої енергії і потужності ємнісного і псевдоємнісного накопичення електричної енергії і одночасну їх функціональну гібридність; розвинення наукових засад накопичення і зберігання електричної енергії на квантовому рівні від зовнішніх джерел електричного і магнітного полів та надвисокочутливої реактивної сенсорики є **актуальною** як з теоретичної так і практичної точки зору.

Дисертаційна робота виконана в рамках напрямку наукової діяльності кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства Національного університету «Львівська політехніка» – «Нанотехнології і наноматеріали для потреб електроніки та високоємних накопичувачів енергії» (№ д/р 0114U001695), а додатковим свідченням її актуальності виступає її зв'язок, із науково-дослідними темами: ДБ/Рутил «Інтеркаляційна кристалоінженерія екологічно безпечних мінералів для створення пристроїв надвисокоємного генерування і накопичення електричної енергії» (№ д/р 0112U001203); ДБ/ФПМ «Фізичні процеси і їх математичне моделювання у наногібридизованих структурах пристроїв сенсорики і накопичення енергії» (№ д/р 0113U003189); ДБ/Спін «Фізико-технологічні засади створення наноструктур для квантового генерування і акумулювання електричної енергії» (№ д/р 0115U00438).

**Фундаментальною проблемою**, яка вирішується у дисертації *Іващишина Ф.О. “Фізичні ефекти в супрамолекулярних клатратних структурах та пристрої наноелектроніки на їх основі”* є побудова наукових засад формування гетерофазних наногібридизованих структур (мультипошарові неорганічно напівпровідникові/супрамолекулярні ансамблі різної ієрархічної архітектури) для створення квантових пристроїв сенсорики та накопичення енергії електромагнітного полях.

**Обґрунтованість наукових положень висновків і рекомендацій**, що викладені у роботі забезпечується коректним використанням математичного апарату, їх моделюванням на ЕОМ, результатами експериментальних досліджень. Основні наукові результатами доповідались і обговорювались різноманітних науково-технічних конференціях і семінарах.

### ***Наукова новизна одержаних результатів.***

З точки зору **новизни одержаних результатів** в роботі:

- розроблені рекоінтеркаляційні способи формування клатратів в яких проявляються гігантські магнітоємнісний, фотодіелектричний та від'ємноємнісний ефекти заданої величини за кімнатних температур, керовані зовнішніми фізичними полями;
- розвинуто концепцію синтезу клатратів із різним ступенем ієрархізації у зовнішніх фізичних полях як ефективного способу керування їхніми властивостями;
- показано, що формуванням ієрархічно-фракталізованих архітектур можна забезпечити реалізацію таких явищ, як спінова ЕРС, колосальний

магнітоємнісний ефект за кімнатних температур у слабких магнітних полях;

- експериментально обґрунтовано, що поява ефекту «від'ємної» ємності у клатратах з супрамолекулярним характером взаємодій з узагальнених позицій зумовлена розподілом електричного заряду перпендикулярно до нанопрошарків в метричному просторі з фракталізованою розмірністю Хаусдорфа з нерівноважною функцією, що визначається рівнянням Рімана-Ліувілля в дробових похідних;
- 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;
- 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  $\beta$ -циклодекстрину забезпечує ємнісне накопичення заряду на межі його розділу з електролітом (30 % водний розчин КОН) величиною  $\sim 205$  Ф/г. Кавітатизація  $\beta$ -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  $\sim 312$  Ф/г.
- синтезований активаційною карбонізацією  $\beta$ -циклодекстрину між шарами мультиграфенової матриці новий тип нанопористого карбону для псевдоконденсаторів графено-С-кавітандний клатрат з ієрархічною архітектурою, який в діапазоні потенціалів 2,38÷2,81 В (відносно літєвого електроду) забезпечує фарадєєвське  $Li^+$ -інтеркаляційне струмоутворення,

а при  $3,25 \div 3,32$  В реалізується псевдоємнісне накопичення енергії за участі аніонів величиною  $\sim 1070$  Ф/г.

- отримано спінову ЕРС величиною від декількох десятих до одиниць Вольта за кімнатних температур в слабких магнітних полях (одиниці кОе) в напівпровідникових клатратах 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.***

Отримані в дисертаційній роботі експериментальні та теоретичні результати засвідчують важливе **практичне значення** синтезованих 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;
- як високодобротних радіочастотних конденсаторів, магнето- та фотоварікапів надвеликої ємності. Так, порівняно з відомими, запропоновані радіочастотні конденсатори перевищують існуючі аналоги за питомою ємністю у  $4 \div 2600$  разів;
- як нового класу нанопористих біовуглеців 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;
- як ієрархічний карбоновий нанокомпозит, що 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;
- як одних із перших комерційно привабливих систем неелектрохімічного акумулявання електричної енергії – на квантовому рівні. Виготовлені лабораторні зразки квантових акумуляторів показали питому густину

енергії  $\sim 14$  МДж/кг, що є більше, як у 20 разів вищою від відповідної величини для літій-полімерних акумуляторів, а у спінових конденсаторах досягнуто питомої потужності 398 Вт/кг при розрядному струмі 15 мА.

### ***Оцінка основного змісту дисертації.***

**Основний зміст роботи** становить 327 сторінок друкованого тексту і містить нові, науково обгрунтовані результати цілеспрямованих комплексних як експериментальних досліджень так і теоретичних моделей які їх обгрунтовують. Дисертаційна робота містить 8 розділів.

**У першому розділі «Сучасний стан та тенденції розвитку фізики і технічного застосування супрамолекулярних ансамблів»** представлено критичний огляд літературних джерел за темою дисертаційної роботи та поставлених мети і задач дослідження. Представлений аналіз супрамолекулярних зв'язків, що дозволяють за рахунок слабких міжмолекулярних взаємодій формувати гетерофазні структури зберігаючи ідентичність як «господаря» так і «гостя» отримуючи в результаті пристрої заданої функціональної гібридності. Аргументовано вибір основних високопровідних (графенових), напівпровідникових та діелектричних матриць-«господарів», а також представлені органічні матеріали-«гості». Проведно підбір органічних матеріалів та прекурсорів для їх «pre-post» модифікації з метою отримання біовуглеців, які здатні значно підвищити енергопотужнісні параметри автономних джерел енергії.

**Другий розділ «Розроблення технологічних засад і встановлення оптимальних умов та режимів формування супрамолекулярних ансамблів заданого рівня ієрархічності. Адаптаційні методи їх дослідження»** присвячений методам та технологічним режимам адаптації обраних кристалічних матриць до впровадження органічного контенту. Описані методи тристадійної інтеркаляційної кристалоінженерії у зовнішніх фізичних полях монокристалів GaSe та InSe, мікрохвильового розщеплення окисленого графіту, інкапсуляції у молекулярно граткову структуру MCM-41 та «pre-post» спряженої оптимізації електронної будови і нанопористої структури карбону. Досліджені та описані основні властивості отриманих вихідних матриць-«господарів». Запропонована адаптація методу SAXS- ідентифікації структури до фрактальної організації складних супрамолекулярних ансамблів. Означена концепція квантової ємності і метод квантового імпедансу для побудови мікроскопічних математичних моделей N-бар'єрних та ієрархічних структур.

**У третьому розділі «Будова і властивості органічно/неорганічних та неорганічно/неорганічних клатратів з 2-D і 1-D нанообмеженою геометрією гостьових позицій»** представлені дослідження структурних, електропровідних та поляризаційних властивостей синтезованих N-бар'єрних із пошаровою та сотовою конфігурацією «гостьового» компоненту наноструктур. Охоплено різноманітні щодо принципів структурної організації і фізичних властивостей «гостьові» компоненти інтеркальовані у матриці-«господарі» з різною шириною забороненої зони та квантовою розмірністю гостьових позицій. Виявлені і проаналізовані такі ефекти як «від'ємна» ємність та її фото і магнетоініціалізація, магніто- та фоточутливість резистивного та ємнісного типу. Відзначено важливе практичне значення отриманих ефектів.

**Четвертий розділ «Будова і властивості поліфазних клатратів. Вплив рівня ієрархічності їх супрамолекулярної архітектури на перебіг фізичних процесів»** присвячений дослідженню зміни властивостей клатратів при побудові поліфазних гостьових компонентів отриманих шляхом коінтеркаляції та побудови ієрархічної архітектури субгосподар<господар <гість>>. Вищезазначений підхід дозволив досягнути значного підсилення фото- і магнето- відгуку та неординарну поведінку магнетоімпедансу і фотопровідності, гігантський від'ємний фотодіелектричний і колосальний додатній магнетоємнісний ефекти за кімнатних температур, які відкривають нові можливості їх практичного застосування.

**У п'ятому розділі «Модифікація клатратів синтезом у зовнішніх фізичних полях»** представлені результати досліджень зміни властивостей клатратів в результаті накладання фізичних полів під час їх синтезу. Запропонований автором підхід розширює інструментарій кристалоінженерії у стратегії супрамолекулярного дизайну клатратів. Як свідчать отримані результати такий підхід до синтезу клатратів приводить до значних змін поляризаційних ефектів та процесів зарядонакопичення.

**Шостий розділ «Клатратні активні елементи сенсорів фізичних величин та елементів наноелектроніки нового покоління»** містить порівняльні характеристики отриманих ефектів та явищ із відомими з літератури їх аналогами. Запропоновані аналоги ліній затримки величина індуктивності яких перевищує у 100÷1000 рази значення відповідних аналогів. Представлені значення запропонованих сенсорів магнітного та світлового полів, які в порівнянні із існуючими аналогами є значно ефективнішими. Приведено наноструктури що володіють високими значеннями діелектричної проникності при тангенсі кута електричних втрат

значно меншим за 1 в радіочастотному діапазоні, що перевищують параметри радіочастотних конденсаторів 10 разів.

**У сьомому розділі «Супрамолекулярний дизайн карбонових архітектур для молекулярних накопичувачів енергії надвисокої енергоємності»** обґрунтована ефективність супрамолекулярної «філософії» дизайну структур для підвищення ефективності ємнісного і фарадеєвського накопичення енергії у подвійному електричному шарі за рахунок поєднання потрібної пористої структури та електронної будови карбонових фаз.

**Восьмий розділ «Засади створення клатратних пристроїв автономної наноенергетики. Накопичення енергії на квантовому рівні»** присвячений альтернативі переходу від хімічних джерел енергії до їх квантових аналогів, що дозволять накопичувати питомі значення енергії, зрівняні з відповідними величинами, характерними для спалювання бензину. Представлені клатрати в яких реалізовано електретне упорядкування «гостьової» фази, що відкриває перспективу використання таких структур в якості наногенераторів електричної енергії. Використовуючи солі самарію як «гостьового» контенту при синтезі клатратів вдалося реалізувати ефекти спонтанного генерування ЕРС високої ефективності. На основі синтезованих клатратів із впровадженими амінокислотами отримано однокристальний акумулятор електричної енергії та генератор низькочастотних імпульсів. Представлені методи створення та експлуатаційні параметри перших промислово привабливих квантових акумуляторів та спінових конденсаторів.

### ***Відповідність дисертаційної роботи вимогам ДАК України***

Матеріал дисертації наданий досить логічно і обґрунтовано. Кожен з чотирьох розділів має свою специфіку, котра у сукупності свідчить про цілісність та завершеність дисертаційної роботи.

Таким чином, представлена дисертаційна робота є завершеним науковим дослідженням, яка написана науковою мовою. Зміст дисертації, структура, послідовність та повнота розв'язаних задач цілком відповідають темі роботи.

### ***Повнота викладення у публікаціях***

Загалом описані в роботі результати досліджень, ефекти та явища повною мірою відображені у опублікованих наукових працях: загалом в 56 наукових працях, з яких зокрема 1 монографія, 15 статей у виданнях, що входять до наукометричних баз даних Scopus або Web of Sciens, 5 статей у



наукових періодичних виданнях інших держав, 14 статей у наукових фахових виданнях України, 19 тез доповідей на конференціях, 2 патенти України.

Численні доповіді на міжнародних науково-практичних конференціях свідчать про достатньо апробацію роботи. Автореферат дисертації повністю відповідає її змісту та адекватно передає основні результати.

### ***Недоліки та зауваження до роботи:***

1. Метою дисертаційної роботи визначено як «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, наногеоетрією і видом гостьового контенту, на основі чого виробляються шляхи їх ефективного використання у наноелектроніці та для створення квантових акумуляторів і спінових конденсаторів». Однак у матеріалах дисертації відсутня оцінка ефективності використання запропонованих способів формування клатратів із супрамолекулярною архітектурою у наноелектроніці, хоча і наведено характеристики підвищення їх сенсорних і зарядонакопичувальних можливостей.
2. У п. 1 наукової новизни (с. 30) та в основних результатах і висновках до роботи (с. 348) зазначено, що «вперше розроблені рекоінтеркаляційні способи формування клатратів з супрамолекулярною архітектурою, які за допомогою заздалегідь вибраного реєстру операційних режимів забезпечують керовану періодичну δ-модульовану чи фрактально-ієрархічну топологію неорганічних, органічних, біоорганічних нанопрошарків у заданих щільностних і агрегатному станах, в яких проявляється гігантські магнітоємнісний, фотодіелектричний та від'ємноємнісний ефекти заданої величини за кімнатних температур, керовані зовнішніми фізичними полями». У дисертаційній роботі наведено особливості ряду технологій формування клатратів та окремих режимів вимірювання їх фізичних характеристик, однак опис функціонування реєстру операційних режимів відсутній.
3. У п.5 наукової новизни вказується, що автором «Вперше експериментально обґрунтовано, що поява ефекту «від'ємної» ємності у клатратах з супрамолекулярним характером взаємодій з узагальнених позицій зумовлена розподілом електричного заряду перпендикулярно до нанопрошарків в метричному просторі з фракталізованою

розмірністю Хаусдорфа з нерівноважною функцією, що визначається рівнянням Рімана-Ліувілля в дробових похідних, що у свою чергу дає підстави до опису відповідного імпедансу з узагальнених позицій фрактальності в частотному просторі». Формулювання пункту потребує уточнення, оскільки експериментальне обґрунтування фізичного ефекту не може бути зумовленим представленням його теоретичної моделі. Експериментальне обґрунтування передбачає підтвердження наявності (чи відсутності) відповідного ефекту, виходячи саме з результатів експерименту.

4. У п.10 наукової новизни (с. 33) зазначено, що автором «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...». Формулювання є невдалим і потребує корегування. По-перше, комерційна привабливість зазначених пристроїв не може бути предметом наукової новизни ДР за спеціальністю 01.04.07 - Фізика твердого тіла. По-друге, жодних розрахунків комерційної привабливості таких пристроїв у роботі немає.
5. Робота тільки виграла, якщо би проведений теоретичний аналіз та дав би відповідь про термодинамічну вигідність сегнетоелектричного чи антисегнетоелектричного впорядкування нітриту натрію.
6. В роботі міститься надзвичайно цікава інформація про візуалізацію квантової ємності. Проте мені видається що для такого твердження потрібно крім імпедансних даних мати дані з електронної будови щодо дискретизації електронного енергетичного спектру.
7. Автором приведені результати дослідження струмопроходження в напрямку, перпендикулярному до кристалографічної осі С тільки для клатратів GaSe(InSe)<ГТД>, без належної на мою думку аргументації. Чи для інших структур такі дослідження проводили?
8. Не докінця аргументовано викладено механізм виникнення спінової ЕРС у синтезованих клатратах.
9. Окремі граматичні помилки у тексті ДР та автореферату.

Перелічені зауваження не впливають на загальний високий науковий рівень і практичну цінність дисертаційної роботи.

**Висновки:**

1. Дисертаційна робота **Іващишина Федора Олеговича** “**Фізичні ефекти в супрамолекулярних клатратних структурах та пристрої наноелектроніки на їх основі**”, 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 і відповідає спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла.
2. Автореферат об’єктивно і повно відображає зміст дисертації.
3. У цілому за змістом, оформленням і науково-практичними результатами дисертаційна робота відповідає п. 9,11, 12 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року, № 567 та змінами до Постанови КМ України від 19 серпня 2015 року, № 656, оскільки в ній отримані нові науково обґрунтовані результати у напрямку фізики твердого тіла.
4. Автор дисертації **Іващишин Федір Олегович** заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 01.04.07 – Фізика твердого тіла.

Проректор з наукової роботи,  
професор кафедри біомедичної інженерії  
Вінницького національного  
технічного університету, д.т.н., проф.



Е.В Павлов

Підпис   
**ПОСВІДЧУЮ**  
Зав. канцелярією