

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію Семківа Ігоря Володимировича “Структурно-допентна модифікація аргіродиту  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  для елементів резистивної пам’яті”, подану на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

**Актуальність теми.** Сучасна напівпровідникова електроніка базується на широкому застосуванні нових сполук та тонких плівок, які можуть бути використані для створення на їх основі приладів різного функціонального призначення. Вивчення сполук, придатних для практичного застосування, сьогодні ведеться як на рівні освоєння новітніх технологій їх одержання, так і на рівні всебічних досліджень їх фізичних властивостей. Напрямок обраний дисертантом спрямований на вивчення енергонезалежної пам’яті резистивного перемикачання на основі електрохімічних комірок. У зв’язку з цим надзвичайно **актуальною проблемою** є знання основних засад процесів синтезу аргіродитів  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ , що дасть змогу оптимізувати процеси вирощування та керувати фізичними властивостями сполуки. Вирішення цих проблем відкриває шлях для створення електронних приладів на основі аргіродитів, зокрема електрохімічних комірок, що є елементами резистивної пам’яті.

Таким чином, вивчення фізичних особливостей та закономірностей росту кристалів і тонких плівок аргіродиту  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  та реалізації резистивного перемикачання в електрохімічних комірках на їх основі є актуальним **напрямом** і становить основну суть проведених дисертантом досліджень.

**Основний зміст роботи.** У **першому розділі** на основі аналізу літературних даних розглянуто особливості будови і фізико-хімічні властивості напівпровідникових сполук зі структурою аргіродиту, проведено детальний аналіз кристалічної структури кожної з фаз аргіродиту  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ , а також описано методи отримання напівпровідникових тонких плівок і проаналізовано їх переваги та недоліки. **Другий розділ** містить опис методик синтезу кристалів та тонких плівок  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ , а також опис методів експериментального та теоретичного дослідження структурних, енергетичних, оптичних та

електричних властивостей отриманих матеріалів. У *третьому розділі* викладено результати рентгеноструктурних досліджень кристалів та тонких плівок, а також результати розрахунку зонно-енергетичних діаграм та фононного спектру аргіродиту  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ . Дисертантом проведено аналіз елементного складу, визначено параметри кристалічної структури (параметри ґратки, положення атомів, міжатомні відстані тощо), наведено результати теоретичного моделювання кристалічної та енергетичної структури сполуки  $\beta$ - $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ . За результатами досліджень встановлено, що дана сполука є прямозонним напівпровідником, наведено якісну картину формування зон і розподіл густин електронних станів сполуки в цілому та атомів, зокрема. Показано, що зона провідності формується змішуванням  $p$ -орбіталей Ag, Se та Sn, тоді як валентні зони –  $p$ -станами електронів аргентуму, селену та стануму із підмішуванням  $s$ -станів. Крім того, в даному розділі представлено результати теоретико-групового аналізу та моделювання фононного спектру. Показано, що всі моди класифікуються на 4 типи  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$ ,  $B_2$ . На основі досліджень коливань ґратки проведено апроксимацію експериментального спектру комбінаційного розсіювання світла та визначено частоти спостережуваних смуг. *Четвертий розділ* присвячено дослідженню оптичного поглинання, фотолюмінесценції та електричних параметрів створеної резистивної комірки. Край поглинання досліджено в області прямих міжзонних оптичних переходів, а у випадку тонкої плівки визначено ширину забороненої зони, яка становить 0.82 eV. У даному розділі дисертантом також вивчено та проаналізовано спектри фотолюмінесценції (ФЛ) нанокompозитних  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  за низьких температур. Спектр ФЛ аргіродиту складається з асиметричної смуги при  $\sim 0.851$  eV. При збільшенні температури спостерігається гасіння люмінесценції та поява смуги при  $\sim 0.74$  eV. Аналіз температурної залежності зміщення смуг ФЛ дозволив віднести смугу ФЛ при  $\sim 0.851$  eV до міжзонного переходу, а смугу при 0.74 eV – до домішкової ФЛ. Крім того, у даному розділі наводиться інформація про створений прототип резистивної комірки на основі плівки  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  та представлено механізм, за яким відбувається перемикання. За результатами дослідження електрохімічного імпедансу комірки отримано

діаграми Найквіста та змодельовано їх еквівалентною схемою, що характеризує процеси у сполуці  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  на контактних шарах з електродами. Дисертантом також наведено результати вимірювання вольт-амперних характеристик електрохімічних комірок та показано перспективи їх використання у елементах резистивної пам'яті.

**Наукова новизна отриманих результатів.** При виконанні дисертаційної роботи автором отримано ряд нових наукових результатів, серед яких слід виділити наступні:

1. Розроблено та покращено ефективні і технічно доступні методики одержання аргіродиту  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ .

2. Розраховано зонно-енергетичні діаграми та фононні характеристики досліджуваного аргіродиту, з'ясовано генезис валентної зони та зони провідності, а також показано якісну картину формування енергетичних зон.

3. Проведено комплексні низькотемпературні фотолюмінесцентні дослідження аргіродиту та встановлено основні механізми випромінювальної рекомбінації. З'ясовано, що у спектрі фотолюмінесценції спостерігаються дві смуги при  $\sim 0.74$  eV та  $\sim 0.85$  eV, встановлено їх природу.

4. На основі  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  створено прототип резистивної комірки та охарактеризовано її функціональні особливості, проведено дослідження імпедансу комірки та змодельовано її еквівалентною електричною схемою з п'яти RC-елементів, а також з'ясовано умови, за яких відбувається перемикання.

Вищезгадані результати, без сумніву, становлять наукову новизну та достатні для того, щоб відзначити високий науковий рівень дисертаційної роботи Семківа І.В.

**Достовірність результатів та обґрунтованість наукових висновків** зроблених дисертантом у роботі, забезпечується коректною методичною постановкою експериментів, комплексним використанням взаємодоповнюючих теоретичних розрахунків і таких сучасних методів експериментального дослідження як рентгеноструктурний аналіз, енергодисперсійний рентгенівський мікроаналіз, скануюча електронна мікроскопія, оптична та

раманівська спектроскопія, імпедансна спектроскопія, циклічна вольтамперометрія, фотолюмінесценція. Викладені в роботі наукові твердження та висновки обґрунтовані з точки зору фізики твердого тіла, теоретичних основ використаних методів досліджень.

**Наукове та практичне значення результатів роботи** визначається тим, що вони становлять основу розуміння фізичних властивостей напівпровідникових матеріалів та вносять вагомий вклад в розвиток фізичних уявлень про структурні, оптичні та електричні процеси в твердому тілі і є необхідними для створення сучасних матеріалів для різного роду пристроїв, а розроблені методики можуть стати основою для синтезу цього типу напівпровідникових сполук із контрольованими фізичними властивостями для використання у оптоелектроніці. Матеріали дисертації можуть бути корисні при викладанні таких спецкурсів як “Фізика твердого тіла”, “Нові матеріали та методи дослідження”, “Прикладне матеріалознавство”, а також можуть бути використані у науково-дослідній роботі установ та інститутів Національної Академії Наук України при вивченні властивостей нових напівпровідникових матеріалів.

**Оцінка оформлення дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків і списку літератури з 231 використаного джерела. Обсяг дисертації – 187 сторінок, в тому числі 67 рисунків та 20 таблиць. Суттєвих зауважень з питань оформлення дисертації немає.

**Відповідність дисертації вказаній спеціальності.** Поставлені у дисертаційній роботі мета та задачі, основні наукові положення та висновки роботи, використані під час виконання дослідження методи та теоретичний аналіз, відповідають положенням паспорту спеціальності – 01.04.07 – фізика твердого тіла.

**Зауваження.** Однак, у дисертаційній роботі Семківа І.В. є ряд *недоліків*, серед яких можна виділити такі:

1. При одержанні кристалів та тонких плівок аргіродитів  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  дуже важливим є контроль їх хімічного складу, оскільки багато представників родини аргіродитів є нестехіометричними сполуками. Однак, з тексту

дисертації не зрозуміло чи проводився хімічний аналіз одержаних кристалів та плівок з метою встановлення відповідності хімічного складу досліджуваних матеріалів їх хімічній формулі.

2. При проведенні люмінесцентних досліджень для кращого розуміння рекомбінаційних процесів в аргіродитах  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  доцільно було би вимірювати кінетику загасання і спектри збудження фотолюмінесценції, окрім наведених дисертантом спектрів свічення.

3. Відомо, що аргіродити, зокрема  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ , характеризуються змішаною іонно-електронною провідністю, причому іонна складова зумовлена рухом іонів срібла. При вивченні цієї сполуки доцільно було б детально провести дослідження цього явища, у тому числі вимірювання провідності кожної з компонент електروпровідності.

4. При аналізі спектрів комбінаційного розсіювання дисертантом використовується мультипікова апроксимація функціями Гаусса з використанням шести піків. Виникає запитання – чим зумовлена така кількість використаних піків для апроксимації? Чому використано саме розподіл Гаусса? Чи проводилися поляризаційні дослідження?

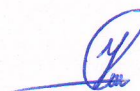
5. В дисертаційній роботі наводиться значення ширини забороненої зони для плівки  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ . Однак, в роботі відсутнє описання методики і точності визначення коефіцієнта поглинання для тонких плівок, у зв'язку з чим не зрозуміло з якою точністю визначено ширину забороненої зони. Крім того, автору бажано було б провести температурні дослідження спектрів поглинання для одержання інформації про температурну еволюцію забороненої зони.

Оцінюючи роботу в цілому слід зазначити, що дисертація являє собою закінчене наукове дослідження та містить вирішення актуальних наукових завдань фізики твердого тіла. Перераховані зауваження не знижують оцінки роботи, оскільки головним чином стосуються побажань і проблем, які бажано було б вирішити в подальшій роботі за цим напрямком. Отримані результати є цінним вихідним матеріалом для розробки та оптимізації технологій виробництва нових сучасних матеріалів, що є перспективним для подальшого розвитку теорії твердого тіла.

Автореферат за змістом відповідає дисертації. Матеріали дисертації опубліковані у провідних вітчизняних та зарубіжних наукових виданнях і пройшли апробацію на наукових форумах високого рівня. Зазначимо, що дисертаційна робота Семківа І.В. є продовженням і розвитком досліджень аргіродитів, які ведуться на кафедрі фізики Національного університету “Львівська політехніка” протягом тривалого часу в рамках наукового напрямку “Синтез, структура і фізичні властивості напівпровідникових матеріалів”.

**Висновок.** Враховуючи вищесказане, вважаю, що за актуальністю, новизною, науковим і практичним значенням результатів, що виносяться на захист, дисертація відповідає п. 9 та 11 “Порядку присудження наукових ступенів та присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника” затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 р. № 567, які пред’являються до кандидатських дисертацій, а її автор **Семків Ігор Володимирович**, заслуговує присвоєння наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Проректор з наукової роботи  
Ужгородського національного університету  
доктор фізико-математичних наук, професор



Студеняк І.П.

Підпис Студеняка Ігоря Петровича засвідчую:  
Учений секретар Ужгородського  
національного університету



Мельник О.О.