

## Відгук

офіційного опонента

на дисертацію **ПІВНЯ Олександра Борисовича**

«Вплив лазерного фотографічного обернення на кристалізацію срібла в фотошарі», представлену на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

**Актуальність теми дисертації.** Сучасних досягнень матеріалознавства та створення нових типів функціональних матеріалів в різних областях науки і техніки викликає необхідність більш глибокого вивчення процесу кристалізації нано- і мікрочастинок благородних металів та їх ансамблів.

Фізико-хімічні процеси, що відбуваються у кристалах AgHal з наночастинками срібла знаходить застосування у пристроях для перетворення світла в постійний струм; для створення конверторів інфрачервоного (ІЧ) випромінювання в видиме світло. Отже, іонні широкозонні напівпровідники МК AgHal є зручною фізико-хімічною системою для вивчення закономірностей утворення і росту наночастинок Ag під дією різноманітних джерел світла.

Для МК AgHal до цього часу не існує єдиної точки зору на механізм утворення центрів прихованого зображення (ЦПЗ). Це стосується і процесів які спостерігаються у галогенідах срібла а саме: ефекти Гершеля, Вейгерта, та солярізації. Встановлення основних діючих факторів що впливають на механізм створення ЦПЗ у МК AgHal під дією лазерного випромінювання є *актуальною задачею* як для розвитку нанотехнологій, так і для вирішення проблем фізики твердого тіла.

### **Обґрунтованість і достовірність наукових результатів**

Теоретичні дослідження процесів створення ЦПЗ у МК AgHal полягають у інтегруванні системи звичайних диференціальних рівнянь, та реалізовані методами кластерної динаміки, що дозволяє порівняти результати моделювання з експериментальними даними. Отримані фізичні механізми ефектів Гершеля, Вейгерта та солярізації відповідають загальноприйнятим уявленням фізики твердого тіла і не викликають сумнівів.

**Публікації.** Результати дисертації відображені в 11 публікаціях з фізико-математичних наук, а саме: в 4-х статтях у періодичних наукових журналах і 7-ми тезах у матеріалах міжнародних і всеукраїнських конференцій. Всі 4 статті надруковано в журналах, які входять до переліку фахових видань. З них: 3 - індексуються в БД Scopus, 1-а у фаховому журналі України. Також є фахові 10 статей серії технічні науки і 2 закордонні статті серії фізична хімія.



**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається із вступу, 5 основних розділів, висновків і списку використаних джерел, що налічує 219 найменувань. У цілому дисертаційна робота викладена на 208 друкованих аркушах, з яких 167 – основного тексту, і містить 77 рисунків, 9 таблиць та 1 додаток.

**Вступ** Обґрунтовано тематику досліджень, визначено об'єкт та предмет дослідження, обрано методи дослідження. Сформульовано мету і завдання, наукову новизну, окреслено практичне значення отриманих результатів. Вказано на особистий внесок автора та його участі на всіх етапах включаючи: постановлення завдання, проведення аналітичних розрахунків, удосконаленні комп'ютерних моделей, одержання експериментальних результатів їх інтерпретації, в підготовленні їх до опублікування у визначенні основних результатів що винесені на захист.

У **першому розділі** проаналізовано теорії утворення: ЦПЗ, та розглянуті механізми утворення ефекта Гершеля (ЕГ) і соляризації за теорією Герні і Н. Мотта;

Розглянуті умови переходу аморфного срібла в кристалічний стан для утворення срібних ЦПЗ під дією лазерного випромінювання з точки зору термодинамічну теорію, та вплив електричного поля, низької температури на на кристалізацію аморфного срібла а і утворення срібних ниток в МК AgBr; при лазерному ефекту Гершеля (ЛЕГ) і соляризації.

У **другому розділі** описано:

Сенситометричний метод дослідження нормального ЕГ за побудовою характеристичних кривих від різних джерел світла.

Методику виготовлення колодієвих реплік з МК AgBr для спостереження у просвічуючому електронному мікроскопі.

Методику травлення МК AgBr водним розчином.

Методику комп'ютерного моделювання кінетики росту згустків срібла при вирішенні системи диференціальних рівнянь.

Методику підрахунку сумарного часу дії імпульсного лазерного випромінювання на МК AgBr.

У **третьому розділі** для фотошару МК AgBr порівняно результати комп'ютерного моделювання росту згустків срібла та еспериментальні результати переходу аморфного срібла в кристалічний стан на поверхні МК AgBr під дією інфрачервоного лазерного випромінювання при ЛЕГ

Встановлено:

Фізичні умови, при яких аморфне срібло коагуляційних центрів переходить у кристалічний стан.

Вплив властивостей остовів симетрії МК AgBr на утворення коагуляційних центрів та запропонована вісесиметрична модель утворення ЦПЗ.

За експериментальними даними зроблено розрахунки:

Кінетику росту срібних згустків на поверхні МК AgBr фотошару при одночасної дії лазерного випромінювань різних довжин хвиль

Ступеня пересичення по атомам срібла при ЛЕГ.

Енергії подолання термодинамічного бар'єру зародкоутворення Ag для критичного числа поглинутих квантів світла різних довжин хвиль, необхідних для кристалізації аморфного срібла.

Виявлено:

При нормальному лазерному ефекті Гершеля відсутній зовнішній фотоефект, а при позитивному лазерному ефекті Гершеля існує зовнішній лазерний фотоефект, який створює пересичення по електронам і іонам  $Ag^+$  в коагуляційному центрі.

При лазерному ефекті Гершеля вздовж вісей симетрії МК AgBr утворюється перехід МК у в'єзоелектричний стан.

У **четвертому розділі** наведені результати експериментальних досліджень НЕГ у МК AgBr.

Показано:

Форма та місце розташування коагуляційних центрів на поверхні МК AgBr залежить від джерела ІЧ випромінювання.

При одночасної дії двох лазерних випромінювань на території коагуляційного центру розміщеного на поверхні МК AgBr, виникає ультразвук який впливає на кристалізацію аморфного срібла.

Встановлено:

Одночасна дія інфрачервоного лазерного випромінювання при лазерному ефекті Гершеля і постійного електричного поля, збільшує нормальний лазерний ефект Гершеля.

Срібні кристалічні нитки (протуберанці) можуть рости з поверхні МК AgBr за рахунок тільки лазерного ефекта Гершеля. Ріст ниток пояснено Лапласовим тиском розрахованим за формулою Галашина Е.А.

Що при НЛЕГ картини мікродифракція реплік показують КЦ з частинками аморфного срібла, а при ПЛЕГ і кристалічні ЦПЗ.

У п'ятому розділі описано:

Результати отримання соляризації та перехід від лазерного ефекта Вейгерта до лазерної соляризації при травленні МК AgBr водним розчином тіосульфату натрію.

При лазерному випромінюванні експериментально досліджено:

Соляризацію без проявлення і травлення МК AgBr

Ефект Вейгерта і соляризація на низькочутливих травлених

фотоемульсіях.

Проведено теоретичний аналіз залежності напруженості електричного поля від об'єму ЦПЗ в ямках травлення при соляризації

**Дисертація написана грамотною українською мовою.** Результати викладено чітко і зрозуміло.

Оцінюючи роботу в цілому, треба зазначити наступне: дисертаційна робота Півня О.Б. «Вплив лазерного фотографічного обернення на кристалізацію срібла в фотошарі» є завершеною науковою працею.

**Наукова новизна** одержаних результатів полягає у тому, що:

1. Вперше з допомогою обчислювальної комп'ютерної моделі досліджено умови переходу атомарного срібла на поверхні МК AgBr під дією пучка інфрачервоного лазерного випромінювання в КС та встановлено, що з ростом потужності лазерного випромінювання зменшується час досягнення згустком срібла критичного розміру, при одночасній дії двох лазерних пучків з різними довжинами хвиль показано, що при нормальному ефекті Гершеля енергія кристалізації згустків срібла становить  $\sim 10^{-8}$  Дж.

2. Вперше встановлено, що:

а) при виконанні ряду умов, на поверхні МК AgBr на території КЦ АС переходить в КС;

б) при дії ІЧЛВ виникає лазерна соляризація без проявлення і без попереднього травлення поверхні МК AgBr яка обумовлена виникненням срібної кристалічної плівки з отворами неправильної форми;

в) при контакті срібла з МК AgBr та при одночасній дії ІЧЛВ від лазерів з різними довжинами хвиль при ПЛЕГ і НЛЕГ, що приводить до переходу червоної границі зовнішнього лазерного фотоефекту для Ag ( $\lambda \approx 800$  нм). При ПЛЕГ існує зовнішній лазерний фотоефект і перехід АС в КС з утворенням ЦПЗ проявлюваних розмірів, а при НЛЕГ лазерного фотоефекту немає, і АС у КЦ не кристалізується.

г) при дії на МК AgBr випромінювання лазера ( $\lambda = 633$  нм) утворюються аморфні частинки срібла, а при підвищенні потужності випромінювання - кристалічні ЦПЗ ( $T=77$  К);

д) під час лазерного ефекту Гершеля утворюється ріст срібних кристалічних ниток з поверхні МК AgBr без дії проявника. Ріст ниток пояснено Лапласовим тиском (теорія Галашина Є.О.)

і) одночасна дія ІЧЛВ і постійного електричного поля збільшує НЛЕГ.

ї) розроблено теоретичну вісесиметричну модель утворення ЦПЗ на території КЦ яка пояснює дією інфрачервоного лазерного випромінювання, зниженням термодинамічного бар'єру, та кристалізацію аморфного срібла на поверхні МК AgBr;

Отримані в роботі результати мають **практичне значення**. Так, в результаті досліджень встановлено що:

процеси кристалізації і взаємодії світла з речовиною можуть представляти інтерес для науково-дослідних лабораторій і навчальних закладів. У лабораторіях металургічних підприємств де проводять кількісний і якісний спектральний аналіз чавуну та сталі; при рентгенівському структурному аналізі металів, сплавів, мінералів; діагностиці в медицині, неруйнівному контролю зварювальних швів.

Результати проведених досліджень можуть бути використані при виготовленні фотошарів для промислової та наукової рентгенографії; для підвищення світлочутливості фотошарів; для створення нових більш оптимізованих систем реєстрації інформації.

Дисертаційна робота виконана на високому науковому рівні. Разом з тим вважаю за необхідне висловити деякі зауваження до роботи:

1. Як зазначено у рукопису «В роботі [110] здобувач особисто експериментально отримав електронно-мікроскопічні фотографії рис. 1, рис. 2, рис.3 статті і встановив умови переходу АС в КС в коагуляційних центрах при НЛЕГ».

Виходячи з того, що умови переходу АС в кристалічний стан (КС) неодноразово зустрічаються у роботі, було би доречним, результати роботи [110] та рис. 1, рис. 2, рис.3 привести безпосередньо у роботі без посилання.

2. На стр.94 йде мова про виникнення електричного струму до поверхні МК AgBr та є посилання на роботу автора [60] у якій зазначено «... під дією ЛВ з  $\lambda = 850$  нм в МК AgBr утворюється акусто-електрична різниця потенціалів  $U_{ae}$ , під дією якої від центру МК AgBr вздовж ВС вищих порядків йтиме електричний струм ...».

Експериментальні данні роботи [60] важливі для розуміння виникнення ЛЕГ, тому, вважаю, що утворення акусто-електричної різниці потенціалів, потребує більш докладного представлення.

3. У роботі автора на стр.99 проведено співставлення електронно-мікроскопічних досліджень автора [71] в якій: «... місце утворення ЦПЗ при засвіченні КЦ, отриманих при ЛЕГ, вдруге засвічені БС співпадають з місцями виходу ВС МК AgBr на його поверхні (рис. 3.26). КЦ утворюють симетричні фігури на поверхні МК AgBr, в кожному з яких утворився один ЦПЗ.»

з роботою К.В. Чибісова [13], якій це явище спостерігав «... експериментально [13, с. 23, рис. I,16] при проявленні модельних кристалів і для вісей 3-го порядку (рис. 3.27)».

Вважаю, що таке співставлення, ЕММ не зовсім зрозуміло, бо у роботі [71] репліки отримані для МК AgBr з середнім розміром 1 мкм (ЕМФ), та підлягали дії БС та ЛВ, а у роботі [13] наведено кінематографічне

дослідження прояву модельних МК AgBr які мають інший розмір (70-80 нм), огранювання, та фізико-хімічний процес їх отримання.

4. Як зазначено в роботі на стр. 105 після дії БС «Фотоелектрон мігрує у приповерхневому шарі МК і закріплюється на «пастці», яка є домішковим центром, і притягує до себе рухомі міжвузлові іони  $Ag^+$ , що утворилися при експозиції БС МК AgBr»

Як зрозуміти висловлення автора, про рухомі міжвузлові іони  $Ag^+$ , які утворилися під час експозиції БС, бо у МК AgBr міжвузлові іони срібла  $Ag^+$ , та катіонні вакансії (дефекти Френкеля) є власними дефектами і існують у МК AgBr до дії світла як темнові носії струму.

5. У роботі на стр. 110 автором висловлено: «ВСМ утворення ЦПЗ з використанням КЦ, що утворюються при НЛЕГ більш потужніша чим модель Р. Герні і Н. Мотта або модель Є.О. Галашина, але не заперечує їм»

Модель автора пристосована до кола питання, які стосуються дії лазерного випромінювання (ефектів Гершеля, Вейгерта, солярізації) у емульсіях світлочутливість яких дорівнює одиницям ГОСТу, по за межами роботи залишився розгляд хімічної та спектральної сенсibiliзації. Чи планується продовження робіт, які б підтвердили спроможність нової моделі створення ЦПЗ?

6. На стр.110, автором зроблено висновок: «Ефективне використання срібла, що є в МК AgBr, на утворення ЦПЗ, може дати економію срібла при використанні нового методу обробки МК AgBr»

Слід заперечити такому твердженню, бо зменшення срібла потребує нового синтезу, який, ймовірно, приведе до зміни розміру та огранювання МК. Вважаю, що при використанні додаткової лазерної обробки, можливо говорити лише про підвищення світлочутливості фотошару з МК AgBr.

7. На стр.125 автором пояснена дія ІЧЛВ на МК AgBr таким чином: «З рис. 3.35 а), 3.35 б) видно, що МК AgBr під дією ІЧЛВ при поверхневій густині потужності ЛВ  $78 \text{ Дж/см}^2$ ,  $156 \text{ Дж/см}^2$  не розплавляється і зберігає форму, а ЦПЗ роздробився, і ЧС після роздроблення розташовані на поверхні еліпсоїдній області (місця А, В, К).»

Треба уточнити, як під дією ІЧЛВ ЦПЗ на поверхні МК AgBr роздробився, бо температури плавлення срібла, як зазначає сам автор, більша за таку у МК AgBr, бо ЧС (розміру  $\approx 10 \text{ нм}$ ) у контакті з ЦПЗ, за формулою (3.7), яка приведена у роботі, дорівнює  $\approx 670^0 \text{ C}$ , що більше за температуру плавлення AgBr. Що стосується до розміру ЦПЗ то на рис.3.34 за масштабом розмір ЦПЗ що утворені на поверхні МК AgBr лише за дією БС дорівнює  $\approx 50 \text{ нм}$  і більше.

Що стосується розплавлення ЦПЗ, то така дії ІЧЛВ можлива, якщо поглинання ІЧ випромінювання ЦПЗ перевищує його поглинання у МК AgBr, а імпульси ІЧЛВ невеликі за часом. Чи можливе таке пояснення ефекту?

8. На стр. 172 при посиланні на роботу свою [178], автор зазначає «..., що при дії на МК AgBr потоку електронів в ЕМ (прискорююча напруга  $U = 50$  кВ) без проявлення МК AgBr спостерігається соляризація, при якій уся поверхня МК AgBr покривається кристалічною плівкою Ag та спостерігається ріст ниток Ag протягом 10-15 с.»

Слід зауважити, що під соляризацією мається на увазі така дія активізованого світла, яка при підвищенні експозиції приводить не до збільшення, а навпаки, до зниження отриманої оптичної густини після проявлення. Таким чином, при дії потоку електронів на МК AgBr термін соляризація потребує уточнення.

До загальних зауваження, які ускладнюють знайомство з роботою:

- 1) багата кількості скорочень
- 2) не на всіх ЕМФ відображені одиниці вимірювання а лише вказано коефіцієнт збільшення
- 3) змінюються одиниці вимірювання мікрооб'єктів

Однак, зазначені зауваження не знижують загальну наукову цінність дисертації О.Б. Півня. За змістом дисертаційна робота Півня Олександра Борисовича «Вплив лазерного фотографічного обернення на кристалізацію срібла в фотошарі» повністю відповідає спеціальності 01.04.07- фізика твердого тіла. Вона є завершеною самостійною науковою працею.

Автореферат дисертації відображає її основний зміст. У авторефераті аргументовано пояснена актуальність теми та мету роботи, змістовно розкрито фізичні основи отриманих результатів.

### **Висновок.**

Дисертаційна робота Півня О.Б. є завершеним дослідженням, які містять нові фізичні результати. Можна стверджувати, що за об'ємом та якістю результатів, їхньої апробацією на наукових конференціях та у наукових виданнях, дисертаційна робота «Вплив лазерного фотографічного обернення на кристалізацію срібла в фотошарі» повністю відповідає всім вимогам «Порядку присудження наукових ступенів» щодо кандидатських дисертацій, а її автор Півень Олександр Борисович заслуговує присудження йому ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент:

доктор фізико-математичних наук,  
Одеський національний університет  
імені І.І. Мечникова.

С.О. Жуков

Підпис Жукова С.О. завіряю  
Вчений секретар Одеського національного  
університету імені І. І. Мечникова



С.В. Курандо