

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Барабашова Андрія Павловича «Електронно-стимульовані процеси в твердому азоті»**, подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

Дисертаційну роботу Барабашова А.П. присвячено важливій проблемі фізики конденсованого стану, а саме, електронно-стимульованим явищам в широкозонних діелектриках, зокрема в твердому азоті. Автор зосередив свою увагу на дослідженні електронно-стимульованої десорбції.

### *Актуальність теми дисертації.*

Одним з перспективних способів модифікації фізичних і хімічних властивостей твердих тіл є електронне опромінення. В електронно-стимульованих процесах управління властивостями речовини відбувається за допомогою збудження електронної підсистеми і її взаємодії з ядерною підсистемою кристала. Твердий азот також є модельним об'єктом фізики твердого тіла. Особливий інтерес до вивчення електронно-стимульованих явищ в твердому азоті пов'язаний з потенційним використанням полімерного азоту в якості екологічно чистого матеріалу з високою щільністю енергії. Плівки твердого азоту використовуються як модератори, джерела азотної плазми та матриці в радіаційній фізиці та хімії. Азот є одним з найпоширеніших елементів Всесвіту, тому інтерес до його вивчення пов'язаний з астрофізичними дослідженнями. Проблема збуджених електронних станів, їх динаміка та релаксація є вирішальною в усіх цих галузях науки та прикладних застосувань. Десорбція твердого азоту вивчалась при збудженні різними видами іонізуючого випромінювання, зокрема електронами, фотонами та іонами. Більша частина досліджень проводилася за допомогою методів мас-спектроскопії, які надають інформацію про маси та кінетичні енергії десорбованих частинок, але інформація про їх електронний стан не може бути отримана за допомогою цих методів. Визначення електронного стану десорбованих частинок вимагає застосування спектроскопічних методів.

Таким чином, тема дисертаційної роботи Барабашова А.П. є **актуальною і своєчасною**.

Дослідження, які лягли в основу роботи Барабашова А.П., виконані в рамках тематичного плану ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАН України за відомчими тематиками «Елементарні збудження і фазові стани простих молекулярних твердих тіл і наноструктур» (номер державної реєстрації 0112U002639, термін виконання 2012–2016 рр.); «Термодинамічні властивості нано-структурованих систем, композитів,



молекулярних твердих тіл в екстремальних умовах низьких температур» (номер державної реєстрації 117U002290, термін виконання 2017 – 2021 рр.), що додатково підтверджує актуальність теми дисертації.

Предметом досліджень дисертаційної роботи Барабашова А.П. є електронно-стимульована десорбція молекул і атомів з поверхні твердого азоту та нестационарна десорбція. Для визначення фізичних механізмів, що впливають на десорбцію в твердому азоті, потрібні дослідження з використанням люмінесцентних методів та методів активаційної спектроскопії, які і було проведено в дисертації Барабашова А.П. Дисертація **повністю відповідає спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла.**

**Мета роботи** – виявлення механізмів електронно-стимульованих процесів в твердому азоті, зокрема електронно-стимульованої десорбції.

Дисертація А.П. Барабашова складається з шести розділів. У першому розділі проведено огляд літератури за темою дисертації. Проаналізовані літературні дані про структуру твердого азоту, його електронні стани та дослідження за допомогою методів мас-спектроскопії, які було виконано раніше. Наведена стисла інформація про методи активаційної спектроскопії.

У другому розділі викладено новий підхід до вивчення електронно-стимульованої десорбції та наведено загальну інформацію про вимірювальний комплекс – спектральний багатофункціональний комплекс, який використовувався для вирішення завдань дисертації. Описано приготування зразків, наведені основні характеристики та схеми вузлів експериментальної установки. Основними методами досліджень були катодолюмінесцентна спектроскопія у видимому та ВУФ діапазонах, термостимульована люмінесценція і екзоелектронна емісія, вимірювання нестационарної люмінесценції, а також запроваджений дисертантом метод нестационарної десорбції.

Третій розділ дисертаційної роботи присвячено дослідженню десорбції молекул з твердого азоту, який опромінювався у підпороговому режимі, який дозволяє уникнути вкладу ударного механізму і зосередитися на електронно-стимульованих процесах. Детально досліджений спектр люмінесценції твердого азоту у видимій та ВУФ областях. Отримано інформацію про формування та накопичення радіаційно-стимульованих зарядових центрів у конденсованому азоті. Спектральний аналіз смуг люмінесценції у поєднанні з зондуванням зразків по глибині та дослідженням тонких (< 100 нм) плівок азоту дозволив встановити факт десорбції молекул азоту у збудженому електронному стані  $S^3\Pi_u$ . Було показано, що процесом, який лежить в основі десорбції збудженої молекули азоту, є рекомбінація електрона з позитивно зарядженим іонним центром  $N_4^+$ .

У четвертому розділі була детально досліджена короткохвильова ділянка спектру



люмінесценції твердого азоту в області ВУФ. Збіг виявлених в даній роботі піків атомної люмінесценції азоту (120 та 113.4 нм) з їх розташуванням в спектрі світіння азоту в газовій фазі, а також збільшення відносної інтенсивності атомної люмінесценції щодо об'ємних молекулярних смуг при збудженні приповерхневого шару та в тонких зразках свідчать про десорбцію атомів азоту, що залишили приповерхневий шар зразка у збуджених станах. Було виявлено внесок реакцій нейтралізації в електронно-стимульовану десорбцію з твердого азоту за допомогою використання методів активаційної спектроскопії, нестационарної десорбції та люмінесценції.

У розділі п'ять викладено отриману інформацію стосовно розподілу зарядових центрів, що формуються у зразку під час його опромінення електронним пучком. Аналіз та порівняння спектрально розділеної термостимульованої люмінесценції на довжині хвилі молекулярного переходу та термостимульованої екзоелектронної емісії надали інформацію про те, що радіаційно-стимульовані центри  $N_4^+$ , що формуються при опромінуванні, залишаються найбільш радіаційно стійкими у шарах зразка близьких до межі поділу зразок-підкладка. Кореляція виходів нестационарної люмінесценції (НСЛ) та нестационарної десорбції (НСД) на довжині хвилі 120 нм атомного переходу та їх максимум біля 10 К вказує на рекомбінацію зарядових центрів з електронами, що були звільнені з пасток, пов'язаних з радіаційно-стимульованими дефектами. Найбільша інтенсивність виходів НСЛ і НСД у «високотемпературній» області також вказує на локалізацію цих позитивно заряджених центрів – захоплених дірок ( $N_3^+$ ), переважно у шарах, близьких до інтерфейсу зразок-підкладка.

У шостому розділі викладено результати досліджень донині не ідентифікованої смуги випромінювання на довжині хвилі 360 нм. Збільшення інтенсивності цієї смуги з часом опромінення виявляє її радіаційну природу і свідчить про накопичення відповідних радіаційно-стимульованих центрів у твердому азоті. Аналіз спектру термостимульованої люмінесценції (ТСЛ) вказав на зв'язок цієї смуги з реакцією нейтралізації. Порівняння виходу ТСЛ та термостимульованої екзоелектронної емісії (ТСЕЕ) з виходом нестационарної люмінесценції, яка реєструвалась на довжині хвилі 360 нм та кореляція піків НСЛ та ТСЛ також вказує на суттєвий внесок процесу нейтралізації у катодолюмінесценцію. Було досліджено різницю між центрами  $N_2$  в азотному середовищі та центрами  $N_2$  ізольованими у матриці неону. Відсутність смуги поблизу 360 нм у ТСЛ матрично-ізольованих центрів  $N_2$  вказує на її зв'язок зі складним азотним центром, що містить більше двох атомів. Аналіз потенційних кривих кластеру  $N_4(D_{2h})$  дозволив зробити припущення, що саме нейтральні центри  $N_4$  є відповідальними за світіння на довжині хвилі 360 нм.



Найбільш важливими **новими результатами** дисертації є наступні:

1. Вперше встановлено внесок зарядових центрів у процес десорбції збуджених молекул азоту. Диссоціативна рекомбінація пропонується в якості ключового процесу, який лежить в основі десорбції збуджених молекул.

2. Вперше виявлено електронно-стимульовану десорбцію високозбуджених атомів азоту. Отримано докази вирішальної ролі рекомбінації зарядів в процесі десорбції збуджених атомів.

3. Отримані нові дані стосовно просторового розподілу позитивно заряджених центрів у попередньо опромінених плівках твердого азоту. Було з'ясовано, що найбільш високий вміст стабільних дірок досягається поблизу поверхні зразка, що межує з підкладкою.

4. Отримані нові дані про поведінку смуги випромінювання на довжині хвилі 360 нм. Висловлено припущення, що ця смуга належить нейтральному кластеру N<sub>4</sub>.

Всі положення та результати, як вони сформульовані автором в пункті «наукова новизна», є новими, вперше отриманими та описаними автором.

Результати досліджень, що викладені в дисертації, є **обґрунтованими та достовірними**, оскільки вони базуються на експериментах, які були виконані з використанням надійних сучасних високоточних установок й методик, добре узгоджуються між собою та з відповідними літературними даними теоретичних та експериментальних робіт.

Матеріали дисертації А.П. Барабашова **повністю висвітлено** в 6 статтях, опублікованих у високореєтингових журналах, вони доповідались та обговорювались на багатьох міжнародних конференціях та семінарах, опубліковані в збірниках праць міжнародних та вітчизняних наукових конференцій і відомі спеціалістам в галузі фізики твердого тіла.

Дисертація добре написана і оформлена. Текст **автореферату** повністю та вірно викладає зміст дисертації.

**Наукова та практична цінність** отриманих результатів обумовлена поглибленням знання про низькотемпературні електронно-стимульовані явища у класі молекулярних кристалів, зокрема в твердому азоті. З прикладної точки зору, отримані результати є важливими, оскільки інформація про зберігання та перетворення енергії у твердому азоті може бути використана при створенні полімерного азоту. Інформація про електронно-стимульовану десорбцію азоту є актуальною для забезпечення безаварійної експлуатації прискорювачів часток, елементи котрих працюють при низьких температурах. Отримані дані можна використовувати для моніторингу поверхонь



різноманітних елементів космічної апаратури та їх очистки. Крім цього, отримана інформація з десорбції азоту може знайти застосування в вакуумній техніці, яка працює в умовах наявності іонізуючих випромінювань.

Поряд з істотними досягненнями дисертаційна робота А.П. Барабашова містить деякі *недоліки*, відносно яких можна зробити наступні *зауваження*.

1. У дисертації не дуже чітко описано внесок безвипромінювальних переходів у релаксацію збуджених молекул та атомів азоту.

2. При описі моделі утворення нейтрального кластера  $N_4$  у шостому розділі застосований термін «клітинний ефект», але про яку саме «клітку» іде мова не дуже зрозуміло. Чи залежить формування даного кластеру від товщини плівки?

3. Не вказані дози опромінювання, які застосовувались у експериментах з активаційної спектроскопії.

4. Дисертація не є вільною від деяких недоліків оформлення та помилок. Наприклад, деякі рисунки виглядають нечітко, наприклад, вставки на рис 3.2 та 4.1, а подекуди замість коректного слова «рисунок» вживається «малюнок».

Зазначені зауваження не мають принципового характеру і не впливають на загальну позитивну оцінку роботи. Науковий рівень дисертації є високим, новизна, вірогідність, наукове та практичне значення отриманих результатів не викликає сумнівів.

Дисертація А.П. Барабашова є **завершеною науковою працею**, в якій отримані **нові наукові обґрунтовані** результати і **вирішено** важливу задачу в області фізики твердого тіла, а саме, було виявлено природу та механізми електронно-стимульованих явищ в твердому азоті.

На основі викладеного вище вважаю, що дисертаційна робота А.П. Барабашова «**Електронно-стимульовані процеси в твердому азоті**» відповідає всім вимогам МОН України до кандидатських дисертацій, зокрема пп. 9, 11, 12 «Порядку присудження наукових ступенів», а її автор, Барабашов Андрій Павлович, **безумовно заслуговує присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук** за спеціальністю 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