

ВІДГУК
офіційного опонента на дисертаційну роботу
Дороніна Юрія Степановича
**«Релаксація електронних збуджень в однокомпонентних і двокомпонентних
нанокластерах інертних газів»**
подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за
спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

Актуальність теми. Інтенсивні дослідження структури і фізико-хімічних властивостей кластерів – нанорозмірних поліатомних агрегацій – почалися наприкінці минулого століття. За останні десятиліття у вивченні нанокластерів і наноструктур стався гігантський стрибок. З'явилася величезна кількість публікацій, присвячених як фундаментальним дослідженням фізичних властивостей нанокластерів, так і можливостям їх застосування в нанотехнологіях (створення наноструктурних пристроїв з магнітним записом, отримання нових наноматеріалів з особливими оптичними, електронними, та магнітними властивостями).

Для повноцінного використання потенціалу нанокластерів в науці та техніці важливо розуміти та контролювати як міняється залежно від розміру їх структура, склад і фізико-хімічні властивості. Оскільки нанокластери охоплюють широкий круг частинок розмірами від атомних до нанокристалічних, їх дослідження є нетривіальним завданням і вимагає використання складного устаткування та новітніх експериментальних методик.

Нанокластери інертних газів є привабливою модельною системою для відпрацювання методик формування нанокластерів на основі інших елементів з метою їх дослідження та подальшого використання у області нанотехнологій. Відносна простота їх структури дозволяє використовувати ці об'єкти для перевірки теоретичних моделей і розрахунків, встановлювати закономірності загального характеру, що властиві кластерам речовин з ненаправленим типом зв'язку.

Дослідження впливу розмірних ефектів на фізичні властивості нанокластерів інертних газів є одним з актуальних напрямків сучасної нанофізики. Але відсутність детальних досліджень впливу початкових умов у газовій суміші на процеси зародкоутворення у надзвукових струменях, починаючи від самих ранніх стадій, значно ускладнює дослідження динаміки електронної підсистеми нанокластерів при їх збудженні електронами або фотонами. Тому тема дисертаційної роботи Ю.С. Дороніна, що присвячена дослідженню механізмів радіаційного розпаду електронних збуджень у вільних одно- і двокомпонентних нанокластерах різного складу та розміру на основі Ar, Kr та Xe, безумовно, є **актуальною**. Слід при цьому відзначити, що в роботі Ю.С. Дороніна об'єднані два аспекти – фундаментальний і прикладний. Перший пов'язаний з

вивченням впливу розмірного чинника на послідовність релаксаційних процесів в нанокластерах за участю атомних і молекулярних іонів, електронів, а також атомів в основному і збуджених станах. Другий аспект пов'язаний з розробкою методики діагностування кластерних пучків та модернізацією і удосконаленням компактних джерел ВУФ і УМР випромінювання.

Мета дисертаційної роботи полягала в експериментальному дослідженні методом ВУФ емісійної спектроскопії механізмів радіаційного розпаду електронних збуджень у вільних одно- і двокомпонентних нанокластерах на основі Ar, Kr і Xe, а також закономірностей гетерогенного кластероутворення в надзвуковому струмені, що адіабатично розширюється.

Дослідження, що склали дисертаційну роботу, були виконані у відділі спектроскопії молекулярних систем і наноструктурних матеріалів Фізико-технічного інституту низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України у відповідності до тематичного плану інституту з відомчої тематики, яка затверджена Президією НАН України по темах: «Низькотемпературна динаміка простих молекулярних твердих тіл» (номер держреєстрації 0104U003038, термін виконання 2004 – 2006 рр.); «Кооперативні і розмірні ефекти в наноструктурах з ван-дер-вальсовими і водневими зв'язками» (№ 0107U000950, термін виконання 2007–2011 рр.); «Елементарні збудження і фазові стани простих молекулярних твердих тіл і наноструктур» (№ 0112U002639, термін виконання 2012–2016 рр.); «Термодинамічні властивості наноструктурованих систем, композитів, молекулярних твердих тіл в екстремальних умовах низьких температур» (№ 0117U002290, термін виконання 2017–2021 рр.).

Для вирішення поставлених у дисертаційній роботі завдань автором була використана прецизійна ВУФ спектроскопія катодолюмінесценції нанокластерів, були розроблені та виготовлені: нова система напуску газу, електронна гармата з катодом LaB₆ зі стабілізацією струму електронного пучка; система автоматичного сканування та реєстрації спектрів, яка дозволяє виводити та зберігати вимірюваний сигнал у вигляді файлів у персональному комп'ютері.

Структура дисертації. Дисертація Ю. С. Дороніна складається зі вступу, п'яти розділів, висновків та списку використаних джерел. Усі розділи містять власні короткі вступи та висновки.

Перший розділ «Експериментальні методи дослідження нанокластерів інертних газів» містить огляд літературних даних щодо сучасного стану теоретичних і

експериментальних досліджень релаксації електронної підсистеми нанокластерів інертних елементів після їх збудження електронами або фотонами, а також структурних досліджень одно- і двокомпонентних нанокластерів на основі Ar, Kr і Xe. В кінці розділу наведено постановку завдань. Літературний огляд, а також бібліографія свідчать про достатній обсяг знань і ґрунтовний науковий підхід автора до проблеми, що вивчається.

У другому розділі «Експериментальна база та методика дослідження» наведений опис основних конструкційних характеристик спектроскопічної установки, на якій були виконані дослідження ВУФ спектрів випромінювання нанокластерів інертних газів та докладно представлені методичні особливості формування гомогенних та гетерогенних нанокластерів у надзвуковому струмені. Подана у розділі інформація є достатньо докладною і в той же час легкою для розуміння.

У третьому розділі «Дослідження радіальної сегрегації у вільних гетерогенних нанокластерах інертних газів» продемонстровано високу ефективність ВУФ спектроскопії для вивчення процесів гетероатомного кластероутворення. Автором наведені результати експериментального дослідження зародкоутворення в надзвукових струменях у залежності від початкових концентрацій домішки у газовій суміші. Простежено еволюцію спектрів ВУФ випромінювання гетерогенних нанокластерів Ar-Kr та Ar-Xe у інтервалі концентрацій $1 \cdot 10^{-3}$ – 1% домішкових атомів криптону та ксенону у початковій газовій суміші. Аналіз отриманих експериментальних даних дозволив дисертанту встановити існування ефекту радіальної сегрегації в об'ємі гетерогенних нанокластерів під час зародкоутворення та формування у нанокластерах Ar-Kr та Ar-Xe кора з ікосаедричною структурою, який складається виключно з атомів Kr і Xe, відповідно. При цьому кор криптону у нанокластерах Ar-Kr має дифузну межу з оболонкою аргону, а у нанокластерах Ar-Xe формується кор ксенону з різкою інтерфейсною межею.

У четвертому розділі «Дослідження екситонної люмінесценції з ікосаедричних ксенон-аргонових нанокластерів» наведені експериментальні результати, присвячені пошуку смуг випромінювання вільних екситонів нанокластерами Ar-Xe, сформованими у надзвуковому струмені. Використовуючи особливості формування нанокластерів у надзвуковому струмені дисертант вперше у нанокластерах Ar-Xe зі структурою багат шарового ікосаедра зареєстрував смугу на довжинах хвиль вільних екситонів у криокристалах Xe, та довів, що вона випромінюється екситон-домішковими комплексами сформованими у некристалічному середовищі, яким є багат шаровий ікосаедр.

У п'ятому розділі «Спектроскопічні дослідження переходу від квазікристалічної структури багат шарового ікосаедра до кристалічної ГЦК структури нанокластерів аргону, криптону та ксенону» автором був проведений аналіз поведінки залежностей нормованих

інтегральних інтенсивностей смуг випромінювання нейтральних $(Rg_2)^*$ та заряджених ексимерних комплексів $(Rg_4^+)^*$ вільних нанокластерів аргону, криптону та ксенону в широкій області розмірів від 100 до 18000 атомів на кластер. Застосування нового підходу для аналізу спектрів катодолюмінесценції, який враховує ступінь кластеризації речовини в надзвуковому струмені, дозволило Ю.С. Дороніну встановити, що для кристалічних нанокластерів інертних газів з ГЦК структурою випромінювання нейтральних збуджених молекул відбувається з усього об'єму нанокластера, у той час як заряджені комплекси випромінюють переважно з його поверхневого шару.

В ході виконання даної роботи автором отриманий ряд нових науково-обґрунтованих результатів, які є важливими для розуміння закономірностей радіаційного розпаду електронних збуджень у вільних одно- і двокомпонентних нанокластерах на основі Ar, Kr і Xe, а також механізмів гетерогенного кластероутворення в надзвуковому струмені, що адіабатично розширюється у вакуум.

Найбільш важливими результатами дисертації, що складають її **наукову новизну**, є наступні:

- Запропонований і апробований новий метод кількісного аналізу інтегральної інтенсивності спектральних смуг катодолюмінесценції нанокластерів, що дозволив вперше виділити область переходу між квазікристалічною структурою багат шарового ікосаедра та кристалічною структурою ГЦК в нанокластерах аргону, криптону і ксенону.

- Вперше методом ВУФ люмінесценції продемонстрована картина гетерогенного зародкоутворення в нанокластерах Ar-Kr, починаючи з найбільш ранніх її стадій. Доведено, що на першому етапі гетерогенної нуклеації зародками є атоми або молекули криптону, на яких утворюються рідкі наноагрегації аргону. Надалі в результаті коагуляції вони перетворюються на більш великі утворення з чималою домішкою криптону, які при подальшому охолодженні стають твердотільними.

- Вперше отримані спектри люмінесценції двокомпонентних систем, що демонструють ефект радіальної сегрегації в об'ємі гетерогенних нанокластерів. При цьому кор криптону, що формується у нанокластерах Ar-Kr має дифузну межу з оболонкою аргону, а у нанокластерах Ar-Xe у таких же умовах формується кор ксенону з різкою межею.

- Вперше зареєстрована люмінесценція екситон-домішкових комплексів у двокомпонентних ксенон-аргонових нанокластерах, в яких домішкою є аргон. Інтенсивна смуга випромінювання екситон-домішкових комплексів спостерігалася в спектрах нанокластерів, що мають структуру багат шарового ікосаедра.

Достовірність і обґрунтованість результатів дисертації Ю.С. Дороніна забезпечується: великою кількістю експериментальних даних, отриманих з використанням сучасного комплексного експериментального устаткування; ретельністю постановки експериментів і обробки отриманих результатів, включаючи статистичну обробку експериментальних даних; публікацією робіт автора в провідних міжнародних фахових виданнях та апробацією результатів дисертації на багатьох міжнародних конференціях.

Наукова і практична цінність отриманих результатів. Отримані автором експериментальні результати можуть бути використані в дослідженнях взаємодії випромінювання інтенсивних імпульсних фемтосекундних лазерів з кластерними мішенями, а також при розробці компактних джерел ВУФ і УМР випромінювання із заданим спектральним розподілом, інтерес до яких дуже високий у фізиці плазми, фотохімії, фотобіології та фотохімічних технологіях.

Отримана в дисертаційній роботі картина гетерогенного зародкоутворення та формування нанокластерів різного складу і структури в процесі їх подальшого зростання може бути використана для верифікації та уточнення теоретичних моделей, що розробляються для опису процесів нуклеації в надзвукових струменях. Використані в даній роботі методики можуть бути застосовані для дослідження екситонної люмінесценції в квантових точках на основі ван-дер-ваальсових і напівпровідникових нанокластерів, для дослідження перехідної області співіснування ікосаедричної та ГЦК фаз, генерації кластерної плазми, формування нейтральних та іонізованих кластерних пучків, призначених для очищення, травлення і згладжування поверхонь, а також для отримання оптичних, магнітних і магнітооптичних наноструктур при осадженні нанокластерів на підкладки.

Основні результати дисертації Ю.С. Дороніна повністю висвітлено у 8 наукових статтях у провідних фахових виданнях України та за кордоном, що індексуються у наукометричній базі даних Scopus. Результати були представлені на 17 міжнародних конференціях і опубліковані в збірниках тез цих конференцій. Дисертація є завершеною науковою працею, написана логічною та зрозумілою науковою мовою і оформлена відповідно діючим вимогам.

Автореферат повністю та вірно відображає зміст і структуру дисертації.

Тема роботи і суть її наукових результатів пов'язані зі структурою та складом нанорозмірних твердотільних об'єктів, і повністю відповідають паспорту спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла.

До змісту дисертації є наступні зауваження:

1. При аналізі утворення гетерогенних нанокластерів інертних газів у третьому розділі, на мій погляд, недостатньо уваги приділено питанню значного зростання локальної концентрації важких атомів у нанокластерах аргону у порівнянні з газовою сумішшю. У подальшому є посилання, що подібне зростання може відбуватися на один порядок за величиною. Але, наприклад, для нанокластерів Ar-Kr поява смуги ексимеру Kr_2^* спостерігається вже при 0,001% Kr у газовій суміші, а при концентрації у газовій суміші 0,02% постулюється багатоатомний кор Kr у гетерогенному нанокластері. З урахуванням розміру останнього 150-200 ат/кл мова має йти про відсотки вмісту Kr у кластері при найменших концентраціях у газовій суміші, тобто локальна концентрація важких атомів підвищується при формуванні нанокластерів не менш ніж у два, а то й у три порядки.
2. На основі даних катодолюмінесценції, дисертант робить висновок про будову гетерогенних нанокластерів. Наприклад, зникнення смуг випромінювання ексимерів аргону, а також гетероатомних ексимерів (Ar-Xe)* при зростанні вмісту ксенону пов'язане у роботі з формуванням різкої межі між ксеноновим кором кластеру і зовнішньою аргоною оболонкою. Але, як автор згадував, люмінесценція є дуже чутливим методом і її зникнення або розгорання може свідчити про протікання процесів у збудженому стані, а не тільки з наявністю або відсутністю власне люмінесцентних центрів. Наприклад, зникнення смуг люмінесценції ексимерів аргону та ексиплексів (Ar-Xe)* при зростанні концентрації ксенону, я б у першу чергу пов'язав з ефективним процесом безвипромінювального перенесення енергії за механізмом Ферстера-Декстера, який згадується у роботі. Дійсно, розміри нанокластерів, що аналізуються у даному випадку, досить малі і відповідають типовим значенням радіусу Ферстера, а утворення багатоатомного кору ксенону свідчить про його значний вміст у декілька відсотків у нанокластері, що також сприяє ефективності перенесення енергії. До того ж, у розділі 4 дисертант спостерігав ексиплекси (Ar-Xe)* у кластерах, що утворюються при значно більших концентраціях ксенону у газовій суміші, при яких атоми аргону вже є скоріш домішками. Через це відкидати існування подібних ексиплексів у менших гетерогенних кластерах, але із загашеною люмінесценцією, на мій погляд, недоречно.
3. У дисертації, на мій погляд, недостатньо чітко показано картину еволюції електронних і радіаційних процесів у гетерогенних кластерах з різним змістом важких атомів від окремих домішок до майже чистих кластерів з домішкою більш

легких атомів аргону. Так, у третьому розділі є аналіз даних щодо відносно малих концентрацій ксенону у кластерах аргону до значень 1% у газовій суміші, а у четвертому аналізуються вже майже чисті ксенонові кластери з концентраціями у газовій суміші від 2% і вище. При цьому, порівняння результатів третього і четвертого розділів проведено недостатньо. Також є посилання на те що, «в певних умовах має місце практично повний розпад системи на чисті твердотільні компоненти», але опис даного процесу відсутній.

4. Не є добре зрозумілою методика вимірювання фотолюмінесценції кластерів. Якщо в якості джерела збудження використовувалася дейтерієва лампа зі спектром випромінювання, що співпадає зі спектром люмінесценції кластерів, то як вони розділялися? Зазвичай, випромінювання джерела збудження набагато інтенсивніша за люмінесценції зразка і для їх розділення використовують спеціальні фільтри, що «відрізають» довгохвильове збуджуваче випромінювання у спектральному діапазоні, що відповідаю спектру люмінесценції зразку.
5. У дисертації є нечисленні помилки, описки, наприклад, на Рис. 5.2б невірно указана легенда щодо точок, які відповідають ексимерам та зарядженим ексимерам аргону, у підпису до Рис. 3.6 вказано «Т-полос» замість «Т-смуг», тощо.

Зазначені зауваження не стосуються сутності роботи, основних висновків та наукових положень, що виносяться на захист, і не впливають на високу загальну оцінку дисертації Ю.С. Дороніна.

В якості загальної оцінки дисертації вважаю, що за актуальністю, новизною, рівнем і достовірністю отриманих наукових результатів та їх практичною значущістю дисертаційна робота Ю.С. Дороніна «Релаксація електронних збуджень в однокомпонентних і двокомпонентних нанокластерах інертних газів» відповідає вимогам МОН України до кандидатських дисертацій, зокрема пунктів 9, 11, 12 «Порядку присудження наукових ступенів», а її автор, Ю.С. Доронін, заслуговує присудження вченого ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент,
заступник директора з наукової роботи
Інституту сцинтиляційних матеріалів
НАН України,
доктор фізико-математичних наук



О.В. Сорокін