**відЗИВ**

офіційного опонента на дисертацію Андрусенка Дмитра Анатолійовича   
«Особливості фототермоакустичного перетворення   
в композитних системах на основі поруватого кремнію»,   
яку подано на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук   
зі спеціяльности 01.04.07 – фізика твердого тіла

Ця дисертаційна робота стосувалася дослідження процесів фотоакустичного (ФА) перетворення в шарах композитних систем на основі поруватого кремнію (ПК). Таке дослідження є важливим для розвитку експериментальних методів вивчення теплофізичних, пружніх та оптичних властивостей наноматеріялів. Теоретично та експериментально розглянуто процеси формування сиґналів прямого (п’єзоелектричного) та непрямого (газомікрофонного) фотоакустичних відгуків у шаруватих структурах, включно зі структурами із шарами мезопористого кремнію, де в пори інкорпоровано рідини.

Поруватий кремній використано як зручний модельний матричний матеріял з керованою морфологією. Тому результати роботи можуть бути корисними також для вивчення широкого класу поруватих наноматеріялів, зокрема шарів поруватих напівпровідників, у тому числі на материнському підложжі. Інкорпорування в пори мезопористої матриці будь-якої речовини переводить останню в наноструктурований стан, що відкриває шлях як до майже універсального способу наноструктурування матеріялів, так і до уніфікації методів їх дослідження в такому стані. З огляду на практично безмежну кількість можливих нанокомпозитних матеріялів, яких одержують у вигляді тонких шарів на основі поруватих матриць, обсяг робіт з вивчення їхніх властивостей має бути великим, а застосування класичних експериментальних методів — не завжди можливим. Інтерес до ФА-методів, зокрема ФА-спектроскопії, ФА-методів дослідження теплофізичних властивостей, ФА-мікроскопії, є тут цілком виправданим через їх простоту та через комплексність інформації, що може бути одержана. Зауважу також, що ФА-методи можуть бути реалізовані як неруйнівні та певною мірою безконтактні.

Перепоною до широкого вивчення наноматеріялів ФА-методами є обмежений діяпазон частот модуляції у найчастіше застосовуваних непрямих, а саме, газомікрофонних, ФА-методах. Наслідком є обмеження на значення товщини досліджуваного шару: зазвичай це значення має бути не меншим за десять мікронів. Частотний діяпазон методів на основі прямого ФА-ефекту, розвитку якого в дисертації приділено значну увагу, є незрівнянно ширшим, а відповідно, товщини шарів наноматеріялів можуть бути в перспективі аж до субмікронних.

Вивчення процесів ФА-перетворення в нанокомпозитах особливого типу «ПК–рідина» є актуальним з огляду на те, що такі композити є чи не єдиними на основі ПК, де пори заповнено цілком. Зверну увагу ще й на те, що в таких системах можна очікувати істотного зростання ефективности перетворення енергії з теплової форми в пружню. Арґументом на користь першочергового дослідження саме таких систем є поширене застосування ПК в біології та медицині як біосумісного матеріялу. Таким чином, здійснені у дисертаційній роботі пана Д. А. Андрусенка комплексні дослідження фізичних процесів, що відбуваються як при непрямому, так і при прямому ФА-ефекті складено з розв’язування *актуальних задач* фізики твердого тіла, посталих у наноструктурному матеріялознавстві.

Мета дисертаційної роботи, що рецензується, й ідеї для її досягнення є своєчасними та відповідають концептуальним напрямам, орієнтованим на практичне використання результатів фундаментальних досліджень фізичних процесів у наноматеріялах. Цю дисертаційну роботу виконано на кафедрі загальної фізики фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка в рамках планів держбюджетних науково-дослідних робіт, що виконувалися (у 2009–2015 рр.) за комплексною науковою програмою «4. Конденсований стан — фізичні основи новітніх технологій», а також в рамках Угоди про співробітництво у сфері досліджень та навчання між Київським національним університетом імені Тараса Шевченка та Національним інститутом прикладних наук м. Ліон (Франція).

Дисертаційна робота пана Д. А. Андрусенка має прийнятний ступінь опрацьованости своїх структурних елементів, повноти, поглиблености та конкретности, а його дисертація містить елементи новизни, що відбивається в наявності серед одержаних даних нової наукової інформації щодо природи теплового транспорту в ПК, процесів формування сиґналу прямого ФА-відгуку в шаруватих структурах та щодо впливу термоіндукованих тисків рідини в порах на ці процеси. Розв’язання задач, поставлених у даній дисертаційній роботі, в тому числі з використанням методичних удосконалень, уможливило одержати наступні *нові* (й цікаві з моєї точки зору) результати з елементами фундаментальности.

1. У процесах фотоакустичного перетворення виявлено значне (до двох порядків величини) збільшення ефективних значень коефіцієнтів теплового розширення композитних систем «поруватий кремній–рідина» на основі мезопористого кремнію в порівнянні з їхніми значеннями в квазистатичних процесах та зі значеннями коефіцієнтів теплового розширення вихідних поруватих матриць.
2. Експериментально одержано та порівняно між собою значення коефіцієнтів теплопровідности композитних систем «поруватий кремній–рідина» на основі мезопористого кремнію та вихідних пористих матриць за різних значень пористости; встановлено, що в шарах мезопористого кремнію з поруватістю у 65% не менше половини теплового опору формується міжкристалітними тепловими контактами.
3. В наближенні «жорстких нормалей» одержано й експериментально перевірено аналітичні вирази для параметрів сиґналу фотоакустичного відгуку від двошарових структур «зразок–п’єзоперетворювач» зі співмірними товщинами шарів при гармонічній модуляції світлового потоку.
4. В рамках відомих моделей показано, що виявлені особливості на амплітудно-частотних і фазочастотних залежностях сиґналу непрямого (газомікрофонно­го) відгуку, одержаного від зразків поруватого кремнію за методом відкритого вікна, зумовлено сукупною дією двох механізмів його формування — термохвильового та термопружнього.
5. Експериментально встановлено особливості форми часової залежности сиґналу прямого фотоакустичного відгуку, одержаного від шаруватих структур з шарами композитних систем «поруватий кремній–рідина», а саме, сиґнал містить послідовність крутого переднього фронту, максимуму та наступного мінімуму з подальшим додатковим збільшенням електричного потенціялу.
6. Розроблено й експериментально перевірено модель формування прямого фотоакустичного відгуку в шаруватих структурах із шарами композитних систем «поруватий кремній–рідина» на монокристалічному підложжі, що пов’язує часову форму сиґналу з теплофізичними, термопружніми та морфологічними параметрами поруватого кремнію, геометричними параметрами структури та фізичними параметрами рідини, що заповнює пори.

Структура дисертації та логіка подання матеріялу відображають послідовність розв’язання завдань дослідження. Дисертація складається із Вступу, п’ятьох розділів, Висновків і Списку використаних джерел.

У*Вступі*обґрунтовано актуальність теми дисертації, показано зв’язок роботи з науковими темами, визначено об’єкт, мету, завдання і методи дослідження, розкрито наукову новизну та практичне значення результатів дисертаційної роботи, особистий внесок автора в працях, опублікованих у співавторстві, охарактеризовано вірогідність, зазначено апробацію і впровадження результатів дослідження.

У оглядовому *першому розділі* на підґрунті використаної літератури систематизовано та проаналізовано дані про композитні системи на основі ПК. Зокрема, до цих матеріялів можна віднести ПК різної морфології, модифікований ПК, ПК з інкорпорованими в пори наповнювачами. Зроблено огляд методів одержання ПК, його модифікації, робіт, що присвячені вивченню композитів з інкорпорованими в пори речовинами. Такі матеріяли мають унікальні властивості: високу питому площу поверхні, низьку теплопровідність, оптичні властивості, що залежать від морфології та хімічного складу матриці й наповнювача. Коротко описано проблематику теплового транспорту в наноматеріялах і можливості ФА-методів при експериментальному вивченні властивостей матеріялів в складі шаруватих структур.

До першого розділу принципових зауважень нема. Але зазначу, що слід було не меншу, аніж поруватому кремнію, увагу приділити й експериментальним методам дослідження теплового транспорту, зокрема ФА-методам. Крім того зазначу, дисертаціюнаписаноукраїнськоюмовою,алеудеякихмісцяхцьогооглядовогорозділу(тайнаступнихіВступу)застосованоненайкращуукраїнськомовнуфізичнутермінологіютажарґоновустилістику.Так,зафізичнимлексиконом,щодотримуєтьсяпитоменногоукраїнськогоназовництваітакзваного«харківського»українськогоправописуліпшезастосовуватисловосполучення«хімічнещавлення»,ане«хімічнетравлення»,«анодне окиснення»замість«аноднеокислення»,«леґувальна домішка»,ане«легуючадомішка»,«сканувальна або сканівна мікроскопія»,ане«скануюча мікроскопія»,«підложжя(абопідкладинка)»замість«підкладка»,«струм густиною»,ане«струм із щільність»,«шерсткість поверхні»,ане«шорсткість поверхні»,«межові (або крайові) умови»,ане«граничні умови»тощо.

В *другому розділі* проаналізовано фотоакустичні експериментальні методи і методики, головним чином ті, що були використані в ході роботи над дисертацією. Описано універсальний експериментальний стенд, що уможливив реалізувати ряд ФА-методів: газомікрофонні методи фронтального опромінювання та опромінювання із тильної сторони зразка (методи проходження періодичного теплового збурення крізь зразок), метод п’єзоелектричної реєстрації. Описано зразки та способи їх приготування. Проаналізовано похибки при визначенні температуропровідности.

До другого розділу принципових зауважень також нема. Хоча бажано було прокоментувати використання лише низьких (до 1 кГц) частот модуляції випромінення. Крім того, не прокоментованою залишилася доречність наведеного рисунку 2.1 з формою модуляції збуджувального світлового потоку на двох частотах.

*Третій розділ* насичено експериментальними даними, яких було одержано переважно газомікрофонними ФА-методами. Для аналізу результатів використано відомі моделі. Різними ФА-методами, — при опромінюванні зразка з фронтальної та зворотньої сторони (по відношенню до робочого газу ФА-комірки), — визначено температуропровідності та розраховано теплопровідності ПК й композитів з рідинами у порах. Збільшення теплопровідности композитів було пов’язано автором із поліпшенням теплових контактів між кристалітами внаслідок заповненням зазорів між ними рідиною. Особливості на частотних залежностях параметрів сиґналу ФА-відгуку пояснено сукупною дією термохвильової та термопружньої складових відгуку. Показано, що ефективний коефіцієнт теплового розширення композитів «ПК–рідина» може на 2 порядки перевищувати відповідний коефіцієнт для ПК.

До цього розділу є лише одне зауваження. При розрахунках значень коефіцієнтів теплопровідности за експериментально визначеною температуропровідністю було використано довідникові значення тепломісткостей монокристалічного кремнію та «вільних» (тобто неінкорпорованих) рідин. Проте, в роботі не наведено арґументацію такої процедури, адже, як відомо, для наноструктурованих матеріялів і нанорозмірних частинок ці величини можуть бути іншими (до речі, як і значення коефіцієнтів теплового розширення та модулів пружности, що можуть бути відмінними навіть у рази).

В *четвертому розділі* на основі механіки тонких пластин (за так званою гіпотезою «жорстких нормалей») розроблено й експериментально перевірено моделі формування сиґналу ФА-відгуку при його п’єзоелектричній реєстрації в шаруватих структурах зразок/п’єзоелектрик із співмірними значеннями товщин шарів. Тут теоретично послідовно розглянуто випадки однорідного п’єзоелектрика, двошарової структури та багатошарової структури із п’єзоелектричними шарами. Показано, що параметри ФА-сиґналу, їх частотні залежності та форма істотно залежать від геометричних параметрів експериментальних структур і фізичних параметрів матеріялів шарів. Розрахунки супроводжуються експериментальними даними, що їх підтверджують.

До цього розділу принципових зауважень немає. Але зазначу, що, на жаль, у дисертації не дано пояснення наявності двох виявлених максимумів у залежності амплітуди *U* змінної компоненти електричного потенціялу від координати *z*/*h* всередині п’єзоелектричного шару (навіть за різних значень /*h*). Крім того, не наведено арґументів щодо потреби у детальному описі методу двошарового п’єзоперетворювача, який у подальших дослідженнях ПК чомусь не використовувався (хоча б для компенсації приладових ефектів). (До речі, стосовно редаґувальних недоглядів: у відповідному п. 4.3 на сторінках 102 та 103 замість формули (4.25) зроблено посилання на формулу (4.24).)

*П’ятий розділ* присвячено розробці та експериментальній перевірці чисельної моделі формування ФА-відгуку від зразків із шаром композитної системи «ПК–рідина» з урахуванням впливу термоіндукованих тисків рідини в порах на процеси формування термопружніх деформацій. Основа моделі — та ж сама, що використовувалася для розрахунків форми сиґналу ФА-відгуку в четвертому розділі: прямокутня модуляція світла, гіпотеза «жорстких нормалей» для розрахунку деформацій, формалізм функцій впливу та рядів Фур’є.

Одержано аналітичні вирази для деформацій шаруватої структури внаслідок дії локалізованих по координаті джерел термопружніх напруг з урахуванням дії термоіндукованих тисків рідини в порах. Розраховано форму сиґналу ФА-відгуку; показано що вона, за відповідних значень параметрів рідини та морфології мезопористої матриці, може мати особливості у вигляді послідовности крутого переднього фронту, максимуму та мінімуму з подальшим, майже лінійним зростанням потенціялу на електродах п’єзоперетворювача. Виявлені особливості автором пов’язано з процесами релаксації термоіндукованих тисків рідини в порах. Таку ж послідовність екстремумів у формі сиґналу одержано експериментально, тобто результати експерименту добре узгоджуються з модельними розрахунками.

До п’ятого розділу принципових зауважень також немає. Як на мене, результати розділу дуже цікаві, проте аналіз їх зроблено вельми поверхово. Можна було б, наприклад, при моделюванні провести варіяцію різних фізичних параметрів зразків і пов’язати їх з тими чи іншими формою та параметрами сиґналу. Нажаль, певні недогляди редаґувального характеру присутні й у цьому розділі. Так, у підпису до рис. 5.2 переплутані місцями позначення «в» та «б», а при описі рис. 5.5 у тексті дисертації не зроблено деталізацію за товщиною шарів у зразках та за їх пористістю.

Але зазначу, що більшість зауважень, яких наведено вище, мають, певніше, характер побажань стосовно оформлення вмісту дисертації та щодо врахування їх при майбутньому розвиванні обраного наукового напряму і не можуть знизити загальної позитивної оцінки даної дисертаційної роботи.

Її автор одержав *ориґінальні* і *трудомісткі* наукові результати. Опубліковані паном Д. А. Андрусенком роботи, де розв’язано задачі дослідження впливу на формування ФА-відгуку процесів ґенерації та релаксації термоіндукованих тисків рідини в мезопорах твердотільної поруватої матриці, напевно є піонерськими. Модель формування ФА-сиґналу у п’єзоелектричних шарах співмірної із зразком товщини має перспективи широкого практичного застосування при аналізі спектрів оптичного поглинання та теплофізичних властивостей поруватих напівпровідників, а також для моніторинґу фізичних процесів у шарах наноматеріялів на монокристалічних підложжях. Розроблені моделі формування ФА-відгуку підтверджуються відповідними експериментальними даними, що додає обґрунтованости сформульованим науковим висновкам. Застосований підхід до визначення механізмів утворення теплового опору в ПК-матриці шляхом порівняння значень коефіцієнтів теплопровідности поруватого шару з рідким наповнювачем та без нього здається мені достатньо фізичним і переконливим, хоча й оперує дещо застарілими класичними моделями термоелектричної аналогії.

*Вірогідність* одержаних наукових результатів забезпечується: застосуванням комплексу методів при вимірюванні коефіцієнтів теплопровідности в одних і тих самих матеріялах, кореляцією експериментальних даних і результатів модельних розрахунків, наявністю характерних особливостей у формі ФА-сиґналів і частотних залежностей їх параметрів, що спостерігалися експериментально, а також були результатом моделювання.

Виявлене зростання на два порядки ефективних коефіцієнтів теплового розширення в шарах мезопористих твердотільних матриць як наслідок дії термоіндукованих тисків рідини хоча і має просте фізичне пояснення, але є достатньо цікавим з точки зору визначення просторових масштабів товщини шарів і характерних розмірів пор, за яких це явище спостерігається. Безумовно, воно може мати застосування в технічних пристроях сенсоріки та актуаторах. Важливим, якспосіб для підвищення граничних частот модуляції в ФА-експерименті, а можливо, і для створення потужніх джерел звуку, є виявлене збільшення амплітуди ФА-відгуку, що має місце в досліджених композитах.

Модель формування акустичного відгуку при прямому ФА-ефекті буде корисною для оптимізації експериментальних структур при реалізації ФА-методів із п’єзоелектричною реєстрацією, що є особливо потрібним при експериментах із температурою, що змінюється, та у випадках, коли зразок має бути розміщений у вакуумі. Всі розроблені моделі забезпечать адекватне трактування результатів ФА-експерименту, а в окремих випадках уможливлять його спростити, обмежившись фіксацією форми сиґналу. Все це може бути використано в таких закладах МОН України як ХНУ ім. В. Н. Каразіна, НТУ «ХПІ», НТУ України «КПІ», а також в наступних установах НАН України — ІФ, ІПМ ім. І. М. Францевича, ІМФ ім. Г. В. Курдюмова, ІФН ім. В. Є. Лашкарьова.

Дисертацію побудовано логічно, в основному написано науковою українською мовою і структуровано відповідно до вимог ДАК МОН України щодо оформлення дисертацій.

Результати роботи оприлюднено в 11-х статтях у фахових наукових періодичних виданнях, 4-х статтях за матеріялами конференцій та 6-х тезах доповідей; вони доповідалися на 9-х всеукраїнських і міжнародних конференціях.

Вміст і основні положення дисертації цілком і вірно відображено в авторефераті дисертації. (Хоча маю зазначити, що тут також часто-густо застосовано не найкращу українськомовну фізичну термінологію та жарґонові словосполучення, наприклад, «деформація вигину зразка» замість просто «згин зразка».)

ВИСНОВОК

Отже, дисертаційна робота пана Д. А. Андрусенка є, певна річ, корисним кроком у з’ясуванні механізмів фотоакустичного перетворення в нанокомпозитних матеріялах на основі поруватих напівпровідників, являє собою самостійне, завершене в цілому (у межах поставлених задач) дослідження.

За актуальністю обраної теми, новизною та значущістю одержаних результатів, ступенем обґрунтованости й вірогідністю сформульованих висновків і рекомендацій, повнотою їх викладення в опублікованих працях дисертація «Особливості фототермоакустичного перетворення в композитних системах на основі поруватого кремнію»задовольняє встановленим критеріям ДАК МОН України щодо дисертацій на здобуття наукового ступеня кандидата наук, а саме, пп. 9, 11, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 р. № 567 із змінами (окрім п. 3), що внесені до постанов Кабміну України, затвердженими постановою Кабміну України від 12.09.2011 р. № 955. Тому я вважаю, що автор дисертації, пан Дмитро Анатолійович Андрусенко, безумовно, заслуговує на присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук зі спеціяльности 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Завідувач відділу теорії твердого тіла,   
заступник директора з наукової роботи  
Інституту металофізики   
ім. Г. В. Курдюмова НАН України,  
д-р фіз.-мат. н., проф. В. А. Татаренко