

# ВІДГУК

офіційного опонента

на дисертаційну роботу ДЕНИСЮК Наталії Михайлівни «Електронна структура і оптичні властивості сполук  $APb_2X_5$  і  $Tl_3PbX_5$  ( $A=K, Rb, Tl$ ;  $X=Cl, Br, I$ ) – перспективних матеріалів нелінійної оптики», подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Дисертація складається з вступу, 5 розділів, висновків і списку використаних джерел. Дисертація містить 180 сторінок машинописного тексту, 94 рисунки, 23 таблиці і список цитованих джерел із 168 найменувань.

## 1. Актуальність теми дослідження.

В міру зростання вимог і розширення обсягу проблем, які висуваються перед електронікою, оптоелектронікою, нелінійною оптикою, дозиметрією і іншими областями техніки, відчутним стає дефіцит нових матеріалів, на основі яких можна успішно розв'язувати ці проблеми. Особливо це стосується інтенсивного розвитку технологічних і конструкторських досліджень по створенню елементів нелінійної оптики, приладів і пристроїв оптоелектроніки, що працюють в широкому оптичному діапазоні. Традиційними матеріалами для таких систем були оксидні сполуки. Але область їх прозорості суттєво обмежена у низькочастотному діапазоні спектру, тому в якості їх заміників наразі пропонуються складні напівпровідникові матеріали, що отримуються на основі халькогенідних, галогенідних і халькогалогенідних сполук. До того ж, напівпровідникові матеріали на основі халькогенідних (галогенідних) сполук є надзвичайно перспективними для їх успішного використання в якості активних середовищ твердотільних лазерів. В останні роки, в якості альтернативи основним (домінуючим) матеріалам, дослідниками розглядаються потрібні низькофотонні галогеніди свинцю (такі, наприклад, як  $KPb_2Cl_5$ ,  $KPb_2Br_5$ ,  $RbPb_2Cl_5$ ,  $RbPb_2Br_5$ ,  $Tl_4PbI_6$ ,  $Tl_3PbCl_5$ ,  $Tl_3PbBr_5$ ,  $Tl_3PbI_5$ ), що працюють в середній інфрачервоній (ІЧ) та довгохвильовій ІЧ діапазонах. Однак, незважаючи на великий потенціал практичного застосування сполук типу

$APb_2X_5$  і  $Tl_3PbX_5$  ( $A = Tl, K, Rb$ ;  $X = Cl, Br, I$ ), їх електронна структура та оптичні властивості, а також зміни енергетичного розподілу електронних станів в межах валентної смуги та зони провідності при ізоморфних заміщеннях атомів одного сорту атомами іншого сорту залишаються недостатньо вивченими. Досі дослідження такого плану не проводилося, тому тема дисертаційної роботи Денисюк Н. М., безперечно, є **актуальною**. Для досягнення автором поставленої мети виконано цілий цикл різнопланових досліджень, а саме:

- за допомогою методу рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС) досліджено особливості хімічного зв'язку та енергетичного розподілу електронних станів у валентній смузі сполук  $APb_2X_5$  і  $A_3PbX_5$  при кімнатній температурі;
- за даними рентгеноструктурного аналізу встановлені параметри елементарної комірки синтезованих сполук типу  $APb_2X_5$  і  $A_3PbX_5$ ;
- на основі теоретичних розрахунків «із перших принципів» визначено енергетичний розподіл повної та парціальних щільностей електронних станів у валентній зоні та зоні провідності сполук  $APb_2X_5$  і  $A_3PbX_5$ ;
- ґрунтуючись на вимірюваннях рентгенівських емісійних  $BrK\beta_2$  та  $KLl$ -смуг було експериментально досліджено енергетичний розподіл електронних  $Br4p$ - і  $K4s$ -станів в бромідах  $KPb_2Br_5$  і  $RbPb_2Br_5$  відповідно;
- на основі теоретичних DFT-розрахунків «із перших принципів» досліджені основні оптичні характеристики (коефіцієнт поглинання  $\alpha(\omega)$ , діелектричні функції  $\varepsilon_1(\omega)$  і  $\varepsilon_2(\omega)$ , показник заломлення  $n(\omega)$ , коефіцієнт екстинкції  $k(\omega)$ , коефіцієнт оптичного відбивання  $R(\omega)$  та спектр енергетичних втрат  $L(\omega)$ ) для сполук  $APb_2Br_5$  ( $A = K, Rb$ )
- за допомогою оптичних спектрів поглинання встановлена залежність величини ширини забороненої зони сполук  $APb_2X_5$  і  $A_3PbX_5$  при зміні температури від 100 до 300 К.

## 2. Отримані в дисертації основні наукові результати, їх новизна, ступінь обґрунтованості та достовірності.

В результаті комплексних експериментальних досліджень, виконаних в дисертаційній роботі, систематично вивчено особливості електронної будови галогенідів типу  $APb_2X_5$  і  $Tl_3PbX_5$  ( $A = Tl, K, Rb$ ;  $X = Cl, Br, I$ ).

Серед наукових результатів, отриманих в дисертаційній роботі, варто вирізнити наступні:

1. Вперше на основі DFT-розрахунків «із перших принципів» встановлено, що галогеніди  $TlPb_2X_5$  і  $Tl_3PbX_5$  ( $X = Cl, Br, I$ ) – непрямозонні напівпровідники, основний внесок у валентну зону котрих (переважно у її верхню та центральну частини) здійснюють валентні  $p$ -стани галогену, а дно та нижня частина валентної зони формуються переважно за рахунок вкладів  $Pb6s$ - і  $Tl6s$ -станів. Як свідчать результати розрахунків, у зазначених сполуках дно зони провідності формується, головним чином, за рахунок незаповнених  $Pb6p$ -станів із суттєвим внеском також  $Xp$ - і  $Pb6p$ -станів.

2. Автором вперше досліджено вплив фазового переходу звичайної орторомбічної модифікації  $Tl_3PbBr_5$  (просторова група  $P2_12_12$ ) у її високотемпературну тетрагональну модифікацію (просторова група  $P4_1$ ) на енергетичний розподіл електронних станів у валентній зоні і зоні провідності та показано, що вказаний перехід не приводить до суттєвого перерозподілу електронних станів (тим не менш, при вказаному фазовому переході, зафіксовано суттєве звуження, приблизно на 0,8 еВ за даними виконаних в роботі теоретичних DFT-розрахунків, ширини забороненої зони).

3. Вперше, ґрунтуючись на даних першопринципних DFT-розрахунків, отримані такі основні оптичні характеристики сполук  $APb_2Br_5$  ( $A = K, Rb$ ), як коефіцієнт поглинання  $\alpha(\omega)$ , дійсна і уявна частини діелектричної функції ( $\varepsilon_1(\omega)$  і  $\varepsilon_2(\omega)$ ), показник заломлення  $n(\omega)$ , коефіцієнт екстинкції  $k(\omega)$ , коефіцієнт оптичного відбивання  $R(\omega)$  та спектр енергетичних втрат  $L(\omega)$ .

Автором встановлено, що у досліджуваних бромідах форма кривої  $n(\omega)$  нагадує таку кривої  $\varepsilon_1(\omega)$ , а форма кривої  $k(\omega)$  близька до такої функції  $\varepsilon_2(\omega)$ .

4. Автором вперше досліджені оптичні спектри поглинання в сполуках  $\text{APb}_2\text{X}_5$  і  $\text{Tl}_3\text{PbX}_5$ , котрі дозволяють стверджувати про існування трьох областей спектральної залежності коефіцієнта поглинання: експоненційну область в інтервалі  $0\text{--}100\text{ см}^{-1}$  та області непрямих і прямих оптичних переходів вище цієї області. Ґрунтуючись на даних вимірювань оптичних спектрів поглинання, автором встановлено, що в досліджуваних сполуках типу  $\text{APb}_2\text{X}_5$  і  $\text{Tl}_3\text{PbX}_5$  величина забороненої зони лінійно зменшується при зміні температури від 100 до 300 К.

Достовірність отриманих у дисертаційній роботі результатів забезпечується методично-коректною постановкою експериментів та комплексом використаних у роботі експериментальних та теоретичних методів дослідження, котрі широко застосовуються для вивчення атомної і електронної структури матеріалів.

### **3. Значення отриманих у дисертації результатів.**

Практичне значення отриманих результатів полягає в тому, що сполуки типу  $\text{APb}_2\text{X}_5$  і  $\text{Tl}_3\text{PbX}_5$  ( $\text{A} = \text{Tl}, \text{K}, \text{Rb}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) знайдуть широке застосування при створенні приладів для аналізу і визначення концентрацій хімічних і аерозольних забруднювачів повітря, в системах зв'язку, телекомунікаціях, медичній апаратурі, в техніці спеціального призначення. Надзвичайно важливим є відносно висока хімічна стійкість монокристалів  $\text{APb}_2\text{X}_5$  і  $\text{Tl}_3\text{PbX}_5$  і, як результат, можливість їх тривалого зберігання і експлуатації в умовах навколишнього середовища, а також нетоксичність даних сполук.

**4. Повнота викладення в опублікованих працях основних наукових результатів дисертації.**

Основні результати дисертації опубліковані у 8 фахових високорейтингових зарубіжних журналах, які внесено до реєстру міжнародної наукометричної бази SCOPUS, і представлені на 10 національних і міжнародних конференціях. В них достатньо повно відображені наукові та прикладні результати досліджень, що викладені у дисертаційній роботі.

### 5. Основні недоліки роботи і її оформлення.

Разом з тим, робота не позбавлена деяких недоліків, зокрема:

1. З метою усунення поверхневих адсорбатів та оцінки хімічної стабільності сполук  $APb_2X_5$  і  $Tl_3PbX_5$  ( $A=K, Rb, Tl$ ;  $X=Cl, Br, I$ ) методом РФС автор використовує бомбардування поверхні іонами  $Ar^+$  з енергією 3,0 кеВ тривалістю 5 хв. Проте, з тексту дисертації не зрозуміло, чому саме такий метод обробки поверхні іонами  $Ar^+$  був вибраний для досліджуваних галогенідів свинцю.
2. У дисертаційній роботі проведено досить ґрунтовне, із залученням як теоретичних розрахунків, так і експериментальних досліджень, вивчення зміни електронної структури у випадку фазового переходу звичайної орторомбічної модифікації  $Tl_3PbBr_5$  (просторова група  $P2_12_12$ ) у її високотемпературну тетрагональну модифікацію (просторова група  $P4_1$ ). З літературних джерел відомо, що формування високотемпературної фази спостерігається також і в броміді  $KPb_2Br_5$ , для котрого при температурі 519 К встановлено наявність фазового переходу першого роду  $2/m$  ( $P2_1/c$ ) —  $mmm$ . Було б цікаво, на мою думку, прослідкувати зміну електронної структури у випадку вищезазначеного фазового переходу в броміді  $KPb_2Br_5$  та порівняти з результатами дослідження сполуки  $Tl_3PbBr_5$ .
3. Автором досліджені для бромідів  $KPb_2Br_5$  і  $RbPb_2Br_5$  рентгенівські емісійні  $BrK\beta_2$  та  $KL_1$ -смуги, котрі відображають енергетичний розподіл електронних  $Br4p$ - і  $K4s$ -станів, відповідно, та здійснене їх суміщення в єдиній енергетичній шкалі з РФС-спектром валентних електронів відповідної сполуки. Варто було б провести також дослідження

рентгенівських емісійних спектрів, що відображають енергетичний розподіл  $p$ -валентних станів хлору та йоду, котрі, згідно виконаних в роботі теоретичних розрахунків, здійснюють основний внесок у валентну зону сполук  $\text{TlPb}_2\text{Cl}_5$  і  $\text{Tl}_3\text{PbI}_5$ . Суміщення таких смуг у єдиній енергетичній шкалі з РФС-спектром відповідного галогеніду слугувало б додатковим підтвердженням узгодженості отриманих в роботі теоретичних і експериментальних результатів стосовно електронної структури досліджуваних сполук.

4. Висновок про високу хімічну стабільність поверхні сполук  $\text{APb}_2\text{X}_5$  і  $\text{Tl}_3\text{PbX}_5$  автор здійснює на основі того, що бомбардування іонами  $\text{Ar}^+$  з енергією 3,0 кеВ тривалістю 5 хв не призводить до помітних змін форми РФС-спектрів внутрішніх електронів, а також до змін значень енергії зв'язку складових елементів сполук. На мій погляд, при цьому варто було б оцінити також стехіометрію досліджуваної поверхні до, та після вищевказаного іонного бомбардування.

Варто зауважити, що вищевказані зауваження ніякою мірою не впливають на позитивну оцінку дисертаційної роботи, її основні висновки та їх наукове і практичне значення. Зауваження спрямовані радше на окреслення шляхів подальших досліджень дисертаційної роботи, доцільність продовження яких не викликає сумнівів. Всі наукові положення і висновки, сформульовані в дисертації, є повністю доведеними, що забезпечуються як внутрішнім непротивіччям запропонованих дисертантом підходів і комплексом використаних взаємно доповнюючих експериментальних методик, так і їх широкою апробацією. Результати досліджень Денисюк Н.М. можуть бути використані не тільки науковими установами та навчальними закладами, а й експериментальними виробництвами, що займаються створенням і впровадженням нового покоління матеріалів для оптоелектроніки.

## **6. Ідентичність автореферату змісту дисертації.**

Автореферат повністю відбиває зміст дисертації.

**7. Висновок про відповідність дисертації «Положенню про вимоги, що висуваються до дисертації» Департаментом атестації кадрів МОН України.**

Характеризуючи дисертаційну роботу Денисюк Наталії Михайлівни, в цілому, варто зауважити, що вона є завершеною науково-дослідною роботою, наведені у ній експериментальні результати логічно пов'язані і добре корелюють з теоретичними розрахунками. Висновки і рекомендації дисертаційної роботи в сукупності демонструють її наукову цінність. В дисертації Денисюк Н.М. отримано нові науково обґрунтовані результати, що в сукупності є суттєвими для подальших наукових досліджень в області фізики твердого тіла. Робота виконана на високому методичному рівні.

Вважаю, що за обсягом, науковим змістом та практичною цінністю дисертація «Електронна структура і оптичні властивості сполук  $APb_2X_5$  і  $Tl_3PbX_5$  (A=K, Rb, Tl; X=Cl, Br, I) – перспективних матеріалів нелінійної оптики» повністю відповідає вимогам ДАК МОН України, а саме п. 10, п. 12 та п. 13 „Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника”, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України №567 від 24.07.2013 року, які висуваються до кандидатських дисертацій, а її автор, Денисюк Наталія Михайлівна, заслуговує присудження їй наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 10.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент:

завідувач відділу фізики наноструктур Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України  
доктор фізико-математичних наук, професор

В.Л. Карбівський

Підпис В.Л. Карбівського засвідчую:  
Учений секретар ІМФ ім. Г.В. Курдюмова  
НАН України  
кандидат фізико-математичних наук

Є.В. Кочелаб