

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Блецкана Михайла Михайловича "Вплив поліморфізму та дефектів на електронну структуру і фотоелектричні властивості халькогенідів олова", подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Серед різноманіття сучасних напівпровідникових матеріалів, характеристики яких дозволяють знаходити для них оптимальні галузі застосування, окреме місце належить халькогенідам елементів IV групи, які у бінарних сполуках проявляють різну валентність. На відміну від широко досліджених кристалічних і склоподібних халькогенідів германію, сульфідів та селенідів олова значно менш вивчені, що відкриває широке поле діяльності для фізиків та матеріалознавців, тим більше, що серед бінарних халькогенідів олова є сполуки з валентністю атомів Sn(II) та Sn(IV), з широкою областю гомогенності на фазовій діаграмі та вираженим поліморфізмом. При цьому в даних матеріалах, зокрема у монохалькогенідах олова, де може спостерігатися помітне відхилення від стехіометрії, домінуючу роль у формуванні напівпровідникових властивостей матеріалів відіграють власні структурні дефекти. Вивчення особливостей будови та характеристик кристалів цього класу важливе для створення сильно компенсованих кристалів SnS і SnSe з низькою концентрацією носіїв заряду для практичних застосувань. Саме це визначає актуальність дисертаційної роботи М.М. Блецкана, присвяченої детальному дослідженню електронної структури та фотоелектричних властивостей халькогенідів олова.

Основні наукові завдання, поставлені перед автором, включали проведення розрахунків зонних структур, повних та парціальних густин станів відомих поліморфних фаз SnS, SnSe та сполук Sn₂S₃, PbSnS₃, SnGeS₃ в рамках методу функціонала густини, встановлення природи електронних станів та з'ясування ролі неподіленої електронної пари двовалентних катіонів у формуванні електронної структури цих напівпровідників; теоретико-груповий аналіз станів енергетичного спектру ромбічних α - і β -фаз SnS і SnSe для визначення симетрії хвильових функцій у високосиметричних точках зони Брилюена та встановлення правил відбору для оптичних дипольних переходів і актуальних позицій Викофа; зіставлення теоретично розрахованих повних та парціальних густин станів з наявними експериментальними рентгенівськими та ультрафіолетовими фотоелектронними спектрами кристалів SnS, SnSe і Sn₂S₃; дослідження природи формування хімічного зв'язку в бінарних та потрійних халькогенідних напівпровідниках даного класу на основі розрахованих карт розподілу густини електронного

заряду; вивчення впливу власних та домішкових точкових дефектів на електронну структуру і фотоелектричні властивості кристала SnS ; аналіз впливу умов вирощування кристалів SnGeS_3 на їх електричні та фотоелектричні властивості.

Результати проведених автором досліджень викладено у чотирьох розділах, які разом із вступом, висновками та списком використаних джерел становлять структуру дисертації. У першому розділі зроблено ґрунтовний огляд наявних літературних даних про структуру, фазові діаграми та фізичні властивості досліджуваних халькогенідів олова, узагальнено наявні результати дослідження їх структури та вказано на основні розбіжності між ними. Другий розділ містить результати теоретичних розрахунків з перших принципів електронних структур поліморфних α -, β -, і γ -фаз кристалів SnS та SnSe . Тут проаналізовано особливості основних наближень теорії функціонала густини (LDA, GGA, LDA+U, GGA+U), застосованих при розрахунках електронної структури монохалькогенідів олова, виконано теоретико-груповий аналіз станів валентної зони та зони провідності у високосиметричних точках і напрямках зон Брилюена, одержано симетрії хвильових функцій, правила відбору для прямих оптичних переходів, актуальні позиції Викофа, виявлено давидовське розщеплення, проаналізовано структуру і генезис підзон валентної зони. У третьому розділі проаналізовано вплив точкових дефектів (катіонних та аніонних вакансій, дефектів френкелівського типу, домішок, вакансійно-домішкових комплексів) на електронну структуру та просторовий розподіл електронної густини дефектних кристалів SnS , експериментально досліджено електричні та фотоелектричні характеристики шаруватих кристалів SnS:Sb . Четвертий розділ присвячено вивченню електронних структур сесквісульфіду олова Sn_2S_3 та його аналогів PbSnS_3 і SnGeS_3 зі змішаною валентністю катіонів. На основі розрахунків у рамках теорії функціонала густини отримано дані про структуру та природу формування їх електронних зон, просторовий розподіл густини електронного заряду, експериментально проаналізовано спектри фотопровідності та термостимульованого струму тіогерманату олова, побудовано відповідну енергетичну модель центрів рекомбінації та прилипання у його забороненій зоні.

У ході виконання дисертаційної роботи було отримано ряд нових важливих та цікавих результатів, які вносять значний внесок у встановлення електронної структури халькогенідів олова, з'ясування впливу типу кристалічної будови, власних та домішкових дефектів, заміщення $\text{Sn} \rightarrow \text{Ge}$ і $\text{Sn} \rightarrow \text{Pb}$ на її особливості. Вагомими і пріоритетними результатами, на нашу думку, є розрахунок зонної структури, повної та локальних парціальних густин електронних станів, побудова карт просторового розподілу електронної густини бездефектних поліморфних α -, β - і γ -фаз SnS і SnSe , виконані в рамках методу функціонала густини (LDA- і LDA+U-набли-

ження), встановлення природи енергетичних зон і особливостей формування давидовських дублетів, сформульовані правила відбору для оптичних дипольних переходів (на основі теоретико-групового аналізу енергетичних станів ромбічних α - і β -фаз SnS і SnSe), моделювання (в рамках теорії функціонала густини з використанням суперкомірок) впливу дефектів (катіонні та аніонні вакансії, дефекти френкелівського типу, домішки, домішково-вакансійні комплекси) на електронну структуру SnS , встановлення природи дефектних станів та оцінка глибин їх залягання в забороненій зоні. Важливо відзначити хорошу кореляцію розрахованих у рамках дисертаційного дослідження повних та парціальних густин станів у валентній зоні ромбічних α -фаз SnS , SnSe та Sn_2S_3 з експериментальними результатами досліджень рентгенівської та ультрафіолетової фотоелектронної спектроскопії, що дозволило ідентифікувати природу смуг у фотоелектронних спектрах. Особливої уваги заслуговують результати розрахунків електронних спектрів кристалів Sn_2S_3 , PbSnS_3 , SnGeS_3 , які істотною мірою залежать від локалізації неподіленої електронної пари в одній зі структуроутворюючих одиниць – октаедри чи тетраедри.

Не менш цікавими, на наш погляд, є нові результати проведених автором досліджень електричних та фотоелектричних властивостей моносulfіду олова. Зокрема, привертає увагу ефект самокомпенсації легування кристалів SnS донорною домішкою Sb , який, починаючи з деякої величини концентрації, супроводжується утворенням комплексів типу "домішка+вакансія". Автором встановлено, що електричні та фотоелектричні властивості кристалів SnGeS_3 залежать від особливостей його вирощування методом Бриджмена. На основі виконаних у дисертації вимірювань стаціонарних і кінетичних характеристик фотопровідності і термостимульованої провідності автором запропоновано схему локальних рівнів у забороненій зоні, яка включає три центри прилипання, два центри повільної рекомбінації та один центр швидкої рекомбінації. Відображенням практичної цінності проведених автором досліджень є, зокрема, отриманий ним патент на фотоелектричний датчик.

Водночас слід зауважити, що дисертаційна робота М.М. Блецкана не позбавлена й окремих недоліків, серед яких, на нашу думку, варто виділити такі:

1. Автор, що цілком виправдано, багато уваги приділив теоретичним методам дослідження халькогенідів олова, однак, на нашу думку, занадто скромно охарактеризував застосовані ним експериментальні методики. При дослідженнях електричних та фотоелектричних властивостей кристалів SnS , активованих Sb (підрозділ 3.6), автор, аналізуючи результати проведених експериментів, практично не подає деталей експерименту, обмежившись трьома дуже короткими реченнями (стор. 135). Натомість у наступному розділі, присвяченому кристалам SnGeS_3 (підрозділ 4.5.2) автор

дещо детальніше описує ці експериментальні методики, однак з тексту незрозуміло, чи їх було використано і для досліджень, описаних у попередньому розділі. На наш погляд, слід було або виділити опис експериментальних методик в окремий підрозділ і розмістити його перед аналізом відповідних результатів, або ж приділити цим деталям належну увагу безпосередньо в кожному з відповідних підрозділів. Це також дало б змогу краще оцінити можливі похибки і неточності та причини їх виникнення.

2. Для аналізу механізмів процесів, пов'язаних з рекомбінацією та захопленням носіїв заряду в кристалах SnGeS_3 , автор залучає результати проведених досліджень фотопровідності та термостимульованих струмів. На нашу думку, важливі додаткові дані для підтвердження зроблених висновків дали б додаткові дослідження термостимульованої фотолюмінесценції в цьому матеріалі, однак, на жаль, такі дослідження в дисертації не аналізуються.

3. Є окремі зауваження щодо мовно-стильового та технічного оформлення дисертації. У першому розділі, що являє собою огляд літератури, автор, очевидно, використовуючи джерела, опубліковані різними мовами, на окремих рисунках (рис. 1.4 і 1.5) залишає непояснені позначення, які не несуть очевидного з точки зору української мови змістового навантаження. На рис. 1.3, 1.14 та 1.15 замість українського позначення десяткового логарифма "lg" використано англійське "log". Зустрічаються поодинокі невдалі формулювання, що певною мірою спотворюють зміст тверджень – наприклад, "посередні методи" (стор. 15) замість "опосередковані методи". У роботі трапляються окремі русизми – "із-за" (стор. 15), "склад пару" (стор. 19) замість "склад пари", жіночий рід слова "ступінь" замість чоловічого (стор. 26), "розвитою" замість "розвинутою" (стор. 127) та ін. В окремих випадках є непослідовність у написанні термінів – "термо-ЕРС" (стор. 21) і "фотоерс" (стор. 135) та "ерс" (стор. 136). Автор непослідовний щодо дотримання загальноприйнятого курсивного накреслення латинських літер на позначення фізичних і математичних величин.

Наведені зауваження, на нашу думку, не зменшують загальної наукової цінності дисертаційної роботи. В цілому дисертація являє собою закінчене наукове дослідження, в якому отримано нові, науково обґрунтовані результати в галузі фізики напівпровідників та напівпровідникового матеріалознавства.

На наш погляд, результати роботи можна рекомендувати для використання науковцями, що працюють у галузі фізики напівпровідників, матеріалознавства, а також при розробці лекційних курсів з фізики напівпровідників, фізики твердого тіла, зокрема в Інституті фізики НАН України, Інституті фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України, Київському національному університеті ім. Т. Г. Шевченка, Чернівецькому національному університеті ім. Ю. Федьковича, Ужгородському націо-

нальному університеті, Прикарпатському національному університеті ім. В. Стефаника, Національному університеті “Львівська політехніка”, Львівському національному університеті ім. І. Франка, в інших наукових та освітніх установах України.

Текст автореферату відображає основний зміст дисертації. Отримані автором результати опубліковано в шести статтях у наукових фахових журналах, оприлюднено на ряді авторитетних всеукраїнських та міжнародних наукових форумів. Зазначимо, що дисертаційне дослідження М.М. Блецкана виконано у відповідності до науково-дослідних тем, які виконувалися в Ужгородському національному університеті.

Враховуючи наведені вище аргументи, вважаю, що дисертаційна робота “Вплив поліморфізму та дефектів на електронну структуру і фотоелектричні властивості халькогенідів олова” цілком задовольняє вимоги департаменту атестації кадрів МОН України щодо кандидатських дисертацій, а її автор, Михайло Михайлович Блецкан, заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

Офіційний опонент
доктор фіз.-мат. наук,
провідний науковий співробітник
Інституту електронної фізики НАН України



Ю.М. Ажнюк

Підпис Ю.М. Ажнюка засвідчую:

Вчений секретар
Інституту електронної фізики НАН України



З.З. Торич

