

## ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации

Кааби Сабаха Абеда Давуда

«Электрические, оптические и фотоэлектрические свойства легированных кристаллов сегнетоэлектриков-полупроводников  $TlGaSe_2$  и  $TlInS_2$ »,

представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 2.2.2. Электронная компонентная база микро- и нанoeлектроники, квантовых устройств.

В настоящее время у специалистов в области твердотельной электроники и радиофизики, сфокусированных на разработке новой компонентной базы микро- и нанoeлектроники, квантовых устройств и радиоэлектроники, наблюдается значительный интерес к соединениям, относящимся к классу сегнетоэлектриков-полупроводников. Такие материалы обладают типичными свойствами сегнетоэлектриков: такими как спонтанная поляризация, большая величина диэлектрической проницаемости, диэлектрический гистерезис, пьезоэлектрический и электрооптические эффекты. Наряду с этим в них проявляются свойства, характерные для полупроводников - фотоэлектрический эффект, нелинейные вольтамперные характеристики и др.. Сочетание сегнетоэлектрических и полупроводниковых свойств позволяет рассматривать такие материалы как новую элементную базу сенсорики, оптоэлектроники и информационно-телекоммуникационных систем.

К соединениям типа сегнетоэлектрик-полупроводник относятся и кристаллы  $TlGaSe_2$  и  $TlInS_2$ . Наблюдаемые специфические свойства, присущие слоистым кристаллам  $TlGaSe_2$  и  $TlInS_2$ , указывают на то, что для понимания природы и механизмов структурных фазовых переходов в этих соединениях на микроскопическом уровне и их влияния на оптические, фотоэлектрические и электрические свойства необходимо учитывать вклад примесной подсистемы.

В связи с этим тема диссертация Кааби Сабаха Абеда Давуда, целью которой стало установление особенностей влияния легирования различными примесями кристаллов  $TlGaSe_2$  и  $TlInS_2$  на фазовые переходы, электрические, оптические и фотоэлектрические свойства, является *актуальной* для исследователей, сфокусированных на разработке новой компонентной базы микро- и нанoeлектроники, квантовых устройств и радиоэлектроники.

Диссертация состоит из введения, пяти разделов, заключения и списка литературы. Работа изложена на 166 страницах, содержит 90 рисунков и список литературы из 133 наименований. Работа по структуре и объему соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

*Во введении* обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель работы, решаемые задачи, новизна исследований и практическая значимость полученных результатов, приведены основные положения, выносимые на защиту,

представлены сведения о личном вкладе автора в диссертационную работу, а также сведения об апробации ее результатов, публикациях, объеме и структуре работы.

*В первом разделе* диссертации выполнен критический анализ современного состояния исследования легированных кристаллов сегнетоэлектриков-полупроводников  $TlGaSe_2$  и  $TlInS_2$ . В результате проведенного анализа сформулированы задачи диссертационного исследования.

Автором сделан вывод, что данные о температурных фазовых переходах в  $TlGaSe_2$  и  $TlInS_2$  весьма противоречивы, недостаточно сведений о влиянии примесей на структурные, электрические и оптические характеристики  $TlGaSe_2$  и  $TlInS_2$ .

Автором сделан вывод, что полупроводниковые свойства сегнетоэлектриков-полупроводников  $TlGaSe_2$  и  $TlInS_2$  в сравнении с диэлектрическими описаны в литературе недостаточно подробно. В частности, это касается электрических, оптических и фотоэлектрических характеристик  $TlGaSe_2$  и  $TlInS_2$ . Данные о температурных фазовых переходах в  $TlGaSe_2$  и  $TlInS_2$  весьма противоречивы, недостаточно сведений о влиянии примесей на структурные, электрические и оптические характеристики  $TlGaSe_2$  и  $TlInS_2$ .

*Во втором разделе* приведены данные о методике выращивания кристаллов  $TlGaSe_2$  и  $TlInS_2$ , легированных различными примесями, а также их морфологических особенностях, которые были изучены с использованием сканирующей электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа и оптической микроскопии.

Для исследования структуры образцов  $TlGaSe_2$  и  $TlInS_2$  использовался сканирующий электронный микроскоп типа LEO1455-VP с приставкой для рентгеноспектрального микроанализа. Для визуализации поверхности образцов использовался также оптический микроскоп типа Olimpus UIS-2 и оптическая система с цифровой регистрацией изображения комплекса Nanofinder.

Измерение температурных зависимостей полной проводимости образцов проводились с помощью измерительной системы на базе рефрижератора замкнутого цикла HFMS компании Cryogenic Ltd, позволявших с высокой точностью и стабильностью измерять проводимость на постоянном и переменном токе, вольт-амперные характеристики, магнитосопротивление, эффект Холла в интервале температуры 1,9-305 К и в постоянном магнитном поле с индукцией до  $B = 8$  Тл.

Измерение спектров пропускания и отражения образцов осуществлялись с использованием спектрофотометра MC 122 (Proscan Special Instruments - Беларусь). Спектральный диапазон прибора 200 – 1100 нм, спектральное разрешение – не хуже 3,3 нм.

Спектры комбинационного рассеяния света измерялись с помощью конфокального спектрометра Nanofinder High End (Lotis III, Беларусь – Япония). В качестве источников возбуждения используется твердотельный лазер, работающий на длине волны 532 нм.

Измерение времени жизни неравновесных носителей заряда проводилось на кристаллах  $TlGaSe_2$  и  $TlInS_2$  разной степени легирования. Для измерения времени жизни неравновесных носителей заряда использовался импульсный лазер с длиной

волны 580 нм и длительностью импульса 2,5 нс. Время жизни определялось по кинетике спада фотопроводимости бесконтактным способом.

*В третьем разделе* представлены результаты исследований особенностей характеристик кристаллов  $\text{TlGaSe}_2$  и  $\text{TlInS}_2$ , связанных с фазовыми превращениями.

В кристаллах  $\text{TlGaSe}_2$  легированных железом (0,1-0,2 %), при охлаждении кристаллов в области температур 240-250 К при пропускании тока вдоль плоскостей наилучшего скола наблюдается особенность в виде максимума на температурных зависимостях электросопротивления  $R_{||}(T)$ , которая связывается со структурным фазовым переходом соразмерная – несоизмерная фазы (СФ-НСФ) при температуре  $T_i$ .

В кристаллах  $\text{TlGaSe}_2$  легированных железом (0,1-0,2 %), тербием (0,1 %), серебром (0,1-0,2 %), бором (< 1 %) при охлаждении кристаллов в области низких температур 105-120 К наблюдаются осцилляции  $R_{||}(T)$  либо максимум  $R_{\perp}(T)$ ,  $\text{Re}G_{||}(T)$  и  $\text{Im}G_{||}(T)$  температурных зависимостей электросопротивления и импеданса, что связывается со структурным фазовым переходом несоизмерная – соразмерная фазы (НСФ-СФ) при температуре  $T_c$ .

В случае легирования кристаллов  $\text{TlInS}_2$  эрбием и тербием на кривой  $R_{||}(T)$  имеются два участка с изломом при  $T=210$  К, указывающие на изменение энергии активации. Легирование кристаллов  $\text{TlInS}_2$  примесями бора с концентрациями 3 % подавляет все структурные фазовые переходы.

Отмечено также, что у легированных образцов  $\text{TlGaSe}_2$  и  $\text{TlInS}_2$  наблюдается температурный гистерезис вблизи высоко-температурного фазового перехода СФ-НСФ в диапазоне температур 220 – 245 К.

Из анализа температурных зависимостей проводимости легированных кристаллов  $\text{TlGaSe}_2$  и  $\text{TlInS}_2$  на постоянном и переменном токе сделан вывод, что в этих кристаллах наблюдается высокотемпературный фазовый переход (в диапазоне 220 – 245 К) типа СФ-НСФ около температуры  $T_i$ . При этом низкотемпературные ФП в кристаллах  $\text{TlGaSe}_2$  или не наблюдались, или ширина температурного интервала существования несоизмеримой фазы сильно уменьшалась, что приводило к сближению критических температур  $T_i$  и  $T_c$ .

*В четвертом разделе* приведены результаты исследований электрических и диэлектрических свойств кристаллов  $\text{TlGaSe}_2$  и  $\text{TlInS}_2$ , легированных Fe, Ag, В, Tb, Er и Al.

Было установлен активационный характер проводимости на постоянном токе вдоль плоскостей наилучшего скола в области существования соизмеримых фаз (ниже  $T_c$  и выше  $T_i$ ) у легированных кристаллов  $\text{TlGaSe}_2$  и  $\text{TlInS}_2$ . Энергия активации составляла 250 мэВ в низкотемпературной соизмеримой фазе и 40-50 мэВ в высокотемпературной соизмеримой фазе.

Были измерены частотные зависимости действительной части адмиттанса  $G_{\perp}$  и угла сдвига фаз  $\theta_{\perp}$  между током и напряжением кристаллов  $\text{TlGaSe}_2$  и  $\text{TlInS}_2$  в области температур 80 – 300 К для ориентации тока перпендикулярно плоскости скола образцов.

Автором выявлены следующие общие особенности характеристик механизмов переноса в легированных кристаллах  $\text{TlGaSe}_2$  и  $\text{TlInS}_2$ :

1. Зависимость  $\text{Re}G_1(f)$  описывается моделью Мотта, что указывает на прыжковый характер переноса носителей заряда.

2. Анализ мнимой части полной проводимости в диапазоне частот 1-10 МГц показывает, что наблюдается, так называемый, эффект «отрицательной емкости», т.е. преобладание индуктивной составляющей в реактивной части адмиттанса.

Автором сделан вывод, что в случае электропереноса поперек слоев при понижении температуры происходит переход от прыжковой проводимости с постоянной длиной прыжка к проводимости с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям в окрестности уровня Ферми.

**Пятый раздел** посвящён описанию результатов оптических и фотоэлектрических исследований легированных кристаллов  $\text{TlGaSe}_2$  и  $\text{TlInS}_2$ .

Измерены спектры пропускания, установлено, что край поглощения составляет:  $2,105 \pm 0,025$  эВ для  $\text{TlGaSe}_2$ ,  $2,348 \pm 0,014$  эВ для  $\text{TlInS}_2$ .

Максимальная интенсивность фотолюминесценции монокристаллов  $\text{TlInS}_2$  наблюдается для кристаллов, легированных редкоземельным элементом – эрбием.

В спектрах  $\text{TlInS}_2$  присутствуют узкие линии 2.553 эВ и 2.549 эВ, при этом линия 2.553 эВ соответствует излучательной рекомбинации свободного экситона в  $\text{TlInS}_2$ , узкая линия 2.549 эВ соответствует связанному экситону, а широкое низкоэнергетичное плечо, простирающееся в область энергий приблизительно до 2,45 эВ, соответствует её фононным повторениям.

В спектрах КРС кристаллов  $\text{TlGaSe}_2$ , легированных бором (1 %), при возбуждении с торцевой стороны при комнатной температуре впервые обнаружена полоса  $160 \text{ см}^{-1}$ , относительная интенсивность которой определяется поляризацией возбуждающего излучения.

Измерения кинетики спада фотопроводимости показало, что, легирование кристаллов  $\text{TlGaSe}_2$  и  $\text{TlInS}_2$  различными примесями приводит к образованию примесных каналов рекомбинации, описываемых моделью Шокли-Рида-Холла. В кристаллах, легированных бором, возникают центры прилипания носителей заряда. В кристаллах  $\text{TlGaSe}_2$ , легированных железом 0,1 %, возникает канал рекомбинации Шокли-Рида-Холла через глубокие центры, образованные примесью железа.

**В заключении** приведены основные результаты и сформулированы выводы диссертационной работы.

Степень обоснованности научных положений, научная новизна и значимость полученных диссертантом результатов исследований не вызывают сомнений.

Среди **новых научных результатов**, полученных автором, к наиболее значимым с научной точки зрения можно отнести следующие:

1. Установленные особенности температурных зависимостей проводимости на постоянном токе и на переменном токе в легированных кристаллах  $\text{TlGaSe}_2$  и  $\text{TlInS}_2$ , обусловлены фазовыми переходами соразмерная фаза - несоразмерная фаза в легированных кристаллах  $\text{TlGaSe}_2$  и  $\text{TlInS}_2$ .

2. Проводимость на постоянном токе вдоль плоскостей наилучшего скола в области существования соизмеримых фаз (ниже  $T_C$  и выше  $T_i$ ) у легированных кристаллов  $\text{TlGaSe}_2$  и  $\text{TlInS}_2$  носит активационный характер, а проводимость на переменном токе высокотемпературной соизмеримой фазы поперек плоскости наилучшего скола определяется прыжковым механизмом, с частотной

зависимостью, отличающейся от зависимости при реализации классического механизма Мотта.

3. В легированных кристаллах  $TlGaSe_2$  и  $TlInS_2$  в высокотемпературной соизмеримой фазе (выше 250 К) на частотах 1 – 10 МГц наблюдается, так называемый, эффект «отрицательной емкости», т.е. преобладание индуктивной составляющей в реактивной части адмиттанса.

4. В спектрах КРС кристаллов  $TlGaSe_2$ , легированных атомами бора (1 %) существует не описанная ранее в литературе полоса  $160\text{ см}^{-1}$ , относительная интенсивность которой определяется геометрией опыта и поляризацией возбуждающего излучения.

5. В кристаллах  $TlGaSe_2$ , легированных железом 0,1 %, возникает канал рекомбинации Шокли-Рида-Холла через глубокие центры, образованные примесью железа, что приводит к уменьшению время жизни неравновесных носителей заряда от 0,65 мс до 2 мкс при изменении температуры от 70 К до 295 К

Следует отметить несомненную *практическую значимость* полученных в работе результатов.

1. В легированных кристаллах  $TlGaSe_2$  и  $TlInS_2$  в высокотемпературной соизмеримой фазе (выше 250 К) на частотах 1 – 10 МГц наблюдается, так называемый, эффект «отрицательной емкости», т.е. преобладание индуктивной составляющей в реактивной части адмиттанса. Этот эффект представляет значительный интерес при разработке малогабаритных индуктивных элементов для планарной элементной базы микроэлектроники.

2. Установление связи механизма переноса носителей заряда на переменном сигнале с фазовыми переходами в легированных кристаллах  $TlGaSe_2$  и  $TlInS_2$  позволяет разработать на их основе датчики температуры и детекторы частоты переменного сигнала.

3. Экспериментально установлено, что легирование кристаллов  $TlGaSe_2$  железом 0,1 %, приводит к уменьшению время жизни неравновесных носителей заряда от 0,65 мс до 2 мкс при изменении температуры от 70 К до 295 К.

*Обоснованность и достоверность* полученных диссертантом результатов обеспечивается использованием современной измерительной аппаратуры и апробированных методов измерений при выполнении экспериментальных исследований, обоснованностью выбранного метода описания экспериментальных результатов, обработкой экспериментальных данных с использованием стандартных методов, качественным и количественным соответствием полученных результатов данным из известных литературных источников.

Диссертация содержит хорошо оформленный иллюстративный материал.

Диссертация написана грамотным и профессиональным языком.

**Автореферат** полностью отражает основное содержание диссертации.

Материал диссертации изложен в 10 работах, в том числе в 3 статьях в рецензируемых научных изданиях и изданиях, входящих в международные наукометрические базы (Scopus, Web of Science), в трудах международных и всероссийской конференциях.

Отмечая несомненную научную и практическую ценность работы, можно сделать ряд **замечаний**:

1. В работе не представлены оценки погрешностей измерений определяемых экспериментально физических величин.

2. На стр. 82-86 обсуждаются аномалии электропроводности кристаллов  $\text{TlGaSe}_2$ , легированных различными примесями. Наличие аномалий на температурных зависимостях электропроводности (адмиттанса) соискатель связывает со структурными фазовыми переходами в исследуемых материалах. Вместе с тем, наблюдаемые особенности могут быть вызваны не только фазовыми переходами, но и другими причинами, которые следовало бы обсудить.

3. Наблюдаемый на рис. 4.8 – 4.11 гистерезис ВАХ образцов  $\text{TlGaSe}_2$  и  $\text{TlGaS}_2$  объясняется (стр. 98) «...наличием в образце глубоких ловушек для электронов, которые заполняются при приложении напряжения смещения к образцу, а затем постепенно опустошаются во времени после выключения напряжения.»

На наш взгляд было бы целесообразно обсудить и другие механизмы, способные привести к гистерезисным явлениям, в частности, приэлектродные процессы.

4. На стр. 104 соискатель пишет: «...максимум для всех кривых находится практически при одной и той же температуре  $\sim 140 \pm 1$  К». С этим утверждением трудно согласиться, поскольку, судя по графикам на рис. 4.14 - 4.17, измерения температурных зависимостей диэлектрической проницаемости проводились с интервалом 10 К.

Отмеченные недостатки не носят принципиального характера, поэтому не влияют на высокую оценку диссертационной работы.

Защищаемые положения сформулированы в результате выполнения значительного объема всесторонних исследований с использованием современной измерительной аппаратуры и обработки экспериментальных данных с использованием стандартных методов, что придает им высокий уровень обоснованности.

#### ***Соответствие содержания научной специальности.***

Диссертация Кааби Сабаха Абеда Давуда посвящена установлению особенностей электрических, оптических и фотоэлектрических свойств легированных кристаллов сегнетоэлектриков-полупроводников  $\text{TlGaSe}_2$  и  $\text{TlInS}_2$ . Она соответствует, согласно приказу Минобрнауки России от 24 февраля 2021 г. № 118 «Об утверждении номенклатуры специальностей, по которым присуждаются ученые степени, ...», научной специальности 2.2.2. Электронная компонентная база микро- и нанoeлектроники, квантовых устройств (по направлениям п.1 – Разработка и исследование физических основ создания новых и совершенствования существующих приборов, интегральных схем, изделий микро- и нанoeлектроники, твердотельной электроники, дискретных радиоэлектронных компонентов, микроэлектромеханических систем (МЭМС), нанoeлектромеханических систем (НЭМС), квантовых устройств, включая оптоэлектронные приборы и преобразователи физических величин, п.2 – Исследование и разработка физических и математических моделей изделий по п. 1, в том числе для систем автоматизированного проектирования и п.4 – . Исследование, моделирование и разработка технологических процессов и маршрутов изготовления, методов измерения характеристик и совершенствования изделий по п. 1).

Характеризуя диссертацию в целом, следует отметить, что работа Кааби Сабаха Абеда Давуда является законченным научным исследованием. Совокупность научных результатов, изложенных в диссертации, можно квалифицировать как решение задачи, имеющей существенное значение для научного направления в области разработки электронной компонентной базы микро- и нанoeлектроники, квантовых устройств, связанной с выявлением особенностей электрических, оптических и фотоэлектрических свойств легированных кристаллов сегнетоэлектриков-полупроводников  $TlGaSe_2$  и  $TlInS_2$ , связанных с фазовыми превращениями.

**Заключение.** Считаю, что диссертационная работа Кааби Сабаха Абеда Давуда «Электрические, оптические и фотоэлектрические свойства легированных кристаллов сегнетоэлектриков-полупроводников  $TlGaSe_2$  и  $TlInS_2$ », соответствует критериям п. 9–11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а автор диссертации Кааби Сабах Абеда Давуд заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 2.2.2. Электронная компонентная база микро- и нанoeлектроники, квантовых устройств.

Профессор кафедры  
физики твердого тела, ФГБОУ ВО  
«Воронежский государственный  
технический университет»,  
доктор физико-математических наук,  
профессор

Коротков Леонид Николаевич

« 3\_ » июня 2022 г.

Подпись профессора кафедры физики твердого тела, доктора физико-математических наук, профессора Короткова Леонида Николаевича

ЗАВЕРЯЮ

Учёный секретарь  
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный  
технический университет»

Трофимов Валерий Павлович

Служебный адрес: 394006 г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84  
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»  
Телефон: +7 960 118 17 48  
E-mail: l\_korotkov@mail.ru

Научная специальность докторской диссертации Короткова Леонида Николаевича  
01.04.07 – физика конденсированного состояния