

ВІДГУК

на дисертаційну роботу **Гомонная Олександра Олександровича**
на тему «**ТРАНСФОРМАЦІЯ ЕЛЕКТРОННИХ І ФОНОННИХ СТАНІВ
У КРИСТАЛАХ ТИПУ $TlInS_2$ В ОБЛАСТІ ФАЗОВИХ ПЕРЕХОДІВ
І ПРИ ПРОСТОРОВОМУ ОБМЕЖЕННІ**»,

поданої на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук
зі спеціальності 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Актуальність теми.

Важливим напрямком розвитку сучасної прикладної фізики та матеріалознавства є дослідження матеріалів з наперед заданими параметрами, особливо на основі халькогенідів, які поєднують напівпровідникові та сегнетоелектричні властивості, і, на перспективу, знайдуть ефективне застосування в ролі елементів сегнетоелектричної пам'яті, сегнетокераміки різноманітного призначення, нелінійних діелектриків, піро-, п'єзо- та фотоелектричних датчиків. Діелектричні та напівпровідникові властивості кристалів поряд з фундаментальним значенням є важливими у прикладному плані для створення нових технологій і методів вимірювання та для дослідження фазових переходів у фероїках.

Серед халькогенідних сегнетоелектриків особливе місце займають кристали з несумірно модульованими фазами, в яких на фазових діаграмах «температура – тиск» й «температура – склад» реалізуються полікритичні точки. Кристали типу $TlInS_2$ – це сегнетоелектрики-напівпровідники з «квазідвовимірною» структурою, в яких реалізується низка структурних фазових перетворень параелектрична-несумірна-сумірна сегнетоелектрична фази. Кристали з несумірною структурою – це такі кристали, в яких у певному інтервалі температур між упорядкованою і неупорядкованою вихідною фазами виникає промодульована надструктура з періодом, некрратним до періоду кристалічної ґратки.

Детальному дослідженню діелектричних властивостей, а саме при високих гідростатичних тисках, кристалів цього типу було присвячено багато робіт. Для ряду сегнетоелектричних кристалів, що володіють несумірною фазою, досліджено вплив гідростатичного тиску на їхні оптичні та акустичні властивості, інфрачервоні спектри відбивання та зроблено спроби розрахувати зонно-енергетичну структуру. Виявлено значну баричну чутливість фазових переходів, баричну залежність потрійних точок та точки зникнення несумірної фази.

Рецензована робота Гомонная О.О. присвячена комплексному дослідженню кристалів типу $TlInS_2$. Насамперед це: розрахунки електронної зонної структури та коливних властивостей, аналіз експериментально отриманих даних із оптичного поглинання, спектроеліпсометрії та раманівського розсіювання, з'ясування ролі електронних і фононних станів

катіонів та аніонних груп у формуванні оптичних властивостей та їх змін, обумовлених ізовалентним заміщенням атомів.

Враховуючи новизну результатів, їх значення для розробки механізму індукування нових ефектів в кристалах, з'ясування особливостей фазових діаграм «температура – склад» та «тиск-температура», теорії та поглиблення розуміння механізмів фазових переходів вважаю, що тема досліджень є **актуальною**.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційну роботу виконано на кафедрі оптики фізичного факультету ДВНЗ «Ужгородський національний університет» у рамках виконання держбюджетних тем: № д.р. 0109U000871 "Фазові діаграми стану та польові ефекти в низькорозмірних кристалах з різним типом дипольного впорядкування" (2009-2012 рр.); № д.р. 0112U001555 "Полікритичні явища та структурні фазові перетворення у низькорозмірних кристалах при високих гідростатичних тисках" (2012-2014 рр.); № д.р. 0115U001096 "Барична та температурна динаміка об'ємних та низькорозмірних систем з різним типом дипольного впорядкування" (2015-2017 рр.); № д.р. 0118U000175 "Польові ефекти та полікритичні явища у складних низькорозмірних сполуках з різним типом дипольного впорядкування" (2018-2020 рр.).

Окремо варто відзначити, що для проведення досліджень автор отримав додаткову підтримку у вигляді грантів від закордонних та українських установ: грант Німецької служби академічних обмінів "Дослідження фазових переходів у монокристалах $TlIn(S_{1-x}Se_x)_2$ методом раманівського розсіювання світла" (Кемніцький технічний університет, Німеччина, 01.06-31.08. 2013 р.); проєкт колективу молодих вчених Інституту фізичної оптики імені О.Г. Влоха МОН України та ДВНЗ «Ужгородський національний університет» "Нові ефективні політипічні акустооптичні матеріали на основі халькогенідних кристалів групи $TlInS_2$: оптимізація геометрії акустооптичної взаємодії" (№ д.р. 0117U006454, 2017-2019 рр.) у рамках програми МОН України з підтримки молодих вчених; спільний українсько-польський науково-дослідний проєкт "Еволюція термоелектричних властивостей матеріалів на основі $TlVX_2$ при просторових обмеженнях та легуванні" в рамках конкурсу Міністерства освіти і науки України та Національної агенції академічних обмінів Республіки Польща (№ д.р. 0121U114007, 2020-2021 рр.).

Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій дисертації.

Обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій забезпечено коректно сформульованою метою та основними завданнями дисертаційного дослідження.

Достовірність отриманих результатів визначається застосуванням сучасних експериментальних методів досліджень, зокрема, спектроскопії раманівського розсіювання, спектральної еліпсометрії, оптичного погли-

нання, X-променевого фазового та X-променевого структурного аналізу, скануючої електронної мікроскопії, енергодисперсійної X-променевої спектроскопії, дилатометрії, а також проведенням теоретичних розрахунків електронної структури та фононних станів методом теорії функціонала густини.

Використання комплексного підходу, що полягав у поєднанні теоретичних розрахунків з експериментальними методиками, дозволив автору з'ясувати роль електронних і фононних станів катіонів та аніонних груп у формуванні оптичних властивостей та їх змін, обумовлених ізовалентним заміщенням атомів сірки атомами селену у твердих розчинах.

Наукова новизна.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що вперше:

1. Методом функціоналу густини з врахуванням поправок Хаббарда та дисперсійної проведено розрахунки електронної зонної структури та коливних властивостей кристала TlInS_2 і шляхом аналізу отриманих даних та експериментальних результатів із оптичного поглинання, спектро-еліпсометрії та раманівського розсіювання з'ясовано роль електронних і фононних станів катіонів та аніонних груп у формуванні оптичних властивостей та їх змін, обумовлених ізовалентним заміщенням атомів сірки атомами селену у твердих розчинах.

2. На підставі аналізу температурних залежностей діелектричних та оптичних (двопроменезаломлення, кут повороту оптичної індикатриси, поглинання, еліпсометрія, раманівське розсіювання) властивостей кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ в області фазових переходів і з врахуванням електрофізичних та дилатометричних даних встановлено їх фазову T - x діаграму в інтервалі концентрацій $0 \leq x \leq 0.25$ і з'ясовано, що точка Ліфшиця при $x \approx 0.05$ не реалізується.

3. У результаті дослідження доменної структури у кристалі TlInS_2 в області існування фаз високого тиску на p - T – фазовій діаграмі виявлено, що у випадку зростання тиску вище за 550 МПа під час переходу у фази високого тиску в площині шарів кристала існують сегнетоеластичні домени.

4. Проведено розрахунки електронних властивостей наночарів TlInS_2 на основі теорії функціоналу електронної густини в рамках узагальненого градієнтного наближення й отримано енергетичні зонні спектри, повні густини електронних станів та діелектричні функції і показано, що зі збільшенням кількості наночарів у надкомірці існує тенденція до зменшення значень ширини забороненої зони та діелектричної проникності.

5. Методами мікрораманівського розсіювання показано можливість створення умов для реалізації процесів кристалізації аморфних тонких (10–200 нм) плівок TlInS_2 та TlInSe_2 в результаті дії лазерного випромінювання певної густини потужності, яка внаслідок теплового ефекту обумовлює утворення кристалітів.

6. У результаті досліджень методом мікрораманівської спектроскопії

склоподібних матеріалів Tl–In–As–Se та Tl–In–As–S різного хімічного складу встановлено, що в них під дією лазерного випромінювання відбувається формування нанокристалів TlInSe₂ і TlInS₂ та виявлено, що цей процес обумовлений фотопластичним ефектом, є незворотним та характеризується залежним від довжини хвилі пороговим значенням густини потужності випромінювання.

7. За результатами мікрораманівської спектроскопії, сканувальної електронної мікроскопії та X-променевого аналізу з'ясовано можливості формування нанокристалів сегнетоелектриків різної морфології, зокрема, обумовлене фотопластичним ефектом утворення нанокристалів SbSI у плівках (1-*x*)As₂S_{3x}SbSI під час дії лазерного випромінювання певної довжини хвилі та густини потужності, і кристалітів Sn₂P₂S₆ внаслідок термообробки матеріалів (1-*x*)As₂S_{3x}Sn₂P₂S₆ різного хімічного складу.

Практичне значення отриманих результатів.

Уточнена *p-T* діаграма кристала TlInS₂ та встановлена *T-x* діаграма кристалів TlIn(S_{1-x}Se_x)₂ можуть стимулювати розвиток теоретичних досліджень фазових переходів і полікритичних явищ у конденсованих системах.

Результати та висновки щодо умов формування сегнетоелектричних нанокристалів різної морфології TlInS₂, TlInSe₂, SbSI та Sn₂P₂S₆ у результаті дії лазерного випромінювання різної довжини хвилі та густини потужності та/або внаслідок термообробки можуть бути використані для створення новітніх матеріалів для різноманітних областей практичного застосування.

Дослідження фізичних властивостей монокристалів TlIn(S_{1-x}Se_x)₂ показали, що деякі їх параметри є сприятливими для створення сучасних ефективних пристроїв функціональної електроніки.

Загальна характеристика дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота складається зі вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел та додатку і викладена на 335 сторінках, з яких 257 сторінок становлять основний текст дисертації, містить 168 рисунків, 20 таблиць і список цитованої літератури із 260 найменувань на 29 сторінках.

Виклад основних наукових результатів характеризується чіткістю, послідовністю, дотриманням сучасної наукової термінології та норм української літературної мови. Ознак порушення принципів академічної доброчесності у дисертації Гомонная Олександра Олександровича на тему «Трансформація електронних і фононних станів у кристалах типу TlInS₂ в області фазових переходів і при просторовому обмеженні» не виявлено, особистий внесок автора вказано у всіх основних наукових працях, опублікованих після захисту ним кандидатської дисертації у 2009 році.

Результати дисертаційної роботи опубліковано у 73 наукових працях, з яких 20 статей у наукових журналах, що входять до наукометричних баз даних Scopus і Web of Science, серед яких 19 відносяться до квартилів Q1-Q3,

7 статей у наукових фахових виданнях України, 2 статті в матеріалах міжнародних конференцій, 1 патент України. Апробацію результатів дисертації проведено на наукових форумах різного рівня (43 тез доповідей в матеріалах українських та міжнародних наукових конференцій).

Дисертація повністю відповідає спеціальності 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

Дискусійні положення та недоліки дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота написана на високому науковому рівні, однак необхідно відзначити деякі недоліки роботи, зокрема:

1. У підрозділі 4.4 наведено T - x фазову діаграму твердих розчинів кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$, яку побудовано на основі низки експериментальних даних, отриманих різними методами. Бачимо (рис. 4.47), що у твердих розчинах за умови $x > 0.10$ температурний інтервал несумірної фази збільшується, так що для зразків з $x = 0.25$ фіксується лише одна аномалія на температурних залежностях більшості фізичних характеристик, що відповідає переходу несумірної–сегнетоелектрична фази. Чи це означає, що у композиційному інтервалі $0.25 \leq x \leq 0.75$, принаймні до морфотропної границі, у цих об'єктах несумірна фаза існує вже за кімнатній температурі?

2. Дисертантом на основі теоретичних розрахунків оцінено деякі оптичні характеристики кристалів TlInS_2 залежно від товщини наночарів (підрозділ 5.1). На стор. 219 автор зазначає, що "отримані результати є важливим кроком у напрямку відкриття нових аспектів можливих застосувань та для встановлення умов синтезу сучасних матеріалів на основі кристалів потрібного халькогеніду талію". Враховуючи те, що кристали є шаруватими зі ван-дер-ваальськими зв'язками, автору варто було б спробувати отримати наночари TlInS_2 , наприклад, механічним відщепленням або інтеркаляцією, та оцінити зміни оптичних властивостей від товщини наночарів експериментальними методами, що дало б можливість порівняти розрахункові й експериментальні дані.

3. Структура дисертації відповідає загальним вимогам, однак можна було краще упорядкувати матеріал. Наприклад, розділ 4 має обсяг 75 сторінок, тоді як розділ 1, де наведено загальну характеристику властивостей об'єктів, методика досліджень та розрахунків, технологічні аспекти отримання кристалів та актуальність поставлених завдань, містить 28 сторінок. Можна було б детальніше розкрити підрозділ 1.1, де описано властивості об'єктів. А результати, представлені у шостому розділі, дещо випадають із загальної концепції дисертації, хоча вони є цікавими і важливими з точки зору розвитку технологій наноструктур на основі складних халькогенідних сегнетоелектриків.

Незважаючи на ці зауваження, варто відмітити, що вони не є визначальними та не впливають на позитивну оцінку дисертаційної роботи загалом.

Загальний висновок.

Таким чином, аналіз роботи, її реферату й основних публікацій здобувача дає підстави стверджувати, що дисертація "Трансформація електронних і фононних станів у кристалах типу $TlInS_2$ в області фазових переходів і при просторовому обмеженні" є завершеним науковим дослідженням і за своєю актуальністю, новизною і науковою цінністю результатів та усіма іншими показниками відповідає вимогам чинного законодавства України та «Порядку присудження та позбавлення наукового ступеня доктора наук», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 17 листопада 2021 року №1197 (зі змінами та доповненнями), а її автор, Гомоннай Олександр Олександрович, безумовно заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

Офіційний опонент,

доктор фізико-математичних наук,
професор, завідувач кафедри загальної фізики
Львівського національного університету
імені Івана Франка

Василь СТАДНИК


22 січня 2025 р.

Стадника В.

