

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію

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»,
поданої на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Потрійні галогеніди свинцю APb_2X_5 і Tl_3PbX_5 ($A= Tl, K, Rb$; $X = Cl, Br, I$) на сьогодні розглядаються як одні з найперспективніших низькоенергетичних фононних матеріалів для використання в компактних твердотільних лазерах, що випромінюють у середньому і довгохвильовому ІЧ-діапазоні. Саме ці властивості можуть послугувати для їх застосування для створення засобів зв'язку в умовах відкритого космосу, оптичного дистанційного зондування LIDAR, дистанційного аналізу відбитків пальців та процесу перебігу біохімічних реакцій тощо. Галогеніди типу APb_2X_5 і Tl_3PbX_5 ($A= Tl, K, Rb$; $X = Cl, Br, I$) легко легуються рідкоземельними іонами, вони прозорі в широкому спектральному діапазоні (від 0,3 до 30 мкм) і для них характерні відносно висока хімічна стабільність, хороші термічні і механічні властивості.

Однак, незважаючи на великий потенціал практичного застосування монокристалів типу APb_2X_5 і Tl_3PbX_5 ($A= Tl, K, Rb$; $X = Cl, Br, I$), їх електронна структура та оптичні властивості залишаються недостатньо вивченими. Це обумовлено як проблемами синтезу високоякісних кристалів, так і труднощами дослідження їх електронної структури. Відомо, що детальні знання особливостей електронної будови у твердих тілах надзвичайно важливі для пояснення їх фізико-хімічних властивостей та створення матеріалів з напередзаданими властивостями.

Отже, враховуючи вищесказане, можна стверджувати, що дисертаційна робота присвячена досить **актуальній** на сьогодні темі.

Метою дисертаційної роботи було дослідження електронної структури та оптичних властивостей галогенідів на основі свинцю із загальними формулами APb_2X_5 і A_3PbX_5 ($A = K, Rb, Tl$; $X = Cl, Br, I$) та зміни енергетичного розподілу електронних станів в межах валентної смуги при ізоморфних заміщеннях атомів одного сорту атомами іншого сорту і при поліморфних переходах із звичайної низькотемпературної фази у її високотемпературну модифікацію.

Об'єктом пошукових досліджень дисертантки були об'ємні кристали, які являють собою халькогеніди свинцю: KPb_2Br_5 , $RbPb_2Br_5$, $TlPb_2Br_5$, Tl_3PbBr_5 , $TlPb_2Cl_5$ Tl_3PbI_5 .

Необхідно зазначити, що дисертаційна робота виконувалась в рамках наукової теми Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України «Особливості електронної будови і фізико-хімічних властивостей нанорозмірних та кристалічних нітридних, силіцидних, оксидних, халькогенідних і галогенідних фаз – перспективних матеріалів нелінійної оптики та мікроелектроніки» і складається зі вступу та п'яти розділів, узагальнених висновків та списку використаних джерел.

У першому розділі дисертації наведено огляд наукових праць, які стосуються фізико-хімічних властивостей об'єктів дисертаційної роботи. Здійснено аналіз літературних джерел, присвячених дослідженню кристалічної структури та властивостей досліджуваних галогенідів. Наведено фазові діаграми систем $TlX-PbX_2$, де $X = Cl, Br, I$, з яких можна отримати дані про умови існування тернарних сполук, характер їх утворення, температури фазових переходів, температурні інтервали їх стабільності. Також цей розділ містить коротку характеристику теоретичних і експериментальних методів дослідження електронної структури твердого тіла.

У другому розділі описані методики синтезу APb_2X_5 і Tl_3PbX_5 сполук та їх дослідження. Синтез цих сполук було виконано з використанням методу Бріджмена у закритих кварцових ампулах в атмосфері галогену. Описано установки, на яких проводилося дослідження кристалів. Зокрема, вказано, що дослідження РФС-спектрів валентних та внутрішніх електронів об'єктів

дисертаційної роботи здійснювали за допомогою приладу UHV-Analysis-System, що розроблений компанією SPECS Surface Nano Analysis (Німеччина) Дослідження зразків проводили при залишковому тиску, який не перевищував 5×10^{-8} Па.

У третьому розділі представлені результати експериментальних досліджень сполук типу APb_2X_5 ($A = Tl, K, Rb$; $X = Cl, Br$). Зокрема, були досліджені РФС-спектри внутрішніх і валентних електронів (001) поверхонь монокристалів KPb_2Br_5 , $K_{0,5}Rb_{0,5}Pb_2Br_5$ і $RbPb_2Br_5$, вирощених методом Бріджмена. РФС дослідження були проведені для вихідних та іонно-опромінених Ar^+ (3,0 кеВ) поверхонь зразків. В результаті було встановлено, що бомбардування іонами Ar^+ (001) поверхні монокристалів $K_xRb_{1-x}Pb_2Br_5$ ($x = 0, 0,5$ та $1,0$) не змінює форми РСС-спектрів остовних електронів і валентної зони, а також енергії зв'язку внутрішніх електронів атомів досліджуваних сполук. Показано, що ніяких істотних змін не спостерігаються для величин іонних компонентів хімічних зв'язків $K(Rb)-Br$ і $Pb-Br$ при переході від KPb_2Br_5 до $K_{0,5}Rb_{0,5}Pb_2Br_5$ і до $RbPb_2Br_5$. На основі зонних розрахунків зроблено висновок, що основний внесок у валентну зону сполук KPb_2Br_5 і $RbPb_2Br_5$ дають $Pb6s$ - і $Br4p$ -стани – переважно у нижню та верхню частину зони, відповідно. Що стосується зони провідності, розрахунки зонної структури свідчать, що її дно формується переважно внесками незаповнених $Pb6p$ -станів.

У четвертому розділі представлені результати дослідження електронної структури сполук типу Tl_3PbX_5 ($X = Br, I$). Встановлено, що значення енергії зв'язку внутрішніх електронів складових елементів тетрагональної високотемпературної (ВТ) фази Tl_3PbBr_5 співпадають в межах точності вимірювань з такими орторомбічної НТ- Tl_3PbBr_5 фази, що означає, що зарядовий стан складових атомів не змінюються при переході від низькотемпературної (НТ) до ВТ фази Tl_3PbBr_5 .

У п'ятому розділі викладені результати DFT-розрахунків основних оптичних характеристик сполук APb_2Br_5 ($A = K, Rb$): коефіцієнта поглинання $\alpha(\omega)$, діелектричних функцій $\varepsilon_1(\omega)$ і $\varepsilon_2(\omega)$, показника заломлення $n(\omega)$,

коефіцієнта екстинкції $k(\omega)$, коефіцієнта оптичного відбивання $R(\omega)$, спектра енергетичних втрат $L(\omega)$.

На мою думку, **найбільш важливий результат** дисертаційної роботи є експериментальне і теоретичне дослідження електронної структури та оптичних властивостей низки галогенідів свинцю із формулою APb_2Br_5 ($A = Tl, K, Rb$), $TlPb_2Cl_5$ та Tl_3PbX_5 ($X = Br, I$).

Крім того, на увагу заслуговують інші, не менш цікаві результати, до яких слід віднести наступні.

1. На основі DFT-розрахунків та РФС-досліджень спектрів валентних електронів встановлено, що перехід звичайної орторомбічної фази Tl_3PbBr_5 (просторова група $P2_12_12$) у її високотемпературну тетрагональну модифікацію, структура котрої належить до просторової групи $P4_1$, не приводить до суттєвого перерозподілу електронних станів в межах валентної зони та зміни зарядового стану складових атомів, однак при цьому спостерігається суттєве звуження ширини забороненої зони.

2. Виконані в дисертаційній роботі “першопринципні” DFT-розрахунки електронної зони вказують на те, що $TlPb_2X_5$ і Tl_3PbX_5 ($X = Cl, Br, I$) сполуки – непрямозонні напівпровідники, основний внесок у валентну зону котрих (переважно у її верхню та центральну частини) здійснюють валентні Xp -стани, в той час як дно та нижня частина валентної зони формуються переважно за рахунок внесків $Pb6s$ - і $Tl6s$ -станів.

3. На основі дослідження оптичних спектрів поглинання в сполуках APb_2X_5 і Tl_3PbX_5 виявлено три області спектральної залежності коефіцієнта поглинання: експоненціальну область в інтервалі $0-100 \text{ cm}^{-1}$ і області непрямих і прямих оптичних переходів вище цієї області.

Підсумовуючи вищесказане, можна констатувати, що дисертанткою отримано цілу низку важливих і цікавих результатів, **наукова новизна** яких не викликає сумніву. Їх **достовірність** забезпечена комплексним підходом до вивчення електронних та оптичних властивостей потрійних галогенідів свинцю типу APb_2X_5 і Tl_3PbX_5 ($A = Tl, K, Rb$; $X = Cl, Br, I$), відповідністю

експериментальних методів і використаних фізичних моделей поставленим завданням та відтворюваністю отриманих результатів.

Отримані Н.М. Денисюк результати при проведенні експериментальних і теоретичних досліджень електронної структури та оптичних властивостей цілої низки потрійних галогенідів свинцю APb_2X_5 і Tl_3PbX_5 ($A = Tl, K, Rb$; $X = Cl, Br, I$) створили підґрунтя для впровадження вищеназваних матеріалів у виробництво оптичних систем ІЧ діапазону, що свідчить про їх **практичну цінність**.

В той же час слід звернути увагу на те, що робота не позбавлена й окремих **недоліків**:

1. В роботі не обґрунтована необхідність застосування опромінення монокристалів KPb_2Br_5 , $K_{0,5}Rb_{0,5}Pb_2Br_5$ та $RbPb_2Br_5$ іонами Ag^+ .

2. В роботі проведено теоретичні розрахунки цілого ряду оптичних характеристик сполук APb_2Br_5 ($A = K, Rb$), а саме коефіцієнту поглинання $\alpha(\omega)$, діелектричних функцій $\epsilon_1(\omega)$ і $\epsilon_2(\omega)$, показника заломлення $n(\omega)$, коефіцієнта екстинкції $k(\omega)$, коефіцієнта оптичного відбивання $R(\omega)$, спектра енергетичних втрат $L(\omega)$. Проте експериментально зареєстровані тільки спектри оптичного поглинання, що, з одного боку, не дозволяє порівняти експериментальні дані з теоретично розрахованими спектрами, а, з другого боку, – встановити особливості, які не враховані при теоретичних розрахунках. Це стосується і монокристалів Tl_3PbBr_5 , для яких спостерігається фазовий перехід при зміні температури.

3. В роботі визначалася ширина забороненої зони монокристалів APb_2X_5 і Tl_3PbX_5 ($A = K, Rb, Tl$; $X = Cl, Br, I$) в інтервалі температур 100–300К на основі спектрів оптичного поглинання з точністю до однієї тисячної еВ. Зі спектрів оптичного поглинання видно, що прямі нахилу, по яким оцінювалася ширина забороненої зони, визначалися всього двома експериментальними точками. Більш детальні виміри спектрів поглинання могли б дати дещо інші результати. Тому важливо було б вказати похибки вимірювання цих величин.

4. В дисертаційній роботі виконані зонні DFT-розрахунки для усіх APb_2X_5 і Tl_3PbX_5 сполук – об'єктів дослідження – з використанням експериментально

отриманих параметрів елементарної комірки та положення атомів у ній. На мій погляд, варто було б провести аналогічні розрахунки з використанням теоретично оптимізованих параметрів ґратки (хоча б на прикладі однієї сполуки) і перевірити, чи вказана оптимізація не приводить до суттєвих змін кривих повної та парціальних щільностей станів.

5. Необхідно відзначити, що дисертація написана грамотно, науковою мовою, проте зустрічаються помилки та не зовсім вдалі вирази.

Водночас, вказані вище зауваження не мають принципового характеру і не впливають на загальне позитивне враження від дисертаційної роботи.

Автореферат в повній мірі відображає матеріал, що викладений в дисертації. Основні результати дисертації опубліковані у фахових високореєтингових виданнях та представлені на численних наукових конференціях різного рівня. Достовірність отриманих в дисертації результатів базується на комплексному використанні сучасних експериментальних методів досліджень та теоретичних розрахунків. Зроблені в роботі висновки логічно впливають з викладеного в дисертації матеріалу.

Таким чином, можна резюмувати, що дисертація є закінченою науковою роботою, що містить нові обґрунтовані результати відносно електронної структури та оптичних властивостей галогенідів на основі свинцю із формулами APb_2X_5 і A_3PbX_5 ($A = K, Rb, Tl$; $X = Cl, Br, I$), а також відносно зміни енергетичного розподілу електронних станів в межах валентної смуги при ізоморфних заміщеннях атомів одного сорту атомами іншими та при поліморфних переходах із звичайної низькотемпературної фази у її високотемпературну модифікацію.

За обсягом виконаних досліджень, важливістю і практичним значенням отриманих результатів дисертаційна робота «Електронна структура і оптичні властивості сполук APb_2X_5 і Tl_3PbX_5 ($A = Tl, K, Rb$; $X = Cl, Br, I$) – перспективних матеріалів нелінійної оптики» відповідає вимогам Постанови Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 року «Про затвердження Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника» щодо кандидатських дисертацій, а її

автор, *Денисюк Наталія Михайлівна*, безсумнівно *заслуговує* присудження їй наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент:

Завідувач відділу «Оптики і спектроскопії»

Інституту фізики напівпровідників
ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
доктор фіз.-мат. наук



В.О. Юхимчук

Підпис В.О. Юхимчука засвідчую:

Вчений секретар

Інституту фізики напівпровідників
ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
доктор хімічних наук, професор



В.М. Томашик