

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію Семківа Ігора Володимировича «Структурно-допентна модифікація аргіродиту Ag_8SnSe_6 для елементів резистивної пам'яті», представлену на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

Актуальність теми дисертації

Проблема розроблення нових матеріалів з ефектом пам'яті на сьогодні є однією з найважливіших в електронному матеріалознавстві. І у цій царині чи не найперспективнішими видаються структури з резистивною пам'яттю. Для пошуку найоптимальніших матеріалів і структур такого типу використовують широкий клас багатокомпонентних напівпровідників і серед них чільне місце займають халькогеніди з високою рухливістю іонів, що також називаються твердими електролітами. В цьому плані цікавими є сполуки аргіродитів типу Ag-Sn-Se , що мають високу температуру плавлення, хімічно нетоксичні, економні, проекологічні. Іонна рухливість робить тверді електроліти цікавими матеріалами для вивчення ефекту перемикання. Зокрема, викликає певний інтерес аргіродит Ag_8SnSe_6 зі змішаною іонно-електронною провідністю, низькотемпературними фазовими переходами та високим оптичним поглинанням. Однак складність процесу синтезу цієї багатокомпонентної сполуки спричинила відсутність досліджень її властивостей на сьогоднішній день.

Таким чином, робота Семківа І. В., що присвячена розробленню основ отримання полікристалічних шарів аргіродиту Ag_8SnSe_6 , дослідженню їх фізичних властивостей та створенню резистивно перемикаючих комірок на їхній основі є **актуальною** як в теоретичному, так і в прикладному відношеннях.

Актуальність дисертації підтверджується зв'язком з науково-дослідними темами кафедри фізики НУ «Львівська політехніка»:

- «Сонячні елементи на основі гетеропереходів CdS/CdTe з вбудованими масивами металічних наночастинок» (№ д/р 0113U001368);
- «Текстуровані сонячні елементи CdS/CdTe з наночастинками золота і розширеним спектром fotocутливості та системи відбору енергії» (№ д/р 0115U000437).

Поставлена в дисертації **мета** – вивчення комплексу фізичних властивостей та закономірностей росту кристалів і плівок аргіродиту Ag_8SnSe_6 для реалізації ефекту резистивного перемикання в комірках на їх основі – досягнута в результаті застосування сучасних експериментальних методів, зокрема рентгеноструктурного аналізу, оптичних методів дослідження, фотолюмінісценції, спектроскопії комбінаційного розсіяння світла, імпедан-

сної спектроскопії, циклічної вольтамперометрії, комп'ютерної обробки сигналів та ін.

Найсуттєвіші наукові результати дисертаційного дослідження та їх новизна

До найвагомійших наукових результатів автора дисертаційної роботи слід віднести наступні:

1. На основі результатів структурних досліджень та математичного моделювання розраховано енергетичні діаграми аргіродиту та показано загальну структуру та розміщення зон провідності, валентних зон та, відповідно, забороненої зони Ag_8SnSe_6 . Встановлено, які з атомних оболонок срібла, олова та селену дають основний вклад до структури зон.

2. Вперше проведено систематичне дослідження фотолюмінесцентних характеристик аргіродиту Ag_8SnSe_6 . Проведено аналіз та встановлено механізми виникнення свічення зразків, що пов'язані із зонними та домішковими переходами. З'ясовано температурну залежність свічення люмінесценції від гелієвих температур (17 К) до 70 К, коли свічення майже зникає.

3. Вперше, шляхом підбору температурно-часових режимів і термодинамічних параметрів, здійснено синтез тонкоплівкових зразків Ag_8SnSe_6 та вдосконалено технологічні параметри отримання кристалічного аргіродиту.

4. На основі отриманих вперше плівок аргіродиту виготовлено електрохімічну комірку $\text{Ag}/\text{Ag}_8\text{SnSe}_6/\text{C}$. Проведено вимірювання частотної залежності імпедансу та ідентифіковано еквівалентну електричну схему комірки. Виконано комп'ютерну обробку результатів вимірювань, проведено аналіз процесів у еквівалентній схемі електрохімічної комірки. Проведено дослідження резистивних властивостей виготовленої комірки.

Практичне значення результатів даної роботи

Дана дисертаційна робота має фундаментальне та практичне значення для фізики і технології напівпровідникових матеріалів. Експериментальні дані щодо закономірностей синтезу, структури, результати зонної електронної структури досліджуваних зразків Ag_8SnSe_6 можна розглядати як цікаві та важливі для подальшого розвитку модельних уявлень про структуру та вдосконалення напівпровідникових сполук. Одержані результати можуть бути використані при розробці нових матеріалів для електроніки та оптоелектроніки. Важливе практичне значення мають, зокрема, результати, що стосуються створення та дослідження електрохімічних комірок на основі аргіродиту, а також вивчення оптичних властивостей та фотолюмінесценції, що дає змогу застосовувати отримувані зразки для створення пристроїв електроніки, оптоелектроніки.

Результати дисертаційної роботи можуть бути використані при наукових дослідженнях в галузі фізики напівпровідників в ІФ НАН України, Львівському національному університеті імені Івана Франка, Національному університеті «Львівська політехніка», Харківському національному університеті ім. В. Каразіна, НТУ «Харківський політехнічний інститут», ДВНЗ «Прикарпатському національному університеті ім. В. Стефаника», Сумському державному університеті та ін.

Загальна оцінка роботи

Дисертація Семківа І. В. є завершеною роботою, яка містить нові, науково обґрунтовані результати цілеспрямованих комплексних досліджень, викладені на 187 сторінках машинопису в 4 розділах.

У першому розділі дисертації «Фізико-технологічні засади вирощування кристалів і плівок аргіродиту Ag_8SnSe_6 та його фізичні властивості» описано сучасний стан вивчення відповідних подвійних і потрійних сполук Ag-Se, Sn-Se, Ag-Sn-Se, зокрема, їх оптичні, електричні та теплофізичні властивості, проаналізовано методи їх синтезу. Відповідно до вище зазначеного сформульовано задачі досліджень.

Другий розділ дисертаційної роботи «Методики вирощування та дослідження аргіродиту Ag_8SnSe_6 » присвячений детальному обґрунтуванню вибору способів синтезу об'єктів дослідження для поставленої задачі. Описано методику синтезу об'ємних полікристалічних зразків та плівкових конденсатів. Детально описані методики дослідження вибраних матеріалів, зокрема рентгеноструктурний аналіз, рентгенофлуорисцентний аналіз елементного складу, розрахунок фононних мод та методики обчислення зонно-енергетичної структури, дослідження оптичного поглинання, відбивання та комбінаційного розсіяння світла, а також фотолюмінісцентних характеристик, імпедансної спектроскопії і циклічної вольтамперометрії.

У третьому розділі «Структурні особливості аргіродиту Ag_8SnSe_6 » представлено результати рентгенівських досліджень Ag_8SnSe_6 , зокрема, його елементний склад та структурні особливості об'ємних полікристалічних і тонкоплівкових зразків. Охарактеризована їхня зонно-енергетична структура, у т. ч. проведено розрахунок в наближенні функціоналу локальної густини та методом приєднання проекційних хвиль. Представлені фононні моди та результати комбінаційного розсіяння світла. Автором чітко встановлено, що фононний спектр аргіродиту містить 90 коливних коливань, з яких 3 акустичні та 87 оптичних, а спектр комбінаційного розсіяння світла у визначеному діапазоні складається із 6 смуг.

Четвертий розділ дисертації «Оптичні та електричні властивості Ag_8SnSe_6 та комірки на їх основі» присвячений дослідженню оптичного пропускання та відбивання об'ємних та плівкових зразків вибраного аргіродиту та їх фотолюмінесценції. Описано процес виготовлення резистивно

перемикаючих комірок сендвіч типу з активним срібним та блокувальним графітовим електродами. Представлено також частотні залежності імпедансу електрохімічних комірок на основі тонких плівок Ag_8SnSe_6 та їхні циклічні вольт-амперні характеристики.

Ступінь обґрунтованості та достовірність наукових положень і висновків дисертаційної роботи

Основні результати дисертаційного дослідження повністю опубліковані у фахових наукових періодичних виданнях, широко обговорювалися за участю автора на профільних наукових конференціях міжнародного рівня. Для проведення досліджень автор використав сучасні, добре апробовані й адекватні до задач, що вирішуються, технологічні й експериментальні методи. Обробку й аналіз отриманих результатів здійснено на основі сучасних уявлень про досліджувані напівпровідникові матеріали. У тій частині проведених досліджень, де результати автора перекриваються з відомими літературними даними, вони добре узгоджуються з ними. Все вищезазначене забезпечує **обґрунтованість та достовірність** одержаних наукових результатів та сформульованих на їхній основі висновків дисертаційної роботи.

Апробація роботи проходила на авторитетних наукових форумах. Публікації автора в наукових журналах та матеріалах конференцій (19 праць), а також патент України відображають суть виконаних досліджень та представлених в дисертації результатів. Автореферат дисертації повністю відповідає її змісту, він адекватно передає основні наукові результати дисертанта.

Зауваження щодо дисертаційної роботи

Попри те, що у дисертаційному дослідженні Семківа І. В. одержано низку цікавих і важливих наукових і практичних результатів, сама робота не позбавлена певних вад. До таких, на мою думку, можна віднести наступні.

1. Важливим параметром роботи резистивних електрохімічних комірок, як і приладів на їх основі є довговічність і реверсивність роботи із записування інформації. Тому доцільним було б оцінити дану характеристику за допомогою вимірювання вольт-амперних характеристик комірки протягом кількох циклів.
2. В роботі сказано, що отримано плівки Ag-Sn товщиною 500 нм, які доувались селеном, проте не приведено інформації про кінцеву товщину плівок Ag_8SnSe_6 .
3. В роботі наводиться результати вимірювання електрохімічного імпедансу при кімнатній температурі. Проте, як відомо електронна апаратура, у т. ч. комп'ютеризована повинна працювати при різних температурах. Тому слід було провести вимірювання температурної залежності імпедансу.

4. Автор повідомляє про низьку температуру фазового переходу у Ag_8SnSe_6 , але не вказує яким чином забезпечувалась методика вимірювань і чи представлені у роботі експериментальні результати отримані лише для однієї фази.
5. Дисертаційна робота Семківа І. В. написана грамотно і в доступному стилі. До недоліків можна віднести поодинокі стилістичні огріхи та опіски.

Однак ці зауваження не мають вирішального впливу на загальну позитивну оцінку дисертації та не применшують її наукової та практичної цінності.

Результати досліджень можуть стати рекомендаціями в подальших наукових дослідженнях дисертанта. Дисертація є завершеною працею, в якій отримані нові наукові результати, важливі для розвитку фізики твердого тіла. Ознайомлення з нею дає змогу повністю зрозуміти проблематику теми та основні шляхи її вирішення.

Все сказане вище дозволяє мені зробити загальний висновок про те, що дисертаційна робота на тему «Структурно-допентна модифікація аргіродиту Ag_8SnSe_6 для елементів резистивної пам'яті» має значний науковий інтерес, повністю відповідає вимогам «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Кабінетом Міністрів України від 24.07.2013 р. № 567, зі змінами, внесеними відповідно до Постанов КМ № 656 від 19.08.2015 р. та № 1159 від 30.12.2015 р., які висуваються до кандидатських дисертацій, а її автор Семків І. В. заслуговує присвоєння йому наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент,
доктор технічних наук, професор,
завідувач кафедри загальнотехнічних
дисциплін і контролю якості продукції
Львівського національного університету
ветеринарної медицини та біотехнологій
імені С. З. Гжицького



Б. Р. Ціж

Підпис проф. Б. Р. Ціжа завіряю

Вчений секретар Львівського
національного університету
ветеринарної медицини
та біотехнологій імені С. З. Гжицького



Н. А. Конопленко