

Голові разової спеціалізованої
Вченої ради PhD 13239
Чернівецького національного
університету
імені Юрія Федьковича
доктору фізико-математичних наук,
професору Олександрі МАХАНЦЮ

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу аспіранта

Юрія Віталійовича ЛУЦЮКА

«Вплив просторових обмежень акустичних фононів на термодинамічні та термоелектричні властивості наноплівки гексагональної структури»,

здобувача ступеня доктора філософії

за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія»

в галузі знань 10 «Природничі науки»

Актуальність дисертаційного дослідження

Повідомлення Гейма зі співавторами від 2004 р. про механічне розщеплення атомарно тонкої монокристалічної вуглецевої плівки, названої графеном, та її надзвичайні транспортні властивості започаткувало бурхливий процес створення нового класу функціональних наноматеріалів, тобто двовимірних (2D) матеріалів. Їх відкриття здійснило революцію у фізиці конденсованих середовищ та матеріалознавстві, відкривши нові шляхи для дослідження екзотичних властивостей та забезпечивши перспективи їх застосування в різноманітних нанорозмірних пристроях.

Більшість синтезованих на даний час 2D-матеріалів характеризується чудовими електронними характеристиками, такими, наприклад, як надвисока рухливість носіїв заряду, низькоенергетичні безмасові ферміони Дірака або квантовий ефект Холла та ін. Перспективи застосування низьковимірних, у т.ч. і 2D-матеріалів, в електроніці захоплюючі, оскільки це шлях до зменшення розмірів, а отже, і енерговитрат новітніх – наноелектронних – приладів і пристроїв порівняно з аналогами в мікроелектроніці (наноелектронних сенсорів, датчиків, елементів опто- і фотоелектроніки, комірок пам'яті та інших). Проте попри свої чудові властивості, графен не має власної забороненої зони та має відносно низьку щільність станів поблизу рівня Фермі, а це обмежує його потенціал для ключових напівпровідникових та надпровідних застосувань. З огляду на це, створення та дослідження фізичних властивостей нових представників класу 2D-матеріалів є актуальною науковою проблемою.

До задач, що з неї випливають, належить, зокрема, забезпечення ефективного тепловідведення від елементів наноелектроніки. Теплопередача у нанорозмірних масштабах може істотно відрізнятися від теплообміну у макрота мікроскопічних масштабах. Коли характерні масштаби довжини пристрою або структури стають порівнянними з середньою величиною вільного пробігу та довжиною хвилі носіїв тепла (фононів чи електронів) або тривалість процесу в наносистемі має порядок, однаковий з часом релаксації носія, класичні закони більше не діють, і важливими стають розмірні ефекти.

Прикладом цього є факт неспроможності закону Фур'є у задачах опису процесу перенесення тепла в композитних наноструктурах, де довжина вільного пробігу фононів більша або дорівнює масштабу товщини шарів, і має місце відбиття фононів на межах розділу контактуючих матеріалів. Ці чинники, що відсутні у масивних кристалах, неодмінно будуть впливати на процеси теплопереносу. Крім того, традиційно теоретичний опис поперечної теплопровідності шаруватих структур проводився в основному у термінах фононної інтенсивності, тобто потоку енергії фононів у заданому напрямку. Такий опис зазвичай ґрунтується на припущенні, що всі фононні моди мають один і той самий час релаксації, що неочевидно.

Таким чином, для аналізу теплових процесів у наноструктурах потрібно застосовувати послідовний підхід, що враховує особливі, властиві саме таким структурам, механізми розсіювання.

Дисертаційне дослідження Луцюка Ю.В. присвячене саме пошуку шляхів розв'язання задач такого типу, а тому його актуальність не викликає сумніву.

Аналіз змісту дисертації та основних її результатів

Дисертація Ю.В. Луцюка присвячена проблемі створення теоретичних методів дослідження структури фононного спектра системи акустичних фононів у 2D-кристалічних структурах. Роботу виконано на кафедрі професійної та технологічної освіти і загальної фізики Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича відповідно до програми наукової тематики кафедри - «Статичні та кінетичні явища у макро- і нанооб'єктах зі спіновими переходами та металополімерних системах, динаміка квазічастинок у низьковимірних кристалічних структурах» (№ держреєстрації 0122U001981).

Дисертація складається з анотації українською і англійською мовами, вступу та чотирьох розділів, висновків, переліку використаних джерел і додатків.

Текст дисертації написаний літературною українською мовою з доречним використанням відповідної наукової термінології. У ньому висвітлено результати оригінального дослідження трансформації станів усіх гілок

акустичних фононів у плоских квазідвовимірних нанорозмірних кристалічних структурах (наноплівках) гексагональної симетрії під час зміни їхньої товщини, а також впливу кожної фононної гілки на термодинамічні та термоелектричні властивості таких наноструктур. Зокрема, досліджено вплив просторових обмежень та зміни температури на теплові (теплоємність, теплопровідність, термодифузія тощо), термодинамічні (ентропія, вільна енергія Гельмгольца) та термоелектричні (термоелектрична добротність) характеристики наноплівки діюди свинцю різної товщини.

Для цього дисертант запропонував оригінальний підхід до теоретичного визначення законів дисперсії фононів кожного типу в аналітичному вигляді, заснований на ідеї розвинення в ряд Фур'є компонент вектора зміщень атомів кристалічної ґратки наноплівки. Це дало змогу обчислювати енергії та групові швидкості акустичних фононів кожної з поляризацій – зсуву, згину та стиску-розтягу, що характерні для 2D-структур, і на цій основі здійснити послідовне дослідження вказаних вище властивостей. Застосована методика ґрунтується на уявленнях та постулатах теорії пружності, квантової статистики та фізики твердого тіла. Конкретні результати виконані на як основі аналітичних методів, так і методами комп'ютерного моделювання.

У *вступі* обґрунтовано вибір і актуальність теми дисертаційного дослідження; вказано його зв'язок з тематикою наукових досліджень кафедри, на якій воно здійснювалося; окреслено науковий апарат дослідження – сформульовано його мету та завдання, вказані об'єкт, предмет і використані методи; зазначені наукова новизна та практичне значення отриманих результатів; подано інформацію про публікації за темою дослідження з висвітленням особистого внеску здобувача у кожній з них, а також ступінь апробації результатів, структуру й обсяг дисертації.

У *першому розділі* наведений детальний аналіз і узагальнення публікацій, присвячених класифікації низьковимірних кристалічних структур, способам їх одержання, особливостям їхньої кристалічної будови та пружних властивостей, а також області застосування. Особливу увагу приділено методам теоретичного дослідження станів акустичних фононів у 2D-структурах.

У *другому розділі* розкривається запропонована дисертантом методика дослідження частотного спектра акустичних фононів у наноплівках гексагональної симетрії. Отримано аналітичні співвідношення для опису дисперсії частот і групових швидкостей кожної з гілок спектра акустичних фононів – хвиль зсуву, дилатаційної та флексуральної мод; встановлено характер їх трансформації внаслідок зміни товщини плівки.

Третій розділ присвячений дослідженню ролі кожної з фононних мод у формуванні теплових і термодинамічних властивостей наноплівки $2H-PbI_2$ різної товщини. На основі раніше отриманих законів дисперсії частот досліджені розмірно-температурні залежності теплоємності, ентропії та вільної енергії таких наноструктур і визначені парціальні внески кожної гілки фононного спектра у значення кожної з цих величин. Встановлено, що фонони різної поляризації по-різному впливають на термодинамічні характеристики наноплівки різної товщини та залежать від температури. Показано, що значення вказаних функцій у наноплівках будь-якої товщини формуються переважно фононами поперечних поляризацій – зсуву та згину.

У четвертому розділі наведені результати дослідження ролі складових спектра акустичних фононів у формуванні термічно стимульованих транспортних і термоелектричних властивостей наноплівки дийодиду свинцю. Побудовані температурні залежності середніх швидкостей фононів кожного типу поляризації, а також коефіцієнтів ґраткової теплопровідності та термодифузії; визначені парціальні внески кожної фононної гілки до сумарних значень цих величин і встановлено закономірності їх зміни зі зміною товщини наноплівки. Отримані результати лягли в основу оцінки термоелектричної добротності наноплівки $2H-PbI_2$ різної товщини та висновку щодо перспективності їх використання у якості термоелектричного матеріалу.

Наукова новизна теоретичних результатів, оцінка обґрунтованості наукових положень і висновків, наведених у дисертації

На мою думку, наукова новизна теоретичних результатів, отриманих у ході даного дисертаційного дослідження, полягає у тому, що в ньому вперше:

- запропоновано простий спосіб отримання функціональних залежностей частот усіх типів акустичних фононів від двовимірного хвильового вектора у вільній плоскій наноструктурі – наноплівці гексагональної симетрії, результати апробації яких на моделях наноструктур типу GaN і AlN узгоджуються з даними інших авторів;

- методом комп'ютерного моделювання досліджено динаміку змін швидкостей поширення фононів кожного типу поляризації та ступеню їхнього впливу на термодинамічні функції, а також характеристики перебігу процесів теплопровідності та термодифузії у наноплівках типу PbI_2 різної товщини в широкому інтервалі температур;

- показано, що при відповідному підборі товщини та ступеню легування наноплівки $2H-PbI_2$ можуть виявляти термоелектричні властивості при температурах, вищих за кімнатну.

Теоретичне та практичне значення одержаних результатів

Теоретичне значення результатів, отриманих дисертантом, визначається їхньою новизною і тим, що вони дають змогу поглибити уявлення про роль різних гілок спектра акустичних фононів у формуванні теплофізичних і термоелектричних властивостей 2D-структур, а також механізмів, що є визначальними для цих властивостей.

Практичне значення результатів цього дослідження, на мою думку, полягає в тому, що вони акцентують увагу на можливостях зовнішнього впливу на параметри електронних пристроїв, створюваних на основі ультратонких плоских шарів $2H-PbI_2$, наприклад, сонячних елементів на основі двовимірних гібридних органо-неорганічних перовськітних структур (типу $CH_3NH_3PbI_3$ або $HC(NH_2)_2PbI_3$), прекурсором для виготовлення яких є тонкі шари PbI_2 .

Повнота викладу матеріалів у роботах, які опубліковані автором

Наведені у дисертації результати в повному обсягу опубліковані в 11 наукових працях, серед яких 6 статей: 3 з них – у наукових виданнях, внесених до переліку фахових видань України (одна має категорію Б, дві інших – проіндексовані у Scopus); 3 інших – у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у Scopus. Матеріали дисертації доповідалися на 5 наукових конференціях (3 з яких міжнародні) з публікацією тез доповідей.

Висвітлені в дисертації результати відповідають її темі. Завдання дослідження виконані у повній мірі.

Зауваження і побажання

1. Усі отримані дисертантом результати ґрунтуються на дисперсійних залежностях частот, отриманих в аналітичній формі на моделі вільної наноплівки. На мою думку, варто було б обґрунтувати вибір такої моделі та вказати межі її застосування.

2. Із наведених у другому розділі результатів видно, що графіки дисперсійних залежностей енергії і групових швидкостей фононів AS-поляризації істотно відрізняються від отриманих для фононів інших гілок спектра акустичного фононів в усіх моделях наноплівок (GaN , AlN і PbI_2). Мабуть, варто було б детальніше обговорити причину такої відмінності.

3. При описі температурних залежностей термодинамічних характеристик наноплівок дийодиду свинцю різної товщини вказується їх поведінка на інтервалах нижче і вище температури Дебая. Однак у жодному разі не вказане її значення. У чому причина цього факту?

4. Усі твердження, наведені у загальних висновках дисертації, стосуються наноплівки дийодиду свинцю, хоча у назві дисертації йдеться про наноплівки гексагональної структури взагалі. Чи можна припустити, що вони справедливі для будь-яких 2D-структур гексагональної симетрії?

5. Робота фокусується на акустичних фонах. Проте для термоелектричних властивостей (коефіцієнт Зеебека, коефіцієнт теплопровідності) важливим є фонон-електронне розсіювання (ефект фононного захоплення). Доцільно було б детальніше окреслити внесок цього ефекту в досліджуваному інтервалі температур.

6. У тексті, на жаль, трапляються помилки набору, наприклад, «роділ 3» у Переліку умовних позначень, «квазідвовиміріні» (стор. 18), «стоїття» (стор. 85), «темиературах» (стор. 91) та інші.

Втім, указані мною недоліки не слід вважати такими, що мають принципове значення, а тому вони не впливають на позитивну оцінку результатів і дисертації в цілому.

Загальний висновок

Аналіз тексту дисертації Ю.В. Луцюка та його публікацій дає підстави вважати, що його дисертаційна робота є завершеним самостійним науковим дослідженням, виконана на достатньо високому теоретичному рівні із застосування загальновизнаних методів фізики твердого тіла та сучасного апарату теоретичного дослідження. Використані моделі і наближення в цілому аргументовані, а сформульовані висновки – обґрунтовані.

Дисертація написана українською мовою і легко читається. Структура дисертації побудована логічно і послідовно. Результати досліджень детально проаналізовані та проілюстровані з використанням достатньої кількості графіків і таблиць.

З огляду на викладене вище, можна стверджувати, що дисертаційна робота Луцюка Юрія Віталійовича «Вплив просторових обмежень акустичних фононів на термодинамічні та термоелектричні властивості наноплівки гексагональної структури», подана на здобуття наукового ступеня доктора філософії у галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія», за її актуальністю, новизною постановки, науково-теоретичним рівнем, методологією пошуку розв'язку поставлених задач, практичним значенням отриманих результатів, системністю викладення відповідає вимогам пунктів 6, 7, 8, 9 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого

Постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44 (із змінами, внесеними згідно з Постановою Кабінету Міністрів України № 431 від 21.03.2022 р., № 502 від 19.05.2023 та № 507 від 03.05.2024).

На мою думку, Луцюк Юрій Віталійович цілком обґрунтовано заслуговує на присудження йому ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 – «Фізика та астрономія» в галузі знань 10 – «Природничі науки».

Офіційний опонент:

кандидат фізико-математичних наук, доцент,
доцент кафедри експериментальної фізики,
інформаційних та освітніх технологій
Волинського національного університету
імені Лесі Українки



Олексій НОВОСАД

