

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Дмитрука Андрія Миколайовича

**“Структура субнанометрових неорганічних кластерів і її прояв у
макрофізичних властивостях наносистем”**,

подану на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

Дисертація присвячена розв’язанню важливої наукової проблеми - визначення фізичних принципів будови кластерів і наноструктур неорганічних напівпровідникових матеріалів наноелектроніки на атомарному рівні, пояснює і прогнозує їхні фізичні та структурні властивості.

Актуальність тематики дисертаційного дослідження обумовлена їх повною відповідністю сучасним світовим тенденціям розвитку наноелектроніки і нанофізики, потребами нанотехнології у знаходженні шляхів подальшого зменшення розмірів функціональних елементів від нинішніх декількох нанометрів до субнанометрових розмірів з врахуванням проявів квантово-розмірних ефектів.

Зокрема, на відміну від вуглецю, кластери якого досить добре досліджені як експериментально, так і теоретично, неорганічні кластери вивчені порівняно мало. Кластерні фази більшості речовин досі є малодослідженими, а “магічні” кластери, які на малих розмірах визначаються заповненням електронних оболонок, а на великих — оболонок з атомів, не виявлені. Тому дослідження кластерних структур є актуальним завданням фізики твердого тіла. Це є основною тематикою даної роботи.

Визначивши склад стабільних кластерів з мас-спектрів, можна проводити розрахунки їхньої структури й властивостей методами квантової хімії. Саме такий підхід і застосовано в даній роботі.

Що до прикладного аспекту досліджень кластерів і наносистем, то зі зменшенням розміру до приблизно 1 нм внесок поверхні стає домінуючим, відбувається перехід до області, де властивості частинки (кластера) змінюються стрибкоподібно зі зміною кількості складових атомів. Такі зміни істотно впливають на можливості подальшої мініатюризації електронних пристроїв.

Ці та інші фундаментальні та прикладні фізичні проблеми визначають актуальність дисертаційної роботи, яка спрямована на вирішення нагальних питань фізики твердого тіла в області гранично малих розмірів наноб'єктів, та її практичні застосування у наноелектроніці, фотоніці, спінтроніці, нанофізиці й квантових технологіях.

Загалом тематика дисертаційного дослідження відноситься до числа пріоритетних фундаментальних і технологічних напрямів світової науки. Найбільш вагомі результати цієї дисертаційної роботи, які показують, що кластери можуть бути стандартизованими до атомарних розмірів прекурсорами і будівельними блоками для новітніх нанорозмірних систем, використовуючи при цьому весь потенціал квантово-розмірних явищ, мають новизну світового рівня. Таким чином **обґрунтованість вибору теми дослідження, високий рівень її актуальності** та **новизни** не викликає у мене жодного сумніву.

Дисертація складається зі вступу, одного методичного розділу, п'яти оригінальних розділів, загальних висновків і переліку посилань.

У вступі зазначено актуальність тематики досліджень, зв'язок з науковими темами, мету і завдання, об'єкт і предмет дослідження, методи

дослідження, наукову новизну одержаних результатів, практичне значення, особистий внесок здобувача, інформацію про апробацію результатів дисертації, публікації, структуру та обсяг дисертації.

У **першому розділі** представлено аналітичний огляд методик синтезу й аналізу кластерів субнанометрового діапазону. Гарно описано методику імпульсної лазерної абляції для створення кластерів і мас-спектрометрії для їхнього дослідження, за допомогою якої отримано мас-спектри оксиду цинку, селеніду кадмію, йодидів кремнію і германію.

У **другому розділі** детально описано дослідження нанокластерів оксиду цинку та експериментально виявлено кластери підвищеної стабільності в серіях кластерів. Запропоновано серію вкладених оболонок для опису “магічних” кластерів оксиду цинку та математичну модель кластерів, побудованих як концентричні многогранники Голдберга. Оболонки класифіковані в системі многогранників Конвея. Передбачено склад і структуру досі не виявлених “магічних” кластерів $(\text{ZnO})_n$.

У **третьому розділі** викладено результати досліджень кластерів кремнію і германію. Позитивно і негативно заряджені субйодидні кластери, отримані лазерною абляцією порошків тетраїодиду кремнію і германію, досліджені за допомогою часопрольотної мас-спектрометрії та проведені *ab initio* розрахунки їхньої структури за допомогою DFT.

У **четвертому розділі** описано деталі нового методу синтезу “магічних” кластерів селеніду кадмію $(\text{CdSe})_m$ у водному розчині та результати їх характеристикації оптичними методами, мас-спектрометрією та електронною мікроскопією. Показано, що синтез у водній фазі можна успішно застосовувати для виготовлення високоякісних напівпровідникових наночастинок.

У п'ятому розділі викладено результати дослідження іншого класу субнаноматеріалів — нанопластинок, визначальною рисою яких є невелика точна кількість атомних шарів, при цьому латеральні розміри нанопластинок можуть сягати кількох мікрометрів. Представлені спектри та кінетика фотолюмінесценції підтверджують правильність запропонованої моделі нанопластинок, зокрема локалізацію екситонів на різних поверхнях нанопластинок.

У шостому розділі викладено та проаналізовано результати прикладних застосувань наноструктур. На прикладі наночастинок благородних металів з розмірами (1 – 10) нм запропоновано застосування ефекту підсилення локального поля в околі металевих наночастинок для оптичного запису. Приготовано наночастинки Au в кремнеземній оболонці. Показано, що наночастинки типу "ядро-оболонка" дуже стійкі у водних середовищах і придатні для використання як рентгенівський контрастний агент в біологічних системах.

Наукова новизна роботи полягає в наступному.

1. Запропоновано пероксид цинку як прекурсор для отримання кластерів оксиду цинку. Отримано мас-спектри кластерів $(\text{ZnO})_n$ до $n < \sim 200$. В мас-спектрах виявлено "магічні" кластери $(\text{ZnO})_n$ при $n = 34, 60, 78, 168$. Виявлено підвищення ефективності утворення "магічних" кластерів ZnO і CdSe алкіламінами.

2. Запропоновано серію вкладених оболонок $(\text{ZnO})_n$, де $n = 12m^2$ і $m = 1, 2, 3, \dots$, яка описує виявлені в мас-спектрах "магічні" кластери $(\text{ZnO})_{60}$ і $(\text{ZnO})_{168}$ і передбачає склад і структуру нових, досі невиявлених "магічних" кластерів оксиду цинку $(\text{ZnO})_{360}$, $(\text{ZnO})_{660}$, і наступних номерів.

3. За допомогою квантово-хімічних обчислень виявлено зниження симетрії вкладено-оболонкових кластерів ZnO, яке пояснене ефектом Яна-Теллера. Запропоновано та обґрунтовано модель зародкоутворення тетраподів ZnO на основі вкладено-оболонкових “магічних” кластерів зниженої симетрії.

4. Використавши йод як пасиватор поверхні, в 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 $n \approx 7$ для обох речовин; об'ємні структури переважають при $n \geq 16$ для Si, і при $n \geq 9$ для Ge. За допомогою квантово-хімічних розрахунків встановлено структуру найстабільніших ізомерів кластерів Ge_nI_m, $n = 1-10$, зокрема, структуру виявлених кластерів Ge₉I₉⁺, Ge₁₀I₉⁺ підвищеної стабільності.

5. Аналізуючи сукупність експериментальних результатів (оптичні спектри поглинання, люмінесценції, КР, ІЧ, мас-спектри, дифрактограми, зображення АСМ і ТЕМ) доведено, що синтезовані у водному розчині з цистеїном наночастинки є “магічними” кластерами (CdSe)₃₃ і (CdSe)₃₄. Встановлено роль функціональних груп молекули цистеїну у формуванні й стабілізації “магічних” кластерів CdSe: група -SH координує іони Cd²⁺ на початковому етапі синтезу і разом з групою -NH₂ вкриває (пасивує) поверхню кластерів; група -ОН забезпечує стабільність водних колоїдних розчинів таких кластерів.

6. Нанопластинки CdSe атомарно точної товщини виявлено в матриці октаноату кадмію за характерними спектрами поглинання, дві компоненти яких відповідають електронним переходам з енергетичних рівнів легких і важких дірок у валентній зоні на нижній електронний рівень в зоні провідності. Виявлені дві смуги фотолюмінесценції локалізованих екситонів і

двокомпонентна кінетика їхнього загасання пояснені локалізацією екситонів на різних поверхнях нанопластинок: плоскій і торцевій.

7. Виявлено ефект фототермічної сорбції газів в нанопористому склі, який проявляється в динамічній зміні газопроникання при зміні температури мембрани під час опромінення. Показано, що причиною ефекту є зміна переважного механізму дифузії (поверхнева / об'ємна) зі зміною температури.

Фундаментальне та практичне значення результатів полягає в тому, що сукупністю експериментальних результатів і квантово-хімічних обчислень показано концептуальний зв'язок між атомарними кластерами з притаманною їм особливою будовою і макроскопічними системами, які мають типову для твердих тіл кристалічну структуру. Окрім цього розроблено ряд методів синтезу наночастинок і нанокомпозитів, які можуть мати важливі застосування в новітніх нанотехнологіях.

Достовірність отриманих в дисертації результатів забезпечується використанням сучасних експериментальних методів досліджень за допомогою сертифікованого обладнання, сучасних теоретичних моделей та потужних методів квантово-механічних розрахунків, використаних для аналізу та пояснення експериментальних результатів. Було досягнуто добре узгодження результатів експериментів і теоретичного моделювання.

Попри загальне позитивне враження, робота містить ряд недоліків та неточностей. У якості **зауважень** можна виділити наступне.

1. Варто було більше приділити уваги тому, як саме враховувалася релаксація атомів всередині і на поверхні кластерів, як змінювалися розраховані довжини зв'язків у порівнянні з об'ємними сполуками. Цей матеріал (значною мірою присутній в оригінальних статтях автора) варто було більш детально розмістити в методичному розділі.

2. В роботі йдеться про спостереження (в процесі чисельного експерименту?) «зниження (пониження) симетрії» кластерів в процесі їх утворення. Найбільш яскравий приклад – утворення «ніжок» в процесі росту тетраподів. Але чи можна таке явище називати «спонтанним» зниженням (пониженням) симетрії? Справа в тому, що «класичне» спонтанне зниження симетрії відбувається у фізичній системі із незмінною кількістю речовини під дією зовнішніх чинників (наприклад при охолодженні). Зростання кластеру відбувається в ізотермічних умовах, при цьому зростає кількість атомів. Симетрія може змінюватися і внаслідок так званого «індукованого розміром» фазового переходу (наприклад у наночастинках ферроїків), і там ситуація виглядає саме так, що із зменшенням розміру симетрія стає вищою. Наприклад «велика» наночастинка ферроїка перебуває у тетрагональній фазі 4мм з параметром дальнього порядку, а при зменшенні розміру нижче від критичного вона переходить у високосиметричну кубічну фазу без дальнього порядку. Чи немає тут більш «близької» аналогії з фазовими переходами «індукованими розміром»? Чи не можна додати трохи більше конкретних деталей про критичні розміри/форми?

3. Було би бажано пояснити переваги наближеного напівемпіричного методу AM1 у порівнянні з *ab initio* методами. Якщо він тільки швидкий, але занадто наближений, то наявність супер комп'ютерів нівелює його переваги. Чи є унікальна передбачувальна «сила» цього методу?

4. Як розуміти «дискусійне» твердження про утворення тетраподів «Проте ми не можемо виключити, що спочатку на кластері буде сформовано ще одна чи декілька замкнених оболонок, і лише після того почне утворюватись тетрапод, тому що ще дуже мало що відомо про $(ZnO)_{360}$ і більші багатооболонкові кластери»? Як воно впливає з проведених теоретичних

розрахунків і чому містить так багато сумнівів? Чи є подібні твердження, які узгоджуються з експериментом?

5. Зауваження до оформлення роботи. Хоча розрахунки відносно добре описані у тексті та статтях автора, у дисертації бракує додатків, які б містили конкретні деталі *ab initio* та наближених напівемпіричних розрахунків. Це б надало можливість читачам дисертації перевірити розрахунки або модифікувати їх.

Ці зауваження не є принциповими, і не зменшують загальне позитивне враження від роботи. В цілому робота гарно структурована та ілюстрована, матеріал викладено доступно і логічно. Автореферат і публікації за матеріалами роботи правильно відображають зміст та структуру дисертації.

Дисертація виконана на найвищому науковому рівні, містить оригінальні результати, що достатньою мірою обґрунтовані, апробовані й надруковані у фахових виданнях. Зокрема, основні результати дисертації (51 праця) відомі фахівцям та своєчасно опубліковані у 26 фахових високореєтингових виданнях, у тому числі у *ACS Nano*, *Phys. Rev. B*, *J. Phys. Chem.*, *Appl. Surf.Sci.*, *Nanoscale Res. Lett.*, *J. Cluster Sci.*, *Chem. Phys. Lett.*, *Materials Science and Engineering B*, *J. Nanosci. Nanotech*, *Surface Review and Letters* та інших.

Дисертаційна робота Дмитрука А.М. є завершеним науковим дослідженням, яке в сукупності розв'язує важливу наукову проблему визначення фізичних принципів будови кластерів і наноструктур важливих для наноелектроніки неорганічних напівпровідникових матеріалів на атомарному рівні, пояснює і прогнозує їхні фізичні та структурні властивості.

Вважаю, що дисертаційна робота «Структура субнанометрових неорганічних кластерів і її прояв у макрофізичних властивостях наносистем» задовольняє всім вимогам пп. 9, 11-13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567 (зі змінами внесеними постановою Кабінету Міністрів України № 656, від 19.08.2015 р., №1159 від 30.12.2015 р. та №567 від 27.07.2016 р.), які висуваються до докторських дисертацій, і тому, Дмитрук Андрій Миколайович, безумовно, заслуговує присудження наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 — фізика твердого тіла.

Офіційний опонент

д. ф.-м. н, с. н. с.

Є.А. Єлісеєв

провідний науковий співробітник

відділу багатofункціональних оксидних матеріалів

Інституту проблем матеріалознавства ім. М.І. Францевича НАН України

Підпис д. ф.-м. н, с. н. с. Є.А. Єлісеєва засвідчую