

**Відгук офіційного опонента**  
на дисертацію **Соловйова Миколи Володимировича**  
**«ТРАНСФОРМАЦІЯ ЕНЕРГІЇ ЕЛЕКТРОННИХ, ЕКСИТОННИХ ТА**  
**ФОНОННИХ ЗБУДЖЕНЬ В КРИСТАЛАХ ГРУПИ  $A_4BX_6$ »**

представлену до захисту на здобуття  
наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук  
за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні

**Актуальність тематики**

Впродовж останніх 20 років спостерігається бурхливий розвиток галузей науки, промисловості та медицини де застосовуються напівпровідникові детектори – сьогодні це не тільки спеціалізовані застосування у фізиці високих енергій та матеріалознавстві, але й широкий клас пристроїв у різних галузях – від військово-космічної до медико-біологічної. Напівпровідникові детектори забезпечують високу координатну та енергетичну роздільну здатність, що є основною причиною актуалізації наукових пошуків у цій сфері. На сьогодні на ринку, в силу високого ступеня уніфікації і відтворюваності технології, домінують напівпровідникові детектори на основі монокристалів кремнію, в меншій мірі арсенідів галію. Поряд з цим, необхідність підвищення роздільної здатності також вимагає нових функціональних матеріалів для детекторів випромінювання стабільних, з максимально можливою дискретністю, чутливих елементів. Конкретні варіанти застосування, наприклад, системи реєстрації високоенергетичних рентгенівських променів або використання напівпровідникових детекторів як активних мішеней, передбачають застосування матеріалів з великим атомним номером. Таким чином, майбутнє прикладне використання напівпровідникових детекторів, у значній мірі, визначається можливостями технології створення високошвидкісних сенсорів, що забезпечують необхідні швидкості зчитування інформації та можливостями їх роботи в умовах гранично високих радіаційних навантажень, що в свою чергу передбачає цілеспрямований науковий пошук нових функціональних матеріалів для детекторів електромагнітного випромінювання рентгенівського та гамма-діапазону, які характеризуватимуться високою ефективністю у широкому інтервалі температур.

Перспективними в цьому плані є широкозонні напівпровідники - потрійні сполуки групи  $A_4BX_6$  ( $A = In, Tl, \dots$ ;  $B = Mg, Cr, Mn, Cd, Hg, Pb, \dots$ ;  $X = Cl, Br, I, \dots$ ), які розробляються відносно давно, проте інтерес до них відновився впродовж останніх 10-15 років у результаті розвитку таких галузей, як нелінійно-оптичні системи (в першу чергу інфрачервоного діапазону) та детектори частинок високих енергій. Водночас збільшується й необхідність у ефективних сенсорах високоенергетичного випромінювання для медицини, а також для ультрашвидких сцинтиляторів для космічної сфери. Понри значні напрацювання у цій галузі, сполуки групи  $A_4BX_6$  можуть формувати різні структури зі значними варіаціями ширини забороненої зони, провідністю та іншими характеристиками. Значною проблемою залишається і термостабільність структури сполук  $A_4BX_6$ . У цьому розрізі тематика дисертаційної роботи Соловйова Миколи Володимировича. метою якої стало з'ясування основних закономірностей впливу кристалічної структури кристалів  $Tl_4HgI_6$  та  $Tl_4CdI_6$ ,

енергетичних діаграм, оптичних та електричних властивостей, на трансформацію їх електронних, фононних та екситонних збуджень, поза сумнівом є **актуальною**.

Варто зауважити, що представлена робота виконана у рамках наукової тематики Львівського національного університету імені Івана Франка, зокрема при реалізації наукових проектів «Механізми трансформації оптичної індикатриси в кристалічних фероїках та напівпровідникових кристалах типу  $A_4BX_6$ » та «Нові матеріали функціональної електроніки на основі напівпровідникових та діелектричних кристалів груп  $A_4BX_6$  та  $A_2BX_4$ », що є додатковим свідченням актуальності її тематики.

Основними об'єктами досліджень автором аналізованої роботи обрано процеси структуроутворення, а також оптичні та електрофізичні властивості напівпровідників з шаруватою структурою на основі сполук йодидів кадмію та талію. Автором реалізовано значний обсяг експериментальних досліджень впливу умов отримання на оптичні властивості та електро- і теплофізичні характеристики багатокомпонентних анізотропних кристалів й отримано цілий ряд цікавих як з наукової, так і з практичної точок зору результатів, зокрема, було простежено ефекти розмірного квантування екситонних станів при зміні розмірності кристалів досліджуваних сполук (при переході від тримірного до квазінульмірного станів).

#### **Достовірність та ступінь обґрунтування наукових положень**

Аналіз отриманих експериментальних результатів дисертаційної роботи Соловйова М. В. свідчить про високий рівень планування та реалізації експериментальних досліджень. Робота в цілому завершена, як з точки зору постановки експериментальних завдань, так і з позицій підбору використаних для інтерпретації емпіричних даних теоретичних моделей.

Достовірність отриманих результатів, більшість з яких одержано вперше, визначається використанням апробованих методів досліджень, зокрема, структурних (рентгеноструктурний аналіз) та оптичних (фотолюмінесценція, оптичне поглинання, інтерференційно-поляризаційна спектроскопія, раманівська спектроскопія), комплексу засобів вимірювання електрофізичних величин, а також застосуванням загальноприйнятих методик для теоретичних розрахунків та підходів до інтерпретації отриманих експериментальних даних.

З огляду на це, можна зробити висновок, що представлені у дисертаційній роботі Соловйова М. В. експериментальні результати є **достовірними**. Критичний аналіз сукупності представлених в роботі даних дозволив, зокрема, вивчити вплив структурних параметрів особливостей кристалів сполук йодидів кадмію та талію на їх оптичні властивості.

Основні результати, отримані в роботі, викладені автором в 19 наукових працях (з них 5 це статті, включені до міжнародних наукометричних баз), презентувалися на ряді конференцій і пройшли необхідну апробацію. Таким чином, основні результати та висновки дисертаційної роботи Соловйова М. В. є **науково-обґрунтованими**.

## **Структура та обсяг дисертаційної роботи**

Відзначимо, що дисертаційна робота за структурою і викладом відповідає вимогам МОН України, зокрема вона складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків та списку цитованої літературних джерел. Загальний обсяг дисертації містить 136 сторінку, 62 рисунки і 10 таблиць, які включено в текст роботи та список використаних джерел у кількості 101 найменувань.

## **Наукова новизна**

Застосування комплексного підходу до структурної побудови дисертації та широкий експериментальний матеріал дозволили автору достатньо повно підійти до розв'язання цілого ряду завдань роботи, зокрема здійснити оптимізацію процесу отримання монокристалів сполук Tl-Hg-I і Tl-Cd-I, розрахунки зонної структури, густини станів, фононного спектру для цих систем, дослідити взаємозв'язок параметрів структури та електротермічних властивостей, а також описати їх оптичні характеристики. При цьому автором сформульовано цілий ряд як положень наукової новизни, так і висновків, серед яких можна відзначити наступне. Миколою Володимировичем здійснено розрахунок зонної структури кристалів системи Tl-Hg-I і Tl-Cd-I та за розподілом густини станів, які формують заборонену зону, встановлено, що край фундаментального поглинання в кристалах  $Tl_4HgI_6$  та  $Tl_4CdI_6$  формується прямозонними переходами в Hg-I та Tl-I комплексах, причому доведено анізотропний характер електронно-енергетичного спектру досліджуваних кристалів. Інший цікавий результат стосується формування вібраційних представлень на основі узагальнення даних рентгеноструктурного аналізу, раманівської та UV-vis спектроскопій для сполук систем Tl-Hg-I і Tl-Cd-I, причому автором показано, що максимальна за інтенсивністю смуга коливань раманівського спектру, яка відповідає коливній моді  $A_{1g}$ . Крім цих, основних, присутній ряд інших важливих висновків, кожен з яких має риси наукової новизни.

## **Практична цінність**

Отримані в процесі виконання дисертації результати мають загальнонаукову, технологічну, а також методичну цінність. Зокрема, автором на основі узагальнення рентгеноструктурних досліджень, оптичних досліджень (спектроскопія люмінесценції, подвійне променезаломлення), вольт-амперної характеристики, розрахунків зонної структури отримано важливий масив інформації про взаємозв'язок структури, оптичних та електротермічних характеристик сполук систем Tl-Hg-I і Tl-Cd-I. Наприклад, показано, що подвійно-променезаломні властивості у поєднанні з оптичною прозорістю в інфрачервоній області робить перспективним застосування кристалів систем Tl-Hg-I і Tl-Cd-I як активних компонент оптичних систем та приладів (поляризаційних призми), причому за результатами досліджень одержано патент України на винахід. Іншим цікавим результатом є висновок про можливість створення ефективних детекторів високоенергетичного випромінювання та сцинтиляторів на принципах зміни низькотемпературних спектрів фотолюмінесценції у монокристалах систем Tl-Hg-I і Tl-Cd-I з нано- чи мікрровключеннями фаз йодидів талію та ртуті. Водночас, досліджувані сполуки мають певний потенціал практичного

використання сполук як датчика температури. Очевидно, що результати дисертації можуть бути використані при постановці лабораторних практикумів до спеціальних курсів, які читаються студентам фізичного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка.

### Зауваження

Водночас, у дисертаційній роботі Соловійова М.В. присутній ряд недоліків, серед яких можна виділити такі:

1. На сторінці 69 дисертаційної роботи сказано "...на рисунку 3.1 приведено експериментальні дифрактограми сполук  $Tl_4HgI_6$  та  $Tl_4CdI_6$ ..." в той час як на рис. 3.1 міститься тільки дифрактограма  $Tl_4HgI_6$  (причому рефлекси на цій дифрактограмі не індексовані) та відсутня теоретична дифрактограма, що значно утруднює аналіз і робить твердження автора про монофазний стан матеріалів не до кінця обґрунтованим.
2. Не до кінця зрозумілими є мотиви вибору модельних припущень, застосованих автором при розрахунку зонної структури кристалів  $Tl_4HgI_6$  і  $Tl_4CdI_6$  в рамках теорії функціоналу електронної густини. При порівнянні результатів розрахунків ефективних мас дірок та електронів для  $Tl_4CdI_6$  отримано якісну, але не кількісну збіжність (для дірок  $0.16m_e$  при експериментальному значенні  $0.44m_e$  і для електронів  $0.14m_e$  при експериментальному значенні  $0.30m_e$ ). Варто було надати адекватну інтерпретацію цих значних розбіжностей.
3. Спектри пропускання у інфрачервоному діапазоні для матеріалів  $Tl_4HgI_6$  і  $Tl_4CdI_6$  (рис.3.5, с.84 дисертаційної роботи) характеризуються суттєвими відмінностями, які не було проаналізовано належним чином. Окрім того, при обговоренні спектрів використовуються посилання на спектральні діапазони, виражені у мікрометрах, тоді як самі спектри зображені у класичному представленні (коефіцієнт пропускання як функція хвильового числа), що значно утруднює сприйняття інформації.
4. Залежності опору та температурного коефіцієнту опору досліджуваних кристалів від температури, наведені на рис. 4.4 та 4.5, представлені з використанням сплайн-апроксимації, що не передбачає жодного фізичного підґрунтя. Відсутність аналізу можливих похибок розрахунку значень питомого опору не дозволяє однозначно інтерпретувати стрибок цього параметру, що фіксується для матеріалу  $Tl_4HgI_6$  в інтервалі температур 423 – 465 К, яке пов'язується автором з структурною перебудовою кристалу. Таким чином, це припущення потребує додаткової аргументації.
5. У дисертаційній роботі (підрозділ 3.3 на стор. 78 та співвідношення 3.5-3.7) автором представлено результати теоретико-групового аналізу коливних мод кристалу  $A_4BX_6$ . Автором стверджується, що "...Порівнюючи експериментальні дослідження із теоретичними розрахунками була встановлена відповідність фононних мод з максимумами СКР...". Водночас, до не кінця зрозуміло, як саме отриманий результат корелює з експериментальними раманівськими спектрами (рис.3.4).

6. Автором приділено недостатньо уваги аналізу можливого впливу нано- або мікрочастинок (ймовірно об'ємноцентрованої фази ТІІ) на оптичні характеристики кристалів систем ТІ-Нg-І і ТІ-Сd-І. Автором сказано, що вміст такої домішки не перевищує 5 мол.%, проте такі значення для цілого ряду практичних застосувань можуть бути більш ніж суттєвими.
7. Неточності присутні і в оформленні тексту дисертації. Зокрема, в основному тексті присутні граматичні помилки та технічні опіски. У ряді випадків зустрічаються елементи нефізичного лексикону, наприклад "...інтенсивний пік з центром..", або фрази, інтерпретація яких утруднена "...отримані результати для наших кристалів показує один ...". Крім того, зустрічаються випадки, коли відсутні необхідні посилання на періоджерела.

Слід відзначити, що вказані вище зауваження носять рекомендаційний, або ж дискусійний характер, і не знижують загальної позитивної оцінки дисертаційної роботи.

### Висновок

Оцінюючи дисертаційну роботу Соловйова Миколи Володимировича у цілому, слід підкреслити, що вона є завершеною експериментальною науковою працею, в якій з достатньою повнотою реалізовано всі етапи отримання наукових результатів – від критичного аналізу значної кількості літературних джерел та прискіпливого опису методів і процедур виконання експерименту й до детального аналізу усієї сукупності отриманих експериментальних результатів та побудови моделей досліджуваних явищ. Отримані експериментальні і теоретичні результати про електронні, фононні, оптичні та електричні властивості кристалів групи  $A_1BX_6$  є суттєвим вкладом дисертанта в розвиток ідей отримання функціональних матеріалів з заданими характеристиками та розробки мікроелектронних пристроїв. Дисертація написана загалом доступною мовою, при викладі матеріалу в більшості випадків збережено простоту та сміливість викладу, а також логічний зв'язок між окремими частинами роботи. Текст автореферату не суперечить змісту дисертації і відображає всі без винятку основні наукові результати та положення, викладені в ній.

### Заключення

Дисертаційна робота «Трансформація енергії електронних, екситонних та фононних збуджень в кристалах групи  $A_1BX_6$ » повністю відповідає вимогам п. 11-15 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженому Постановою Кабінету Міністрів України від № 567 від 24 липня 2013 року (зі змінами згідно з ПКМУ № 656 від 19 серпня 2015 року), а її автор, ~~аспірант~~ Соловйов Микола Володимирович, заслуговує на присвоєння йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.18 – «Фізика і хімія поверхні».

Офіційний опонент:

професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет

імені Василя Стефаника».

доктор фізико-математичних наук, професор

В.О. Коцюбинський

03

03 04 - 3949  
04 04 20 91