

ВІДГУК

офіційного опонента про дисертаційну роботу

Крайнюкової Ніни Василівни

«Кріогенні наноструктури у відкритій та обмеженій

геометрії: вплив нанорозміру на структурні властивості»,

представлену на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук

за спеціальністю 01.04.07 – Фізика твердого тіла

Актуальність теми.

Робота Крайнюкової Н. В. спрямована на розв'язання важливої науково-практичної проблеми по встановленню взаємозв'язку між розмірами наноструктурованих об'єктів та їх властивостями, структурою, фазовими станами, перетвореннями та сорбційними спроможностями, вивченню впливу геометрично - просторової обмеженості на характеристики поверхонь. Вивчення поверхонь, та границь розділу наноструктур є принципово важливим для розуміння багатьох властивостей таких об'єктів та для їх цільового створення, для їх наукових досліджень, для багатьох високотехнологічних застосувань завдяки цілеспрямованому створенню наноструктур з керованими властивостями. Розв'язання проблеми фундаментального всебічного розуміння принципів будови наноструктурованих об'єктів та їх поверхонь, впливу наноструктурованості на фізичні і хімічні властивості, з'ясуванню базисних засад перетворень в наносистемах є дійсно актуальним з точки зору їх застосування. Визначення основних положень формування наноструктурованих об'єктів та станів з прогнозованими властивостями та, як наслідок, поглиблення фундаментальних фізичних уявлень продиктовано як природним ходом розвитку фізики конденсованого стану, фізики поверхні, так і важливо для прикладного застосування положень фізики твердого тіла.

Здобувачка ставила перед собою за мету встановлення взаємозв'язку між розмірами наноструктурованих об'єктів та їх властивостями: структурою, фазовими станами і перетвореннями у атомних та молекулярних наносистемах, особливостями формування і сорбційними спроможностями карбонових стільників, а також вивчення впливу

геометрично - просторової обмеженості на характеристики поверхонь затверділих газів і перовскітів. Вона дослідила вплив нанорозмірності на структуру кріокластерів, специфічність формування рівноважних фаз та переходів між фазами у ансамблях нанокластерів, на структуру карбонових стільників і процеси сорбції газів у них, а також вплив геометрично - просторової обмеженості на властивості поверхонь затверділих газів та перовскітів.

Актуальність теми роботи підтверджується ще й тим, що вона пов'язана з виконанням наукових досліджень, виконаних у Фізико - технічному інституті низьких температур імені Б.І. Веркіна Національної академії наук України (м. Харків) в межах тематичних планів інституту та згідно з відомчими тематичними програмами Міністерства освіти та науки України та Національної академії наук України, всього сім науково- дослідних робіт (номера державної реєстрації 0196U002950, 0100U006273, 0104U003038, 0107U000941, 0107U000950, 0112U002634, 0117U002293), а також в рамках конкурсних проектів: «RHEED study of perovskite surfaces» (грант Міжнародного наукового фонду (МНФ) U9P000 та грант U9P200 зі спільного фонду Уряду України та МНФ); «Clusters of solidified gases» (у співпраці з Університетом Твенте (Нідерланди) грант НАТО PST-CLG974849); «Низькотемпературні характеристики та ab initio розрахунки аномальної поведінки структурних, люмінесцентних та провідних властивостей поверхонь перовскітів ABO₃» (спільний науково-дослідний проект з латвійським університетом (Рига, Латвія), та по договорах з Міністерством освіти та науки України № М/51-2019 та № М/22-2020, номери державної реєстрації 0119U101820 та 0120U103279).

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертаційній роботі.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в роботі Крайнюкової Н.В., є високою та базується на ґрунтовному аналізі літературних джерел за даною проблематикою, гармонійній постановці мети і задач дослідження, використанні сучасних методів формування об'єктів

дослідження та методів вивчення особливостей їх структурно-фазового стану та окремих важливих фізичних властивостей, зіставленні отриманих результатів та критичному аналізі при порівнянні з результатами інших дослідників, і якісному формулюванні висновків.

Використання різних методів дослідження, які взаємно доповнюють один одного, відповідність експериментальних, теоретичних та обчислювальних досліджень забезпечують достовірність та обґрунтованість одержаних у роботі наукових результатів і висновків.

Робота, яка підлягає опонуванню, є закінченою, цілісною, фундаментальною працею, що являє добротний всеохоплюючий огляд літератури поєднаний з оригінальними розробками, та таку, яку за бажанням можна було би представити як корисну монографію цінну в фундаментальному аспекті. Згідно з викладеним вище обґрунтованість наукових положень, висновки результатів дослідження та рекомендації, що сформульовані в дисертації, не підлягають сумніву.

Достовірність результатів досліджень.

При виконанні поставленої мети вирішено було декілька проблем, пов'язаних з вивченням наноструктур різного типу і з різною взаємодією. У дисертації застосовано ряд структурних методів, таких як електроннографічна, рентгенівська, нейтронографічна дифракція, а також розроблено декілька оригінальних експериментальних та теоретичних підходів. Зокрема дисертантом розроблено метод детального аналізу структур наноб'єктів ізольованих так і тих, що формують комплексні наносистеми з взаємодіючими компонентами.

Достовірність та обґрунтованість основних висновків і положень дисертації забезпечується поєднанням теорії і експерименту, які підтверджують і доповнюють одне одного, а також порівнянням з відомими з літератури експериментальними фактами. Висновки дисертаційної роботи не лише підтверджено відомими з літератури експериментами, але і знайдено обґрунтоване теоретично пояснення декільком експериментальним фактам, які не мали раніше задовільної та логічної

інтерпретації. За достовірність результатів на мою думку також говорить солідна апробація на конференціях практично по всьому Світу.

До основних нових наукових результатів дисертації слід віднести наступне.

Для досягнення поставленої мети у дисертації були поставлені дев'ять завдань й всі вони успішно були вирішені. Це дало змогу дисертанту сформулювати десять пунктів наукової новизни одержаних результатів. Я практично згоден зі всіма ними, але як для мене хотів би виділити наступні.

1. Відтворено повну теоретичну послідовність найбільш енергетично вигідних структур атомарних нанокластерів в широкому діапазоні розмірів від 13 до $\sim 10^5$ атомів. Показано перевагу декаедрів над ікосаедрами при розмірах кластерів N більших ніж ~ 2000 атомів. Експериментально підтверджено, що структура нанокластерів благородних газів розміром 5...6 нм, стабілізованих у надплинному гелії, відповідає теоретичному передбаченню формування нанокластерів з осями симетрії п'ятого порядку, таких як ікосаедри та декаедри у відповідних інтервалах розмірів.
2. Досліджено релаксацію поверхневих структур азоту і окису вуглецю в залежності від відстаней між площинами на поверхні, яка показала дуже низьку імовірність формування великих кластерів азоту з осями симетрії п'ятого порядку, таких як ікосаедри і декаедри.
3. Вперше вдалося реалізувати у експериментах з нанокластерними низькотемпературними конденсатами N_2O формування у нанокластерних системах найбільш енергетично вигідної і впорядкованої по асиметричних кінцях лінійних молекул структури, яка ідентифікована як $P2_13$.
4. У експерименті з дифракцією швидких електронів на відбиття отримано повний образ квазідвовимірної оберненої поверхневої решітки у вигляді стрижнів, перпендикулярних до монокристалічних поверхонь і модульованих за товщиною. Виявлений ефект стиснення кристалічної решітки паралельно поверхні у першій площині незбуреного кристала $SrTiO_3$ в інтервалі температур 5 – 300 К, який посилюється при зниженні температури.

Значимість отриманих результатів для науки і практичного використання.

Практичне застосування отриманих результатів є досить різноманітним. Теоретичні висновки стосовно формування структур з осями симетрії п'ятого порядку таких, як ікосаедри і декаедри, є справедливими для великого класу одноатомних речовин, які мають у об'ємі щільноупаковані структури. Це стосується також методики створення об'ємних нанокластерів при інжекції розбавлених сумішей у надплинний гелій. Вивчення процесів часткового сплавлення кластерів з початковою накопиченою поверхневою енергією у їх ансамблях при підвищенні температури робить керованим створення нових матеріалів, значно легших порівняно з масивними кристалами і одночасно все ще поверхнево активних. Це є можливим, оскільки при з'єднанні наночастинок мають залишитися вільними канали у агрегаціях. Такі агрегації важливі для застосувань у медицині для створення ліків, які легко розчинюються у організмі або відповідних рідинах, або для створення матеріалів, легших і стійкіших порівняно з їх масивними аналогами, або у каталізі чи побутовій хімії. При вивченні низькотемпературних конденсатів закису азоту знайдено два принципово різні типи аморфних станів, один подібний до замороженої рідини, а другий є полікластерною формацією, остання стабілізується завдяки великим бар'єрам щодо переверотів молекул, які відмежовують різні метастабільні стани у сусідніх нанодоменах. Такі формації можуть бути передбаченими і цілеспрямовано створюватися у подібних об'єктах, наприклад, у кераміках. Розгляд впорядкованих нанокластерних формувань на монокристалічних поверхнях перовскітів вказує на можливість створення регулярних доменів, наприклад, сегнетоелектричних, для застосувань у мікроелектроніці або у блоках пам'яті, коли потрібна керована архітектура у нанорозмірному діапазоні. Карбонові стільники, вперше синтезовані автором дисертації, мають дуже широкий спектр потенційних застосувань, які вже передбачено у великій кількості статей, присвячених цьому об'єкту: накопичення водню у паливних елементах, молекулярні сита, поглиначі механічної енергії, накопичувачі енергії у вигляді Li(Na) батарей чи суперконденсаторів, різноманітні

композити з матрицями з таких стільників, тощо. Передбачено також унікальні електрофізичні і навіть магнітні властивості.

Повнота викладення результатів досліджень в опублікованих працях.

Основні положення та результати дисертаційної роботи достатньо повно опубліковані в 23 статті у провідних рецензованих вітчизняних і іноземних журналах, з них 9 статей без співавторів, і в 15 тезах доповідей на наукових вітчизняних та міжнародних конференціях. У цілому, рівень і кількість публікацій та апробація матеріалів дисертації на конференціях повністю відповідають вимогам ДАК МОН України. Автореферат є ідентичним за змістом з основними положеннями дисертації і достатньо повно відображає основні її наукові результати, що отримані здобувачем.

По дисертаційній роботі можна зробити наступні зауваження.

1. На рисунках з 1.2 по 1.10, якщо вони взяті з літератури, нема посилань на джерела походження.
2. Підписи на вісях рисунків 2.3 та 2.4 даються англійською мовою, а не державною. Для параметрів решітки не наведена розмірність.
3. Зауваження до стилю подання матеріалу в практичній частині. Наприклад п.2.2.1. Матеріали дисертанта чергуються з літературними даними без чітких посилань. Це викликає трудність в осмисленні матеріалу. Посилання на власні роботи повинні бути більш чіткими, без зайвої соромливості.
4. Рисунки схем перетворень (наприклад 2.5 та 2.6) є дуже замалими, щоб щось роздивитися. Отже слід вірити тексту автора.
5. Питання до рис.2.14, це нанокластери аргону при 1,5 К. Чому немає відбиття (200) для ГЦК решітки? Крім того з тексту дисертації не зрозуміло, як відбувалась індиціювання та ідентифікація фаз, тому що розділ методики відсутній.

6. Якщо дані таблиці 2.1 отримані на основі обробки картин дифракції рис. 2.14, то не зрозуміло, як виникла така точність – третій знак після коми. Тут доречно вказувати не більше двох знаків.

7. На стор. 113 дисертації стверджується, що «загально визнано» (без посилань) «що трансформація ОЦК – ГЦУ є мартенситним перетворенням». Вважаю, що термін «мартенситна», або краще мартенсито-подібна не є доречним. Тому що 1) мартенситне перетворення відбувається в масивних тілах, 2) воно проявляється як зсунення ансамблів атомів (окремої атомної площини) як одне ціле в масштабі од межі до межі, 3) завжди є чіткий фронт перетворення із зняттям зайвої пружної деформації. Всі ці риси не притаманні нанооб'єктам.

8. Сторінка 129. Формула 2.5. Розрахунок вільної енергії для важких благородних газів. Чому немає ентропійної складової? Мається на увазі не ентропія коливань, а позиційна, конфігураційна складова. Вона повинна бути при будь-якій температурі.

9. Здається занадто детальним опис процедури встановлення прецизійних параметрів решітки на монокристалічних поверхнях титанату стронцію та також занадто детальним є огляд можливих практичних застосувань цього об'єкту.

Вказані недоліки тим не менше не впливають на загальну позитивну оцінку виконаної роботи.

ВИСНОВОК

Робота Крайнюкової Ніни Василівни «Кріогенні наноструктури у відкритій та обмеженій геометрії: вплив нанорозміру на структурні властивості» за своїм змістом відповідає паспорту спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла. Дисертація є завершеною науково-дослідною роботою, яка розв'язує важливу наукову проблему, суть якої полягає у встановленні основних принципів побудови наноструктурованих об'єктів, вивченню впливу наноструктурованості на фізичні та хімічні властивості, з'ясуванню базових засад перетворень в наносистемах та ролі поверхонь. Дисертаційна робота відповідає вимогам п. п. 9, 10, 12 “Порядку присудження наукових ступенів”, щодо докторських дисертацій, а здобувач Крайнюкова Ніна Василівна заслуговує присудження наукового ступеня доктора

фізико - математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент

завідувач кафедри фізики металів та напівпровідників

Національного технічного університету

«Харківський політехнічний інститут»

доктор фізико-математичних наук, професор

Сергій МАЛИХІН

Підпис зав. каф. ФМН, доктора фіз.-мат. наук, проф. Малихіна С.В.

ЗАСВІДЧУЮ

вчений секретар Національного технічного університету

"Харківський політехнічний інститут"

Олександр ЗАКОВОРОТНИЙ

