

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

**Крайнюкової Ніни Василівни**

«Кріогенні наноструктури у відкритій і обмеженій геометрії:

вплив нанорозміру на структурні властивості»,

представлену на здобуття наукового ступеня доктора

фізико-математичних наук за спеціальністю

01.04.07 – фізика твердого тіла

На протязі вже кількох десятиліть наноструктуровані об'єкти такі, як вільно сформовані кластери з різних речовин, частково або повністю впорядковані наносистеми у вигляді, наприклад, керамік або плівок, які застосовуються у мікроелектроніці, комп'ютерній техніці та у багатьох функціональних пристроях, або сорбовані речовини у пористих матеріалах, та їх багатобічні дослідження і використання входять до найактуальніших тем **фізики твердого тіла**. Тому **відповідність теми** дисертації спеціальності – фізика твердого тіла і її **актуальність** не викликають жодних сумнівів. Важливою є природа геометрично-просторової обмеженості у таких системах, яка реалізується за допомогою як вільних поверхонь, так і границь між однотипними доменами або компонентами, які утворюються або з різних речовин, або різних фаз одного матеріалу, а також за допомогою стінок у пористих матеріалах, якими є карбонові стільники, які вперше синтезовано автором дисертації. Різновиди геометрично-просторової обмеженості у поєднанні з різними типами міжатомної взаємодії створюють широкий спектр нових властивостей наноматеріалів, принципово відмінних від макроскопічної поведінки окремих компонент наносистем, завдяки чому дисертація водночас відкриває нові перспективи досліджень у кількох напрямках сучасної фізики твердого тіла.

Робота виконувалась в межах тематичних планів Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б.І. Веркіна Національної Академії Наук України та згідно з відомчими тематичними програмами Міністерства освіти та науки України та Національної академії наук України, а також та в рамках конкурсних проєктів «RHEED study of perovskite surfaces» (грант Міжнародного наукового фонду (МНФ) U9P000 та грант U9P200 зі спільного фонду Уряду України та МНФ, термін виконання 1996–1998 рр.); «Clusters of solidified gases» (у співпраці з Університетом Твенте (Нідерланди) грант НАТО PST–CLG974849, термін виконання 1999–2001 рр.); «Низькотемпературні характеристики та ab initio розрахунки аномальної поведінки структурних, люмінесцентних та провідних властивостей поверхонь перовскітів  $ABO_3$ » (спільний науково–дослідний проєкт з латвійським університетом (Рига, Латвія), договори з Міністерством освіти та науки України № М/51–2019 та № М/22–2020, номери державної реєстрації 0119U101820 та 0120U103279 відповідно, термін виконання 2019–2020 рр.).

У даній роботі застосовано декілька експериментальних методів вивчення структури нанооб'єктів, а також розроблено оригінальні методики, як експериментальні,

так і теоретичні, для вивчення наноструктур і поверхонь монокристалів, зокрема перовскітів.

Результати досліджень, що привели автора до позитивних результатів, ґрунтовно викладено в дисертації. Сама робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел, У **вступі** обґрунтовується актуальність теми досліджень, сформульовано мету і завдання досліджень, які виконувались, перелічено головні результати з акцентом на їх новизну, розглянуто їх практичне значення, детально визначено особистий внесок дисертантки. Наведено інформацію про апробацію результатів на наукових конференціях та симпозиумах. Акцентую увагу на **науковій новизні** роботи, яка складається з десяти пунктів, найбільш цікавими серед яких, на мою думку, є наступні:

1. Імплементовано низькотемпературну версію дифракції швидких електронів на відбиття (RHEED) з оригінальною геометрією зйомки, завдяки якій вперше отримано у експерименті повний образ квазідвовимірної оберненої поверхневої решітки у вигляді стрижнів, перпендикулярних до монокристалічних поверхонь і модульованих за товщиною. Ця розробка дозволила вперше виявити ефект стиснення кристалічної решітки паралельно поверхні у першій площині незбуреного кристала STO в інтервалі температур 5 – 300 К, що посилюється при зниженні температури.
2. Вперше синтезовано вуглецеву стільникову структуру з низькою густиною, яку отримано з сублімованого у вакуумі графіту, у якій стінки між комітками сформовано лише з одного шару графену. Ця структура базується у основному на найбільш стабільній конфігурації вуглецю  $sp^2$ , але, як показано теоретично, має міжатомні зв'язки  $sp^3$  вздовж ліній з'єднання між каналами.
3. Знайдено і вперше застосовано методику насичення нової коміркової вуглецевої структури – карбонових стільників рекордними кількостями важких інертних газів Kr і Xe, які становлять 4 – 7 відсотків від кількості атомів вуглецю у матриці. Методика полягає у насиченні коміркових матриць з твердотільних станів у ансамблях конденсованих кристалітів на плівці з карбонових стільників при температурі, близькій до їх сублімації у вакуумі.
4. При вивченні сорбції, а також подальшої десорбції двоокису вуглецю з вуглецевих стільників вперше виявлено двоступеневий характер десорбції, який пов'язується з різною взаємодією молекул з матрицею у вузьких та широких каналах, а також встановлено, що завдяки сильному зв'язуванню зі стінками каналів карбонових стільників десорбція  $CO_2$  з такої вуглецевої структури не завершується навіть при температурі майже втричі вищій, ніж температура сублімації з плоских підкладок у вакуумі.

**Перший розділ** присвячено теоретичним та експериментальним дослідженням структур ізольованих нанокластерів атомарних і молекулярних кріокристалів. У теоретичному розгляді відтворено повну послідовність найбільш енергетично вигідних структур атомарних нанокластерів у широкому діапазоні розмірів від 13 до  $\sim 10^5$  атомів,

який був суттєво розширеним порівняно з попередніми теоретичними дослідженнями, у яких, як правило, розміри кластерів не перевищували  $10^4$  атомів. Далі теорія порівнюється з відомими експериментальними дослідженнями кластерів інертних елементів у газових струменях, які розширюються. Таке порівняння є обґрунтованим, оскільки саме у такий спосіб можуть бути створені дійсно вільні ізольовані атомарні кластери, взаємодія у яких добре описується парними потенціалами, застосованими у теоретичному розгляді.

У експериментальних дослідженнях макроскопічних зразків (об'ємом декілька см<sup>3</sup>) нанокластерів благородних газів (розміром 5–6 нм) методом впорскування домішко-гелієвих сумішей у надплинний гелій за участю дисертантки показано, що отримані зразки складаються зі слабо взаємодіючих нанокластерів з осями симетрії п'ятого порядку, таких як ікосаедри та декаедри у відповідності з теоретичним передбаченням автора дисертації. Крім того, продемонстровано, що головним фактором при формуванні нанокластерів інертних елементів є вимога мінімального значення поверхневої енергії.

У **другому розділі** Теоретично проаналізовано релаксацію структур кластерів до найбільш енергетично вигідних конфігурацій, застосовуючи два типи парних потенціалів Леннарда–Джонса і Азіза. Розглянуто переходи між ОЦК, ГЦУ і ГЦК структурами з метою знайти найбільш вірогідні механізми відповідних перетворень. При дослідженні релаксаційних змін у ОЦК кластерах було знайдено, що перехід ОЦК–ГЦУ починається на поверхні кластера і поширюється до центру кластера. Між початковою ОЦК та кінцевою ГЦУ було знайдено проміжну орторомбічну структуру.

Дисертанткою проведено експериментальне рентгенівське дослідження еволюції макроскопічних ансамблів нанокластерів аргону, попередньо стабілізованих у надплинному гелії при подальшому зростанні кластерів за межами рідкого гелію. Показано, що структура таких кластерів перетворюється з ГЦК на ГЦУ у низькому вакуумі з формуванням проміжної орторомбічної структури, що було також передбачено теоретично автором дисертації. Такого типу переходи пов'язуються зі значними бар'єрами, подолання яких стає можливим завдяки виділенню енергії, накопиченої на поверхнях нанокластерів. Авторкою запропоновано оригінальний теоретичний підхід, який базується на вивченні квазігармонічної нестабільності кристалів інертних елементів Ne, Ar, Kr та Xe та їх поверхонь, завдяки якому з'ясовано причини і механізми, які призводять до перетворень у системах атомарних нанокластерів.

У **третьому розділі** розглядається порівняльний аналіз поверхневої релаксації у кристалах з різною міжатомною взаємодією, а саме у кристалах інертних газів, у молекулярних кристалах, а також у відомому модельному перовскіті SrTiO<sub>3</sub> в залежності від температури. Показано, що статична релаксація на поверхнях кристалів інертних елементів призводить до розширення поверхневої площини назовні. Продемонстровано можливість формування регулярних наноструктур на поверхнях монокристалічних перовскітів, зокрема таких, як регулярні ступені на поверхні. Такі наноструктури є важливими для створення керованої нанорозмірної архітектури у розробці, наприклад, елементів для мікроелектроніки або комп'ютерної техніки.

**Четвертий розділ** присвячено вперше синтезованій авторкою дисертації вуглецевій стільниковій структурі з низькою густиною, так званим карбоновим

стілниками, у яких стінки між комірками сформовано лише з одного шару графену. Детально розглянуто процедуру виготовлення таких структур. Отримана структура базується у основному на найбільш стабільній конфігурації вуглецю  $sp^2$ , але, як теоретично показано, вздовж ліній з'єднання між каналами можливі міжатомні зв'язки  $sp^3$ . Проведений аналіз показав, що на границях структури можливим є симбіоз з вуглецевими нанотрубками, щоб закрити некомпенсовані зв'язки.

Крім того, у розділі наводиться короткий огляд вже великої кількості теоретичних робіт, у яких розглядається широкий спектр унікальних властивостей карбонових стільників – механічних, електрофізичних, магнітних, сорбційних та інших.

У п'ятому розділі детально розглянуто сорбційні властивості вуглецевих стільників. Знайдено і застосовано методики насичення цієї коміркової вуглецевої структури рекордними кількостями важких інертних газів Ar, Kr і Xe, що становить 4 – 7 відсотків від кількості атомів вуглецю у матриці. Рівні поглинання у стільниках є приблизно удвічі вище тих, які навіть теоретично можуть очікуватися у нанотрубках, якщо увесь внутрішній простір буде заповненим.

Основна методика полягає у насиченні коміркових матриць з твердотільних станів у ансамблях конденсованих кристалітів на плівках з карбонових стільників при температурі, близькій до сублімації відповідної речовини у вакуумі. При вивченні сорбції, а також подальшої десорбції двоокису вуглецю з вуглецевих стільників виявлено двоступеневий характер десорбції, який пов'язується з різною взаємодією молекул з матрицею у вузьких і широких каналах. Встановлено, що завдяки сильному зв'язуванню зі стінками каналів десорбція  $CO_2$  зі стільникової структури не завершується навіть при температурі майже втричі вищій, ніж температура сублімації з плоских підкладок у вакуумі.

У дисертації сформульовано цілу низку нових і принципово важливих результатів, найбільш цікавими серед яких, на мою думку, є наступні:

1. Імплементовано низькотемпературну версію дифракції швидких електронів на відбиття (RHEED) з оригінальною геометрією зйомки, завдяки якій вперше отримано у експерименті повний образ квазидвовимірної оберненої поверхневої решітки у вигляді стрижнів, перпендикулярних до монокристалічних поверхонь і модульованих за товщиною. Ця розробка дозволила вперше виявити ефект стиснення кристалічної решітки паралельно поверхні у першій площині незбуреного кристала STO в інтервалі температур 5 – 300 K, що посилюється при зниженні температури.
2. Вперше синтезовано вуглецеву стільникову структуру з низькою густиною, яку отримано з сублімованого у вакуумі графіту, у якій стінки між комірками сформовано лише з одного шару графену. Ця структура базується у основному на найбільш стабільній конфігурації вуглецю  $sp^2$ , але, як показано теоретично, має міжатомні зв'язки  $sp^3$  вздовж ліній з'єднання між каналами.
3. Знайдено і вперше застосовано методику насичення нової коміркової вуглецевої структури – карбонових стільників рекордними кількостями важких інертних газів Kr і Xe, які становлять 4 – 7 відсотків від кількості атомів вуглецю у матриці.

Методика полягає у насиченні коміркових матриць з твердотільних станів у ансамблях конденсованих кристалітів на плівці з карбонових стільників при температурі, близькій до їх сублимації у вакуумі.

4. При вивченні сорбції, а також подальшої десорбції двоокису вуглецю з вуглецевих стільників вперше виявлено двоступеневий характер десорбції, який пов'язується з різною взаємодією молекул з матрицею у вузьких та широких каналах, а також встановлено, що завдяки сильному зв'язуванню зі стінками каналів карбонових стільників десорбція  $\text{CO}_2$  з такої вуглецевої структури не завершується навіть при температурі майже втричі вищій, ніж температура сублимації з плоских підкладок у вакуумі.

**Практичне значення** результатів перш за все пов'язане з тим, що:

1. З'ясовано, яким чином і завдяки чому структурні перетворення, що неможливі у масивних кристалах можуть бути реалізованими у системах, які формуються з нанорозмірних частин. На протязі останніх років взагалі важко собі уявити якусь сферу, де б не використовувались або не досліджувалися б різні наноструктуровані об'єкти.
2. Розроблено методику створення об'ємних кількостей нанокластерів при інжекції кластерів у надплинний гелій, яка є універсальною для багатьох хімічних речовин. Вивчення еволюції кластерів з початково накопиченою поверхневою енергією у їх ансамблях при варіюванні температури і частковому сплавленні вздовж поверхонь може зробити керованим створення нових матеріалів, значно легших порівняно з масивними кристалами і одночасно поверхнево активних, оскільки при конгломерації наночастинок залишаються вільними канали у агрегаціях. Такі комплекси можуть бути важливими 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.
3. Розроблено та вивчено методологію створення принципово різних типів (квазі) аморфних станів, яка може бути застосованою, наприклад, для побудови керамік, оскільки деякі з таких станів є по суті полікластерними формаціями, які можуть бути передбаченими і цілеспрямовано створюватися.
4. Вперше синтезовані авторкою дисертації карбонові стільники мають дуже широкий спектр потенційних застосувань, які вже розглянуто і вивчено теоретично 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 або суперконденсаторів, можливим є створення різноманітних композитів з матрицями з таких стільників, тощо.

Розглянувши матеріали роботи та порівнявши їх з висновками дисертації та автореферату можна зробити висновок, що наукова новизна результатів не викликає

сумнівів. Сформульовані у роботі висновки та рекомендації засновані на детальному вивченні літературних джерел, теоретичних положень та експериментальних даних за темою дисертації. На сьогоднішній день можна сказати, що результати роботи є добре відомими, а висновки дисертації є загальновизнаними. **Автореферат в повній мірі відображає зміст виконаної роботи.**

**Обґрунтованість та достовірність** результатів, висновків і наукових положень, сформульованих у дисертації, базується на досить вдалій комбінації експериментальних і теоретичних методів, як відомих, так і оригінальних, розроблених дисертанткою у даній роботі, які взаємно доповнюють один одного. Авторкою дисертації застосовано теоретичні розробки, які базуються на первинних принципах і є чітко орієнтованими саме на нанорозмірність досліджуваних об'єктів, для експериментальної перевірки теоретичних висновків на об'єктах, які є подібними до теоретичних моделей. Це дало змогу завдяки саме нанорозмірності вперше знайти рішення декількох проблем, які активно дискутувалися на протязі останніх років.

Але поряд з позитивним враженням від дисертації Крайнюкової Н. В. є кілька зауважень:

1. Розрахунки енергетики (обчислення на решітках у квазікласичному наближенні) та відбір оптимальних геометричних конфігурацій (граток) нанокластерів виконуються у роботі за допомогою деяких модельних потенціалів в межах принципу мінімальності загальної потенціальної енергії системи. Напевно, такі розрахунки добре відповідають саме нульовій температурі  $T=0$ , коли ентропійний фактор немає ніякого значення (згідно третього закону термодинаміки). Однак при кінцевих температурах, які також розглядаються у роботі, а також при великій кількості атомів у нанокластерах  $N > 10^3$ , ентропійні ефекти, флуктації та залежність вільної енергії від конфігураційних деформацій можуть виявитися суттєвими. Тому доцільно було б також виконати відповідні розрахунки, виходячи з принципу екстремальності (максимальності) саме ентропії, тому що саме такий стан відповідає стану термодинамічної рівноваги системи.
2. У тексті дисертації декілька разів згадується про важливість «нульових коливань», особливо при наднизьких температурах, що є проявом суцього квантових ефектів. Але в роботі ніде не приводяться відповідні розрахунки енергії нанокластерів (чи посилання на них), виходячи саме з квантової постановки задачі – не наведено жодного модельного гамільтоніану, немає вирішення задач пошуку енергетичного спектру, тощо. Отже, незрозуміло, який саме вплив мають ці квантові ефекти на досліджені у роботі наноструктури?
3. Дисертація має невдалу загальну структуру. Відсутній початковий розділ з літературним оглядом стану наукових проблем, які розглядаються, та систематичним описом відомих результатів щодо них. Тому цей опис авторка вимушена робити в кожному з розділів роботи упереміш з оригінальними результатами, іноді, навіть, наприкінці розділів, разом з висновками. Що, на мій погляд, ускладнює загальне розуміння та ясність викладу дисертації.

4. Текст дисертації містить ряд помилок, незрозумілих висловів, суперечливих термінів та тверджень. Наприклад:

- 1) Частина скорочень наведена в українській, а інша в англійській транскрипції, а деякі з них зустрічаються в обох (ГЦК, ГЩУ, ОЦК, тощо).
- 2) Незрозуміле твердження «Набагато впливовішими ніж параметри застосованих потенціалів є реальні експериментальні умови» (стор. 50).
- 3) Незрозумілий висновок «Таким чином, ікосаедри та декаедри втрачають свою перевагу внаслідок деформацій, які виникають навколо осей симетрії п'ятого порядку, які конкурують з поверхневою енергією» (стор. 53).
- 4) Незрозумілий вислів «...така структура є метастабільною ...» (стор. 97).
- 5) Незрозумілі терміни «...для воднів» (стор. 118), «об'ємною кривою» (стор. 217).
- 6) Не пояснено терміни «...температури кластерів» (стор. 66), «...на графіті [100]» (підпис до рис. 1.15, стор. 97), «релаксацію об'єму» (стор. 134).
- 7) Невірний термін «...теорії функціональної густини» замість «теорія функціоналу щільності» (стор. 214 та деінде).
- 8) Суперечливий термін «...нейтронів високої щільності» (стор. 84).
- 9) Суперечливе твердження «Значний технологічний потенціал перовскітів в основному обумовлений їх високою діелектричною проникністю» (стор. 196), тому що крім цього є інша велика низка важливих застосувань перовскітів (наприклад, ітрій-алюмінієвих перовскітів (YAP), допованих рідкоземельними елементами) у якості сцинтиляційних та лазерних кристалів.
- 10) Надто гучне та дуже спірне твердження «Підсумовуючи, підкреслюємо знову, що запропонована стільникова структура СН є єдиною серед відомих форм вуглецю, яка відповідає усій сукупності експериментальних спостережень.» (стор. 251).
- 11) Помилкові вислови «...збільшення параметрів, паралельних поверхні», «...спосіб, подібний до дискретного», «Параметри кристалічної решітки взагалі, включаючи параметри на поверхні, є дуже чутливими інструментами...» (стор. 215).
- 12) У формулі (1.1) (стор. 89) та інших скалярна величина  $Q$  помилково названа як « $Q$  вектор розсіювання».
- 13) Граматично невдале речення «Ці параметри демонструють дві цікаві тенденції.» (стор. 217).

Однак ці зауваження принципово не знижують наукову і практичну цінність дисертації Крайнюкової Н. В., яка в цілому являє собою закінчене наукове дослідження, а наукові та практичні результати мають усі ознаки обраної спеціальності – «01.04.07 – фізика твердого тіла».

Основний зміст дисертації та положень, які авторка виносить на захист, достатньо повно розкрито в у 23 статтях у провідних рецензованих вітчизняних і іноземних

журналах, з них 9 статей без співавторів, і в 15 тезах доповідей на наукових вітчизняних та міжнародних конференціях. Підкреслюю, що з 10 журналів, у яких опубліковано статті здобувачки, половина, тобто 5 журналів відносяться до першого квартилю Q1 відповідно до класифікації SCOPUS і WOS, два журнали – до другого Q2, ще два до третього Q3 і лише один до четвертого квартилю Q4.

Результати роботи доповідались на багатьох престижних міжнародних і вітчизняних конференціях, перелічу лише декілька з них: 13-th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (Sweden, Göteborg, July 23-28, 2006); MAR07 Meeting of The American Physical Society (USA, Denver, Colorado, March 5–9, 2007); 8-th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (CC'2010) (Russia, Chernogolovka, July 26-31, 2010); 9-th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (CC'2012) (Ukraine, Odessa, September 2-8, 2012); 11-th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (CC'2016) (Finland, Turku, August 18-24, 2016); 12-th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals (CC'2018) (August 26-31, 2018, Poland, Wroclaw/ Wojanów); European Material Research Society (EMRS) 2019 Fall Meeting (Poland, Warsaw, September 16-19, 2019); International Advanced Study Conference Condensed Matter & Low Temperature Physics (CMLTP'2020) (Ukraine, Kharkiv, June 8-14, 2020); Functional Materials and Nanotechnologies (FM&NT-2020) (Lithuania, Vilnius, November 23-26, 2020); та опубліковані в матеріалах і збірниках вказаних конференцій.

Підсумовуюче сказане, я вважаю, що дисертаційна робота Крайнюкової Ніни Василівни «Кріогенні наноструктури у відкритій і обмеженій геометрії: вплив нанорозміру на структурні властивості» за актуальністю, достовірністю результатів та науковою новизною і основними науковими і практичними результатами відповідає всім вимогам п. 9, 10, 12 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 р., а її авторка безумовно заслуговує присудження наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю – «01.04.07 – фізика твердого тіла».

**Офіційний опонент:**

доктор фіз. - мат. наук, професор,  
член - кореспондент НАН України,  
директор Інституту монокристалів НАН України

**І.М. Притула**

Підпис І.М. Притули засвідчую:

вчений секретар

Інституту монокристалів

НАН України,

кандидат фізико-математичних наук



**К.М. Кулик**