

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

БОНДАРЯ Івана Сергійовича

«ВПЛИВ НЕОДНОРІДНОСТЕЙ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ НА ЕЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ ГЕКСАГОНАЛЬНОЇ МОДИФІКАЦІЇ ДИХАЛЬКОГЕНІДУ НІОБІУ ТА ГРАФЕНУ»,

поданої на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук
за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

Дисертаційна робота **Бондаря І.С.** присвячена вирішенню **актуальної наукової задачі** – встановленню зв'язку неоднорідностей квазінизьковимірних структур шаруватих кристалів графену та діселеніду ніобію з поведінкою їхніх квазічастинних спектрів (електронних та фононних), а також обумовлених цими спектрами фізичних властивостей. Вивченню проявів цих особливостей в термодинамічних характеристиках, що спостерігаються експериментально, зокрема в температурних залежностях коефіцієнтів теплового розширення вздовж різних кристалографічних напрямках.

Слід відзначити, що через численні практично нездоланні труднощі, з якими пов'язане пряме експериментальне вимірювання електронних та фононних спектрів наносистем нейтронографічними, акустичними і рентгенівськими методами, суттєво підвищується актуальність вивчення проявів особливостей фононних спектрів наноструктур в тих коливальних характеристиках, які успішно вимірюються, зокрема, в низькотемпературної теплоємності та тепловому розширенні. В дисертації на основі побудованих розрахункових моделей, які відображують основні характерні особливості квазічастинних спектрів та обумовлені ними фізичні характеристики, розраховані та детально проаналізовані локальні спектральні густини атомів основної ґратки, а також дефектних атомів та атомів, що знаходяться поблизу дефектів, виявлені умови стабільності розглянутих структур. Тому цілком обґрунтовано можна вважати, що дисертаційна робота Бондаря І.С. «Вплив неоднорідностей кристалічної структури на електронні властивості гексагональної модифікації дихалькогеніду ніобію та графену», безумовно, є **актуальною як з фундаментальної, так і з прикладної точок зору.**

Результати досліджень, які представлені в дисертаційній роботі, мають важливе значення для розуміння механізмів формування квазічастинних спектрів наноструктур на основі графену, а сама дисертаційна робота Бондаря І.С., безумовно, **відповідає спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла.**

Тема дисертаційної роботи відповідає основним напрямкам розвитку науки і техніки на період до 2020 року (закон України №2519-VI від 09.09.2010), а саме п.1 Ст.3, «Фундаментальні наукові дослідження з найбільш важливих проблем розвитку науково-технічного, соціально-економічного, суспільно-політичного, людського потенціалу для забезпечення конкурентоспроможності України у світі та сталого розвитку суспільства і держави».

Всі результати отримані дисертантом з використанням добре апробованих експериментальних методик, а всі розрахунки за допомогою сучасного та відповідного обраним задачам математичного апарату. Тому ступінь достовірності та обґрунтованості основних наукових положень та результатів дисертації не викликає сумнівів.

Наукова новизна: Автором дисертації отримано низку нових та важливих результатів, до яких в першу чергу необхідно віднести наступні.

- Виявлено і проаналізовано аномалії температурної залежності коефіцієнтів лінійного теплового розширення вздовж різних напрямків: в шаруватих кристалах, сформованих як моноатомними шарами, так і багатошаровими «сендвічами».
- Визначені температурні інтервали стабільності графенових наноплівки з дефектами різного типу.
- Встановлено, що «zig-zag»-границя в графені сприяє збільшенню заселення ферміївського рівня.
- Виявлено зростання числа електронних станів поблизу рівня Фермі в тонких графенових наноплівках з дефектом типу «сходінка на поверхні».

Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел. Загальний обсяг роботи складає 145 сторінок. Вона містить 55 рисунків, 3 таблиці та список використаних джерел з 103 найменувань на 12 сторінках.

У **Вступі** подано загальну характеристику роботи, обґрунтовано актуальність проблеми, сформульовані мета і основні задачі досліджень, висвітлено наукову новизну здобутих результатів. Крім цього охарактеризовано особистий внесок здобувача, а також приведені дані про апробацію і публікацію матеріалів досліджень та структуру дисертації. У Вступі також відзначено зв'язок роботи з науковими програмами та темами.

Перший розділ «Фізичні властивості шаруватих структур гексагональної модифікації діхалькогеніду ніобію та графену (Літературний огляд)» присвячений узагальненню поточних результатів по вивченню двох вищезгаданих груп матеріалів, а також способам модифікації їхніх властивостей. Він складається з трьох підрозділів. Враховуючи, що в дисертації І.С. Бондаря наведено достатньо велику кількість літературних джерел, можна вважати, що дисертант володіє сучасним станом проблеми, виконав критичний аналіз існуючих доробок і обґрунтовано вибрав тему та основні завдання свого дослідження.

У **підрозділі 1.1** надана довідкова інформація про структуру та електронні властивості одношарового графену та графенових матеріалів, а також способи модифікації їхніх властивостей (зокрема при впливі зовнішнього електричного у нормальному до поверхні).

У **підрозділі 1.2** коротко описані електронні властивості діселеніду ніобію та особливості його кристалічної будови у порівнянні з графеном.

Підрозділ 1.3 присвячений короткому огляду впливу тиску та дефектів з обірваними зв'язками на електронні та коливальні характеристики діселеніду ніобію в області низькотемпературних фазових переходів.

З наведеного огляду літератури випливає, що незважаючи на велику кількість публікацій, присвячених графеновим та графеноподібним матеріалам, залишаються нез'ясованими такі проблеми:

- 1) ефективність опромінення швидкими електронами в формуванні наноструктур;
- 2) умови стабільності низьковимірних структур при наявності дефектів з обірваними зв'язками;

3) особливості електрон-фононної взаємодії та можливість виникнення в даних сполуках надпровідні властивості.

Тому детальний аналіз особливостей фононних і електронних спектрів в графенових і графеноподібних матеріалах та вплив на них різних дефектів є актуальною проблемою.

У зв'язку з цим, автор формулює **мету дисертаційної роботи** як комплексне дослідження $2H-NbSe_2$ в області низькотемпературних фазових переходів та аналіз фононних й електронних спектрів графенових матеріалів при наявності дефектів з обірваними зв'язками.

Другий розділ «Методика експерименту і розрахункова модель» присвячений опису експериментального обладнання, що проведеної з метою всебічного вивчення змін температурних залежностей параметрів решітки шаруватого $2H-NbSe_2$, а також опису розрахункової моделі. Зокрема

1) Рентгенівські дослідження зразків $2H-NbSe_2$ проводилися за допомогою низькотемпературної рентгенівської дифрактометрії, в інтервалі температур 15 - 300К. При цьому використовувався спеціально розроблений рентгенівський криостат оригінальної конструкції.

2) Структурні дослідження зразків $2H-NbSe_2$ проводилися за допомогою низькотемпературної нейтронографії, в інтервалі температур 1.5-60 К.

3) Для ідентифікації отриманих рентгенограм застосовувалася спеціальна програма, в якій використано модифікацію класичних методів обробки рентгенограм, що розрахована на використання сучасних персональних електронних обчислювальних машин.

У даній роботі можливість такої модифікації ілюструється на прикладі різницевого методу Ліпсона. У програмному забезпеченні для ПЕОМ, що реалізує описаний алгоритм, передбачена можливість візуалізації результатів індицирування рентгенограм (штрих - діаграма).

4) Електрографічні дослідження в даній роботі проводилися на електронному просвічувальному мікроскопі JEM 100С XII з прискорювальною напругою 100 кВ і електронному мікроскопі JEOL 2000 FXII - з прискорювальною напругою в 200 кВ.

В третьому розділі «Температурні залежності коливальних характеристик діселеніду ніобію і графенових матеріалів» представлені результати структурних досліджень шаруватого $2H-NbSe_2$ та проведено розрахунки температурних інтервалів стабільності досліджуваних речовин (зокрема, графенового моношару та біграфену з дефектами різної геометрії), а також проаналізована спостережувана експериментально аномальна поведінка коефіцієнта лінійного теплового розширення (КЛТР) в шаруватому $2H-NbSe_2$.

В цьому розділі на основі експериментальних даних по дослідженню температурних залежностей параметрів решітки анізотропних шаруватих сполук проаналізовано особливості фононних густин станів надтонких плівок діселеніду ніобію і графену встановлено, що зв'язок мінімумів на температурних залежностях КЛТР, які активно вивчаються в експерименті, і максимумами на розрахункових залежностях відношень похідних від середньоквадратичних зміщень дозволяє одержувати (або перевіряти) інформацію про міжатомні взаємодії в складних, сильно анізотропних кристалічних структурах. На підставі аналізу температурних залежностей середньоквадратичних амплітуд коливань різних атомів в напрямку, нормальному до площини плівки, визначені температурні інтервали стабільності плоскої форми

розглянутих наноутворень. Зокрема, показано, що плоска форма біграфену залишається стійкою аж до кімнатних температур.

Четвертий розділ «Впливпротяжнихдефектів на електронні властивості графенових наноплівки» містить результати дослідження електронного спектру графенових матеріалів при наявності дефектів на границі.

У першому підрозділі проаналізовано зміну електронного спектру графенового моношару розірваного вздовж лінії «zig-zag». Другий підрозділ присвячено аналізу впливу дефектів типу «сходінка на поверхні» на електронні властивості біграфену.

В цьому розділі показано наступне.

1) Формування границі «zig-zag» хіральності, що знаходиться на деякій діелектричній підкладці графенового моношару призводить до істотної зміни його електронного спектра поблизу рівня Фермі, а також спектра «квазізгинних» фононів в частотному діапазоні поблизу значення частоти, яке відповідає точці К – першої зони Бріллюена..

2) Дефект типу «сходінка на поверхні» в розташованому на будь якій діелектричній підкладці біграфені, є стійким наноутворенням, що має низку цікавих властивостей. Так, для сходінки конфігурації «zig-zag» локальні густини електронних станів, що відповідають атомам підґраток AI та BII (I та II нумерують шари біграфену) мають гострі резонансні максимуми при значеннях енергії поблизу фермівського рівня. Відповідні висоти максимумів досить повільно спадають при віддаленні від границі в бік біграфену й відразу зникають на графеновому моношарі (після сходінки).

Для сходінки конфігурації «arm-chair» ні на одній з локальних густин станів гострі резонансні максимуми поблизу рівня Фермі не виникають.

3) Дефект типу «сходінка на поверхні» як й інтеркаляція графіту лужноземельними металами, обумовлюють зростання числа фононів в частотному діапазоні поблизу значення частоти, що відповідає точці К першої зони Бріллюена.

В п'ятому розділі «Вплив точкових дефектів на електронні властивості матеріалів на основі графену» представлені результати чисельного експерименту з дослідження впливу точкових дефектів на електронний спектр графенових наноплівки.

В ньому у наближенні сильного зв'язку проаналізовано вплив взаємодії з другими сусідами на електронний спектр графену і на розраховані методом якобієвих матриць LDOS атомів, розташованих поблизу ізольованою вакансії. Проаналізовано LDOS атомів, сусідніх з різного типу бівакансіями і ваканційної групи з чотирьох поруч розташованих вакансій. Показано, що взаємодія з другими сусідами не усуває сильну якісну неоднорідність поведінки локальних густин електронних станів і неоднорідність заселення рівня Фермі, яка виникає в графені, що містить вакансію. Встановлено, що наявність в системі декількох вакансій може призводити як до істотного зниження цієї неоднорідності, (наприклад, випадок бівакансії, утвореної двома поруч розташованими вакансіями), так і посилювати цю неоднорідність.

Таким чином в дисертаційній роботі було вирішено важливе наукове завдання, яке має істотне значення для фізики конденсованого стану, а саме: експериментально та чисельно виявлено зв'язок вимірності та неоднорідності кристалічної структури з фізичними властивостями низьковимірних структур.

Практичне значення отриманих результатів

Робота І.С. Бондаря привабливо поєднує оригінальні методи чисельного аналізу та низькотемпературних рентгенівських вимірів, що розроблені у ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАН України.

Стосовно рекурентного методу обчислення електронних спектрів з використанням якобієвих матриць слід підкреслити, що це один з небагатьох методів у світовій практиці, що не потребує наявності трансляційної симетрії і тому дозволяє ефективно розглядати системи з дефектами. Він був апробований на протязі десятиріч.

Завдання дисертації І.С. Бондаря сприяє розробці розрахункового пакету, який дозволяє використати його безпосередньо в експерименті.

Результати дисертації роблять значний внесок у розуміння фундаментальних процесів, що мають місце в квазінизьковимірних гетеросистемах. Одержані нові знання про електронні та фононні спектри гетерогенних кристалічних структур, а також про вплив дефектів на ці спектри.

Результати проведених досліджень можуть бути використані в наукових установах, які проводять теоретичні та експериментальні дослідження фізичних властивостей низьковимірних структур, зокрема в Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» (м. Харків), Інституті фізики НАН України (м. Київ), Київському національному університеті імені Тараса Шевченка МОН України (м. Київ), Харківському національному університеті ім. В.Н. Каразіна МОН України (м. Харків), Національному науковому центрі «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України (м. Харків), Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України (м. Київ), Фізико-технічному інституті низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України (м. Харків), Інституті радіофізики та електроніки ім. О.Я. Усикова НАН України (м. Харків), та інших наукових установах.

Текст автореферату повною мірою відображує зміст дисертаційної роботи.

Всі головні положення дисертаційної роботи, винесені на захист, були опубліковані у 7 статтях в провідних фахових наукових виданнях і пройшли апробацію на 8 вітчизняних та міжнародних наукових конференціях.

Однак, проведений детальний аналіз дисертаційної роботи дозволив виявити певні недоліки.

1) Всі розрахунки фононних спектрів виконані в роботі в рамках адіабатичного наближення. У випадку графену придатність цього наближення потребує додаткового обґрунтування, якого у роботі бракує.

2) Оскільки розрахунки коливальних характеристик отримані в роботі в межах гармонійного наближення, наявна потреба в оціночному аналізі впливу ангармонізмів на отримані результати.

3) В Розділі 4 хотілось би бачити аналіз поведінки дисперсійної гілки електронного поверхневого стану на «zig-zag» границі та залежності характеру цієї поведінки від величини збурення на цій границі. Крім того, є відсутнім аналіз затухання вказаного поверхневого стану у глибину напівплощини. Також хотілось би бачити порівняння отриманих результатів з розглянутими у класичній роботі А.М. Косевича випадками лінійних та площинних дефектів у кристалах.

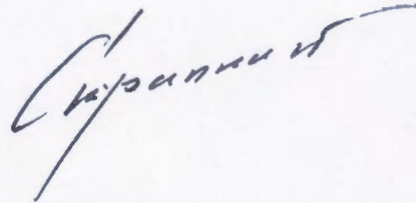
Крім того, в роботі наявні неточності та некоректні вислови.

- 1) В Розділі 1 зазначається, що електронні спектри сильно анізотропних нових матеріалів, як правило, визначаються за допомогою нейтрон-дифракційних методів, тоді як вказані методи використовуються для коливальних характеристик систем. А електронні спектри таких систем вивчаються за допомогою фотоелектронної спектроскопії з розділенням по куту.
- 2) В Розділі 1 вказано, що «зона провідності та валентна зона графену зникають в одній точці, утворюючи ефективну частинку з нульовим зарядом та нульовою масою». Хоча графену й притаманні безмасові носії струму, вони, по-перше, є зарядженими, а по-друге, змикання валентної зони та зони провідності в одній точці не є достатньою умовою для існування діраківських квазічастинок. Тобто, змикання зон в подальших точках, як таке, не є передумовою появи носіїв струму з лінійним законом дисперсії.
- 3) В Розділі 1 зазначено, що «під впливом різного роду дефектів елементарні збудження з високою ймовірністю будуть локалізовані поблизу» рівня Фермі. Проте, з відповідного рисунку, на який посилається автор, є наочним, що резонансні домішкові стани можуть виникати поблизу до точки Дірака тільки у тому випадку, коли домішковий потенціал значно перевищує ширину зони (модель Ліфшиця). У тому ж випадку, коли домішку можна характеризувати моделлю Фано, взагалі кажучи, потрапляння домішкового рівня у околі точки Дірака є необов'язковим.
- 4) В Розділі 1 наголошується, що «через специфіку енергетичного спектру носіїв заряду в графені провідність не зникає при будь-яких положеннях рівня Фермі». Проте, у реальних експериментальних зразках графену завжди є присутніми дефекти, завдяки яким, як вдається показати, в околі точки Дірака є присутньою транспортна щілина, що, в свою чергу, дозволяє спостерігати перехід метал – діелектрик при варіюванні рівня Фермі, наприклад, напругою на затворі.
- 5) В Розділі 4 стверджується, що «тільки в одній з точок в зворотному просторі» стикаються спектральні гілки графену. У той час, як у першій зоні Бріллюена електронного спектру графену завжди є наявними дві точки Дірака. Взагалі кажучи, точки Дірака можуть виникати лише парами.
- 6) В розділі 5 явно не виписано математичний вираз для розглянутої моделі вакансії, що є важливим для випадку, коли вважається не нульовим інтеграл перескоку між другими сусідами.
- 7) З наведених у розділі 5 локальних густин станів для випадку бівакансій, як здається, впливає наявність резонансного стану з енергією приблизно $0,25J$. Втім як його присутність не обговорюється у тексті.
- 8) В розділі 5 локальні густини станів названі автором характерними для металів з малою концентрацією носіїв, або характерними для напівпровідників з дуже вузькою щілиною. Однак не слід змішувати риси густини станів, яка характеризує систему в цілому, з особливостями поведінки LDOS, яка є суттєво локальною величиною.

Не дивлячись на існуючі недоліки, вважаю, що за актуальністю напрямку роботи, обсягом виконаних досліджень, рівнем і кількістю наукових публікацій, новизною та практичною цінністю отриманих результатів дисертаційна робота БОНДАРЯ Івана Сергійовича відповідає вимогам «Порядку присудження наукових ступенів» (Постанова КМУ № 567 від 24 липня 2013 р. зі змінами), зокрема, його пп. 9, 11, 12, 13, а також вимогам Міністерства освіти і науки України до кандидатських дисертацій, а здобувач

заслуговує на присудження наукового ступеню кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

**Провідний науковий співробітник
відділу теорії нелінійних процесів
в конденсованих середовищах
Інституту теоретичної фізики
ім. М.М. Боголюбова НАНУ,
доктор фізико-математичних наук**



Ю.В. Скрипник

**Підпис Ю.В. Скрипника засвідчую,
Учений секретар Інституту теоретичної фізики
ім. М.М. Боголюбова НАНУ,
кандидат фізико-математичних наук**



С.М. Перепелиця