

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

Більшість фундаментальних фізичних властивостей сполук в конденсованому стані визначаються особливостями їх електронно-енергетичної будови. Тому дослідження зонної структури напівпровідникових кристалів халькогенідів олова в області заповнених і вільних (незаповнених) станів є надзвичайно актуальну задачею. Відомо, що для монохалькогенідів олова існує три поліморфні модифікації, а тому зміна фазового стану під впливом зовнішніх умов неодмінно відобразиться на їх електронній структурі. Крім того, актуальну задачею сучасної хімії й фізики твердого тіла є вивчення змішаної валентності, оскільки наявність в сполуках Sn_2S_3 , PbSnS_3 , SnGeS_3 катіонів з різною валентністю відобразиться, насамперед, на електронній структурі цих кристалів, а значить і на їх фізико-хімічних властивостях.

Дисертаційна робота Блецкана М.М. присвячена дослідженю з перших принципів електронної структури, природи хімічного зв'язку відомих поліморфних фаз монохалькогенідів олова та сполук Sn_2S_3 , PbSnS_3 , SnGeS_3 зі змішаною валентністю катіонів, а також впливу власних та домішкових точкових дефектів на їх електронно-енергетичні, електричні та фотоелектричні властивості. Заважаючи на важливість поставленої проблеми з точки зору фундаментальних проблем фізики напівпровідників та прикладну цінність досліджуваних матеріалів, тематика даної дисертаційної роботи безсумнівно є **актуальною**.

Дисертація складається із вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел. Загальний обсяг роботи складає 191 сторінку, які включають 74 рисунки і 29 таблиць. У роботі використано 183 літературні джерела.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, визначено об'єкт, предмет і методи дослідження, сформульовано мету і завдання роботи, наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, а також особистий внесок здобувача. Наведено зв'язок дисертаційної роботи з науковими темами та планами, дані про апробацію та кількість публікацій автора за темою дисертації, а також викладено зміст дисертації за розділами.

У **першому розділі** дисертації наведено огляд літературних даних, в якому узагальнено результати досліджень діаграм станів систем $\text{Sn}-\text{X}$ та $\text{SnX}-\text{M}$ (де $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{M} = \text{Sb}, \text{Bi}$), проведено опис та аналіз кристалічних структур усіх відомих поліморфних модифікацій моносульфіду та моноселеніду олова. В цьому розділі також узагальнено основні результати по дослідженю електрических властивостей, зонних структур, розрахованих різними методами, та краю оптичного поглинання кристалів SnS та SnSe .

У **другому розділі** автор навів загальний опис теорії функціонала густини з використанням деяких аспектів квантової механіки, дав пояснення до викори-

станих в роботі наближень і поправок для обмінно-кореляційної взаємодії, узагальнив та детально описав основні параметри та умови розрахунків. Для низько- і високотемпературних ромбічних фаз монокалкогенідів олова проведено теоретико-груповий аналіз, що дало інформацію про симетрії хвильових функцій, правила відбору для оптичних переходів, актуальні позиції Викофа, давидівські дублети. Для всіх відомих поліморфних фаз моносульфіду та моноселеніду олова проведено розрахунки зонних структур, повних та парціальних густин електронних станів і просторового розподілу густини валентного заряду. З тексту роботи випливає, що активну участь у формуванні середньої підзони та вершини валентної зони кристалів SnS та SnSe беруть *s*-стани неподіленої пари олова, що є досить цікавим результатом участі нез'язаних електронів у формуванні зонної структури. Для підтвердження правильності проведених розрахунків автор провів зіставлення розрахованих повних густин станів $N(E)$ низькотемпературних α -фаз SnS та SnSe з відомими експериментальними рентгенівськими та ультрафіолетовими фотоелектронними спектрами; чітко видно якісне і кількісне узгодження теорії та експерименту. Наявність давидівського розщеплення в електронних спектрах пояснено за допомогою аналізу симетрії хвильових функцій та зонних спектрів у двовимірній та тривимірній моделях. Проведено аналіз природи хімічного зв'язку на основі розрахованого просторового розподілу густини валентного заряду в 3D та 2D зображеннях.

У третьому розділі проведено дослідження впливу власних та домішкових точкових дефектів на електронну структуру, електричні та фотоелектричні властивості нелегованих та спеціально легованих кристалів елементами V групи Періодичної таблиці. Тут також описано наближення суперкомірки та основні особливості розрахунку електронних структур дефектних кристалів. З використанням наближення суперкомірки проведено моделювання впливу різних типів власних (катіонні та аніонні вакансії, Френкелівського) та домішкових (катіонні домішки заміщення P, Sb, Bi \rightarrow Sn та комплексу $\{Sb_{Sn}-V_{Sn}\}$) точкових дефектів на електронну структуру моносульфіду олова. У цьому ж розділі приведені основні результати по дослідженню стаціонарних характеристик фотопровідності та фотоерс кристала SnS:Sb.

У четвертому розділі узагальнено результати розрахунків електронної структури сполук Sn_2S_3 , $PbSnS_3$ і $SnGeS_3$ зі змішаною валентністю катіонів. Необхідно відмітити, що дане дослідження електронних властивостей для цих сполук проведено вперше. На початку цього розділу наведено опис кристалічних структур цих сполук та виділено участь у її формуванні катіонів з різною валентністю. Шляхом порівняння розрахованих повних і парціальних густин електронних станів бінарних сполук SnS, PbS, SnS₂, GeS₂ та потрійних $Sn^{II}Sn^{IV}S_3$, $PbSnS_3$, $SnGeS_3$ ідентифіковано внески станів двовалентних атомів Sn^{II} і Pb^{II} (зокрема *s*-станів неподіленої електронної пари) та чотиривалентних атомів Sn^{IV} і Ge^{IV} у кристалічні орбіталі сполук зі змішаною валентністю. Розраховані повна та S3p-парціальна густини станів кристала Sn_2S_3 зіставлені з відомими фотоемісійними спектрами. Для різних кристалографічних площин побудовані карти розподілу електронної густини, на підставі чого проведено аналіз характеру хімічного зв'язку в даних сполуках. Тут також узагальнено результати

ти комплексного дослідження електричних та фотоелектричних властивостей кристалів SnGeS_3 . Встановлено, що основні фізичні властивості кристала SnGeS_3 сильно залежать від умов його вирощування.

У **висновках** узагальнено та сформульовано основні результати досліджень дисертаційної роботи. Найважливішими фундаментальними та практичними результатами дисертації слід вважати отримані розрахункові дані по електронним структурам, густинам станів, просторовому розподілу електронної густини, а також експериментальні дані по електричним, фотоелектричним властивостям широкого набору кристалів халькогенідів олова. Проведено дослідження впливу поліморфізму, власних та домішкових точкових дефектів, змішаної валентності на електронні властивості халькогенідів олова.

Результати, приведені в дисертаційній роботі Блецкана М.М. містять важливе **практичне значення**, можливість використання отриманих результатів з точки зору прикладної фізики, напівпровідникового матеріалознавства і приладобудування. Установлені в роботі закономірності зміни електронної будови і хімічного зв'язку бінарних і потрійних халькогенідів олова залежно від хімічного складу і природи легуючої домішки складають основу для розуміння мікрокопічної природи впливу дефектів на фізичні властивості і передбачають шляхи їх цілеспрямованого регулювання й оптимізації. Виявлені закономірності зміни електронних спектрів і фотоелектричних характеристик моносульфіду олова при введенні домішок V групи можуть слугувати основою для цілеспрямованого вирощування цих кристалів з заданими властивостями, а здатність кристалів SnS:Sb генерувати фото-е.р.с. дозволяє використовувати їх для створення перетворювачів сонячної енергії та різноманітних датчиків. Наявність серед публікацій Блецкана М.М. Патенту України на винахід безумовно підтверджує вищеведене твердження про реальний практичний інтерес отриманих результатів.

Обґрунтованість та достовірність результатів дисертаційної роботи за-
безпечена застосуванням широко апробованих методів розрахунку електронної структури на основі теорії функціонала густини, які характеризуються високим та контролюваним рівнем точності. Отримані розрахункові результати добре узгоджуються з експериментальними даними, отриманими безпосередньо автором та іншими наявними в літературі даними. Узгодження розрахункових та експериментальних результатів підтверджує правильність проведених розрахунків.

Загалом дисертаційна робота Блецкана М.М. є завершеним науковим дослідженням, яке містить конкретну мету, важливі результати, наукову новизну та цінність. Результати роботи пройшли апробацію на міжнародних та всеукраїнських наукових конференціях, семінарах, симпозіумах високого рівня, про що свідчить географія та назви відвіданих наукових форумів. Основні результати опубліковані в 23 роботах, серед яких 6 статей у провідних наукових реферованих фахових журналах, більшість з яких англомовні та включені до наукометричних баз даних. Автореферат оформлено згідно чинних вимог і він повністю відображає зміст та основні положення дисертаційної роботи.

Водночас робота Блецкана М.М. містить деякі недоліки і тому до неї слід

зробити наступні зауваження і побажання:

1. Як відомо і як підкреслює автор в своїй роботі, розрахунки в рамках теорії функціонала густини з використанням стандартних наближень локальної густини та узагальненого градієнта дають занижені значення ширини забороненої зони. Використані в розрахунках наближення з поправкою Хабарда на кулонівську взаємодію частково знімають цю проблему, але ця поправка в якійсь мірі є емпіричним параметром, тому доцільно було б провести розрахунки з використанням гібридних функціоналів або інших відомих методик.
 2. Враховуючи, що використаний в дисертаційній роботі метод функціонала густини дає можливість проведення розрахунків більш широкого набору властивостей і параметрів для твердих тіл, то роботу надзвичайно б підсили результати розрахунків фононних спектрів, діелектричної функції та краю поглинання.
 3. Одним з основних параметрів вивчення впливу дефектів на електронну структуру є оцінка енергії утворення точкових дефектів, які дають інформацію про імовірність утворення того чи іншого точкового дефекту і вони розраховуються досить просто з використанням значень повної енергії структури та енергій ізольованих атомів. Імовірно, такі дані були отримані автором, але нажаль в тексті дисертації вони не були наведені.

Тим не менше, основні результати даної роботи є новими і оригінальними, а вказані зауваження жодним чином не применшують наукове значення отриманих в дисертації результатів і не впливають на загальну високу оцінку дисертаційної роботи Блецкана М.М.

Вважаю, що дисертаційна робота «Вплив поліморфізму та дефектів на електронну структуру і фотоелектричні властивості халькогенідів олова» за обсягом виконаних досліджень, науковою і практичною цінністю отриманих результатів в повній мірі відповідає вимогам «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 року, а її автор, Блецкан Михайло Михайлович, безумовно заслуговує на присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук зі спеціальністі 01.04.10 – фізики напівпровідників і діелектриків.

Офіційний опонент
професор кафедри фізики
твердого тіла ЛНУ ім. І.Франка

Стадник, В. Й.

