

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Барабашка Максима Сергійовича

**„Низькотемпературна теплоємність чистих та допованих простими газами
вуглецевих наноматеріалів”**

подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико - математичних наук
за спеціальністю 01.04.09 - фізика низьких температур

Дисертаційна робота Барабашка М.С. присвячена експериментальному встановленню закономірностей в температурних залежностях теплоємності джгутів одностінних вуглецевих нанотрубок і фулериту C_{60} , чистих і модифікованих домішками, та виявленню особливостей в теплоємності, обумовлених розмірністю систем, домішками та тунельними ефектами при низьких температурах.

Актуальність теми дисертації.

З моменту відкриття і до теперішнього часу вуглецеві наноматеріали є предметом інтенсивних досліджень і пильної зацікавленості провідних лабораторій та університетів світу. Це пояснюється їх унікальними фізичними і хімічними властивостями і перспективою широкого застосування. У ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАН України, який має багатий досвід досліджень молекулярних кристалів та унікальні методики, також активно займаються вивченням структурних, термодинамічних, пластичних і спектроскопічних властивостей фулериту C_{60} , вуглецевих нанотрубок та ін.

З практичної точки зору, **актуальність** розглянутих в дисертації проблем можна пояснити тим, що фулерити та інші вуглецеві наноматеріали є перспективними для створення наноелектронних пристроїв, акумуляторів для зберігання палива, приладів для сепарації газів, контейнерів з доставки ліків спрямованої дії та ін. У всіх цих випадках передбачається використання фулериту та джгутів нанотрубок, як матеріалу, який придатний для насичення різними речовинами. У випадку фулериту розміщення домішкових молекул можливе у міжвузлові порожнини його кристалічної ґратки. Джгути нанотрубок мають такі особливості структури, які дозволяють сформувати низькорозмірні системи адсорбатів, зокрема 1D ланцюжки. Сьогодні це викликає надзвичайно велику зацікавленість з метою дослідження коливальних збуджень у низькорозмірних системах.

Важливість та актуальність розглянутих в дисертації проблем підтверджується також тим, що роботи, які становлять основний зміст дисертації, виконані в межах тематичного плану ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАН України за відомчими тематиками: «Молекулярні тверді тіла та наноструктури при низьких температурах» (номер державної реєстрації 0107U000941, термін

виконання 2007 – 2011 рр.), «Елементарні збудження та фазові стани простих молекулярних твердих тіл і наноструктур» (номер державної реєстрації 0112U002639, термін виконання 2012 – 2016 рр.), а також в рамках комплексного наукового проекту “Квантові явища в наносистемах та наноматеріалах при низьких температурах” в рамках комплексної наукової програми НАН України «Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій» (номер державної реєстрації 0110U00685, термін виконання 2010 – 2015 рр.).

Достовірність результатів та відповідність обраній спеціальності. Для успішного виконання дослідження використовувався розроблений у ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАН України унікальний адіабатичний калориметр, який дозволяє проводити вимірювання в інтервалі температур від 1 до 300 К зразків малої маси (менше 1г) та насичення їх газовими домішками в калориметрі-вставці. Перевагою цього калориметра, порівняно з іншими сучасними вимірювальними системами теплоємності, є те, що зразки не контактують з теплообмінним гелієм. Враховуючи високу адсорбційну здатність вуглецевих наноматеріалів, це була одна із важливих умов отримання достовірних результатів. Вимірювання теплоємності було виконано в інтервалі температур 1.2 – 120 К.

Враховуючи те, що результати досліджень М. С. Барабашка базуються на експериментах, які виконані з використанням сучасних установок і методик, добре узгоджуються між собою та з відповідними літературними теоретичними і експериментальними роботами, **можна дати однозначно позитивну відповідь на питання про високий ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень та висновків дисертації.** В роботі виявлені нові розмірні, домішкові та квантові ефекти в низькотемпературній динаміці вуглецевих наноматеріалів та низькорозмірних адсорбованих систем. Вважаю, що **дисертація М.С. Барабашка повністю відповідає спеціальності 01.04.09 – фізика низьких температур.**

Новизна отриманих наукових результатів. Всі положення та результати, які були сформульовані автором в пункті «наукова новизна отриманих результатів», є новими, вперше отриманими та описаними автором.

Дисертація М. С. Барабашка складається зі вступу, шести розділів і висновків. Стан проблеми, обґрунтування і постановка задачі, мета дослідження, новизна роботи чітко сформульовані у вступі дисертації. В першому розділі проведено огляд літератури за темою дисертації. Виконано аналіз найбільш важливих експериментальних і теоретичних робіт, в яких виконувались дослідження теплоємності джгутів нанотрубок і фулериту C_{60} як чистих, так і насичених атомарними і молекулярними домішками. Другий розділ присвячений техніці та методикам експерименту. В розділах з третього по шостий представлені оригінальні результати. Третій розділ дисертаційної роботи присвячений дослідженню впливу розмірних ефектів та домішок на низькотемпературну теплоємність джгутів одностінних вуглецевих нанотрубок в

інтервалі температур 2–120 К. Автором вперше виконано дослідження теплоємності джгутів закритих на кінцях одностінних вуглецевих нанотрубок (з-ОВНТ), які були одержані CVD методом. Показано, що експериментальні значення теплоємності джгутів з-ОВНТ і теоретичні значення теплоємності ансамблю ізольованих з-ОВНТ близькі при температурах вище 30 К. Цікавим результатом є виявлена зміна в інтервалі від 5 К до 100 К температурної залежності теплоємності від характерної для 2D системи ($C \sim T^2$) до характерної для 1D системи ($C \sim T$). Ефект обумовлений впливом взаємодії між трубками в джгутах на густину станів фононів. Експериментальні результати теплоємності добре узгоджуються із величинами густини станів фононів (PDOS) отриманих для з-ОВНТ джгутів як в експериментах по розсіянню нейтронів, так і в теоретичних розрахунках.

В четвертому розділі дисертації обговорюються результати виконаних вперше досліджень теплоємності одномірних ланцюжків адсорбатів ксенону та азоту в канавках на зовнішній поверхні джгутів з-ОВНТ. Встановлені в роботі закономірності для температурних залежностей теплоємності 1D ланцюжків (Xe , N_2), та визначені ентропія і ентальпія утворення одиночних теплових вакансій в 1D ланцюжках Xe є принципово новими результатами, що можуть бути надалі використані при розробці приладів з розділення газових сумішей та ізотопів. Отримані відомості про низькотемпературну динаміку коливань в 1D ланцюжках атомів Xe дозволили перевірити ряд теорій про властивості атомарних лінійних ланцюжків та стимулювали розробку нових теорій теплоємності систем зі зменшеною розмірністю.

У п'ятому розділі дисертації досліджено низькотемпературну теплоємність фулериту C_{60} , проведено аналіз внесків внутрішньомолекулярних коливань $C_{in}(T)$ і коливань решітки $C_{P,lat}(T)$, виконано розрахунок температури Дебая та доведено, що температурні залежності теплоємності $C_P(T)$ і коефіцієнта лінійного теплового розширення $\alpha(T)$ є пропорційними в інтервалі температур від 5 К до 63 К.

Шостий розділ дисертації присвячений вперше виконаним низькотемпературним дослідженням і аналізу теплоємності твердого розчину проникнення $(\text{CH}_4)_{0.4}\text{C}_{60}$. Найбільш важливі принципові результати відносяться до динаміки ансамблю квантових роторів CH_4 в октаедричних порожнинах фулериту C_{60} . Показано, що при температурах рідкого гелію теплоємність молекул CH_4 і CD_4 обумовлена тунельними обертальними переходами між найнижчими рівнями А-, Т- і Е- спін-ядерних модифікацій молекул, а величини теплоємності визначаються швидкостями конверсій між модифікаціями. Ізотопічний ефект в теплоємності пояснюється відмінностями як між швидкостями конверсій, так і між обертальними спектрами спін-ядерних модифікацій молекул CH_4 і CD_4 . Отримано якісні докази домінування механізмів конверсії - гібридного та квантової релаксації.

Наукове та практичне значення отриманих результатів дисертаційної роботи полягає в здобутті нових фундаментальних знань про особливості і ефекти в низькотемпературній динаміці вуглецевих наноматеріалів та атомарних/молекулярних конденсованих систем, обумовлених розмірністю та тунелюванням. Практична цінність роботи полягає в тому, що для розвитку технологій, які будуть використовувати ці новітні матеріали, необхідна інформація про поведінку домішок в кристалі фулериту, та джгутах з-ОВНТ, а також про фізичні процеси, які відбуваються при їх насиченні домішками. Низькотемпературні результати про теплофізичні властивості вуглецевих наноматеріалів, отримані в цій дисертації, можуть бути важливими при конструюванні та розробці нових приладів, які функціонують в широкому інтервалі температур і, в тому числі, в умовах космічного простору. Вони також можуть бути використані для прогнозування теплофізичних властивостей нових конструкційних наноматеріалів. Основні результати дисертації стимулюють подальший розвиток фізики конденсованого стану при низьких температурах, а саме: фізики систем зі зниженою розмірністю, динаміки атомарних і молекулярних домішок у вуглецевих наносистемах, квантових явищ у наноструктурах.

Вважаю за доцільне ознайомити з науковими результатами дисертаційної роботи М. С. Барабашка фахівців таких інститутів НАН України і університетів МОН України, як Інститут фізики НАН України (м. Київ), Інститут теоретичної фізики ім. М.М. Боголюбова НАН України (м. Київ), Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України (м. Київ), Інститут радіофізики та електроніки ім. О.Я. Усикова НАН України (м. Харків), Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України (м. Харків), Національний науковий центр Харківського фізико-технічного інституту (м. Харків), Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна (м. Харків), Інститут монокристалів НАН України (м. Харків).

Повнота висвітлення результатів дисертації в роботах здобувача. Матеріали дисертації М. С. Барабашка з достатньою повнотою висвітлені у 21 друкованій праці, з них 6 – статті у провідних фахових журналах, 2 статті і 13 тез доповідей – у збірниках праць міжнародних наукових конференцій. **Текст автореферату повністю та вірно відображає зміст дисертації.** Дисертація добре написана і оформлена.

До змісту дисертації та її оформлення є такі зауваження:

1. В роботі зазначається, що нанотрубки, які отримані методом CVD (хімічного осадження із газової фази), мають більше дефектів, ніж нанотрубки, які одержані іншими методами, зокрема методами дугового розряду та лазерної абляції. Однак в роботі не сказано, які саме ці дефекти та чи можливе проникнення газових домішок всередину трубок через ці дефекти?

2. У роботі проведені калориметричні дослідження температурних залежностей як чистого фулериту C_{60} , так і твердого розчину $(CH_4)_{0.4}C_{60}$, виявлений та проаналізований ізотопічний ефект

в теплоємності розчинів $(\text{CH}_4)_{0.4}\text{C}_{60}$ та $(\text{CD}_4)_{0.4}\text{C}_{60}$. Проте не був виконаний достатньо ґрунтовний аналіз впливу домішок CH_4 та CD_4 на температуру переходу фулериту C_{60} у склоподібний стан.

Проте вважаю, що зазначені зауваження не мають принципового характеру і не впливають на загальну позитивну оцінку роботи. Рівень дисертації є безумовно високим, а новизна, наукове та практичне значення отриманих результатів не викликають сумнівів.

Дисертація М. С. Барабашка є **завершеною науковою працею**, яка містить нові науково обґрунтовані результати щодо теплових властивостей вуглецевих наноструктурних матеріалів – джгутів нанотрубок з-ОВНТ та фулериту C_{60} . В ній вирішено важливу наукову задачу фізики низьких температур, а саме: експериментально виявлено особливості низькотемпературної теплоємності вуглецевих нанотрубок і фулеритів, чистих та допованих газами, які обумовлені структурою і зниженою розмірністю таких наноматеріалів, а також тунельним обертанням і конверсією молекул домішок.

На основі викладеного вище вважаю, що дисертаційна робота М.С. Барабашка «Низькотемпературна теплоємність чистих та допованих простими газами вуглецевих наноматеріалів» відповідає всім вимогам, які ставляться до кандидатських дисертацій МОН України, зокрема пунктам 9, 11 і 12 **«Порядку присудження наукових ступенів»**. Максим Сергійович Барабашко безумовно заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата **фізико-математичних наук** за спеціальністю 01.04.09 – фізика низьких температур.

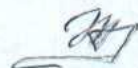
Офіційний опонент,

кандидат фізико-математичних наук

доцент, старший викладач кафедри фізики

Черкаського національного університету

імені Богдана Хмельницького



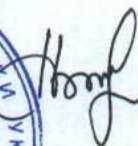
Жолонко М. М.

Підпис кандидата фізико-математичних наук,

доцента Жолонка М. М. засвідчую:

Учений секретар Черкаського національного
університету імені Богдана Хмельницького

кандидат економічних наук, доцент

Андрусяк Н. О.