

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу здобувача Соловйова Миколи Володимировича “Трансформація енергії електронних, екситонних та фононних збуджень в кристалах групи  $A_4BX_6$ ”, представлену на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні.

Даний відгук підготований за матеріалами кандидатської дисертації, які включають рукопис дисертаційної роботи обсягом 136 сторінок та автореферат обсягом 22 сторінки.

**Актуальність теми.** Кристали групи  $A_4BX_6$  (де  $A = \text{TI, In, B} - \text{H}\delta, \text{Pb, 7п, M}\delta, \text{Cd, Oe}$  і  $X = \text{Cl, Br, I}$ ), в тому числі кристали  $\text{Ti}_4\text{SSb}$  і  $\text{Ti}_4\text{N}^{\wedge}\text{b}$ , відносяться до широкозонних напівпровідників ( $E_g > 2 \text{ eV}$ ), які володіють цікавими фізичними властивостями і є перспективними матеріалами напівпровідникової електроніки та оптоелектроніки, зокрема для детекторів рентгенівського і у-випромінювання та інших технічних застосувань. Для отримання відповідних функціональних матеріалів на основі кристалів групи  $A_4BX_6$ , зокрема  $\text{Ti}_4\text{SSb}$ ,  $\text{Ti}_4\text{N}^{\wedge}\text{b}$ , потрібно визначити за допомогою сучасних методів комп'ютерного моделювання оптимальні технологічні параметри росту монокристалів високої оптичної якості та хімічної чистоти.

У зв'язку з можливістю застосування в сучасній техніці кристалів групи  $A_4BX_6$ , вони інтенсивно вивчаються як експериментальними методами (структурними, оптико-спектроскопічними, електрофізичними та їй.) так і теоретичними розрахунками зонної структури та електронних і фононних спектрів з перших принципів (*ab-initio*) і з використанням різних наближень. Застосування різноманітних методик для досліджень кристалів  $A_4BX_6$  зумовлено широкою гамою цікавих фізичних властивостей цих кристалів і перспективами їх практичного використання. Контрольовані методи вирощування кристалів  $A_4BX_6$  в різних умовах та комплексні дослідження

особливостей їх структури і фізичних властивостей дозволять встановити взаємозв'язок між оптимальними технологічними параметрами отримання якісних монокристалів та їхніми властивостями. Такі дослідження також дозволяють дослідити зміну структури і фізичних властивостей кристалів  $A_4BX_6$  при переході до відповідних нанокристалів, у яких добре проявляється вплив поверхні і нові цікаві властивості, характерні для наноматеріалів.

Отже, на підставі викладених вище міркувань, тема дисертаційної роботи здобувача М. В. Соловйова, яка присвячена дослідженням особливостей вирощування та структурних, оптико-спектральних, електрофізичних і люмінесцентних властивостей кристалів  $A_4BX_6$  є важливою та актуальною як з наукової так і практичної точок зору для сучасного матеріалознавства.

**Зв'язок роботи з науковими програмами та темами науково-дослідних робіт.** Напрямок досліджень, проведених в дисертаційній роботі тісно пов'язаний з науковими дослідженнями кафедри експериментальної фізики Львівського національного університету імені Івана Франка в рамках проектів “Механізми трансформації оптичної індикатриси в кристалічних фероїках та напівпровідникових кристалах типу  $A_4BX_6$ ” (номер держреєстрації – № 0112U001273, термін виконання – 1.01.2012 – 31.12.2013) та “Нові матеріали функціональної електроніки на основі напівпровідникових та діелектричних кристалів груп  $A_4BX_6$  та  $A_2BX_4$ ” (номер держреєстрації – № 0117U001231, термін виконання – 1.01.2017 – 31.12.2019).

**Структура, обсяг і зміст роботи.** Рукопис дисертації містить «ВСТУП», чотири Розділи, «ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ», «СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ», який налічує 101 бібліографічне посилання, та додатки: «СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ» та «АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ». Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 136 сторінок, які крім тексту, містять 62 рисунки і 10 таблиць.

Структура дисертаційної роботи є стандартною і вона оформлена згідно з діючими вимогами до кандидатських дисертацій. У загальному ВСТУПІ описані основні характеристики роботи, зокрема її актуальність, мета і основні

задачі досліджень, наукова новизна і практична цінність отриманих результатів та інформація про їх апробацію і можливі застосування.

У РОЗДІЛІ 1, який фактично є оглядом опублікованих робіт інших авторів, детально описані і проаналізовані дані про структуру кристалів групи  $A_4BX_6$  та її особливості, пов'язані з їхнім хімічним складом та умовами вирощування. Приведені також результати теоретичних розрахунків з використанням різних наближень та експериментальних досліджень методом XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) електронної зонної структури кристалів  $A_4BX_6$  з різним складом. Проаналізовані коливні (фононні) спектри, зокрема експериментальні спектри комбінаційного розсіяння, а також приведена теоретична класифікація коливних мод для центросиметричного і нецентросиметричного типів структур, розрахунки "*ab-initio*" дисперсії фононів, щільності фононних станів та моделювання коливних мод для кристалів групи  $A_4BX_6$  з використанням відповідних опублікованих даних. В РОЗДІЛІ 1 також описані опубліковані дані про оптико-спектральні (оптичне пропускання і поглинання, дисперсія показника заломлення і двозаломлення, оптичні функції і фотолюмінесценція) та деякі інші властивості кристалів групи  $A_4BX_6$ , зокрема термічне розширення, електропровідність і відгук на іонізаційне випромінювання. В кінці розділу приведений короткий підсумок літературного огляду, у якому відзначено відсутність комплексних досліджень дисперсії показника заломлення і двозаломлення, детальних температурних залежностей спектрів люмінесценції, а також недостатні дослідження температурних залежностей електрофізичних властивостей і впливу на них структурної перебудови в кристалах  $Tl_4HgI_6$  і  $Tl_4CdI_6$ . Відзначені недостатні дослідження особливостей структури і фізичних властивостей кристалів  $Tl_4HgI_6$  і  $Tl_4CdI_6$  були заплановані в цій дисертації.

У РОЗДІЛІ 2 детально описані апаратура і особливості процесу вирощування монокристалів  $Tl_4HgI_6$  і  $Tl_4CdI_6$  вертикальним методом Бріджмена та вивчена морфологія поверхні отриманих зразків. Описані також використані в роботі експериментальні і теоретичні методи дослідження структури та фізичних властивостей отриманих кристалів  $Tl_4HgI_6$  і  $Tl_4CdI_6$  (X-променева

дифракція, розрахунок зонної структури з перших принципів (*ab-initio*), спектроскопія комбінаційного розсіяння (КР) та інфрачервоного (ІЧ) пропускання, фотолюмінесценції та Х-променева люмінесценція, температурні залежності вольт-амперних характеристик і опору та спектральні залежності показника заломлення і двозаломлення у видимому та ІЧ діапазонах). Описані також відповідні установки і апаратура для цих експериментальних досліджень.

У РОЗДІЛІ 3 приведені результати структурних досліджень кристалів  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$  і  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$  методом Х-променевої дифракції і теоретичний розрахунок їх зонної енергетичної структури з використанням теорії функціоналу густини (DFT) і наближення узагальненої градієнтної апроксимації (GGA). На основі розрахованої зонної енергетичної діаграми кристалів  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$  і  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$  були оцінені ефективні маси дірок і електронів в них та визначені і проаналізовані парціальні внески атомних орбіталей у функцію повної густини електронних станів для цих кристалів. У РОЗДІЛІ 3 також детально описаний теоретико-груповий аналіз можливих фононних мод та їх симетрія в структурі кристалів  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$  і  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$ , яка описується однаковою просторовою групою. Приведені результати експериментальних досліджень фононних спектрів в кристалах  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$  і  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$  методами КР та ІЧ пропускання та їх порівняльний аналіз із теоретичними розрахунками.

У РОЗДІЛІ 4 приведені результати експериментальних досліджень температурних залежностей вольт-амперних характеристик та опору кристалів  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$  і  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$  та їх інтерпретація. Приведені також результати розрахунку та дослідження дисперсії показника заломлення та подвійного променезаломлення кристалів  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$  і  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$  в різних кристалографічних напрямках з використанням електронних енергетичних діаграм, отриманих в Розділі 3, та співвідношень Крамерса-Кроніга. Описані дослідження дисперсії подвійного променезаломлення кристалів  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$  і  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$  в діапазоні 600 – 1020 нм, які показали аномально велике його значення для кристалу  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$ . У РОЗДІЛІ 4 приведені також цікаві результати досліджень температурних залежностей спектрів та кінетики загасання фотолюмінесценції монокристалів  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$  і

$Tl_4CdI_6$  в інтервалі 4,5 – 300 К, на підставі яких встановлено, що основні смуги емісії відповідають рекомбінації вільних та локалізованих екситонів, а також включенням нано- та/або мікрокристалів  $TlI$  і  $Hg(Cd)I_2$ , які утворюються в досліджуваних монокристалах. В кінці РОЗДІЛУ 4 описані синтез і вирощування нанокристалів  $Tl_4HgI_6$  і  $Tl_4CdI_6$  в природніх порожнинах, зокрема в цеоліті (морденіті), лужноборосилікатному склі, пористому кремнії і берилі, а також особливості спектрів фотолюмінесценції нанокристалів  $Tl_4HgI_6$  і  $Tl_4CdI_6$ , вирощених в порожнинах цих діелектричних матриць.

**Наукова новизна отриманих результатів.** Характерною особливістю даної дисертаційної роботи є комплексне вирішення важливої та актуальної наукової і практичної проблеми: вивченням умов вирощування і дослідження особливостей структури та оптико-спектральних, електрофізичних і люмінесцентних властивостей кристалів групи  $A_4BX_6$ , як перспективних функціональних матеріалів для сучасної техніки.

До найважливіших положень, які визначають основні результати і наукову новизну цієї дисертаційної роботи, на мою думку, слід віднести наступні:

- теоретико-груповий аналіз структури кристалів групи  $A_4BX_6$  та експериментальні дослідження спектрів КР та ІЧ поглинання кристалів  $Tl_4HgI_6$  і  $Tl_4CdI_6$  з метою виявлення та ідентифікації основних коливних мод у них та встановлення їх симетрії і природи;
- розрахунок електронних і фононних енергетичних діаграм та інтерпретація спектральної поведінки показника заломлення та подвійного променезаломлення кристалів  $Tl_4HgI_6$  і  $Tl_4CdI_6$ ;
- дослідження низькотемпературних спектрів та кінетики фотолюмінесценції кристалів  $Tl_4HgI_6$  і  $Tl_4CdI_6$  та впливу на них їх кристалічної та електронної зонної структури;
- виявлення структурних перетворень в кристалі  $Tl_4HgI_6$ , викликаних впливом температури, які незалежні від прикладеного електричного поля;
- синтез нанокристалів  $Tl_4HgI_6$  і  $Tl_4CdI_6$  в порожнинах природніх пористих матеріалів, виявлення в них ефекту фіолетового зсуву екситонної

фотолюмінесценції та дослідження ефекту розмірного квантування екситонних станів при переході від трьохвимірного до квазінульвимірного кристалу (нанокристалу).

**Практична цінність результатів роботи.** Практична цінність результатів дисертаційної роботи здобувача Миколи Соловйова полягає в тому, що досліджені в ній матеріали можуть бути використані для виготовлення:

- поляризаційних призм на основі кристалу  $Tl_4HgI_6$ , який володіє високою оптичною прозорістю і рекордно великим подвійним променезаломленням (підтверджено патентом України на винахід);
- детекторів та сцинтиляторів високоенергетичного випромінювання ( $X$  і  $\gamma$ ) на основі структурних нано- та/або мікрокристалічних включень  $TlI$  та  $HgI_2$ , які утворюються в досліджуваних монокристалах;
- температурних датчиків на основі температурної залежності вольт-амперних характеристик кристалів  $Tl_4HgI_6$  і  $Tl_4CdI_6$ .

**Рівень обґрунтованості наукових положень і висновків та їх достовірність.** Сформульовані у дисертаційній роботі наукові положення і висновки добре проаналізовані та обґрунтовані. Отримані в дисертації результати узгоджуються з основними принципами сучасної фізики широкозонних кристалічних напівпровідників, а використані експериментальні методи і підходи для дослідження їх структури і фізичних властивостей є адекватними і коректними. Обґрунтованість одержаних експериментальних результатів забезпечується теоретичними обчисленнями і оцінками, а також порівняльним аналізом з відповідними результатами попередніх робіт інших авторів. Експериментальні дослідження базуються на ретельному проведенні вимірювань та обробці отриманих результатів із врахуванням похибок використаних експериментальних установок і приладів. Достатньо добре узгодження отриманих експериментальних результатів з теоретичними розрахунками також підтверджує їх достовірність.

**Повнота викладу отриманих результатів в опублікованих працях та їх апробація.** Основні наукові та практичні результати дисертаційної роботи, а

також зроблені на їх основі висновки достатньо добре описані у 19 опублікованих працях, серед яких є 5 статей у фахових журналах і виданнях, які внесені до міжнародних наукометричних баз даних (“Scopus” та/або “Web of Science”), 5 статей у міжнародних та українських реферованих журналах, 1 патент України на винахід та 8 тез у матеріалах наукових конференцій.

Результати, приведені в дисертаційній роботі, були апробовані на 8 всеукраїнських та міжнародних наукових і науково-практичних конференціях у вигляді усних та стендових доповідей.

Зміст дисертації викладено послідовно, коректно і зрозуміло, а її рукопис оформлений з дотриманням діючих вимог до дисертаційних робіт. Автореферат, в основному, добре відображає основні положеннями та результати дисертаційної роботи.

**Зауваження до рукопису дисертації та автореферату.** Поряд із відзначеними вище вагомими результатами, отриманими в дисертації, у мене є також наступні критичні зауваження до рукопису дисертаційної роботи та автореферату.

- 1) В роботі неодноразово відзначається про високу хімічну чистоту отриманих монокристалів  $Tl_4CdI_6$  і  $Tl_4CdI_6$  та про відсутність в них неконтрольованих домішок, однак не приведено результатів досліджень їх домішкового складу сучасними методами, зокрема такими як енергодисперсійна X-променева спектроскопія (EDX), електронний парамагнітний резонанс та іншими.
- 2) Низька якість Рис. 1.14, 1.23, 1.26, 1.27 в РОЗДІЛІ 1 не дозволяє отримати з них інформацію, яка описана у відповідному тексті.
- 3) На стор. 69 і 70 дисертації написано: “Формування таких структурних утворень є цілком можливою, а виявити їх з допомогою XRD є неможливо, якщо їх вміст становить  $\geq 5\%$  (обумовлено чутливістю дифракційного комплексу)”. Тут повинно бути: “цілком можливим” і “ $< 5\%$ ”.
- 4) В п. 3.3 (стор. 78) написано: “величина хвильового вектора світлової хвилі ( $k \sim \lambda^{-1}$ )”. Тут повинно бути написано: “хвильового числа” і “ $(k \sim \lambda^{-1})$ ”.
- 5) В Таблиці 3.7 в колонках “Експеримент” не приведені одиниці величин

хвильового числа ( $\text{cm}^{-1}$ ).

- 6) Виявлені смуги в спектрах ІЧ пропускання в діапазоні  $1000 - 2500 \text{ cm}^{-1}$  в кристалах  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$  і (2 смуги) і  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$  (3 смуги і 1 група смуг), які приведені на Рис. 3.5, тільки коротко описані, а їх ідентифікація та інтерпретація в рукописі дисертації та авторефераті відсутні.
- 7) На Рис. 3.5 приведена шкала в одиницях хвильового числа ( $\text{cm}^{-1}$ ), а положення смуг поглинання в тексті п. 3.5 (стор. 84) подано в одиницях довжини хвилі (мкм), що утруднює ідентифікацію спостережуваних смуг на Рис. 3.5.
- 8) Незрозуміле речення: “вивчення взаємозв’язку анізотропії кристалічної структури сполук  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$  і  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$  у показнику заломлення; дослідження електротермічних властивостей для виявлення структурних перетворень” в авторефераті (стор. 4) і дисертації (стор. 18).

Крім перерахованих вище зауважень, слід відзначити, що у тексті дисертації та автореферату трапляються невдалі наукові терміни, стилістичні, граматичні та друкарські помилки, зокрема: “значне підвищення подвійне променезаломлення”, “моно кристал”, “ціоліт”, “лоруватий”, “окиснення”, “вакуумування”, “плаский”, “рентген люмінесценція”, “З використавши співвідношень (2.21)”, “інтерпритація”, “співвідношення Крамерса-Кронігера ” та інші.

#### **Висновки щодо відповідності дисертації встановленим вимогам.**

Вказані у відгуку зауваження і недоліки не мають суттєвого впливу на обґрунтованість описаних у дисертаційній роботі основних результатів та принципів положень і не зменшують її наукової та практичної цінності.

В цілому кандидатська дисертація Соловйова Миколи Володимировича “Трансформація енергії електронних, екситонних та фононних збуджень в кристалах групи  $A_4VX_6$ ” є завершеною науковою роботою, в якій отримані нові досить цікаві і науково-обґрунтовані результати, що в своїй сукупності дозволяють розв’язати актуальну наукову проблему, яка полягає в отриманні та вивченні особливостей структури і фізичних властивостей широкозонних



напівпровідникових кристалів групи  $A_2BX_6$ , що має важливе значення для фундаментальних і прикладних напрямків сучасної фізики напівпровідників діелектриків, зокрема фізика і хімії поверхні.

За актуальністю теми, рівнем обґрунтування основних положень та науковою і практичною цінністю отриманих результатів, розглянутої дисертаційної роботи відповідає вимогам "Порядку присудження наукових ступенів", затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 № 567 та МОН України, а її автор Соловйов Микола Володимирович заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата фізики математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – Фізика і хімія поверхні.

Офіційний опонент,  
доктор фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник,  
завідувач сектору спектроскопії  
Інституту фізичної оптики ім. О. Г. Влоха

Б. В. Падляк

Підпис Б. В. Падляка засвідчую,  
Вчений секретар  
Інституту фізичної оптики ім. О. Г. Влоха,  
кандидат фізико-математичних наук



М. Є. Костирко

Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника  
№ ВДОР № 03.04-30/50  
09 09 21

Національний університет Стефаника