

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

Дисертаційна робота Крайнюкової Н.В. присвячена всебічному фундаментальному вивченню різних типів наноструктур, міжатомна або міжмолекулярна взаємодія у яких має принципово різний характер, з метою встановлення узагальнюючих принципів побудови таких об'єктів не лише в залежності від типу взаємодії, а і від способу виникнення геометрично-просторової обмеженості, природно притаманної наноструктурам взагалі. Така обмеженість з'являється в силу кінцевих розмірів самих наноструктур, якщо вони ізольовані, або визначається відстанями між наноструктурними компонентами, якщо вони існують в вигляді ансамблів нанорозмірних частинок, які можуть в залежності від різних умов взаємодіяти певним чином між собою. Безсумнівно обмеженими є наноструктури, які формуються у пористих середовищах, одним із різновидів яких є карбонові стільники, які вперше синтезовано автором дисертації і детально розглянуто у дисертації. Геометрично – просторова обмеженість також виникає на поверхнях кристалів. Роль поверхонь з притаманними їм структурами, як показано у дисертації, є визначальною для формування тих чи інших наноструктур.

В останні роки важко знайти якусь прикладну область або наукову сферу, у яких не застосовувалися б або не вивчалися б різного типу наноструктури, тому **актуальність** цієї дисертаційної роботи є безсумнівною, тим більше, що у цій роботі зроблено досить вдалу спробу систематизувати умови і принципи побудови різних наноструктур в залежності від типу геометрично – просторової обмеженості і характеру взаємодії, як вже зазначено вище. Оскільки дисертацію Н.В. Крайнюкової присвячено саме встановленню взаємозв'язку між розмірами наноструктурованих об'єктів та їх властивостями: структурою, фазовими станами і перетвореннями у твердих атомних та молекулярних наносистемах, то **відповідність теми дисертації** спеціальності «фізика твердого тіла» не викликає сумнівів.

Дисертація складається із загального вступу, п'яти розділів, узагальнених висновків і переліку використаних джерел, який налічує 322 найменування, а також анотацій українською та англійською мовами. У додатку наведено перелік робіт здобувача, який містить 38 публікацій, з яких 23 статті у відомих переважно міжнародних журналах з високим рейтингом, з них 9 статей опубліковано дисертантом без співавторів. Результати даної

роботи доповідалися на багатьох міжнародних конференціях, частково перелічених у дисертації.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми роботи, вказано на зв'язок дисертаційної роботи з науковими програмами та темами, які виконувалися у відділах, де дисертант працювала, чітко сформульовано мету і завдання досліджень, які було виконано.

Перший розділ присвячено на початку теоретичному розгляду атомних ізольованих кластерів, який показав, що для відносно малих кластерів типовим є формування так званих багаторазово здвійникованих частинок (БЗЧ) з осями симетрії п'ятого порядку. Такими БЗЧ є ікосаедри і декаедри, які детально розглянуто і проаналізовано у цьому розділі теоретично. Для великих нанокластерів автором дисертації вперше запропоновано до розгляду оптимізовані за формою гексагональні щільно-упаковані (ГЩУ) структури. Це нововведення вказало шлях до вирішення давно існуючої і невирішеної проблеми ГЦК/ГЩУ структури у затверділих інертних газах, яку можна сформулювати як невідповідність між теоретичним передбаченням ГЩУ структури у переважній більшості робіт і експериментальним спостереженням абсолютно домінуючої гранецентрованої кубічної (ГЦК) структури. Далі показано, що отримані теоретичні результати мають загальну цінність, оскільки порівняння теорії не тільки з експериментальними даними для кластерів, що формуються у газових струменях, які розширюються, але навіть з даними для металевих кластерів продемонструвало, що загальні теоретичні висновки добре узгоджуються з експериментальними спостереженнями. Як і у випадку формування кластерів у газових струменях, показано, що кластери інертних елементів, отримані методом інжекції у надплинний гелій, стабілізуються також у вигляді саме БЗЧ, що підтвердило теоретичні передбачення автора дисертації, який провів також вичерпний аналіз рентгенівського експерименту у цих дослідженнях. Молекулярні кластери, які сформовано з лінійних молекул і теж розглянуто у цьому розділі, є набагато складнішими об'єктами з нецентральною взаємодією, для яких розглянуто поверхневу релаксацію орієнтацій молекул в залежності від відстаней між поверхневими площинами, яка показала вкрай низьку вірогідність формування БЗЧ у таких кластерах. Цей висновок було підтверджено при порівнянні з відомими експериментами на молекулярних кластерах у газових струменях.

У **другому розділі** йдеться про кластери, які не є ізольованими, а формують ансамблі взаємодіючих частинок. Також спочатку розглянуто теоретичні засади фазових перетворень у кластерних системах та механізмів перетворень. У цьому розділі представлено експериментальну роботу за участю дисертанта, у якій вперше продемонстровано, що саме у кластерних системах може відбутися практично повне структурне перетворення ГЦК – ГЩУ у аргоні, передбачене автором дисертації теоретично, причому у низькому вакуумі, а не лише при великих тисках, як спостерігалось раніше у експериментах інших авторів на протязі тривалого періоду. Це стало

можливим завдяки накопиченню значної енергії на поверхнях попередньо ізольованих кластерів, якої виявилось достатньо при частковому з'єднанні кластерів для подолання значних бар'єрів, які перешкоджають структурним перетворенням у масивних кристалах. Саме можливість подолання бар'єрів у нанокристалічних ансамблях іншого об'єкту, а саме молекулярного закису азоту з асиметричними молекулами, дала змогу авторів дисертації спостерігати формування дійсно рівноважних структур, впорядкованих по кінцях молекул. Такі впорядковані структури також давно передбачалися теоретично, але не спостерігалися у масивних кристалах через великі бар'єри, які перешкоджають обертанням великих асиметричних молекул у макроскопічних кристалах. У цьому розділі також розглянуто експериментальне вивчення за участю дисертанта кластерів квантового об'єкту – дейтерію, і виявлено умови втрати стабільності малих кластерів D_2 , що пов'язується з великими нульовими коливаннями молекул дейтерія.

Третій розділ присвячено порівнянню поверхневих властивостей атомарних і молекулярних кристалів з модельним перовскітом $SrTiO_3$, оскільки, як вже відзначалося вище, саме вплив поверхні є домінуючим при визначенні поведінки нанокластерів в залежності від типу міжатомної взаємодії. З'ясовано, що на поверхні атомарних кріо кристалів відбувається зміщення поверхневих площин назовні, а теплове розширення є більш інтенсивним, ніж у об'ємі, на поверхні молекулярних кристалів з лінійними молекулами ніяких зміщень назовні не відбувається, а у перовскіті титанаті стронцію вперше знайдено ефект стиснення у площині поверхні, який посилюється при зниженні температури.

Два наступні **розділи четвертий і п'ятий** повністю присвячено дослідженню нової вуглецевої коміркової структури – вуглецевим стільникам, вперше синтезованої автором дисертації. У такій структурі стінки між комірками відокремлені одна від одної лише одним шаром графену, що робить такі структури рекордно легкими і ємними для насичення різними речовинами. У **четвертому розділі** детально описано процедуру приготування таких структур, розроблену автором дисертації, а також детальну схему всебічної ідентифікації таких об'єктів через модельні розрахунки як елементів самої структури, так і функцій радіального розподілу густини.

П'ятий розділ присвячено вивченню і аналізу найбільш видатної та експериментально вивченої на цей час властивості вуглецевих стільників – їх рекордній сорбційній спроможності, яку досліджено у цій роботі відносно важких інертних газів та двоокису вуглецю. Використання затверділих газів у якості інтеркалянтів у пористому середовищі є досить популярним, оскільки гази не призводять до інвазійного руйнування пористого об'єкту, у той же час дають досить добрий і інтенсивний сигнал на дифрактограмах, що дозволяє всебічно охарактеризувати внутрішній об'єм каналів у вуглецевих стільниках.

Підсумовуючи розгляд, треба відзначити, що автором дисертації отримана ціла низка принципово нових результатів і наукових положень, чітко сформульованих у висновках. Головними і найбільш пріоритетними результатами є наступні:

1. Вперше відтворено повну теоретичну послідовність найбільш енергетично вигідних структур атомарних нанокластерів в широкому діапазоні розмірів від 13 до $\sim 10^5$ атомів, в якій показано перевагу декаедрів над ікосаедрами при розмірах кластерів N більших ніж ~ 2000 атомів (*а не ГЦК кластерів, як вважалось раніше*). 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. Вперше в послідовність атомарних нанокластерів в залежності від розміру введено оптимізовані ГЦУ кластери, що дало змогу теоретично встановити, що при розмірах кластерів $N \sim 10^5$ атомів переважною стає саме ГЦУ структура у відповідності з прямими теоретичними передбаченнями (*а не ГЦК, як вважалось раніше*). Вперше експериментально показано, що при еволюції макроскопічних ансамблів попередньо ізольованих нанокластерів аргону, при їх подальшому сплавленні, структура кластерів аргону перетворюється з ГЦК на ГЦУ у низькому вакуумі (*а не лише при великих тисках, як вважалось раніше*).

3. Вперше експериментально виявлено, що кластери суттєво квантового об'єкту дейтерію з числом молекул $N < 300$, занурені в надплинний гелій, втрачають свою стабільність при температурах, близьких до λ точки, а найменші кластери розміром меншим ніж 100 молекул є нестабільними навіть у основному стані. Виявлений ефект пояснюється великими нульовими коливаннями молекул дейтерію.

4. Вперше 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. Цей висновок підтверджується відомими експериментами, у яких найбільші ікосаедри з азоту мають розміри лише 150 – 200 молекул, а декаедри взагалі не формуються.

5. Вперше вдалося реалізувати у експериментах з нанокластерними низькотемпературними конденсатами N_2O на підкладці формування найбільш енергетично вигідної і впорядкованої по асиметричних кінцях лінійних молекул структури, яка ідентифікована як $P2_13$, енергетичну вигідність якої було передбачено теоретично, але вона не спостерігалася у об'ємних зразках через великі потенціальні бар'єри, які можуть бути усунені у нанокластерних системах.

6. Вперше знайдено два принципово різні типи аморфних станів у низькотемпературних конденсатах закису азоту N_2O з асиметричними

молекулами, один з яких є подібним до замороженої рідини, а другий є полікластерною формацією.

7. Вперше отримано у експерименті RHEED 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 кристалу SrTiO_3 в інтервалі температур 5 – 300 К, який посилюється при зниженні температури.

8. Вперше синтезовано вуглецеву стільникову структуру з низькою густиною, отриману 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.

9. Вперше встановлено, що насичення нової коміркової вуглецевої структури – карбонових стільників навіть важчими інертними газами Kr і Xe при температурі, близькій до їх сублімації в вакуумі, є рекордно високим і становить 4 – 7 відсотків від кількості атомів вуглецю у матриці.

10. Вперше виявлено двоступеневий характер десорбції двоокису вуглецю з вуглецевих стільників, що пов'язується з різною взаємодією молекул з матрицею у вузьких і широких каналах, а також 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.

Автореферат правильно відображає основний зміст і структуру дисертації.

Достовірність та обґрунтованість основних наукових положень завдячує поєднанню у представленій роботі теоретичних розробок, виконаних автором дисертації, які базуються на первинних принципах, з експериментальною перевіркою теоретичних висновків на об'єктах, які максимально наближені до структур, які розглядаються у теорії. Це стосується як одноатомних кластерів інертних елементів, так і молекулярних частинок. Було виявлено не лише майже ідеальну відповідність теорії і експерименту, виконаному за участю дисертанта, а також було знайдено пояснення експериментальним результатам, отриманим раніше іншими авторами, які не мали задовільної інтерпретації до робіт автора дисертації. Це стосується, наприклад, спостережень зростаючої фракції кластерів з ГЩУ структурою при збільшенні розмірів наночастинок інертних газів до $\sim 8 \times 10^4$ атомів у газових струменях, а також практичної відсутності у подібних експериментах БЗЧ, сформованих лінійними молекулами.

Практичне значення результатів, отриманих у дисертації, полягає у тому, що на протязі останніх років важко собі уявити якусь сферу, де б не використовувались або не досліджувалися б різні типи наноструктурованих

об'єктів. Це стосується не лише вільно сформованих кластерів різноманітних речовин, а і керамік, які є або повністю неупорядкованими, або сформованими з частковою регулярністю, або нанооб'єктів, які застосовуються у вигляді плівок у мікроелектроніці і багатьох функціональних пристроях. До наноструктур також слід віднести сорбовані у пористих матеріалах речовини такі, як, наприклад, гази, поглинені у карбонових стільниках, вперше створених автором дисертації. Тому досягнення всебічного розуміння принципів побудови наноструктурних об'єктів і механізмів перетворення у системах, сформованих з нанокomпонент, що є лейтмотивом усієї дисертаційної роботи, має принципово важливе значення як для вивчення таких об'єктів, так і для їх багатобічного використання.

Цікавим є вивчення поверхневих ефектів у титанаті стронцію, який, залишаючись загалом параелектриком, є одночасно так званим зародковим сегнетоелектриком у об'ємі, оскільки у цьому кристалі при низьких температурах сегнетоелектричне перетворення майже відбувається. Сегнетоелектрична фаза може бути індукованою саме поверхневими ефектами, що є важливим, оскільки поверхні перовскітів є основою багатьох сучасних мікроелектронних пристроїв, зокрема на основі надпровідних елементів.

Тверді коміркові матеріали, один з яких – вуглецеві стільники створено автором дисертації, є загалом дуже розповсюдженими, їх можна знайти скрізь, наприклад, у живих тканинах. Тому їх штучне виробництво після відповідних розробок може мати чисельні застосування у промисловості, медицині, для накопичення енергії та у багатьох інших сферах для підтримки людського суспільства у багатьох цільових аспектах.

Представлена дисертаційна робота є великою і різноплановою, що дає привід для деяких зауважень:

- У підрозділі 1.2.4 автором досить детально описано процедуру порівняння теоретичних модельних дифрактограм з результатами рентгенівського експерименту на кластерах аргону, інжекттованих у надплинній гелій. Проте подібна процедура, дещо модифікована, також застосовується, і її детально описано у підрозділі 4.3 для аналізу інтенсивності тепер вже електронографічної дифракції з використанням моделей вуглецевих структур. Це призвело до повтору в описі процедури аналізу дифракційних кривих.
- В експериментальних дослідженнях не приділено достатньо уваги розгляду похибок вимірів інтенсивності дифракції.
- Деякі рисунки такі, як, наприклад, 2.14 або 5.2 пересичені інформацією, що ускладнює їх сприйняття.

Але ці зауваження не є істотними і жодним чином не впливають на загалом високу позитивну оцінку дисертації у цілому. Вони мають рекомендаційний

характер і не піддають сумніву достовірність отриманих автором результатів і основних висновків.

Дисертація є завершеною науково-дослідницькою роботою, виконаною на високому рівні, у якій вирішено важливу сучасну проблему фізики твердого тіла, а саме встановлено фундаментальний зв'язок 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, вперше створених автором дисертації, а також вивчено вплив геометрично – просторової обмеженості на характеристики поверхонь затверділих газів і перовскітів.

Підсумовуючи розгляд, вважаю, що за актуальністю, обсягом досліджень, рівнем і кількістю наукових публікацій, достовірністю результатів та науковою новизною, дисертаційна робота Крайнюкової Н.В. «Кріогенні наноструктури у відкритій і обмеженій геометрії: вплив нанорозміру на структурні властивості», повністю відповідає вимогам МОН України щодо докторських дисертацій, зокрема пп. 9, 10, 12 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння звання старшого наукового співробітника», затвердженого Постановою № 567 Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р., із змінами, внесеними згідно з Постановами КМ № 40 від 12.01.2017 р., які стосуються оформлення докторських дисертацій, а її автор Крайнюкова Ніна Василівна безумовно заслуговує на присудження їй наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент:

доктор фіз. - мат. наук, професор
Харківського національного університету
імені В.Н. Каразіна

Ю.І. Бойко

Ю.І. Бойко

Підпис засвідчую
Начальник служби управління
персоналом

