

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. Синтез наноматеріалів у теперішній час є одним з найбільш затребуваних напрямків науки та техніки, який бурхливо розвивається. Властивості наноструктурних матеріалів з розмірами меншими за 100 нанометрів, які прийнято називати нанокластерами, можуть кардинально відрізнитися від їх масивних твердотільних аналогів, що створює передумови для синтезу матеріалів з новими, унікальними властивостями.

Нанокластери інертних газів є зручною модельною системою для відпрацювання методик формування нанокластерів на основі інших елементів з метою їх дослідження та подальшого використання у області нанотехнологій. Для отримання нанокластерів інертних газів зазвичай застосовуються надзвукові газові струмені, що адіабатично розширюються у вакуум. Використання нанокластерів у вигляді пучків зручно як для їх генерації, так і для їх застосування. При цьому забезпечується висока швидкість формування нанокластерів і їх доставка до місця використання. Важливою перевагою методу з використанням надзвукових струменів є те, що при отриманні та дослідженні вільних нанокластерів відсутній вплив фізико-хімічних характеристик підкладки на їх властивості.

Окрім фундаментальних аспектів, кластерні пучки інертних газів мають широке застосування у прикладних дослідженнях та розробках: для генерації кластерної плазми, при створення джерел ВУФ і УМР випромінювання, які можуть бути застосовані у фізиці плазми, фотохімії, фотобіології та фотохімічних технологіях, для формування нейтральних та іонізованих кластерних пучків, призначених для очищення, травлення і згладжування

поверхонь, а також для отримання оптичних, магнітних і магнітооптичних наноструктур у разі осадження нанокластерів на підкладки.

Аналіз літературних даних показав, що спостерігався суттєвий дефіцит інформації стосовно експериментальних досліджень процесів релаксації і радіаційного розпаду електронних збуджень у ВУФ області спектру для двокомпонентних нанокластерів на основі інертних газів при їх збудженні електронами.

Слід також відзначити, що при проведенні експериментальних робіт з кластерними пучками особливо важливими є дані про те, як відбувається формування нанокластерів у надзвуковому струмені, яким чином можуть впливати на цей процес домішкові атоми і яким буде їх розподілення в об'ємі кластера.

У дисертаційній роботі Дороніна Ю. С. обговорюються механізми радіаційного розпаду електронних збуджень у вільних одно- і двокомпонентних нанокластерах на основі Ar, Kr та Xe, а також закономірностей гетерогенного кластероутворення в надзвуковому струмені, що адіабатично розширюється у вакуум. Метод катодолюмінесценції, що ефективно використовувався у дисертаційній роботі, дозволив дослідити процеси гетерогенної нуклеації на ранніх її стадіях, коли зростання кластера стимулюється домішковими атомами, молекулами та наноагрегаціями.

Дослідження, що лягли в основу дисертації Дороніна Ю.С., виконані у відділі спектроскопії молекулярних систем і наноструктурних матеріалів Фізико-технічного інституту низьких температур імені Б. І. Веркіна НАН України в рамках тематичного плану ФТІНТ за трьома темами НАН України.

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.

Структура дисертації. Дисертація Дороніна Ю.С. 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 обґрунтування завдань на проведення досліджень. Якість літературного огляду, а також значна кількість бібліографічних посилань свідчать про ґрунтовний і виважений науковий підхід автора до обраної проблеми.

У другому розділі «Експериментальна база та методика дослідження» наведено опис основних конструкційних характеристик обладнання, за допомогою якого формувався надзвуковий струмінь інертних газів, спектроскопічної установки, що використовувалась для дослідження ВУФ спектрів випромінювання нанокластерів інертних газів та докладно представлені особливості методів 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» автором наведені результати експериментального дослідження методом катодолюмінесценції зародкотворення в надзвукових струменях сумішей аргону з криптоном (Ar-Kr) та аргону з ксеноном (Ar-Xe). Простежена еволюція спектрів ВУФ випромінювання гетерогенних нанокластерів Ar-Kr і Ar-Xe у інтервалі концентрацій домішок криптому та ксенону у початковій газовій суміші 10^{-3} –1%. Продемонстровано високу ефективність ВУФ спектроскопії для

вивчення процесів гетероатомного кластероутворення у нанокластерах в залежності від концентрації домішки у вихідній газовій суміші.

Аналіз отриманих експериментальних даних дозволив автору встановити, що у змішаних аргон-криптонових та аргон-ксенонових струменях зародками гетерогенного кластероутворення є малі (починаючи з димерів) наноагрегації криптону та ксенону. Також були отримані докази існування ефекту радіальної сегрегації в об'ємі гетерогенних нанокластерів під час зародкотворення 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 при формуванні кору ксенону перехідний шар повністю відсутній.

Четвертий розділ «Дослідження екситонної люмінесценції з ікосаедричних ксенон-аргонових нанокластерів» присвячений експериментальному дослідженню смуг випромінювання вільних екситонів нанокластерами Ar-Xe, сформованими у надзвуковому струмені. Вперше у нанокластерах Ar-Xe зі структурою багат шарового ікосаедра зареєстрована смуга на довжинах хвиль вільних екситонів у крию кристалах Хе. Отримані експериментальні результати дозволили зробити висновок, що зареєстрована смуга 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 застосований новий підхід для аналізу спектрів катодолюмінесценції, що враховує ступінь кластеризації речовини в надзвуковому струмені. На підставі даних спектроскопічних досліджень і аналізу процесу кластероутворення у надзвуковому струмені автором було встановлено, що частка сконденсованої речовини в струмені пропорційна логарифму середнього розміру

нанокластерів, а кількість нанокластерів визначається відношенням логарифму середнього розміру нанокластерів до їх середнього розміру.

Аналіз поведінки залежностей нормованих інтегральних інтенсивностей смуг випромінювання нейтральних та заряджених ексимерних комплексів вільних нанокластерів аргону, криптону та ксенону в широкій області розмірів від 100 до 18000 атомів на кластер дозволив 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. Таким чином, при застосуванні нового підходу до кількісного аналізу інтегральної інтенсивності смуг випромінювання нейтральних та заряджених ексимерних комплексів нанокластерів інертних елементів було продемонстровано суттєвий вплив їх структури на процеси релаксації електронних збуджень.

Наукова новизна. Найбільш важливими результатами дисертації, що складають її наукову новизну, є наступні:

- Запропонований і опробований 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 діагностована картина гетерогенного зародкотворення 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 двухкомпонентних систем, що демонструють ефект радіальної сегрегації в об'ємі гетерогенних

нанокластерів. При цьому кор кріптоні, 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 при 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. Якість роботи могла б бути підвищена залученням експериментальних результатів дослідження складу та структури твердих тіл, отриманих, наприклад, методами мас-спектрометрії та електроннографії.

2. При обговоренні формування Ag-Xe кластерів розміром до 1000 ат/кл, що утворюють ікосаедричну структуру, автор визначає їх як квазікристали. Однак, формування ікосаедрів ще не означає, що утворюється квазікристал. Підтвердити це можна за допомогою дифрактограми, знятої на великих кутах відбиття.

3. Зважаючи на сказане, формулювання п'ятого висновку роботи повинно бути більш акуратним. Тракткування структурних змін кластера з ростом кількості атомів в основному базується на аналогії з поведінкою інших систем. Прямі докази перетворень від квазікристалічної фази з ікосаедричною структурою до кристалічної ГЦК структури, наприклад, на основі електроннографічних досліджень, в роботі відсутні.

Проте зазначені зауваження не знижують наукову та практичну цінність проведених досліджень, не піддають сумніву основні наукові результати і не впливають на загальну позитивну оцінку роботи.

На основі вищевикладеного вважаю, що за актуальністю, новизною, рівнем і достовірністю отриманих наукових результатів та їх практичною значущістю дисертаційна робота Дороніна Ю.С. «Релаксація електронних збуджень в однокомпонентних і двокомпонентних нанокластерах інертних газів» є завершеною науковою працею, яка містить нові, науково обґрунтовані результати, що були опубліковані у достатній кількості наукових праць, відповідає вимогам МОН України до кандидатських дисертацій, зокрема пунктів 9, 11, 12 «Порядку присудження наукових ступенів», а її автор, Доронін Юрій Степанович, заслуговує присудження вченого ступеня кандидата фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент

завідувач кафедри технічної кріофізики

Національного технічного університету

«Харківський політехнічний інститут» МОН України,

доктор технічних наук



В. В. Старіков

Підпис зав. каф. ТКФ, д.т.н. Старікова В.В.

ЗАСВІДЧУЮ

вчений секретар Національного технічного університету

«Харківський політехнічний інститут»

Заковоротний О.Ю.

