ВІДГУК
на дисертаційну роботу
Кашуби Андрія Івановича
"Трансформація енергетичних зон та оптичних параметрів твердих розчинів заміщення галогенідів індію і талію",
представлену на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю
01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Прогрес у сучасних галузях матеріалознавства, зокрема, в області розробки технологій отримання складних халько- й галогенідних кристалів, мікро- й оптоелектроніки, сприяє росту зацікавленості до матеріалів, на базі яких можуть бути створені різноманітні пристрої для функціональної електроніки, зокрема, нелінійні перетворювачі випромінювання середнього інфрачервоного діапазону, фотоелектричні перетворювачі сонячної енергії нового покоління тощо. Особливу роль для розробки таких пристроїв відіграють знання кристалічної структури, її зв'язку з фізичними властивостями матеріалів і вплив на них різних зовнішніх факторів, зокрема, випромінювання та температури. Серед таких матеріалів виділяються напівпровідники та діелектрики з шаруватою кристалічною будовою. Центральним питанням досліджень таких об'єктів є вивчення впливу сильної анізотропії кристалічної структури на властивості електронних і граткових збуджень та характеристик матеріалів, які ними визначаються. Завдяки раніше проведеним дослідженням напівпровідників з природною шаруватістю структури, було розвинуто уявлення про двовимірний електронний і екситонний газ, які з успіхом перенесено на штучні шаруваті структури – надгратки. Отримано важливі результати щодо особливостей динаміки гратки у матеріалах, яким одночасно властиві сильні іонно-ковалентні та слабкі міжатомні зв'язки типу Ван-дер-Ваальса. Вивчено явище політипізму й отримано багато інших результатів, що мають істотне наукове і практичне значення. При цьому надзвичайно важливими є оптичні дослідження, оскільки вони дають інформацію про поведінку фононної й електронної підсистем у твердих тілах, знання яких необхідне для створення робочих елементів різного роду пристроїв. У зв'язку з цим дисертаційна робота Кашуби Андрія Івановича, яка присвячена встановленню основних закономірностей впливу розупорядкування на структуру й оптичні властивості твердих розчинів заміщення галогенідів індію і талію, є актуальною. Актуальність дисертації визначається також її зв'язком з рядом бюджетних тем, які виконувалися на кафедрі експериментальної фізики Львівського національного університету імені Івана Франка протягом 2011–20018 років.

Основними об'єктами досліджень автором вибрано напівпровідники з шаруватою структурою на основі сполук монойодидів індію та талію. Вибір саме таких матеріалів є виправданим, адже він дозволив автору дослідити особливості оптичних властивостей, електро- та теплофізичних характеристик досліджуваних анізотропних об'єктів та отримати для твердих розчинів концентраційні залежності параметрів кристалічної гратки та ширини забороненої зони. Достовірність одержаних результатів, більшість з яких

одержано вперше, визначається використанням апробованих методів досліджень, зокрема, структурних (рентгеноструктурний аналіз) та оптичних (фотолюмінесценція, оптичне поглинання, інтерференційно-поляризаційна спектроскопія), а також застосуванням відомих методик для теоретичних розрахунків та підходів до інтерпретації отриманих експериментальних даних.

Відзначимо, що дисертаційна робота за структурою і викладом відповідає вимогам ДАК МОН України. Автор вдало спланував структуру дисертаційної роботи, яка складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків та списку цитованої літератури. Загальний обсяг дисертації містить 161 сторінку, 73 рисунки і 16 таблиць, які вміщено в текст, список використаних джерел у кількості 122 найменувань на 17 сторінках.

Застосування такого підходу до структурної побудови дисертації дало можливість використати багатий експериментальний матеріал для різнобічного обговорення можливих механізмів спостережуваних ефектів і послужило детальному обґрунтуванню сформульованих у дисертації наукових положень і висновків, серед яких можна відзначити наступні:

1. За результатами рентгеноструктурного аналізу визначено композиційні залежності постійних кристалічної ґратки твердих розчинів $In_xTl_{1-x}I$. З'ясовано, що структура твердих розчинів в області концентрацій $0.3 < x < 0.9$ є орторомбічною з просторовою групою симетрії D_{2h}.
2. Розраховано зонну структуру та визначено концентраційні залежності ширини забороненої зони кристалів твердих розчинів $In_xTl_{1-x}I$. З'ясовано, що в твердих розчинах міжшарові зв'язки сформовані катіонами (In і Tl) є квазіметалічними, а внутрішарові зв'язки (In (Tl) – I) – іонно-ковалентними.
3. Виявлено анізотропію пружних констант і отримано швидкості поширення ультразвукових хвиль у твердих розчинах заміщення $In_xTl_{1-x}I$ вздовж площини ван-дер-ваальсівських зв'язків та перпендикулярно до них.

Представлено й інші результати, але вищезгаданих достатньо, на нашу думку, щоб відзначити загальний високий науковий рівень дисертаційної роботи Кашуби А.І., певні аспекти якої, безумовно, мають також практичне значення, зокрема, для створення нелінійних перетворювачів випромінювання середнього інфрачервоного діапазону, що згідно з існуючим законодавством оформлено у вигляді патенту України.

Однак, у дисертаційній роботі Кашуби А.І. є ряд недоліків, серед яких можна виділити такі:

1. У роботі дисертант стверджує, що дослідження температурної залежності відносного лінійного розширення та двопроменезаломлення виявили існування гістерезису в області температур $170\ ^{\circ}C < T < 222\ ^{\circ}C$, який, на думку автора, вказує на наявність структурних перетворень у твердих розчинах $In_xTl_{1-x}I$. Якщо це так, то така поведінка мала б бути присутня не тільки у спектрах двопроменезаломлення. До того ж, з тексту незрозуміло, про які структурні перетворення йдеться?

2. У дисертації (підрозділ 3.3 на стор.93 та співвідношення (45)-(47)) та у авторефераті (стор. 9, другий абзац знизу і співвідношення (1)-(3)) представлено отримані результати теоретико-групового аналізу та вказано, що вони, на думку автора, "доповнюють відомі в літературі дані", опубліковані іншими авторами і на які є відповідні посилання у роботі. Автором

неправильно ідентифіковано активність у процесах поглинання і розсіювання світла оптичних фононів (перший і другий абзац зверху сторінки 94). Як з тексту дисертації (стор.93-96), так і з таблиці 11, де представлено розраховані частоти оптичних та акустичних фононів і їх активність у оптичних процесах, та з розрахованого спектру раманівського розсіювання світла незрозуміло, як ці результати доповнюють відомі в літературі дані і як вони узгоджуються з експериментальними результатами, зокрема, з експериментальними раманівськими спектрами, які опубліковано в роботі під номером [10] зі списку використаних джерел (Functional Materials, 2005, V. 12, № 3, с. 503–506).

3. Висновок дисертанта стосовно того, що виявлені структурні перетворення в $In_xTl_{1-x}I$ ($0.4 \le x \le 0.6$) зумовлені фазовими перетвореннями у нано- або мікрокристалах TlI, диспергованих у твердому розчині, потребує, на нашу думку, додаткових експериментальних підтверджень, зокрема, наприклад, електронної Оже-спектроскопії та мікрораманівської спектроскопії.

4. Деякі дефекти є в оформлені дисертації. Зокрема, в основному тексті присутні поодинокі граматичні помилки та технічні описки, інколи відсутні посилання на першоджерела, список публікацій автора в дисертації й авторефераті подано не в хронологічному порядку. З підписів до рис 4.10 не зрозуміло, що означає "1-х", "2-х", "3-х". У підписах під рисунками використовуються підписи по осях англійською мовою (зокрема на дифрактограмах та рисунках зонно-енергетичних спектрів), не вказано похибки на концентраційній залежності ширини забороненої зони, яка визначалася з експериментальних спектрів поглинання (рис. 3.11), на температурних залежностях максимуму піків фотолюмінесценції (рис. 4.12) та ін.

Слід відзначити, що названі зауваження носять рекомендаційний характер і не знижують загальної високої оцінки дисертаційної роботи.

На наш погляд, результати роботи можна рекомендувати для використання в Інституті фізики НАН України (м. Київ), НТК "Інституті монокристалів" НАН України (м. Харків), Інституті фізики напівпровідників імені В.Є.Лашкарьова НАН України (м. Київ), Інституті електронної фізики НАН України (м. Ужгород), Інституті матеріалів науково-дослідного підприємства "Карат" (м. Львів), Київському національному університеті ім.Т. Г. Шевченка, Національному технічному університеті України "Київський політехнічний інститут", Дніпропетровському національному університеті імені Олеся Гончара, Львівському національному університеті імені Івана Франка, Одеському національному університеті імені Іллі Мечникова, Чернівецькому національному університеті імені Юрія Федьковича та Ужгородському національному університеті.

В цілому робота є завершеним науковим дослідженням і свідчить про високу професійну підготовку автора в галузі фізики напівпровідників та діелектриків, вона містить оригінальний фактичний матеріал з дослідження оптичних характеристик та фізичних ефектів у складних халькогенідних кристалах, нові висновки та рекомендації їх використання. Отримані автором результати опубліковано в 7 статтях у наукових фахових журналах та представлено на авторитетних всеукраїнських та міжнародних наукових конференціях.

Автореферат та публікації автора повністю і правильно відображають основний зміст дисертації.

Враховуючи вищезгадане, вважаємо, що дисертаційна робота "Трансформація енергетичних зон та оптичних параметрів твердих розчинів заміщення галогенідів індію і талію" повністю відповідає затвердженим Постановою Кабінету Міністрів України від № 567 24 липня 2013 року вимогам Департаменту атестації кадрів МОН України щодо кандидатських дисертацій, а її автор, Кашуба Андрій Іванович, заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

Офіційний опонент:
завідувач відділу матеріалів функціональної
електроніки Інституту електронної фізики
НАН України, доктор фізико-математичних наук Гомоннай О.В.

Підпис Олександра Васильовича Гомонная засвідчую:

Вчений секретар
Інституту електронної фізики НАН України
кандидат хімічних наук Романова Л.Г.