

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію

Гомонная Олександра Олександровича

«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

за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Актуальність теми дослідження.

Дисертація О.О. Гомонная присвячена вивченню природи, особливостей фізичних процесів у шаруватих халькогенідних сегнетоелектриках типу $TlInS_2$ в області фазових переходів, при легуванні та просторових обмеженнях, а також можливостей створення композитів на їх основі. Для досягнення цієї мети були проведені розрахунки фізичних характеристик кристалів $TlInS_2$, $TlIn(S_{0.75}Se_{0.25})_2$ та наночарів $TlInS_2$ за допомогою методів функціоналу густини. Також проведені експериментальні дослідження оптичних (еліпсометрія, раманівське розсіювання, двоприменезаломлення, кут повороту оптичної індикатриси, поглинання) та пружних властивостей кристалів $TlIn(S_{1-x}Se_x)_2$. Окреслено умови кристалізації $TlInS_2$ та $TlInSe_2$ в аморфних плівках та формування нанокристалів з різною морфологією $TlInS_2$, $SbSI$ та $Sn_2P_2S_6$ у композитах на основі As_2S_3 та $TlInSe_2$ у склі As_2Se_3 .

Упродовж багатьох десятиліть кристали з шаруватою структурою привертають увагу науковців як у теоретичному, так і в прикладному аспектах досліджень у галузях сучасної фізики та матеріалознавства. До таких матеріалів належать кристали потрійних халькогенідів талію $TlBX_2$ (де $B = In, Ga$; $X = S, Se$), в яких має місце низка послідовних фазових переходів та реалізуються фізичні процеси, зумовлені особливостями структури та легуючими домішками.

Серед експериментальних досліджень відзначимо роботи, які присвячені вивченню електрофізичних, сегнетоелектричних та оптичних властивостей кристалів цієї групи $TlBX_2$. Зауважимо, що дослідження щодо теоретичних

розрахунків електронної і фононної зонної структури, зокрема, кристалів TlInS_2 , проведено не було. Вони є важливими для прогнозування змін фізичних характеристик у випадках, коли структура кристала з шаруватою структурою може змінюватися завдяки дефектам або при легуванні ізоструктурними атомами і при просторовому обмеженні у наночарах. Крім того, отримання нанокристалів TlInS_2 та TlInSe_2 різними методами, в тому числі й вкраплених в аморфні матриці є надзвичайно важливим завданням в аспекті їх застосування в оптоелектронних пристроях.

Вищенаведене визначає **актуальність теми** виконаних у дисертаційній роботі результатів, які поєднують теоретичні розрахунки із сучасними експериментальними методами досліджень.

Актуальність теми підтверджується також і тим, що результати дисертаційної роботи проведені в рамках чотирьох держбюджетних науково-дослідних тем, затверджених Міністерством освіти і науки України, які виконувалися на кафедрі оптики фізичного факультету ДВНЗ «Ужгородський національний університет» та грантів від українських та закордонних установ, серед яких, зокрема: грант Німецької служби академічних обмінів (DAAD).

Структура та зміст дисертації.

Дисертаційна робота складається із вступу, шести розділів, висновків до кожного розділів, загальних висновків та списку використаних джерел із 260 бібліографічних посилань та додатку. Загальний обсяг дисертації становить 333 сторінки, містить 168 рисунків і 20 таблиць. Дисертаційна робота має логічну структуру, її мова відповідає рівню наукових видань, застосована в роботі наукова термінологія є загальноновизнаною, стиль викладу зручний для аналізу, ясний для розуміння, сприйняття та використання.

У **вступі** обґрунтовано актуальності теми дослідження, сформульовано мету роботи, визначено задачі, визначено зв'язок дисертаційної роботи з науковими програмами кафедри оптики фізичного факультету ДВНЗ «Ужгородський національний університет», висвітлено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, надано відомості про їх апробацію та публікацію результатів дисертації.

У **першому розділі** проаналізовано експериментальні дані з можливістю отримання наноструктур різної морфології та/або композитів з вкрапленими потрійними халько- та халькогалогенідними нанокристалідами $\text{TlInS}(\text{Se})_2$, SbSI та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Подано короткий опис експериментального обладнання та методик, що використовувалися для вивчення фізичних властивостей досліджуваних об'єктів та описано актуальні наближення основних методів розрахунків оптичних і коливних характеристик шаруватих кристалів типу TlInS_2 . Описано технологію вирощування монокристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ в інтервалі концентрацій $0 \leq x \leq 0.25$.

У **другому розділі** роботи проведено дослідження енергетичних зонних спектрів, повних та парціальних густин електронних станів кристалів TlInS_2 і $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ в наближеннях DFT/PBE-D, DFT/LDA-D+U. Розраховано зонні структури кристалів TlInS_2 та $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ і з'ясовано, що ізовалентне заміщення атомів сірки атомами селену у кристалі TlInS_2 суттєво не змінює його енергетичний зонний спектр, а обумовлює участь у формуванні вершини валентної зони і дна зони провідності також p-орбіталей атомів селену. Експериментально досліджено ефект Фарадея у твердих розчинах $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($0 < x \leq 0.25$). На довжині світлової хвилі 632,8 нм за нормальних умов визначено постійну Верде й ефективний коефіцієнт Фарадея.

У **третьому розділі** розраховано дисперсійні криві фононів та парціальні густини фононних станів для кристалів TlInS_2 та $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$. Проведено детальні дослідження спектрів раманівського розсіювання світла кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ при найменшому досягнутому прояві фонон-фононної взаємодії (30 K), проаналізовано композиційну поведінку частот, півширин та інтегральних інтенсивностей фононних мод в інтервалі $0 < x \leq 0.25$. Із експериментальних значень швидкостей поширення акустичних хвиль у кристалі TlInSe_2 визначено всі ненульові коефіцієнти тензорів пружної жорсткості та пружної податливості. Досліджено анізотропію швидкості звуку у кристалі Ti_3PSe_4 і розраховано повні матриці пружної жорсткості та податливості.

У **четвертому розділі** для кристалів $\text{TlInS}_2x\text{Se}_{2(1-x)}$ ($x = 0, 0.05, 0.08, 0.25$) у температурному інтервалі 133 K–300 K за результатами

спектроеліпсометричних вимірювань вперше проаналізовано температурну поведінку діелектричних функцій, спектральні залежності другої похідної діелектричної проникності та амплітуди, енергії критичних точок, параметра уширення і фазового кута та виявлено особливості, пов'язані з фазовими переходами у цих об'єктах.

Проведено температурні дослідження відносного видовження (100–300 К), швидкостей поширення акустичних хвиль (166–300 К) та спектрів раманівського розсіювання (30–300 К) кристала TlInSe_2 , який отримано методом напрямленої кристалізації з розплаву і для якого проведено аналіз за даними енергодисперсійної рентгенофлуоресцентної спектроскопії та рентгенодифрактометрії.

У **п'ятому розділі** розраховано електронні та оптичні властивості наночарів кристала TlInS_2 . Досліджено структурні перетворення у аморфних тонких плівках Tl-In-S під впливом лазерного випромінювання. Виявлено ефекти кристалізації у тонких плівках Tl-In-Se при дії лазерного випромінювання. Встановлено, що при підвищенні густини потужності до 40 кВт/см^2 у спектрах з'являються вузькі лінії, спектральне положення яких вказує на формування кристалітів TlInSe_2 , а також TlSe та In_2Se_3 у місці падіння лазерного променя на поверхню плівки. У склоподібних матеріалах Tl-In-As-Se та Tl-In-As-S методом мікроскопії виявлено, що в них під дією лазерного випромінювання формуються нанокристали TlInSe_2 і TlInS_2 .

У **шостому розділі** досліджено формування кристалітів SbSI у плівках $(1-x)\text{As}_2\text{S}_3\text{xSbSI}$ методами атомної силової мікроскопії і раманівської спектроскопії. Показано, що процес кристалізації нанокристалів SbSI під дією лазерного випромінювання є незворотним і має пороговий характер. Структурні та оптичні дослідження склоподібних і композитних матеріалів на основі As_2S_3 та сегнетоелектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}$ показали, що після відпалу відбувається формування кристалітів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ різного розміру у матриці As_2S_3 .

Обґрунтованість та достовірність представлених результатів у дисертації О.О. Гомонная ґрунтується на використанні сучасного обладнання та методик дослідження, таких як: скануюча електронна мікроскопія, атомна

силова мікроскопія, рентгеноструктурні дослідження, раманівське розсіювання світла, спектроеліпсометричні дослідження, дилатометричні, акустичні й оптичні дослідження та ін. Дослідження виконане на належному науковому рівні, а результати та висновки добре узгоджені.

Підтвердженням достовірності наведених результатів є той факт, що вони опубліковані у високореєтингових наукових журналах, віднесених до кuartилів Q1 та Q2 (6 публікацій), Q3, Q4 (14 публікацій), 7 статей у наукових фахових виданнях України. Апробацію пройшли результати досліджень на 43 наукових конференціях, а загалом за темою роботи опубліковано 73 наукових праць.

Практична значимість роботи. Висновки здобувача щодо практичної значимості виконаних досліджень є обґрунтованими. За результатами досліджень розроблені розрахункові підходи в теоретичному описі електронних і фононних станів кристалів TlInS_2 , $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ та наночарів TlInS_2 можуть бути застосовані при теоретичному моделюванні фізичних характеристик інших класів халькогенідних сполук при легуванні і просторовому обмеженні, у яких присутні ван-дер-ваальсівські зв'язки, і можуть бути використані для розробки нових ефективних методик синтезу та вирощування об'єктів з характеристиками, оптимальними для конкретних випадків практичного застосування. Окреслено умови формування сегнетоелектричних нанокристалів різної морфології TlInS_2 , TlInSe_2 , SbSI та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ у результаті дії лазерного випромінювання різної довжини хвилі та густини потужності та/або внаслідок термообробки.

Наукова новизна одержаних результатів. Дисертаційне дослідження О.О. Гомонная є новим і оригінальним. Представлені результати мають значний внесок у розвиток фізики та технології напівпровідників, зокрема, об'єктів з ван-дер-ваальсівськими зв'язками.

Проведено розрахунки електронної зонної структури та коливних характеристик кристала TlInS_2 (методом функціоналу густини) і шляхом аналізу отриманих даних та експериментальних результатів із оптичного поглинання, спектроеліпсометрії та раманівського розсіювання з'ясовано роль електронних і фононних станів катіонів та аніонних груп у формуванні оптичних властивостей та їх змін.

Дослідження доменної структури у кристалі TlInS_2 в області існування фаз високого тиску на p, T –фазовій діаграмі показало, що при зростанні тиску вище за 550 МПа при переході у фази високого тиску в площині шарів кристала фіксуються сегнетоеластичні домени.

Методами мікроскопічного 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.

Встановлено формування нанокристалів сегнетоелектриків різної морфології, зокрема, обумовлене фотопластичним ефектом утворення нанокристалів SbSI у плівках $(1-x)\text{As}_2\text{S}_{3x}\text{SbSI}$ при дії лазерного випромінювання певної довжини хвилі та густини потужності, і кристалітів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ внаслідок термообробки матеріалів $(1-x)\text{As}_2\text{S}_{3x}\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ різного хімічного складу

У результаті досліджень методом мікроскопічної спектроскопії склоподібних матеріалів Tl-In-As-Se та Tl-In-As-S встановлено, що в них під дією лазерного випромінювання відбувається формування нанокристалів TlInSe_2 і TlInS_2 та виявлено, що цей процес є незворотним та характеризується залежним від довжини хвилі пороговим значенням густини потужності випромінювання, та обумовлений не чисто термічними ефектами, а переважно різким зменшенням в'язкості скла під дією світла та відповідним зростанням мобільності атомів у матеріалі.

Зауваження та побажання до роботи.

Зауваження. 1. У розділі IV вказано, що у результаті досліджень у температурному діапазоні 30 – 300 К спектрів раманівського розсіювання світла монокристалів TlInS_2 , $\text{TlIn}(\text{S}_{0.99}\text{Se}_{0.01})_2$, $\text{TlIn}(\text{S}_{0.97}\text{Se}_{0.03})_2$, $\text{TlIn}(\text{S}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_2$, $\text{TlIn}(\text{S}_{0.92}\text{Se}_{0.08})_2$, $\text{TlIn}(\text{S}_{0.90}\text{Se}_{0.10})_2$, $\text{TlIn}(\text{S}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_2$, $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ встановлено зміни, зумовлені фазовими переходами, що фіксуються в різних діапазонах частот і включають помітне зниження частоти, значне збільшення напівширини та перерозподіл інтенсивності декількох смуг і т.п.

Фазові переходи супроводжуються локальним впорядкуванням / розупорядкуванням локальної структури досліджуваних матеріалів або зміщенням атомів певного сорту відносно інших, в результаті чого відбувається зміна структури кристала. Чи пропонує автор моделі структурних трансформацій представлених кристалів при фазовому переході? Чи проводились квантово-хімічні розрахунки щодо цього явища?

Зауваження. 2. Автор дисертаційного дослідження вказує: «Показано, що процес індукованої лазерним опроміненням кристалізації TlInS_2 і TlInSe_2 у склах на основі халькогенідів арсену обумовлений не чисто термічними ефектами (локальним нагріванням матеріалу під дією лазерного випромінювання), а переважно фотопластичним ефектом, тобто різким зменшенням в'язкості скла під дією світла та відповідним зростанням мобільності».

Для повноти розуміння процесів індукованих лазерним опроміненням авторіві роботи бажано було би детально описати механізм виникнення фотопластичного процесу, що приводить до кристалізації у склах TlInS_2 і TlInSe_2 при незначному впливі термічного ефекту. Зокрема, враховати те, що довжина хвилі опромінення (532 нм) може стимулювати лише підпорогові ефекти.

Зауваження. 3: У шостому розділі досліджується цікаве явище – формування нанокристалів у плівках та склоподібних сплавах внаслідок лазерного опромінення та після термообробки. За різної тривалості опромінення та температури відпалу можуть сформуватись нанокристали різних розмірів та концентрації в кристалічній/склоподібній матриці. Для прогнозування властивостей матеріалів, у склад яких входять наноструктури, важливо знати їх розміри, концентрацію та особливості структури. Такі дослідження можна було би провести за допомогою малокутового розсіювання рентгенівських променів і за формулою Дебая-Шерера оцінити розміри нанокристалів. Це зауваження необхідно вважати як побажання у перспективі подальших досліджень.

Зауваження. 4. Нумерація у змісті для деяких параграфів (Розділ 4, підрозділи 4.1.1, 4.1.2, Розділ 5, підрозділи 5.1., 5.2 ...) дисертації не відповідає номерам сторінок роботи. Зміст привести у відповідність із нумерацією сторінок.

Перелічені зауваження не впливають на загальний високий науковий рівень і практичну цінність дисертаційної роботи.

Заключна оцінка дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота Олександра Олександровича Гомонная «Трансформація електронних і фононних станів у кристалах типу TlInS_2 в області фазових переходів і при просторовому обмеженні» є завершеним науковим дослідженням, в якому отримано нові науково-обґрунтовані результати щодо з'ясування природи та особливостей фізичних процесів у шаруватих халькогенідних сегнетоелектриках типу TlInS_2 при легуванні та просторових обмеженнях і можливостей формування композитів на їх основі.

За своїм обсягом, актуальністю, рівнем наукової новизни, практичної цінності, ґрунтовністю висновків повністю відповідає п. 7, 8, 9 «Порядку присудження та позбавлення наукового ступеня доктора наук», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 17 листопада 2021 р. №1197, вимогам Міністерства освіти та науки України до докторських дисертацій, а її автор заслуговує присудження наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Офіційний опонент:

Завідувач кафедри експериментальної фізики,

інформаційних та освітніх технологій

Волинського національного університету

імені Лесі Українки,

доктор фізико-математичних наук, професор

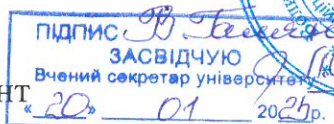
 Володимир ГАЛЯН

Учений секретар

Волинського національного

університету імені Лесі Українки,

кандидат філологічних наук, доцент



 Лариса СЕМЕНЮК