

ВІДГУК

офіційного опонента 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.

Завдяки особливостям поєднання електричних і фотоелектричних властивостей, такі сполуки як TlInS_2 та TlInSe_2 є перспективними матеріалами для створення детекторів та приймачів випромінювання, пристроїв, керованих електричним полем, в умовах підвищеної радіації. Особливістю таких кристалів є те, що можна отримати напівпровідникові шари, які не містять обірваних зв'язків, тобто є стійкими по відношенню до адсорбції, з невисокою швидкістю поверхневої рекомбінації. Чітко виражена шарувато-ланцюгова структура обумовлює анізотропію їх фізичних властивостей. Зокрема, носії заряду можуть вільно рухатися всередині шарів або ланцюгів, тоді як обмеженість їх руху між шарами обумовлюється вандер-ваальсівською взаємодією і малим перекриттям хвильових функцій сусідніх шарів. Крім того, для таких матеріалів характерний ряд фазових переходів, завдяки чому у певному інтервалі температур та/або тисків вони набувають ще й сегнетоелектричних властивостей, які можна змінювати шляхом легування відповідними хімічними елементами та можливістю створення необхідної кількості тонких шарів.

Такий набір властивостей обумовлює значний інтерес до більш глибокого дослідження фундаментальних властивостей таких сполук, а також безумовну актуальність матеріалознавчих досліджень з метою практичних застосувань в нових типах сенсорів та інших оптоелектронних пристроїв.

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

Дисертаційне дослідження проведено на кафедрі оптики Ужгородського національного університету при виконанні цілого ряду держбюджетних тем у період 2009-2020 рр. та кількох грантів закордонних та вітчизняних закладів, зокрема, Німецької служби академічних обмінів (DAAD) ”Дослідження фазових переходів у монокристалах $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ методом раманівського розсіювання світла” у Кемніцькому технічному університеті (01 червень – 31 серпень 2013 р.); спільного українсько-польського проекту ”Еволюція термоелектричних властивостей матеріалів на основі TlBX_2 при просторових обмеженнях та легуванні”, який фінансувався Міністерством освіти і науки України та Національною агенцією академічних обмінів Республіки Польща (NAWA) (2020-2021 рр.) і проекту колективу молодих вчених Ужгородського національного університету та Інституту фізичної оптики імені О.Г. Влоха МОН України (м. Львів) ”Нові ефективні політипічні акустооптичні матеріали на основі халькогенідних кристалів групи TlInS_2 : оптимізація геометрії акустооптичної взаємодії” (2017-2019 рр.) Програми МОН України з підтримки молодих вчених.

Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій дисертації. Відповідно до мети роботи для встановлення основних закономірностей трансформації електронних і фононних станів у кристалах типу $TlInS_2$ в області фазових переходів і при просторовому обмеженні автор скористався рядом ефективних методів дослідження – як оптичних (спектроскопія раманівського розсіювання, поглинання, еліпсометрія, двопроменезаломлення, кут повороту оптичної індикатриси), рентгено-структурних та електронно-мікроскопічних (скануюча електронна мікроскопія у поєднанні з енергодисперсійною рентгенофлуоресцентною спектроскопією, атомна силова мікроскопія), так і дилатометричних, акустичних та діелектричних методів, що забезпечило належну точність і надійність отриманих експериментальних даних, а також сучасними методами теорії функціоналу густини, що послужило детальному обґрунтуванню сформульованих у дисертації наукових положень, висновків та рекомендацій.

Наукова новизна. Постановка основних дисертаційних завдань, вдалий вибір об'єктів та методик дослідження дозволили авторові отримати ряд принципово нових важливих наукових результатів, серед яких особливо варто, на наш погляд, відзначити такі:

1. Вперше за результатами теоретичних розрахунків методами функціоналу густини та з використанням експериментальних даних зі спектро-еліпсометрії, раманівського розсіювання та оптичного поглинання 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 $TlIn(S_{1-x}Se_x)_2$, та при фазових переходах.

2. За результатами оптичних та електрофізичних досліджень в області фазових переходів встановлено діаграму кристалів $TlIn(S_{1-x}Se_x)_2$ "температура фазових переходів – концентрація" в інтервалі $0 \leq x \leq 0.25$ і з'ясовано, що точка Ліфшиця при $x \approx 0.05$ не реалізується.

3. Встановлено, що високотискова фаза кристалу $TlInS_2$ на діаграмі "температура фазових переходів – гідростатичний тиск" є сегнетоеластичною.

4. Вперше методом узагальненого градієнтного наближення теорії функціоналу електронної густини розраховано енергетичні зонні спектри, повні густини електронних станів та діелектричні функції наночарів $TlInS_2$ і показано, що зі збільшенням кількості наночарів існує тенденція до зменшення значень ширини забороненої зони та діелектричної проникності.

5. Вперше з'ясовано механізми процесів формування нанокристалічних об'єктів $TlInS_2$ та $TlInSe_2$ у аморфних плівках та халькогенідному склі при дії лазерного опромінення різної густини потужності.

Практичне значення отриманих результатів. Результати та висновки про формування нанооб'єктів $TlInS_2$, $TlInSe_2$, $SbSI$ та $Sn_2P_2S_6$ внаслідок термообробки й у результаті дії лазерного випромінювання різної густини потужності певної довжини хвилі є важливими для фізики та технології наноструктур і можуть бути успішно використані як для наукових досліджень, так і у виробництві, і свідчать про безумовну спрямованість автора не тільки на

виявлення нових фізичних ефектів, а й на застосування їх для практичних потреб. Відзначимо, що автором також отримано один патент України.

Окремо можна відзначити, що встановлені діаграми "температура фазових переходів – концентрація" кристалів $TlIn(S_{1-x}Se_x)_2$ та "температура фазових переходів – гідростатичний тиск" кристала $TlInS_2$ мають спонукувати теоретичні дослідження в галузі полікритичних явищ у конденсованих системах.

Загальна характеристика дисертаційної роботи. Структура дисертації відповідає рекомендаціям і вимогам до докторських дисертацій, характеризується єдністю змісту, належним чином оформлена, лаконічно та зрозуміло викладена, добре проілюстрована, містить наукові положення та нові науково обґрунтовані результати у галузі фізики напівпровідників і діелектриків, зокрема, вирішує важливу наукову проблему трансформації електронних і фононних станів у шаруватих халькогенідних сегнетоелектриках в області фазових переходів і при просторовому обмеженні.

Дисертація складається з вступу, шести розділів, в кінці кожного з яких сформульовано висновки, загальних висновків, списку використаних джерел із 260 бібліографічних посилань та додатку, в якому подано перелік публікацій автора. Дисертація містить 168 рисунків і 20 таблиць. Загальний обсяг дисертації становить 335 сторінок.

За результатами досліджень дисертаційної роботи опубліковано 73 наукові праці, в тому числі, 20 статей у наукових журналах, індексованих SCOPUS, 7 статей у наукових фахових виданнях України, 2 статті в матеріалах конференцій, 1 патент України та 43 тези доповідей на 35 міжнародних наукових семінарах і конференціях. Серед основних публікацій 4 статті в реферованих журналах, віднесених до 1-го квартиля (Q1: "Journal of Crystal Growth" (2013), "Solid State Communication" (2014), "Journal of Non-Crystalline Solids" (2014), "Applied Surface Science" (2017)), 2 статті – 2-го квартиля (Q2: "Journal of Physics and Chemistry of Solids" (2013), "Acta Acustica united with Acustica" (2018)), 13 статей – 3-го квартиля (Q3: 1 стаття – "High Pressure Research" (2012), 1 стаття – "Journal of Nano- and Electronic Physics" (2017), 1 стаття – "Vibrational Spectroscopy" (2018), 1 стаття – "Acta Physica Polonica A" (2019), 4 статті – "Phase Transitions" (2019, 2020), 2 статті – "Ukrainian Journal of Physical Optics" (2020), 1 стаття – "Integrated Ferroelectrics" (2021), 1 стаття – "Low Temperature Physics" (2022), 1 стаття – "Ukrainian Journal of Physics" (2023)), і 1 стаття – 4-го квартиля (Q4: "Ukrainian Journal of Physics" (2019)) відповідно до класифікації SCImago.

Відзначимо, що особистий внесок автора при проведенні досліджень та у всі основні наукові праці висвітлено у відповідних підрозділах вступу дисертації та реферату й у списку публікацій. Дисертація відповідає принципам академічної доброчесності, не містить академічного плагіату, фабрикації, фальсифікації. У докторській дисертації та наукових публікаціях автора, в яких висвітлені основні наукові результати докторської дисертації, використання текстів, ідей, розробок, наукових результатів і матеріалів інших авторів супроводжується посиланням на відповідні джерела опублікування.

Реферат повною мірою відображає зміст дисертації.

Дисертація відповідає спеціальності 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

Дискусійні положення та недоліки дисертаційної роботи. Отримані автором результати за ступенем наукової новизни, актуальністю, обсягом проведених досліджень, спектром використаних методів дослідження, які забезпечують достовірність та відтворюваність даних, переконливо засвідчують високий науковий рівень дисертації. Водночас слід звернути увагу на те, що робота не позбавлена й окремих недоліків, зокрема:

1. У рамках дисертаційного дослідження отримано методом раманівського розсіювання з використанням спектрометра XPloRa Plus з CCD-камерою цікаві результати щодо утворення кристалітів TlInS_2 та TlInSe_2 у відповідних аморфних плівках внаслідок дії лазерного опромінення з $\lambda = 532$ нм різної потужності та з'ясовано механізм їх утворення. На нашу думку, автору можна було б спробувати провести дослідження для з'ясування можливостей створення ансамблю точкових нанокристалічних об'єктів у аморфних плівках при дії лазерного опромінення, наприклад при переміщенні пучка, що дало б можливість підтвердити утворення нанокристалів методами скануючої та/або трансмісійної електронної мікроскопії.
2. Дисертант провів ретельні і детальні спектроеліпсометричні дослідження кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ у температурному діапазоні $130\div 300$ К в інтервалі енергій $1\div 5$ еВ, які дозволили йому отримати дані щодо змін енергії міжзонних переходів в області фазових переходів. Однак, автору варто було б також проаналізувати спектральні залежності діелектричної проникності кристалів в області краю фундаментального поглинання, що доповнило б інформацію про температурні особливості трансформації електронних станів.
3. При обговоренні результатів дослідження компонентного складу монокристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($x = 0; 0.01; 0.02; 0.03; 0.04; 0.05; 0.06; 0.07; 0.08; 0.1; 0.15; 0.25; 1$) методом енергодисперсійної рентгенофлуоресцентної спектроскопії, автор посилається в т.ч. і на Рис.1.10, на якому наведені СЕМ зображення поверхні кристалів, однак не зазначено яка інформація була використана в даному аналізі зі знімків СЕМ.
4. Автором включено до списку опублікованих робіт 43 тези доповідей на міжнародних наукових форумах, однак у дисертації деякі з них відсутні у списку використаних джерел та немає відповідних посилань, наприклад, тези доповідей у списку публікацій [68] (17th APS topical conference *on shock compression of condensed matter* (26 June – 1 July 2011, Chicago, Illinois, USA), [69] (міжнародна конференція *Mediterranean-East-Europe meeting "Multifunctional Materials"* (12–14 May 2011, Uzhgorod, Ukraine), та деякі інші.

Слід відзначити, що названі недоліки носять рекомендаційний характер і не знижують загальної високої оцінки дисертаційної роботи О.О.Гомоння.

Загальний висновок. На нашу думку, дисертація ”Трансформація електронних і фононних станів у кристалах типу TlInS₂ в області фазових переходів і при просторовому обмеженні” за своєю актуальністю, новизною, науковою та практичною цінністю результатів та іншими показниками відповідає вимогам ”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, член-кореспондент НАН України,
в.о. заступника директора з наукової роботи
Інституту фізики напівпровідників
імені В.Є. Лашкарьова НАН України

Володимир ДЖАГАН

Підпис Володимира Миколайовича Джагана засвідчую:
в.о. вченого секретаря
Інституту фізики напівпровідників
імені В.Є. Лашкарьова НАН України



Роман РЕДЬКО

20 січня 2025 р.