

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

**Кашуби Андрія Івановича**

**“ Трансформація енергетичних зон та оптичних параметрів твердих розчинів заміщення галогенідів індію і талію”,**

поданої на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

### 1. Актуальність теми досліджень.

Важливим фундаментальним завданням фізики напівпровідників і діелектриків завжди було й залишається пошук нових матеріалів, фізичні властивості яких вражають своєю унікальністю, наявністю конкуренції багатьох процесів та факторів і перспективністю використання їх у напівпровідниковій електроніці. Слід зазначити, що серед широкого класу напівпровідників чинне місце займають сполуки, які володіють шаруватою структурою. Хоча, на сьогоднішній день, в напівпровідниковому приладобудуванні використовуються здебільшого штучно створені шаруваті планарні структури із складним профілем потенціального бар'єру, однак існує доволі широкий клас сполук з природною шаруватістю, оптоелектронні параметри яких можна суттєво змінювати як шляхом побудови систем твердих розчинів заміщення, так і з використанням зовнішніх чинників. Зокрема, за допомогою термообробки, механічної обробки, модуляції електронним пучком тощо. Саме шаруватим кристалам притаманні унікальні властивості, що пов'язані з різкою анізотропією хімічних зв'язків, існуванням в них квазітривимірного електронного та фононного спектрів.

Існує широкий і добре вивчений клас кристалів із шаруватою структурою. До них можна віднести сполуки  $A^1V^7$ ,  $A^2V^7$ ,  $A^4V^7$ ,  $A^5V^7$ ,  $A^3V^6$  і ряд твердих розчинів на їх основі. В оптичному відношенні це в переважній більшості одновісні кристали, які характеризуються ізотропним у площині шару електронним і фононним спектром. Недостатньо вивченими

залишаються шаруваті кристали типу  $A^3B^7$ . Цікавими об'єктами цієї групи кристалів в плані вивчення структури, електронного і фононного спектрів є тверді розчини заміщення  $In_xTl_{1-x}I$ . Зазначені кристалічні об'єкти володіють анізотропією кристалічних сталей не лише перпендикулярно до шару, але й у площині кожного шару, тому вони є оптично двовісними. Можна сподіватися на існування інших унікальних фізичних властивостей таких твердих розчинів заміщення, зокрема в процесі зміни концентрації Tl.

З практичної точки зору вибрані сполуки представляють чималий інтерес через можливості розвитку нових методів діагностики шаруватих кристалів і базується на прецизійній техніці оптичної спектроскопії, створенні напівпровідникових пристроїв (модуляторів, дефлекторів, сенсорів) із керованими параметрами при цілеспрямованому виборі їхнього компонентного складу.

У зв'язку з цим тема поданої дисертаційної роботи, яка присвячена обчисленню електронного та фононного спектрів, а також експериментальному вимірюванню різних механічних та електрооптичних властивостей шаруватих напівпровідників  $In_xTl_{1-x}I$  є, безумовно, важливою і **актуальною**.

**2. Обґрунтованість та достовірність** одержаних результатів базується на використанні апробованих методик: інфрачервона, видима та ультрафіолетова спектроскопії відбивання та поглинання світла, фотолюмінесцентний аналіз, дисперсія показника заломлення світла, X-променевий аналіз, комп'ютерні методи розрахунку фізичних параметрів. Результати, отримані при використанні різних методик, несуперечливо пов'язані між собою та узгоджуються з літературними даними інших авторів. Достовірність висновків підтверджується також апробацією роботи на конференціях та семінарах, численними цитуваннями робіт автора в публікаціях інших дослідників та визнанням пріоритетності отриманих ним результатів.

### 3. Основні результати та їх наукова новизна

1. Автором синтезовано та вирощено методом Бріджмена з ампули блочні кристали твердих розчинів заміщення  $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ . На основі X-променевого аналізу з'ясовано залежність сталих кристалічної ґратки  $a$ ,  $b$  та  $c$  від компонентного складу твердого розчину заміщення. Виявлено, що тверді розчини заміщення  $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$  в області концентрацій  $0.3 < x < 0.9$  володіють орторомбічною групою симетрії  $D_{2h}^{17}$ .

2. Розраховано зонно-енергетичні діаграми та спектри оптичних констант кристалів твердих розчинів заміщення  $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ . З'ясовано генезис валентної зони та зони провідності.

3. Виявлено структурні перетворення в твердих розчинах заміщення  $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$  ( $0.4 \leq x \leq 0.6$ ), які зумовлені фазовими перетвореннями у підсистемі Tl I. На основі симетрійного аналізу зроблено висновок про можливе утворення в твердих розчинах кластерів Tl I нано- чи мікророзмірів.

4. Виявлено анізотропію пружних констант і отримано швидкості поширення ультразвукових хвиль твердих розчинів заміщення  $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$  вздовж площини ван-дер-ваальсівських зв'язків та перпендикулярно до них.

5. Встановлено появу структурного перетворення складу розчину та запропоновано можливий механізм виникнення проміжної фази при структурних перетвореннях твердого розчину заміщення.

**4. Практична значимість роботи** полягає в тому, що на основі запропонованого дослідження проведено оптимізацію методу Бріджмена-Стокбергера для вирощування монокристалів твердого розчину  $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$  для  $0.3 \leq x < 1$ , обґрунтовано можливість створення на основі твердих розчинів  $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$  амплітудних модуляторів випромінювання  $\text{CO}_2$ -лазерів. Проведене дослідження температурної залежності лінійного розширення твердого розчину  $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$  дає можливість використати їх в датчиках температури, а

дослідження люмінесцентних властивостей цих кристалів – в детекторах високоенергетичного випромінювання, в скінтіляторах.

### 5. Зауваження до роботи

1. Аналізуючи електронний енергетичний спектр автор не вказує програмне забезпечення, з використанням якого проводились числові розрахунки. При порівнянні результатів теорії та експерименту отримано якісну, але не кількісну збіжність концентраційної залежності ширини забороненої зони кристалу. Варто було навести пояснення отриманої немалої розбіжності для  $E_g = E_g(x)$ .
2. Автор дисертації стверджує, що вирощені ним кристали  $In_xTl_{1-x}I$  з концентрацією  $0.3 < x < 0.9$  представляють собою неперервний ряд твердих розчинів заміщення, а в області концентрацій  $0.4 \leq x \leq 0.6$  в процесі росту утворюються нано- і мікрокристали бінарного ТІІ. Чи не виникає тут певної суперечності? Потребує також детальнішого пояснення причина виникнення нанокластерів в твердому розчині.
3. Зі спектрів фотопровідності видно, що в кристалах не залежно від напрямку присутні, як *n*- тип, так і *p*- тип електропровідності, тому варто детальніше проаналізувати, як практично можна використовувати досліджувані матеріали в якості мікро конденсаторів.
4. В дисертації недостатньо обґрунтовано висновок про існування в твердому розчині  $In_xTl_{1-x}I$  квазіметалічного зв'язку.
5. Зустрічаються в роботі граматичні огріхи та невдало сформульовані речення. Зокрема, «широкі смуги випромінювання при 1,5 і 2,28 eV»(стор. 4), «по положенню»(стор. 16), є граматичні помилки на стор. 16,30,38,42,46,137,138 тощо.

Зазначені недоліки, однак, не применшують значення виконаної дисертантом Кашубою А. І. роботи і не ставлять під сумнів наукову та практичну цінність основних результатів, які виносяться на захист.

Дисертаційна робота виконана на достатньо високому науковому рівні, стиль викладу характеризується логічністю та обґрунтованістю.

Автореферат повністю відображає зміст дисертації.

Дисертація є завершеною науково-дослідницькою роботою. Публікації в реферованих фахових періодичних виданнях цілком висвітлюють основні результати та положення, що виносяться на захист. Достовірність отриманих результатів забезпечена широкою апробацією на багатьох міжнародних та всеукраїнських конференціях і опубліковані в 22 роботах. Серед них 7 статей у фахових міжнародних та вітчизняних журналах і 1 патент.

За рівнем новизни, обґрунтованістю, наукового і практичного значення отриманих результатів та актуальністю теми дисертаційна робота « Трансформація енергетичних зон та оптичних параметрів твердих розчинів заміщення галогенідів індію і талію» безумовно відповідає вимогам «Порядку присудження наукових ступенів» (Постанова КМ України № 567 від 24.07.2013р.), а її автор, Кашуба Андрій Іванович, заслуговує на присвоєння наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

Офіційний опонент,

доктор фізико-математичних наук,

професор, директор інституту фізики, математики,

економіки та інноваційних технологій

Дрогобицького державного

педагогічного університету імені Івана Франка

Бойчук В. І.

Підпис проф. Бойчука В.І. засвідчую.

Проректор з наукової роботи

Дрогобицького державного педагогічного

університету імені Івана Франка



проф. Павлюк М.П.