

Відгук

офіційного опонента на дисертаційну роботу *Дмитрука Андрія Миколайовича «Структура субнанометрових неорганічних кластерів і її прояв у макрофізичних властивостях наносистем»*, представлену на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Дисертаційна робота А.М. Дмитрука присвячена встановленню структури стійких субнанометрових неорганічних атомарних кластерів, дослідженню їхньої стабільності і властивостей та знаходженню прояву структур атомарного рівня в макрофізичних властивостях наносистем.

Важливою ідеєю дисертанта була розроблена ним система досліджень нанокластерів, яка включає процеси їх отримання методом лазерної абляції, аналіз їхніх мас-спектрів, що дозволяло виявити серед них стабільні, розрахунки їхньої структури методами квантової хімії та вивчення впливу останньої на властивості сполук, сформованих на їх основі, при переході від нанокластерів до макросистем.

Безумовно важливим є і прикладний аспект досліджень таких нанокластерів. Зміни властивостей напівпровідникових матеріалів при зменшенні їх розмірів до декількох нанометрів є поступовими і на сьогодні вони вже добре вивчені як теоретично, так і експериментально. Однак зі зменшенням розміру напівпровідникових наноструктур до ~ 1 нм внесок поверхні стає домінуючим, і саме з цих розмірів відбувається перехід до малодослідженої області нанокластерів, оскільки властивості кластера змінюються стрибкоподібно зі зміною кількості складових атомів. Дослідження процесів формування нанокластерів та їх властивостей створюють основу подальшої мініатюризації опто-електронних пристроїв. А.М. Дмитрук в своїй дисертаційній роботі зосередив увагу на вивченні процесів формування та властивостей атомарних кластерів таких важливих матеріалів як ZnO, CdSe, Si та Ge, що безумовно свідчить про **актуальність** цієї дисертаційної роботи.

Об'єктом дослідження в цій дисертаційній роботі були атомарні кластери неорганічних матеріалів (ZnO, CdSe, Si, Ge), характеристичні розміри яких менші 1 нм або близькі до цього, і наноструктури на їхній основі.

Предметом дослідження в дисертації були особливості структурної будови субнанометрових атомарних кластерів ZnO, CdSe, Si, Ge та макрофізичні властивості неорганічних наносистем (спектри поглинання,

люмінесценції, комбінаційного розсіяння світла, електричний опір, газопроникання тощо), в яких проявляються структурні особливості атомарного рівня.

Слід відзначити, що дана робота виконувалася *в рамках планів* науково-дослідних робіт відділу фотонних процесів Інституту фізики НАН України.

Дисертація складається зі вступу, 6 розділів, висновків, списку використаних джерел і додатку, в якому наведено список публікацій за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації.

У першому розділі дисертації зроблено огляд методів синтезу та характеристики кластерів субнанометрового діапазону. Описано методику імпульсної лазерної абляції для формування кластерів і мас-спектрометрії для їхнього дослідження, за допомогою якої отримано найбільш важливі експериментальні результати роботи, а саме: мас-спектри оксиду цинку, селеніду кадмію, йодидів кремнію і германію. Для визначення структури виявлених кластерів у роботі використано квантово-хімічні чисельні розрахунки. Більшість обчислень виконано за допомогою програмного пакета Firefly. Зроблено короткий огляд можливостей інших експериментальних методик для дослідження кластерів, зокрема ПЕМ, СЕМ, Х-променевої дифрактометрії та ін. та особливостей їхнього застосування для об'єктів субнанометрового діапазону розмірів.

Другий розділ дисертації присвячений дослідженню кластерів оксиду цинку. Розглянута можливість використання пероксиду цинку як прекурсора для формування кластерів ZnO методом лазерної абляції. Виявлені та підтверджені експериментально переваги прекурсору ZnO₂ над прекурсором ZnO. Експериментально виявлено кластери підвищеної стабільності в серіях кластерів (ZnO)_n і показано, що добавка алкіламіну до відповідного прекурсору суттєво підвищує поширеність сформованих лазерною абляцією “магічних” кластерів. Останнє дозволило надійно ідентифікувати досі невідомі “магічні” кластери ZnO, а саме (ZnO)₃₄, (ZnO)₆₀, (ZnO)₇₈ і (ZnO)₁₆₈. Зроблено припущення, що алкіламіни є каталізаторами при утворенні “магічних” кластерів. Передбачено склад і структуру досі не виявлених “магічних” кластерів (ZnO)_n: n = 360, 660 і наступних в цій серії. Виконано оптимізацію геометрії серії вкладено-оболонкових кластерів квантово-хімічними методами та обчислено їхні розміри. Для вибору раціонального квантово-хімічного методу обчислень запропоновано критерій, який полягає в кореляції між кількістю кластерів в мас-спектрі та їхніх розрахованих енергій зв'язку.

Третій розділ присвячений отриманню та дослідженню властивостей кластерів кремнію і германію. Як позитивно, так і негативно заряджені кремнієві субйодидні кластери, отримувалися лазерною абляцією порошку тетраїодиду кремнію і досліджувалися за допомогою часопрольотної мас-спектрометрії та *ab initio* розрахунків їхньої структури. Утворення кластерів кремнію розглядається як лазерно-індукована полімеризація порошку SiI_4 . У мас-спектрах продуктів лазерної абляції SiI_4 та GeI_4 виділено серії кластерів Si_nI_m та Ge_nI_m , що мають різну структуру, зокрема ланцюжків, кілець та об'ємних структур. Встановлено, що перехід найстабільнішої структури від ланцюжків до кілець відбувається при $n \approx 7$ для обох речовин; проте для кремнію стійкішими є 5-членні кільця, а для германію — 6-членні; об'ємні структури переважають при $n \geq 16$ для Si, а для Ge при $n \geq 9$. Квантово-хімічними обчисленнями виявлено структури найстабільніших ізомерів кластерів, зокрема, виявлено, що кластерами підвищеної стабільності для серії Ge_nI_m , $n = 1-10$, є Ge_9I_{9+} , $\text{Ge}_{10}\text{I}_{9+}$.

У **четвертому розділі** описано синтез “магічних” кластерів селеніду кадмію $(\text{CdSe})_{33}$ та $(\text{CdSe})_{34}$ у водному розчині з використанням цистеїну та результати характеристики їх оптичними методами, мас-спектрометрією та електронною мікроскопією. Малі наночастинки (НЧ) CdSe високої стабільності синтезовані за кімнатної температури у водних розчинах, що містять L-цистеїн (Cys). Cys-покриті НЧ-CdSe проявляють інтенсивний з малою напівшириною екситонний пік поглинання на 420 нм та інтенсивну смугу фотолюмінесценції з максимумом на 430 нм та широке довгохвильове крило. Спектр збудження фотолюмінесценції повторює особливості спектра поглинання. Мала ширина піка поглинання (~18 нм) вказує на високу якість НЧ CdSe. Відсутність залежності форми спектрів ФЛ від довжини хвилі збудження і форми спектрів збудження від довжини хвилі випромінювання вказує на те, що майже всі НЧ мають однаковий розмір. Зміни оптичного поглинання після зберігання протягом кількох місяців є невеликими, що означає високу стабільність НЧ CdSe. Показано, що умови синтезу були критичними для досягнення оптичної якості та стабільності НЧ CdSe. Водне середовище і природний сурфактант - цистеїн значно розширюють сферу можливих застосувань таких кластерів, зокрема в біології та медицині. Встановлено роль функціональних груп цистеїну у формуванні та стабілізації кластерів CdSe: група -SH координує йони Cd^{2+} на початковому етапі синтезу і разом з групою $-\text{NH}_2$ вкриває поверхню кластерів; група $-\text{OH}$ забезпечує стабільність колоїдних розчинів. Сукупністю отриманих експериментальних результатів доведено, що синтезовані НЧ є “магічними” кластерами $(\text{CdSe})_{33}$ і $(\text{CdSe})_{34}$.

У **п'ятому розділі** викладено результати дослідження CdSe нанопластинок. Визначальною рисою нанопластинок є невелика, точно визначена кількість атомних шарів, при тому, що латеральні розміри нанопластинок можуть сягати кількох мікрометрів. Така їх структурна особливість зумовлює і особливі оптичні властивості. Нанопластинки CdSe атомарно точної товщини виявлені в матриці октаноату кадмію за характерними спектрами поглинання - два окремих піки, що відповідають електронним переходам з енергетичних рівнів легких і важких дірок у валентній зоні на нижній електронний рівень в зоні провідності.

У **шостому розділі** викладено результати прикладних застосувань наноструктур, зокрема, експериментально досліджено газопроникність CO₂, N₂ і He крізь нанопористу скляну мембрану з діаметром пор 3,5 нм. Виявлено зміни потоку газу при опроміненні мембрани ксеновою лампою. Таке явище пояснене зміною відносної кількості молекул газу на поверхні та в об'ємі пор, що є наслідком фототермічної сорбції. Зроблено чисельну оцінку газопроникності. Експериментальні дані щодо індукованої газопроникності узгоджуються з теоретичною оцінкою. Запропоновано новий метод розділення газів шляхом періодичної зміни температури мембрани. Зокрема, вказано, що модулювати температуру можна періодичним нагріванням мембрани оптичним випромінюванням.

Найбільш вагомими результатами дисертаційної роботи, на мою думку, є наступні:

- 1) запропоновано серію вкладених оболонок (ZnO)_n, n = 12m², m = 1, 2, 3, ..., яка описує виявлені в мас-спектрах “магічні” кластери (ZnO)₆₀ і (ZnO)₁₆₈ з атомарною точністю й передбачає склад і структуру нових, досі не виявлених “магічних” кластерів оксиду цинку: (ZnO)₃₆₀, (ZnO)₆₆₀, ;
- 2) запропоновано й обґрунтовано квантово-хімічними обчисленнями модель зародкоутворення тетраподів ZnO;
- 3) у мас-спектрах продуктів лазерної абляції SiI₄ та GeI₄ виділено серії кластерів Si_nI_m та Ge_nI_m різної структури: ланцюжкові, кільцеві, об'ємні. Встановлено, що перехід найстабільнішої структури від ланцюжків до кілець відбувається при n ≈ 7 для обох речовин; для кремнію стійкішими є 5-членні кільця, для германію — 6-членні; об'ємні структури переважають при n ≥ 16 для Si, але при n ≥ 9 для Ge;
- 4) сукупністю експериментальних результатів (оптичні спектри поглинання, ФЛ, КРС, ІЧ, мас-спектри, дифрактограми, зображення АСМ і ПЕМ) доведено, що синтезовані у водному розчині з цистеїном наночастинки є “магічними” кластерами (CdSe)₃₃ і (CdSe)₃₄.

Підсумовуючи вищесказане, можна констатувати, що дисертантом отримано цілу низку нових і цікавих результатів, **наукова новизна і достовірність** яких не викликає сумніву.

Отримані в процесі виконання дисертаційної роботи А.М. Дмитруком результати мають і **важливе практичне значення**, зокрема необхідно виділити наступні:

1) запропоновано й використано пероксид цинку як прекурсор для отримання кластерів оксиду цинку, що дозволяє вимірювати мас-спектри кластерів $(\text{ZnO})_n$ до $n \sim 200$. Цей прекурсор відкриває новий шлях до виготовлення кластерів і наноструктур оксиду цинку в масовій кількості;

2) продемонстрований ефект підсилення локального поля плазмонними наночастинками може бути використаний для оптичних записів в нанокompозиті $\text{SiO}_2:\text{Cu}$ другою гармонікою та стирання основною довжиною хвилі випромінювання фемтосекундного Ti:Sa лазера;

3) запропоновано використання ефекту фототермічної сорбції газів в нанопористому склі для розділення газових сумішей періодичною зміною температури мембрани.

В той же час слід звернути увагу на те, що робота не позбавлена й певних **недоліків**:

1. Мас-спектри на рис. 4.16 відповідають НЧ CdSe , покритих цистеїном, не зрозуміло, чому в цьому випадку не впливала маса ліганду на положення піків і вони збігаються з положенням піків для кластерів CdSe , сформованих методом лазерної абляції на рис. 2.3 ?

2. Вказано, що фототермічна модуляція впливає на сорбцію молекул CO_2 при їх проходженні через пори, проте не зроблена перевірка цього ефекту при нагрівання пористої перегородки тільки термічним способом. В дисертації приведено розподіл пор за розмірами у пористої перегородки (рис. 6.26), проте не вказано як визначався цей розподіл.

3. З тексту дисертації не зрозуміло чи дозволяє чисто термічний відпал стирати попередньо записану інформацію на зразках Cu@SiO_2 ?

4. Було б доречно в дисертації навести більше прикладів прояву структур атомарного рівня в макрофізичних властивостях наносистем при переході від кластерних структур до об'ємних кристалічних матеріалів.

5. Дисертаційна робота написана хорошою науковою мовою, проте в ній зустрічаються помилки, описки, вживання на підписах до рисунків як українських, так і англійських слів.

Проте вказані недоліки не впливають на загальне позитивне враження від дисертації.

Автореферат в повній мірі відображає матеріал, викладений в дисертації. Основні результати дисертації опубліковані у 26 високорейтингових міжнародних фахових журналах та представлені на численних конференціях різного рівня.

Достовірність отриманих в дисертації результатів забезпечувалась використанням сучасних експериментальних методів дослідження, кореляцією теоретичних розрахунків з експериментальними результатами, їх несуперечністю сучасним уявленням у даній області. Зроблені в роботі висновки логічно випливають з викладеного в дисертації матеріалу.

Таким чином, дисертація *«Структура субнанометрових неорганічних кластерів і її прояв у макрофізичних властивостях наносистем»* і є закінченою науковою роботою, що ***вирішує важливу наукову проблему*** по встановленню структури стійких субнанометрових неорганічних атомарних кластерів, дослідженню їхніх властивостей та знаходженню прояву структур атомарного рівня в макрофізичних властивостях наносистем

Дисертаційна робота за значенням і науковою новизною отриманих результатів відповідає всім вимогам Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника, затвердженого постановою Кабінету міністрів України від 24 липня 2013 року № 567, а її автор ***Дмитрук Андрій Миколайович*** безсумнівно *заслужує* присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент:

завідувач відділу «Оптики і спектроскопії»

Інституту фізики напівпровідників

ім. В.Є. Лашкарьова НАН України

доктор фіз.-мат. наук, професор

В.О. Юхимчук

Підпис В.О. Юхимчука засвідчую:

вчений секретар

Інституту фізики напівпровідників

ім. В.Є. Лашкарьова НАН України

доктор хімічних наук, професор

В.М. Томашик