

## ВІДЗИВ

офіційного опонента на дисертаційну роботу  
Лужного Івана Васильовича

### «Електронна структура і оптичні властивості сполук $Tl_4VX_6$ ( $V = Cd, Hg, Pb$ ; $X = Cl, Br, I$ )»,

подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

Створення новітніх функціональних матеріалів на основі напівпровідникових сполук з керованими електрофізичними параметрами на сьогодні є одним з важливих напрямів у фізиці твердого тіла та фізичному матеріалознавстві. Перспективними серед таких матеріалів є широкозонні напівпровідники на основі потрійних галогенідів талію типу  $Tl_4VX_6$  ( $V = Cd, Hg, Pb$ ;  $X = Cl, Br, I$ ). Активне практичне застосування таких систем зумовлено їх використанням як матеріалів для нелінійних оптичних пристроїв в середньому і далекому інфрачервоному, детекторів рентгенівського та  $\gamma$ -випромінення, чутливих елементів сенсорних систем, фотоелектричних перетворювачів тощо.

Однак, необхідно відзначити, що на сьогодні залишається нез'ясованим ряд важливих питань щодо особливостей електронної структури таких матеріалів, зокрема, розподілу електронів різної симетрії у валентній зоні, взаємозв'язку між характеристиками кристалічної структури, зокрема, підсистеми дефектів, та оптичними параметрами, можливостями існування поліморфних фазових перетворень та їх впливу на електронну зонну структуру, адгезійної стійкості поверхні в різних атмосферах тощо. З'ясування цих питань є необхідним як для вирішення фундаментальних задач щодо закономірностей формування та характеристик кристалічної та електронної структури потрійних галогенідів талію  $Tl_4VX_6$ , так і для прогнозування поведінки таких систем у приладах акусто-, опто- та наноелектроніки за різних умов експлуатації. Тому тема дисертаційної роботи Лужного І.В., яка присвячена дослідженню особливостей електронної структури та хімічного зв'язку в групі широкозонних



напівпровідників на основі талію типу  $Tl_4BX_6$  ( $B = Cd, Hg, Pb; X = Cl, Br, I$ ) як експериментальними методами рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС), рентгенівської емісійної спектроскопії (РЕС), так і залученням теоретичних розрахунків методом теорії функціонала густини (DFT) і спрямована на з'ясування вказаних вище невирішених питань щодо електронної будови галогенідів талію  $Tl_4BX_6$  є, безумовно, **актуальною**. Представлений матеріал наукових досліджень змістовно відповідає спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла. Дисертаційна робота Лужного І.В. виконана в рамках плану науково-дослідних робіт, які проводяться в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України.

Дисертаційна робота Лужного І.В. «Електронна структура і оптичні властивості сполук  $Tl_4BX_6$  ( $B = Cd, Hg, Pb; X = Cl, Br, I$ )» складається з вступу, 4 розділів, висновків і списку використаних джерел. Дисертація містить 175 сторінок тексту, 87 рисунків і список цитованих джерел із 209 найменувань.

**Перший розділ** дисертації присвячено викладенню відомих літературних даних щодо атомно-просторової та електронної структури, а також фізико-хімічних властивостей галогенідів талію, що досліджуються. Приділено увагу розгляду можливостей практичного застосування таких систем. Необхідно відзначити залучення до розгляду значної кількості літературних джерел та їх критичний аналіз. Це дозволило автору кваліфіковано обґрунтувати та сформулювати задачі дисертаційного дослідження.

У **другому розділі** дисертації наводиться опис експериментальних методів дослідження електронної структури систем  $Tl_4BX_6$  а саме, РФС, РЕС та раманівської спектроскопії. Розглянуто основні методи теоретичного розрахунку електронних спектрів кристалів в рамках *ab initio* теорії молекулярних орбіталей, методу Хартрі-Фока, основних базисів, електронної кореляції, а також розрахунків відкритої оболонки та спінів розкладу. Представлено загальні відомості про методи вирощування монокристалів.



У третьому розділі викладені результати експериментального дослідження РФС спектрів ряду галогенідів талію, а саме, сполук  $Tl_4HgI_6$ ,  $Tl_4HgBr_6$ ,  $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$ ,  $Tl_4PbI_6$ ,  $Tl_4CdI_6$ . Порівняльний аналіз спектрів дозволив з'ясувати особливості формування валентної зони таких кристалів, визначити чутливість їх поверхні до взаємодії з атмосферним киснем та осадженим з атмосфери вуглецем, а також визначити вплив бомбардування іонами  $Ar^+$  на стан приповерхневих хімічних зв'язків. Крім того, у розділі вказано конкретні режими вирощування вказаних монокристалів методом Бріджмена-Стокбаргера.

Четвертий розділ присвячено викладенню результатів квантово-механічних розрахунків зонної структури систем  $Tl_4BX_6$  ( $B = Cd, Hg, Pb; X = Cl, Br, I$ ) DFT-методом у різних наближеннях для обмінно-кореляційного потенціалу, а також з використанням PBE+U та MBJ+U моделей. Отримано розподіли парціальних щільностей електронних  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -станів у валентній зоні, обчислено основні оптичні коефіцієнти  $Tl_4HgBr_6$ . Крім того, наведено результати досліджень раманівських спектрів кристалів  $Tl_4HgI_6$  та  $Tl_4HgBr_6$ , що дозволило оцінити наявність у кристалах структурних дефектів.

Необхідно відзначити **комплексний характер** досліджень, виконаних в дисертаційній роботі Лужного І.В. Для експериментального визначення розподілу електронних станів у валентній зоні використовувалися такі прямі методи дослідження електронної структури кристалів, як рентгенівська фотоелектронна та рентгенівська емісійна спектроскопія. Для оцінки стану підсистеми дефектів залучався метод раманівської спектроскопії. Ця група експериментальних методів вдало доповнюється комплексом теоретичних розрахунків параметрів зонної структури методом DFT у різних наближеннях. Спільне взаємодоповнююче використання вказаних експериментальних та розрахункових методів дозволило з достатньою точністю визначити енергетичні розподіли повних та парціальних густин електронних станів у валентній зоні сполук  $Tl_4BX_6$ .



Важливо, що отримані у дисертаційній роботі Лужного І.В. експериментальні результати можна вважати **достовірними**, а зроблені на їх основі висновки достатньо **обгрунтованими**. Перш за все, це зумовлено залученням експериментальних методів рентгенівської фотоелектронної та рентгенівської емісійної спектроскопії, які надають пряму інформацію про функції розподілу електронних станів різної симетрії як внутрішніх, так і валентних електронів. Дослідження виконувалися з використанням сучасних приладів, зокрема, фотоелектронного спектрометра UHV-Analysis-System фірми SPECS Surface Nano Analysis Company (Німеччина), при плануванні та виконанні експерименту враховувалися джерела можливих систематичних експериментальних спотворень, контролювалася відтворюваність результатів. Комплекс отриманих експериментальних результатів доповнюється даними теоретичних розрахунків, які виконувалися у добре апробованих наближеннях методу DFT. Інтерпретація отриманих результатів виконувалась комплексно, з використанням усіх отриманих автором експериментальних даних, а також результатів теоретичних розрахунків та порівнянням власних результатів з даними досліджень інших авторів. Це дозволило автору досягти логічної узгодженості та взаємного доповнення результатів окремих розділів дисертаційної роботи, уникнути протиріч в основних твердженнях та висновках.

За рахунок ретельно виконаних експериментальних досліджень, теоретичних розрахунків та їх коректного аналізу Лужним І.В отримано ряд **нових наукових результатів**, серед яких, на мою думку, найвагомішими є наступні:

– на основі даних рентгенівської фотоелектронної спектроскопії виявлено монотонне зростання ступеню іонності хімічних зв'язків Tl-I і Pb-I у ряду галогенідів  $Tl_4PbI_6$  –  $Tl_3PbI_5$  –  $TlPbI_3$ , що є відображенням збільшення відносного вмісту атомів йоду у вказаній послідовності сполук;



– у результаті досліджень РФС встановлено надзвичайно низьку гігроскопічність поверхні галогенідів  $Tl_4BX_6$  ( $B = Hg, Cd, Pb$ ;  $X = Cl, Br, I$ ), що є корисною властивістю вказаних йодидів при їх використанні в оптоелектронних пристроях, які працюють в умовах навколишнього середовища;

– на основі даних РФС з використанням іонного  $Ar^+$  бомбардування показано, що в сполуках  $Tl_4HgX_6$  зв'язки  $Hg-X$  є суттєво слабшими у порівнянні зі зв'язками  $Tl-X$ .

– на основі *ab initio* зонних розрахунків встановлено, що основний внесок у валентну смугу досліджуваних сполук  $Tl_4BX_6$  вносять валентні  $p$ -стани атомів галогену (переважно у верхню та центральну частини валентної зони).

**Практичне значення** отриманих результатів в першу чергу визначається можливостями широкого застосування галогенідів талію типу  $Tl_4BX_6$  ( $B = Hg, Cd, Pb$ ;  $X = Cl, Br, I$ ) як робочого матеріалу для нелінійних оптичних пристроїв в середньому і далекому інфрачервоному спектральному діапазоні, детекторів рентгенівського та  $\gamma$ -випромінення. Необхідно відзначити і значні перспективи використання таких кристалів у новітніх технологіях як матеріалів для іон-селективних електродів, сенсорів температури, активних фотокаталізаторів, а також як термоелектричних генераторів. Тому отримані в дисертаційній роботі результати щодо визначення гігроскопічної стійкості поверхонь кристалів  $Tl_4BX_6$  є важливими при визначенні режимів їх експлуатації за реальних атмосферних умов. Отримані у роботі наукові результати можуть бути використані в науково-дослідницькій роботі інститутів Академії Наук України відповідного профілю, а також при викладанні спеціальних курсів з фізики напівпровідників, сучасних методів дослідження конденсованого середовища, рентгенівської емісійної та фотоелектронної спектроскопії, зокрема, на фізичному факультеті Київського національного університету імені Тараса Шевченка.



Однак, за змістом та оформленням дисертаційної роботи Лужного І.В. необхідно висловити ряд зауважень:

1. У дисертаційній роботі виконано системне дослідження рентгенівських фотоелектронних спектрів атомів у ряду потрійних галогенідів талію  $Tl_4BX_6$  ( $B = Hg, Cd, Pb$ ;  $X = Cl, Br, I$ ). Зважаючи на особливості вирощування таких кристалів у конкретних партіях зразків принципово можливими є певні відхилення від стехіометрії складу, наявність різного роду дефектів структури, можливості утворення локальних фаз іншого складу та поліморфних модифікацій основної структури. Тому при виконанні спектральних досліджень варто було б передбачити попередній рентгеноструктурний структурний аналіз зразків та їх локальний елементний аналіз.
2. У сполуках  $Tl_4HgI_6$  та  $Tl_4CdI_6$  дослідження РФС-спектрів доповнюються рентгеноемісійними спектрами I  $L\gamma_4$ -смуги, яка відповідає переходам  $2s - 5p$  і відображує розподіл  $5p$ -станів у валентній зоні. Однак, наведені спектри представлені тільки у шкалі енергій фотонів. Для порівняння отриманих даних з результатами виконаних у роботі теоретичних розрахунків було б доцільним сумістити вказані смуги у єдиній енергетичній шкалі з РФС-спектрами валентних електронів досліджуваних сполук.
3. У дисертаційній роботі РФС-спектри кристалів  $Tl_4HgI_6$  було отримано при двох температурах – кімнатній (структура типу  $P4nc$ ) та  $210^\circ C$  (очікувано структура типу  $P4/mnc$ ). Однак обґрунтування вибору саме температури  $210^\circ C$  для дослідження високотемпературної модифікації  $Tl_4HgI_6$  у роботі не наведено. Крім того, виявлена відсутність відмінностей у РФС-спектрах таких модифікацій потребує контрольних рентгеноструктурних досліджень кристалу при температурах зйомки РФС-спектрів.



4. Другий розділ дисертації дещо перевантажений загальною інформацією про методи зонних розрахунків у кристалах, загальні принципи рентгенівської фотоелектронної та емісійної спектроскопії, методи вирощування кристалів. Варто було б виокремити саме ті питання, які безпосередньо пов'язані з характеристиками методів, що використовуються у дисертаційному дослідженні. У тексті дисертації автор часто використовує різні терміни для позначення одних і тих же експериментальних методів та фізичних величин. Наприклад, «раманівська спектроскопія» та «комбінаційне розсіювання світла», «рентгеноструктурний» та «Х-променевий» аналіз, «щільність» і «густина» електронних станів тощо. Варто було б користуватися єдиною термінологією.

Проте, висловлені зауваження не ставлять під сумнів справедливості основних результатів та висновків роботи.

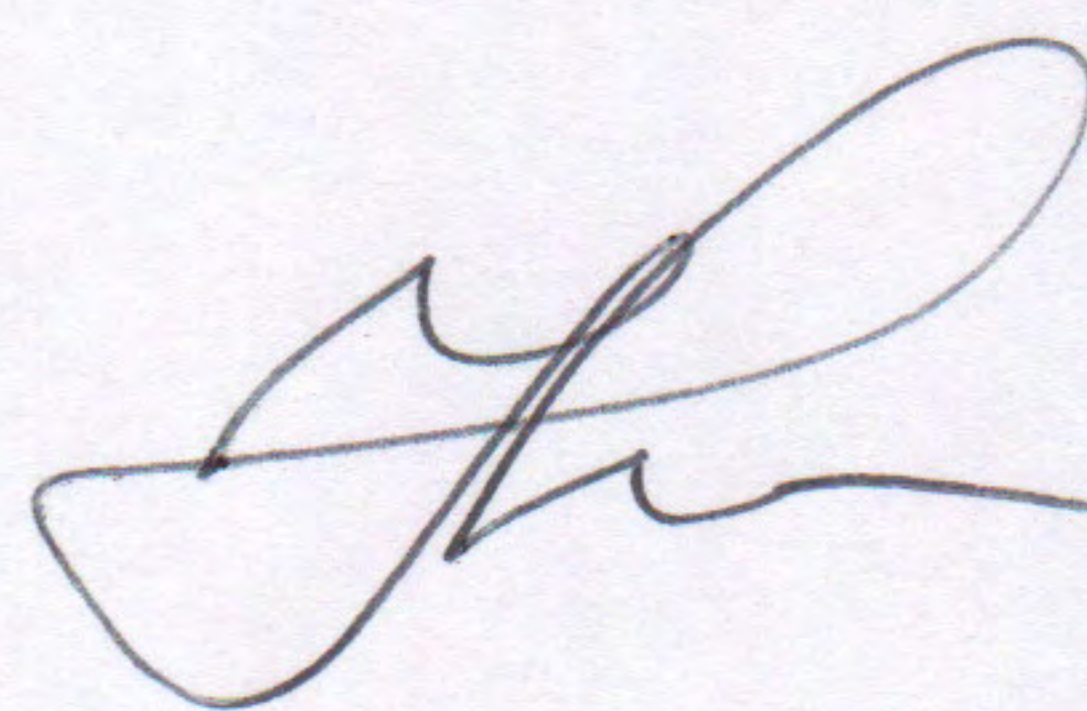
За результатами проведених при виконанні дисертаційної роботи досліджень автором опубліковано 23 наукових праці, з них 5 – статі в фахових зарубіжних журналах, які внесено до наукометричної бази Scopus, 18 – публікації в матеріалах українських і міжнародних наукових конференцій. Представлені наукові праці та автореферат, в якому визначено особистий внесок здобувача, повністю відображають зміст та висновки дисертаційної роботи. Робота написана чітко та зрозуміло, викладення матеріалу логічне та послідовне.

У цілому оцінюючи дисертаційну роботу Лужного Івана Васильовича «Електронна структура і оптичні властивості сполук  $Tl_4VX_6$  ( $V = Cd, Hg, Pb; X = Cl, Br, I$ )», вважаю, що за рівнем наукової новизни, обґрунтованості та достовірності отриманих результатів, а також зважаючи на актуальність та практичну цінність виконаних досліджень вона відповідає всім вимогам пунктів 9, 10 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567, її зміст



відповідає паспорту спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла, а автор дисертаційної роботи Лужний Іван Васильович заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю. 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Завідувач кафедри загальної фізики  
Київського національного університету  
імені Тараса Шевченка,  
д. ф.-м. н., професор



М.О. Боровий

Підпис зав. кафедри Борового М.О. засвідчую:

