

ВІДГУК
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

**Актуальність теми дисертації та відповідність роботи спеціальності
01.04.07 - фізика твердого тіла**

В дисертаційній роботі основний акцент зроблено на дослідження електронної будови та хімічного зв'язку у сполуках Tl_4VX_6 , оскільки такі знання є важливими для прогнозування і пояснення їх фізико-хімічних властивостей та створення матеріалів на їх основі з наперед заданими властивостями.

Основним, і одним з найбільш інформативних методів для дослідження електронної структури та елементного складу поверхні твердого тіла, є метод рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС). Даний метод дає можливість вивчати особливості розподілу електронних станів в межах валентної зони, досліджувати зарядовий стан атомів, а також його зміну у результаті формування вакансій, легування іншими атомами, фазових переходах у твердому тілі, подрібненні частинок до нанорозмірів, тощо. В даній роботі використано також метод рентгенівської емісійної спектроскопії (РЕС). Форма і положення РЕС-смуг дають інформацію про енергетичний розподіл електронних станів певної симетрії конкретного атома.

Додатковим методом обрано розрахунковий метод, а саме теорію функціонала густини (DFT), яка дозволяє провести квантово-механічні розрахунки, що дають можливість моделювати електронну структуру багатоелектронних систем. Даний метод визначає властивості багатоелектронної системи за допомогою функціоналу, який тільки залежить від просторово-неорднорідної електронної густини.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків сформульованих в дисертаційній роботі, їх достовірність

Аналіз дисертації та автореферату Лужного І.В. встановив, що висунуті наукові положення, висновки, які викладені в роботі, повною мірою обґрунтовані на підставі глибокого аналізу здобувачем літературних джерел, а також результатів власних досліджень.

Достовірність результатів роботи забезпечена коректністю постановки задач і застосуванням сучасних методів лабораторного експерименту з використанням сучасного наукового обладнання.

Наукова новизна отриманих у роботі результатів.

Вперше теоретично та експериментально досліджена електронна структура та оптичні властивості цілої низки потрійних талієвих галогенідів і мають самостійне наукове значення або доповнюють відомості про напівпровідникові потрійні сполуки типу Tl_4BX_6 ($B = Hg, Cd, Pb; X = Cl, Br, I$). Це пришвидшить впровадження даних матеріалів у техніку та широке використання їх непересічних фізико-хімічних властивостей. Результати роботи дозволять значно розширити області застосування галогенідів.

Практичне значення результатів дисертації

Знання особливостей кристалічної структури, електронної будови та хімічного зв'язку у сполуках Tl_4BX_6 , є важливими для прогнозування і пояснення їх фізико-хімічних властивостей та створення матеріалів на їх основі з наперед заданими властивостями, тому дана дисертаційна робота розширить базу даних про можливість їх застосування в найрізноманітніших галузях

Повнота викладення результатів досліджень в опублікованих працях.

За матеріалами дисертації опубліковано **23** наукові праці, зокрема **5** статей у закордонних журналах з високим імпаکت-фактором, **18** тез доповідей у збірниках наукових конференцій.

Вказані публікації, в цілому, відображають основний зміст дисертації, об'єм і характер проведених теоретичних і практичних досліджень. Аналіз друкованих праць дає підставу вважати, що наукові положення, висновки та рекомендації, які викладено в дисертаційній роботі, повністю висвітлено в наукових працях.

Дисертація та автореферат написані грамотно, лаконічно, стиль викладення матеріалів досліджень, наукових положень, висновків забезпечує легкість і доступність їх сприйняття. Автореферат дисертації повністю відображає зміст дисертаційної роботи.

Оцінювання змісту дисертації

Дисертаційна робота Лужного І. В. складається зі вступу, 4 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та додатків. Викладена на 175 аркушах, 87 рисунків, 2 додатки, список використаних джерел із 209 найменувань.

У вступі обґрунтовано актуальність обраної теми дослідження, встановлено зв'язок роботи з науковими програмами, сформульована мета і завдання досліджень, зазначений об'єкт і предмет дослідження, представлені методи досліджень властивостей, визначена наукова новизна і практичне значення роботи. Вказано особистий внесок здобувача. Представлені дані про апробацію та публікації результатів досліджень, структуру та об'єм дисертації.

У **першому розділі** на основі літературного огляду викладені загальні відомості про кристалічну структуру та фізико-хімічні властивості досліджуваних галогенідів. Наведена інформація щодо можливостей існування та отримання тернарних сполук, характеру синтезу, температури можливих фазових переходів і інтервали температур стабільної структури на основі фазових діаграм систем $TlX-HgX_2$, $TlX-PbX_2$, $TlX-CdX_2$, де $X = Cl, Br, I$.

Відзначено, що саме проведені дослідження стануть основою для створення майбутніх матеріалів з новим рівнем фізико-хімічних і функціональних властивостей.

У **другому розділі** представлені основні принципи теоретичних методів розрахунку електронної структури твердого тіла, Також розділ містить інформацію щодо експериментальних методів, що використовувались для дослідження електронної будови, а саме фізичні основи методів РФС і РЕС, Раман-спектроскопії. Описано методики вирощування кристалів галогенідів.

У **третьому розділі** викладено методику синтезу сполук Tl_4BX_6 ($B = Hg, Cd, Pb$; $X = Cl, Br, I$). Наведено результати дослідження РФС-спектрів внутрішніх і валентних електронів для даних сполук з їх детальним описом та зробленими

висновками, а саме РФС-дослідження вказують на надзвичайно низьку гігроскопічність поверхні галогенідів Tl_4BX_6 ($B = Hg, Cd, Pb$; $X = Cl, Br, I$), що є дуже корисною властивістю вказаних сполук при їх використанні в оптоелектронних пристроях, котрі працюють в умовах навколишнього середовища. РФС-дослідження з використанням Ag^+ -іонного бомбардування вказують на те, що в сполуках Tl_4HgX_6 зв'язки $Hg-X$ є суттєво слабшими у порівнянні зі зв'язками $Tl-X$. Електронні p -стани атомів галогену сполук Tl_4BX_6 ($B = Hg, Cd, Pb$; $X = Cl, Br, I$) сильно гібридизовані з s - та p -станами атомів важких металів, що вказує на суттєвий внесок ковалентної складової у загальну систему хімічного зв'язку досліджуваних потрійних галогенідів. РФС-дослідження свідчать про те, що при переході від Tl_4PbI_6 до Tl_3PbI_5 , а далі до $TlPbI_3$ ступінь іонності хімічних зв'язків $Tl-I$ і $Pb-I$ монотонно зростає, що можна пояснити збільшенням у вказаній послідовності сполук відносного вмісту атомів йоду, $I/(Tl+Pb)$. Рентгеноспектральні дослідження смуг емісії $I L\gamma_4$ вказують на схожість енергетичного розподілу електронних $I5p$ -станів у сполуках Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 .

У четвертому розділі викладені результати розрахунків зонної структури сполук Tl_4BX_6 ($B = Hg, Cd, Pb$; $X = Cl, Br, I$) і оптичних коефіцієнтів броміду Tl_4HgBr_6 , а також дослідження Раманівських спектрів галогенідів Tl_4HgBr_6 і Tl_4HgI_6 . Зроблено висновки, що виконані в роботі розрахунки «із перших принципів» вказують на те, що основний внесок у валентну смугу сполук Tl_4BX_6 ($B = Hg, Cd, Pb$; $X = Cl, Br, I$) вносять валентні p -стани атомів галогену (переважно у верхню та центральну частини валентної зони). Першопринципні зонні розрахунки та РФС-дослідження вказують на схожість енергетичного розподілу валентних електронних станів двох модифікацій галогеніду Tl_4HgI_6 , а саме зі структурою типу $P4nc$ та $P4/mnc$. Зонні розрахунки вказують на те, що сполука Tl_4PbI_6 – напівпровідник з енергетичною щільною $E_g = 2,22$ еВ, що добре узгоджується з експериментальними оцінками ширини забороненої зони вказаного йодиду шляхом вимірювання оптичного коефіцієнту поглинання ($E_g = 2,37$ еВ при кімнатній температурі). Раманівські спектри сполук Tl_4HgI_6 та Tl_4HgBr_6 проявляють смуги першого порядку з відносно великими напівширинами, що може бути зумовлено наявністю в кристалах структурних дефектів.

Серед результатів дисертаційної роботи варто було б відмітити наступні:

- 1) Розрахунки дисперсії зон здовж шляхів, що визначаються точками високої симетрії зон Бріллюена, свідчать про те, що сполука Tl_4CdI_6 – прямозонний напівпровідник з енергетичною щільною $E_g = 2,03$ еВ, тоді як Tl_4PbI_6 – непрямозонний напівпровідник із шириною забороненої зони 2,22 еВ.
- 2) РФС-дослідження вказують на те, що поверхня кристалів Tl_4BX_6 ($B = Hg, Cd, Pb$; $X = Cl, Br, I$), котрі містять у своєму складі ртуть, є нестійкими до бомбардування іонами Ag^+ .
- 3) Розрахунки парціальних густин станів галогені дів Tl_4BX_6 ($B = Hg, Cd, Pb$; $X = Cl, Br, I$) свідчать про те, що в них найбільший внесок у валентну зону досліджуваних сполук вносять електронні Xp -стани.

Зауваження до дисертації

Аналіз дисертаційної роботи Лужного І.В. свідчить, що, незважаючи на суттєві наукові досягнення, їй притаманні і деякі недоліки, що дозволяє висловити наступні зауваження.

1. Оскільки дисертаційна робота присвячена дослідженню електронної структури галогенідів Tl_4BX_6 ($B = Cd, Hg, Pb$; $X = Cl, Br, I$) то, на моє переконання, перший розділ можна було б скоротити вилучивши з дисертації відомості про ті фазові діаграми систем $TlX-HgX_2$, $TlX-PbX_2$, $TlX-CdX_2$, які пізніше не знайшли свого підтвердження у більш пізніх роботах.
2. У дисертаційній роботі автор вказує, що для очищення поверхні досліджуваних кристалів обрано бомбардування іонами Ag^+ (3,0 кеВ, тривалість ~ 5 хв, густина іонного струму 14 мкА/см²). Вибір саме таких режимів очищення поверхні кристалів Tl_4BX_6 ($B = Cd, Hg, Pb$; $X = Cl, Br, I$) варто було б якось аргументувати.
3. У випадку розрахунку зон (з метою встановлення природи енергетичної щільності досліджуваних галогенідів) на дисперсійних кривих досліджуваних сполук Tl_4BX_6 необхідно було б наводити значення точок високої симетрії першої зони Бріллюена для структур, у

котрих ці сполуки кристалізуються (у дисертаційній роботі такі дані наведені тільки для випадку броміду Tl_4HgBr_6).

4. У дисертаційній роботі на основі даних щодо вимірювань параметрів Δ_{Tl-I} та Δ_{Pb-I} для йодидів, що формуються в системі $TlX-PbX_2$, було встановлено, що вказані параметри зростають при переході від Tl_4PbI_6 до Tl_3PbI_5 , а потім - до $TlPbI_3$. Це логічно пояснити збільшенням ступеня іонності хімічних зв'язків $Tl-I$ та $Pb-I$ у цій послідовності сполук. Цікаво, чи спостерігаються аналогічні залежності відповідних параметрів для сполук, що формуються в досліджуваних системах $TlX-HgX_2$ та $TlX-CdX_2$ ($X = Cl, Br, I$)?
5. Відомо, що РФС-метод дуже чутливий до поверхневої зарядки зразків, а також до методу калібрування енергетичної шкали. У дисертаційній роботі, для врахування поверхневої зарядки вибиралась $Cl\ 1s$ -лінія від адсорбованих вуглеводневих домішок. Однак, після аргонового чищення поверхні деяких досліджуваних кристалів ця лінія практично не проявляється на оглядових спектрах. Як у такому випадку враховувалась поверхнева зарядка досліджуваних зразків після бомбардування їх поверхні іонами Ar^+ ?

Наведені зауваження, однак, не є принциповими і жодним чином не зменшують високої оцінки якості та наукової новизни дисертаційної роботи Лужного І.В.

Заклучна оцінка дисертаційної роботи

Дисертаційна робота Лужного Івана Васильовича є повністю завершеним, самостійним науковим дослідженням, яке висвітлює актуальну тему і має вагомое теоретичне і практичне значення.

Тема роботи, об'єкт і предмет дослідження, її зміст, а також положення і висновки відповідають паспорту спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла. Опубліковані наукові праці та автореферат відображають основний зміст та висновки дисертаційної роботи.

Вважаю, що за актуальністю, науковою новизною, обсягом проведених теоретичних розрахунків і експериментальних досліджень, їх науковою та

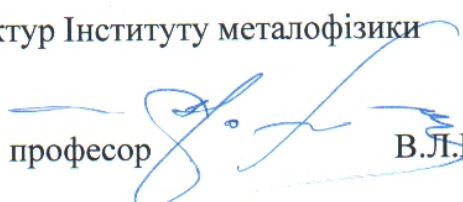
практичною значимістю робота Лужного Івана Васильовича «Електронна структура і оптичні властивості сполук Tl_4BX_6 ($B = Cd, Hg, Pb; X = Cl, Br, I$)» відповідає вимогам, що пред'являються до дисертацій на здобуття наукового ступеня кандидата наук, зокрема з пунктами 9, 11 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013р. №567 зі змінами, затвердженими постановами Кабінету Міністрів України №656 від 19.08.2015р. та № 1159 від 30.12.2015 р., а автор дисертації Лужний Іван Васильович заслуговує присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 - фізика твердого тіла.

Офіційний опонент

завідувач відділу фізики наноструктур Інституту металофізики

ім. Г.В. Курдюмова НАН України

доктор фізико-математичних наук, професор



В.Л.Кarbівський

Підпис В.Л.Кarbівського засвідчую:

учений секретар Інституту металофізики

ім. Г.В. Курдюмова НАН України

кандидат фізико-математичних наук



М.І.Савчук