

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Радченка Тараса Михайловича

“Вплив упорядкування дефектної структури на транспортні властивості

змішаних кристалів”, подану на здобуття наукового ступеня

доктора фізико-математичних наук

за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

Властивості кристалів визначаються не тільки їх хімічним складом, але і характером упорядкування в розташуванні атомів на вузлах або міжвузлях кристалічної ґратки та наявністю інших дефектів структури, таких як вакансії, дислокації, тощо. Зміни ступеня досконалості кристалічної ґратки, пов’язані з процесами близького чи далекого впорядкувань атомів у сплавах, суттєво впливають на їх властивості: структурні, механічні, теплові, електричні, магнітні й оптичні. Зокрема, ще в 50-х роках минулого століття в роботах А.А. Смирнова показано, що далеке впорядкування атомів приводить до зміни симетрії кристалічної ґратки та суттєвої перебудови енергетичного спектру електронів, пов’язаної з виникненням енергетичної щілини. В цих роботах передбачено можливість переходу метал-діелектрик, який був згодом досліджений в роботах інших авторів.

Змінюючи ступінь впорядкування атомів (параметри близького та далекого впорядкувань) можна досягнути властивостей сплавів, необхідних для застосування їх у якості функціональних чи конструкційних матеріалів. Для одержання необхідних (рівноважних чи метастабільних) станів використовуються різні види обробки матеріалів, зокрема дія на них високого тиску.

Феноменологічна статистична термодинаміка близького та далекого атомного впорядкувань, що ґрунтується на використанні потенціалів міжатомної взаємодії, в загальних рисах вже побудована.

Однак, для побудови адекватних статистично-термодинамічних і кінетичних

моделей слід враховувати взаємодію атомів системи на далеких відстанях, а не лише найближчих сусідніх, як це було зроблено в піонерських роботах з упорядкування гранецентрованих кубічних (ГЦК) фаз заміщення під тиском О. К. Канюки, В. І. Рижкова, В. В. Гейченка і А. А. Смирнова. Вплив же тиску на кінетику далекого порядку типу ГЦК- $L1_2$ чи (гексагонального щільно упакованого) ГЦУ- DO_{19} не досліджувався раніше взагалі.

Останнім часом особливу увагу привертає можливість спрямованої модифікації графену за допомогою навмисно введених домішок, створених дефектів, висаджених адатомів або хімічно-функціональних груп. При цьому, широкі можливості у зміні фізичних властивостей графену відкриваються саме завдяки його контрольованому допуванню методом іонної імплантації. Невпорядкований графен, таким чином, стає базовою системою, що породжує новий клас функціональних матеріалів. Такі матеріали знаходять інколи несподівані застосування – від наноелектромеханічних систем до систем накопичування водню. Безумовно, основні надії покладаються на графен у зв'язку з тим, що він має всі можливості стати у недалекому майбутньому наступником кремнію у електронних приладах, що дозволить суттєво підвищити рівень їх мініатюризації та робочі частоти. Квазі-релятивістський спектр носіїв заряду, який обумовлює унікальність графену, у той же самий час стає на заваді використанню графена у польових транзисторах завдяки відсутності щілини у його спектрі. Відомо, що домішки можуть призводити до появи такої щілини, причому її ширина залежить від типу домішок та їх концентрації. Не слід забувати й про графенові нанострічки, на основі яких вже створені електронні ключі. Однак природа виникнення енергетичної щілини в графені до сих пір не з'ясована.

У зв'язку з цим виконані в даній дисертаційній роботі дослідження термодинаміки та кінетики атомного впорядкування сплавів з гранецентрованою кубічною (ГЦК) та гексагональною щільно упакованою (ГЦУ) структурами при високих тиску та температурі, енергетичного спектру та електронних властивостей графену з домішками є, безумовно, актуальними.

Дисертація складається з вступу, 6 розділів, основних результатів і висновків, 2 додатків та списку використаних джерел. Дисертацію викладено на 216 сторінках друкованого тексту, не враховуючи 12 сторінок додатків і 44 сторінки літературних посилань із 405 найменувань. Дисертація містить 14 таблиць і 87 рисунків, без урахування 4 рисунків у додатках.

Для побудови статистичної термодинаміки та кінетики далекого порядку, зокрема опису просторового розподілу дефектів по вузлах чи міжвузловинах двовимірної і тривимірної ґраток, в дисертаційній роботі використовувався метод статичних концентраційних хвиль.

Дослідження електронних та електротранспортних властивостей графену ґрунтувалися на квантово-механічному формалізмі Кубо–Грінвуда та наближенні сильного зв'язку. Локальна густина електронних станів визначалась через перший діагональний елемент функції Гріна системи, який розраховувався шляхом використання методу тридіагоналізації матриці гамільтоніану та методу неперервних дробів. При усередненні по розташуванням домішок (дефектів) розмір початкового хвильового пакета зіставлявся з розміром вибраного досліджуваного зразка графену. Для розв'язування часового рівняння Шредінгера хвильова функція електрона представлялась поліномами Чебишева. Використовуючи зазначений підхід, в дисертаційній роботі досліджено балістичний та дифузійний режими електропровідності графену. В числових розрахунках енергетичного спектру та електропровідності графену використано створену автором програму на мові C++.

До основних оригінальних результатів дисертаційної роботи слід віднести:

1. Вперше показано, що релаксація далекого атомного порядку в шаруватих структурах типу $L1_2$ і $D0_{19}$ (на основі ГЦК- й ГЦУ-ґраток відповідно) описується єдиним кінетичним рівнянням, в якому визначальним фактором надструктурного типу фази є енергетичний параметр міжатомної взаємодії, що певним чином виражається через енергії змішання атомів на всіх координативних сферах, а початкові умови релаксації впливають на кінцеве (рівноважне) значення

параметра далекого порядку лише в околі точки фазового перетворення лад–безлад.

2. Вперше побудовано криві часової еволюції структурного параметра далекого порядку типу $L1_2$ чи $D0_{19}$ за різних складів і температур. Показано, що температурна залежність енергій міжатомних взаємодій пришвидшує релаксацію параметра далекого порядку.

3. Вперше показано, що врахування міжатомних взаємодій на всіх (а не лише на першій або перших двох) координаційних сферах приводить до появи якісно нової залежності параметра далекого порядку типу $L1_2$ і $D0_{19}$ в сплавах (на основі ГЦК- й ГЦУ-граток відповідно) від часу, тиску та температури: підвищення чи пониження ступеня впорядкованості зі збільшенням тиску, сприяння чи пригнічення переходу системи з неупорядкованого стану в упорядкований і (навпаки) поверненню у вихідний стан та появи двох точок фазового перетворення лад–безлад.

4. Вперше показано, що врахування лише короткосяжних взаємодій атомів унеможливорює обґрунтувати деякі із передбачених надструктур заміщення та втілення в щільниковій гратці, які набувають стабільності завдяки далекосяжності міжатомних взаємодій. Стабілізація певної надструктури зумовлена внеском від взаємодії атомів на тих координаційних сферах, для яких Фур'є-компонента енергії змішання є мінімальною. Встановлено, що немонотонність кінетики релаксації параметрів далекого порядку спричинена домінуванням міжпідграткових над внутрішньопідгратковими міжатомними взаємодіями.

5. Вперше встановлено, що просторові розподіли точкових дефектів у графені (домішкових атомів та адатомів, вакансій та їх комплексів) можуть спричиняти ряд ефектів: змінювати тип основних носіїв струму, індукувати заборонену зону в енергетичному спектрі електронів, істотно впливати на вигляд електронно-концентраційної залежності електропровідності, поліпшувати функціональність графенового шару, змінюючи електропровідність у десятки разів, посилювати чи послаблювати (і навіть повністю пригнічувати) асиметрію в

електронній і дірковій провідностях.

6. Вперше показано, що у випадку наявності в графені, окрім точкових дефектів, ще і лінійних (нанобрижів, атомних сходинок) може, окрім зміни вигляду електронно-концентраційної залежності провідності, виникати ряд нових ефектів: підвищення електропровідності у декілька разів при орієнтаційній кореляції лінійних дефектів, чи в сотні разів у випадку ще і впорядкування точкових дефектів, посилення анізотропії електропровідності та посилення чи послаблення електронно-дірковій асиметрії, яку спричиняють точкові дефекти.

7. Вперше встановлено, що якщо потенціал розсіяння електронів на точкових дефектах сильний і(або) далекосяжний, то внесок їх переважає в електронно-концентраційній залежності провідності, приводячи до її лінійності. Натомість за інших потенціалів розсіяння переважним є внесок лінійних дефектів.

8. Вперше показано, що точкові та лінійні дефекти, які характеризуються потенціалами одного знаку, проявляються у протилежній електронно-дірковій асиметрії провідності. При однакових знаках потенціалів розсіяння вплив точкових і лінійних розсіювальних центрів може пригнічувати (і навіть повністю нівелювати) електронно-діркову асиметрію в провідності графену, виявлену за наявності в ньому дефектів лише одного типу. При різних знаках потенціалів розсіяння електронів на точкових і лінійних дефектах зазначена асиметрія стає виразнішою.

До дисертаційної роботи слід зробити наступні зауваження:

1. При описі впорядкування атомів у сплавах з гранецентрованою кубічною та гексагональною щільноупакованою ґратками в ентропійному члені для вільної енергії (2.18) та термодинамічного потенціалу (3.5) враховано лише параметр далекого порядку, але не враховано багаточастинкові міжатомні кореляції. У зв'язку з цим в роботі не досліджено вплив цих кореляцій на впорядкування атомів.

2. Використаний в роботі метод числового розрахунку електронних станів та електропровідності графену з домішками ґрунтується на гамільтоніані системи в

моделі сильного зв'язку (5.1), в якому враховано лише інтеграли перескоку для першої координаційної сфери та потенціал розсіювання. В роботі не досліджено, як зміняться одержані результати стосовно виникнення щілини в енергетичному спектрі електронів та електропровідності графену з домішками адатомів калію при врахуванні більш реального закону дисперсії електронів.

3. Одержані в роботі результати базуються на однозонній моделі сильного зв'язку. В роботі не досліджено вплив гібридизації зон на енергетичний спектр та електропровідність графену з домішками.

4. Одержані в дисертації результати розрахунків енергетичного спектру електронів графену з домішками виконані без врахування електронних кореляцій. В дисертації відсутнє належне порівняння результатів роботи з відповідними результатами інших авторів, виконаними з використанням теорії функціонала електронної густини, в якій ці кореляції враховуються. У зв'язку з цим нічого не сказано стосовно вкладу електронних кореляцій в енергетичний спектр та електропровідність кристалу.

Однак зазначені зауваження не стосуються основних результатів та висновків дисертаційної роботи і не впливають на її високу оцінку.

Дисертація є завершеною науковою працею, в якій вирішено проблему опису кінетики впорядкування дефектної структури сплавів на основі ГЦК- і ГЦУ-граток та з'ясування природи впливу дефектів на енергетичний спектр та електропровідність графену.

Достовірність одержаних результатів та обґрунтованість висновків зумовлені запропонованими в роботі теоретичними моделями, що адекватно описують кінетику впорядкування дефектів в сплавах на основі ГЦК- і ГЦУ-граток, енергетичний спектр та електронні властивості графену, узгодженістю одержаних результатів з існуючими в літературі результатами теоретичних досліджень кінетики сплавів та властивостей графену для аналогічних випадків та експериментальними даними.

Основні результати роботи опубліковано в провідних фахових вітчизняних та закордонних виданнях та апробовано на багатьох міжнародних наукових конференціях.

Автореферат повністю відображає зміст дисертації.

Враховуючи актуальність теми, новизну, наукове та практичне значення одержаних результатів, рівень та кількість публікацій, можна зробити висновок, що дисертаційна робота “Вплив упорядкування дефектної структури на транспортні властивості змішаних кристалів” відповідає вимогам МОН України до докторських дисертацій, зокрема п.п. 10, 12, 13 “Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника”, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 р. №567, а її автор Радченко Тарас Михайлович заслуговує присудження наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Професор кафедри фізики
функціональних матеріалів
Київського національного університету
імені Тараса Шевченка,
доктор фізико-математичних наук,
професор



Репецький С.П.

Підпис Репецького С.П. засвідчую:

Вчений секретар

Науково-дослідної частини

Київського національного університету

імені Тараса Шевченка

ПІДПИС ЗАСВІДЧУЮ
ВЧЕНИЙ СЕКРЕТАР
КАРАУЛЬНА Н.В.
14.10.2015



Каравульна Н.В.