

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Бокотей Олеси Володимирівни** «ПЕРШОПРИНЦИПНІ РОЗРАХУНКИ ЕЛЕКТРОННИХ ТА ФОНОННИХ ПІДСИСТЕМ І ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГІОТРОПНИХ КРИСТАЛІВ ТИПУ $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ », представлену на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

Актуальність теми

Пошук матеріалів із особливими фізико-хімічними характеристиками та перспективними для опто- та мікроелектроніки є важливою задачею сучасної фізики та хімії напівпровідників. Таке завдання може бути вирішеним при використанні складних сполук, зміна співвідношення хімічних компонент яких дозволяє направленим чином регулювати їх фізичні властивості.

Складні напівпровідники класу $\text{A}_2\text{B}_6\text{C}_7$, зокрема, родини кордероїту, що представляють клас потрійних сполук $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$, де $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; а $\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ дозволяють утворювати неперервний ряд твердих розчинів та в широких межах змінювати свої властивості: оптичну активність, показник заломлення, діапазон прозорості, фотопровідність та електрооптичні характеристики. Як видно, ці матеріали містять токсичні компоненти, тому їх синтез та дослідження почалося відносно недавно, із початку 60-х років минулого століття. Значний вклад у розробку фізико-хімічних основ вирошування та дослідження властивостей кристалів родини кордероїту внесли ужгородські науковці.

Перспективність вказаних матеріалів для нелінійної оптики та оптоелектроніки потребує проведення широких та комплексних досліджень їх хімічних характеристик та фізичних властивостей.

Дисертаційна робота Бокотей О.В. представляє результати досліджень, що стосуються формування електронних, фоновних спектрів та оптичних властивостей кристалів $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ при різному значенні та співвідношенні їх хімічних компонент. Враховуючи комплексний характер досліджень із врахуванням симетричних та хіміко-структурних факторів, використання першопринципних розрахунків та створення теоретичних основ для інтерпретації широкого кола експериментальних даних можна говорити про безсумнівну актуальність вибраної теми роботи.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертації

Наукові положення, висновки і рекомендації, приведені в роботі Бокотей О.В. базуються на результатах першопринципних розрахунків зонної структури та фононного спектру кристалів родини кордероїту із використанням ліцензованих програмних пакетів SIESTA та ABINIT на основі теорії функціонала густини. Процедура самоузгодженого розрахунку вибиралася таким чином, щоб одержати збіжність по повній енергії комірки кристалів не гірше 0.001 Ry/атом.

Числові розрахунки були доповнені результатами теоретико-групового аналізу із використанням надпросторового підходу на основі (3+d)-вимірного базису, тобто, на понятті базової структури та збільшенні розмірності простору. При аналізі електронного спектру дисертанткою побудовані умови сумісності, необхідні для теоретико-групового аналізу вироджень положень ЗБ, дослідження їх зміни при переході від однієї високосиметричної точки до іншої та дозволяє досить однозначно описати симетрію енергетичних зон.

При розрахунку фононного спектру використовувався симетрійний аналіз фундаментальних коливань та проводилося моделювання спектра комбінаційного розсіювання світла.

І, нарешті, здійснювалося детальне порівнянням отриманих результатів із експериментальними даними.

Висновки дисертації в достатній мірі обґрунтовані, так:

Висновок, що кубічні халькогалогеніди ртуті типу $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ є непрямоzonними напівпровідниками слідує із результатів проведених числових розрахунків їх зонної структури, симетрійного аналізу та експериментальних даних вимірювання спектральної прозорості зразка, по якій розраховується коефіцієнт поглинання α . Проте, як слідує із розрахунків, у дефектних кристалах можуть реалізуватися прямоzonні переходи, наприклад, наявність вакансій телуру та хлору змінює напрямок міжзонних переходів для дефектних кристалів $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$;

Аналіз топології формування енергетичних зон кристалів родини кордероїту, проведений із врахуванням особливостей їх хімічного зв'язку, теоретико-груповий аналіз дисперсійних залежностей, дані числового розрахунку повних та локальних парціальних густин їх електронних станів. Встановлено також характер перерозподілу електронного заряду між атомами кристалів $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ для реалізації в них ковалентної (Hg–X) та іонної (Hg–Y) складової хімічного зв'язку;

Висновок про кореляцію між явищем оптичної активності та характером оптичних переходів в кристалах кордероїту встановлено по результатах розрахунків електронних енергетичних спектрів, аналізу їх структурних особливостей та встановлення для них величин тензора гірації;

Таким чином, отримані дисертантом результати, їх передбачуваність та підтвердження при порівнянні із експериментальними даними, отриманими іншими авторами **показали обґрунтованість та продуктивність** вибраного напрямку дослідження.

Достовірність і новизна, та практична цінність роботи

Достовірність результатів роботи Бокотей О.В. забезпечена комплексним характером виконання досліджень зонної структури (електронної, фононої) кристалів сімейства кордероїту, оптичних та електрооптичних характеристик, що визначаються енергетичним спектром, а також співставленням теоретичних розрахунків із наявними експериментальними даними.

В роботі детально представлено обґрунтування напрямку досліджень, виходячи із термодинамічних, хіміко-структурних особливостей цих сполук, що дає додаткові аргументи при моделюванні стійкості структури їх твердих розчинів чи політипних утворень. Результати по оптичній активності отримано із врахуванням даних розрахунку зонної структури, вивчення особливостей хімічного зв'язку, ступеня його іонності, а також кристалічної будови сполук зі структурою кордероїту. Дисертантка демонструє високу кваліфікацію при розрахунках макроскопічних характеристик цих матеріалів: тензора гірації, показника заломлення, спектрів ІЧ та комбінаційного розсіювання світла, що можуть бути підтверджені експериментальним чином.

Вважаю, що оригінальність та наукова **новизна** результатів роботи Бокотей О.В. полягає у:

- Використанні єдиного підходу для отримання даних про енергетичні параметри, симетрію зонної структури (електронної, фононої) практично для всіх потрібних сполук сімейства кордероїту. Цей же підхід було застосовано для вивчення природи політипізму в цих матеріалах та впливу точкових дефектів на параметри їх зонної структури;
- Встановленні зв'язку оптичної активності, величини та дисперсії обертальної здатності гіротропних кристалів сімейства кордероїту із особливостями електронних енергетичних спектрів, отриманих дисертанткою та ролі прямих міжзонних переходів при формуванні таких властивостей;
- Доведення розрахунків до отримання спостережуваних характеристик цих матеріалів: показників заломлення, оптичних

діелектричних констант та коефіцієнтів відбивання, що дає можливість співставити результати теоретичних розрахунків із наявними експериментальними даними.

Отримані дисертантом результати становлять основу наукового супроводу для *практичного використання* гіротропних кристалів сімейства кордероїту в численних електронних, акусто-оптичних пристроях: модуляторах, елементах динамічної голографії, елементах для запису та зберігання інформації, дефлекторах та інших пристроях, дія яких заснована на явищах електрооптичній взаємодії світлових пучків.

Результати досліджень дозволили дисертантці сформулювати 8 висновків роботи, що стосуються результатів розрахунків енергетичних характеристик електронних та фононних підсистем сімейства кордероїту.

Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків і списку використаної літератури.

Перший розділ стосується загальних відомостей про умови отримання, фазові рівноваги, діаграми стану та хіміко-структурні особливості кристалів родини кордероїту $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). У *другому розділі* викладено базовий теоретичний апарат та результати, що стосуються методики розрахунків зонної структури, повних та локальних парціальних густин станів та просторового розподілу електронної густини валентного заряду кристалів типу $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$. Представлено також теоретико-груповий аналіз дисперсійних залежностей електронних спектрів та проаналізовано умови сумісності. В цьому ж розділі досліджено вплив точкових дефектів на формування локальних енергетичних станів та забороненої зони досліджуваного кристала $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$. *Третій розділ* містить результати по дослідженню динаміки ґратки цих кристалів на прикладі $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$: методика розрахунку фононного спектра досліджуваного кристала, проведено аналіз дисперсії фононів, загальної та парціальних густин фононних станів та встановлено правила відбору для раман-активних та ІЧ-активних коливних мод. Отримані результати співставлень із експериментальною інформацією, отриманої із оптичних досліджень. У *четвертому розділі* представлено детальний аналіз природи виникнення гіротропії в кристалах $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$ ($\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$), зв'язку з кристалічною структурою та ролі міжзонних оптичних переходів для явища оптичного обертання. Показано, що гіротропія кристалів $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Cl}_2$ має молекулярну природу, пов'язана з асиметризацією хромофора $[\text{HgX}_2\text{Cl}_4]$, приведено дані розрахунків величини тензора гірації для кристала $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$. І, нарешті, у *п'ятому розділі* дисертації представлено детальний аналіз взаємозв'язку між структурними та оптичними властивостями поліморфів $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ та кристала $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$, теоретичні результати доведено до спостережуваних параметрів: показників заломлення, оптичних діелектричних констант та коефіцієнтів

відбивання для різних політипів (α), (β), (γ) – $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ та кристала $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$. На основі аналізу поляризованості та сприйнятливості розраховано показники заломлення та коефіцієнти відбивання досліджуваних кристалів, а результати розрахунків оптичних параметрів співставлено із експериментальними результатами.

Таким чином, матеріали представлених досліджень мають цілісний характер, а зміст дисертації логічно представляє проведений об'єм досліджень – від огляду структурних особливостей та фізико-хімічних основ отримання твердих розчинів кристалів сімейства кордероїту, методики та результатів першопринципних розрахунків електронного та фононного спектрів цих кристалів без та при врахуванні дефектності їх структури, а також широкого кола їх характеристик, що можуть бути перевірені експериментальним чином. Оформлення дисертації відповідає вимогам ДАК України, робота написана доступною мовою, з належним теоретичним обґрунтуванням із галузі фізики та хімії напівпровідників і містить багатий ілюстративний та довідковий матеріал.

Наукові здобутки Бокотей О.В. пройшли апробацію на профільних вітчизняних та міжнародних конференціях, їх результати представлені у провідних світових журналах. Об'єм та якість наукових видань, забезпечує повноту публічного викладу матеріалу дисертації.

Основні висновки роботи викладені в 27 наукових працях, серед яких 9 статей у фахових журналах і 18 робіт у вигляді матеріалів і тез наукових конференцій.

Суттєвих зауважень до отриманих дисертанткою результатів немає. Проте бажано б пояснити природу 3-х координованого стану атомів халькогену у складі ковалентних пірамід $[\text{XHg}_3]$ структури кордероїту та ролі ізольованої електронної пари (lone pair) для реалізації такого стану.

Цікавим також є питання про універсальність використання при розрахунках зонної структури методу функціонала густини для кристалів $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$, що мають змішаний іонно-ковалентний тип хімічного зв'язку. Чи не сприяє врахування при розрахунках поправки Хабарда для гармонізації використання цього методу у кристалах, що мають значні відмінності типів хімічного зв'язку?

Доцільно також встановити, чи впливає статистичний характер розподілу точкових дефектів у підґратках халько- та галогенів таких кристалів на параметри зонного спектру, структуру локальних рівнів та густину станів?

У вигляді *побажання* – враховуючи важливість та значний масив отриманих та систематизованих дисертантом результатів, вважаю за необхідне рекомендувати видати матеріали дисертації Бокотей О.В. у вигляді оглядової статті, чи окремої монографії.

Зроблені зауваження не впливають на хороше враження від дисертаційної роботи Бокотей О.В. та не ставлять під сумнів наукові та практичні результати її роботи. Вибір теми роботи, проведений об'єм досліджень, їх комплексність та обґрунтованість отриманих результатів свідчать про високу фахову підготовку дисертантки.

Вважаю, що дисертаційна робота на тему «ПЕРШОПРИНЦИПНІ РОЗРАХУНКИ ЕЛЕКТРОННИХ ТА ФОНОННИХ ПІДСИСТЕМ І ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГІРОТРОПНИХ КРИСТАЛІВ ТИПУ $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Y}_2$ » цілком відповідає встановленим вимогам ДАК України, а її автор, Бокотей Олеся Володимирівна заслуговує присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

Завідувач відділом фотоядерних процесів
Інституту електронної фізики НАН України,
професор, д.ф.-м. н.



Маслюк В.Т.

Підпис зав. відділом ІЕФ НАН України,
д.фіз.-мат. наук Маслюка В.Т. засвідчую.
Вчений секретар ІЕФ НАН України, д.ф.-м.н.



Торич З.З.

02.03.2017 р.