ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Штейфан Алексини Ярославівни** на тему **«Опис стабільності кристалічної структури складних кристалів та модельні розрахунки дисперсії їх фононних спектрів»,** представлену на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Актуальність теми

Інтерес до складних напівпровідників пояснюється великим вибором їх фізико-хімічних властивостей та існуючою практикою їх використання в якості твердих електролітів, каталізаторів, акустооптичних та люмінесцентних матеріалів, феромагнетиків, твердотільних іонних провідників. Збільшення обсягів практичного використання багатокомпонентних матеріалів потребує наукової підтримки, пояснення поведінки їх параметрів та прогнозування нових цікавих властивостей. В першу чергу така діяльність полягає у параметризації електронних, теплових та оптичних характеристик для напівпровідників різних складів та фазових станів. До фундаментальних задач фізики напівпровідників належить опис і прогнозування фізичних властивостей кристалів, виходячи з їх атомної будови і симетрії кристалічної ґратки. Важливою умовою коректності висновків і прогнозів, зроблених в рамках фізики твердого тіла, є надійність кристалічних структурних моделей, що, як правило, встановлюються експериментально. У свою чергу, можливість практичного застосування кристалічних матеріалів для сучасного приладобудування критично залежить від їхньої стійкості в умовах експлуатації.

Дисертаційна робота Штейфан А.Я. якраз і представляє результати досліджень, що стосуються розрахунків фононних спектрів модельних кристалічних структур багатокомпонентних напівпровідників, в концепції надпросторової симетрії, із використанням координаційних сфер в структурах, на яких, у надпросторовому підході з використанням (3+d)-вимірного базису, будувалися надгратки. Новим для такого роду робіт є кристалохімічний аналіз ряду складних напівпровідників як аргіродитів, сапфіра, борного ангідриду та пірохлору з використанням моделі зв'язкової валентності (ЗВ) з метою оцінки

стійкості цих кристалічних структур. З огляду на вищесказане, представлені на захист Штейфан А.Я. результати досліджень широкого класу напівпровідників, запропоновані нею узагальнення та обґрунтування надійної схеми встановлення коректності й стабільності кристалічних структур в рамках емпіричної моделі зв'язкової валентності *є актуальними* як з теоретичної, так і з практичної точки зору.

Ступінь обґрунтованості наукових положень і висновків сформульованих в дисертації

Наукові положення і висновки, приведені в роботі Штейфан А.Я., базуються на застосуванні добре апробованого кристалохімічного методу та концепції надпросторової симетрії, які здатні дати відповідь щодо стійкості та просторового розміщення атомів у періодичних наноструктурних утвореннях, що реалізуються як одномірні, двомірні та трьохмірні об'єкти з різним характером структурного упорядкування, та особливостями коливної поведінки самої ґратки, як композиційно модульованої структури.

Як зручний і методологічно незалежний емпіричний метод для оцінки надійності й стабільності структурних моделей дисертантом вибрано метод ЗВ. Для коректної апроксимації кореляційних залежностей між довжиною хімічного зв'язку та величинами зв'язкової валентності дисертанткою розроблена схема встановлення надійних параметрів зв'язкової валентності. В роботі наведена схема прогнозування пірохлорних структур типу $A_2B_2X_6Y$.

І, нарешті, Штейфан А.Я. здійснювала детальне порівняння отриманих теоретичних результатів із наявними експериментальними, теоретичними даними інших авторів.

Висновки дисертації Штейфан А.Я. в достатній мірі обґрунтовані:

- Висновок, що структури α-Al_2O_3, B_2O_3-I, B_2O_3-II і Cu_6PS_5X (X – Cl, Br, I) є стійкими, а їх структурні моделі встановлено з високою достовірністю слідують із одержаних параметрів ЗВ, які співставлялися із сумами зв'язкової валентності, розрахованими для центральних атомів (іонів) A координаційних сфер $[AX_n]$. Відхилення значень сум ЗВ від ідеальних величин складають 1-4% і

лежать у межах експериментальної похибки структурних досліджень;

• Порівнянням розрахованих дисперсних кривих із експериментальними даними: для кристалів $In_2Mn_2O_7$ це з даними Раманівського розсіювання та результатами розрахунків моделлю силових постійних ближнього порядку цих кристалів; кристалів Cu_6PS_5Br з даними комбінаційного розсіювання та з даними першопринципних розрахунків суперіоніків; для квазіфулеритів C_{30} і C_{42} з результатами обрахунків для двошарових вуглецевих нанотрубок та для кристалів α-Al_2O_3 з даними непружного нейтронного розсіювання, комбінаційного розсіювання та ІЧ-спектрів цих кристалів показало, що ці результати добре узгоджуються між собою. Все це загалом свідчить про вірність та правильність алгоритму побудованих дисертантом програмних продуктів для розрахунку дисперсійних залежностей досліджуваних кристалічних структур.

Отже, отримані дисертантом результати, їх передбачуваність та підтвердження при порівнянні із експериментальними даними, отриманими іншими авторами, показали обґрунтованість та продуктивність вибраних методик дослідження.

Достовірність, новизна та практична цінність роботи

Достовірність отриманих результатів забезпечується шляхом порівняння отриманих даних у результаті теоретичного моделювання з використанням класичного рівняння динаміки ґратки як розрахованих частот фононів складних напівпровідників з відповідними експериментальними значеннями та розрахунками інших авторів.

Достовірність отриманих параметрів зв'язкової валентності проводиться співставленням сум ЗВ, розрахованих для центральних атомів (іонів) A координаційних сфер $[AX_n]$ надійно визначених стійких стехіометричних структур, з величинами атомної валентності V_A цих іонів. Суми ЗВ, розраховані для таких координаційних сфер з достовірних параметрів ЗВ, є рівними або ж максимально близькими до очікуваних величин V_A.

Вважаю, що наукова новизна дисертаційної роботи Штейфан А.Я.

полягає у:

1. Вперше розробленій аналітичній схемі розрахунку параметрів зв'язкової валентності (r_0;b), яку було використано для визначення надійних параметрів ЗВ для іонних пар Al^{3+}/O^{2-}, B^{3+}/O^{2-}, P^{5+}/S^{2-}, з використанням яких встановлено, що розглядувані в цій роботі структури α-Al_2O_3, B_2O_3-I, B_2O_3-II і Cu_6PS_5X (X – Cl, Br, I) є стійкими, а їх структурні моделі встановлено з високою достовірністю.
2. Розробленими нею двома розрахунковими схемами прогнозування стехіометричних оксидних пірохлорних структур на базі методу ЗВ;
3. Вперше в концепції надпросторової симетрії проведено 3d-мірний опис кристалів пірохлору $In_2Mn_2O_7$, суперіоніка Cu_6PS_5Br, квазіфулеритів C_{30} і C_{42} та сапфіру α-Al_2O_3, отримано повний набір векторів модуляцій та позицій атомів для всіх досліджуваних кристалічних структур.
4. Створенні комп'ютерної програми розрахунку фононних спектрів для пірохлору $In_2Mn_2O_7$, аргіродита Cu_6PS_5Br, квазіфулеритів C_{30} і C_{42} та сапфіру α-Al_2O_3 та одержанню розкладу коливного зображення на незвідні зображення в точці Г зони Бріллюена для всіх досліджуваних структур.
5. Проведенню *ab initio* розрахунків електронних спектрів різних модельних структур для кристалів суперіоніка Cu_6PS_5Br із різними конфігураціями позицій атомів S та Cu.

Практичне цінність роботи дисертантки полягає в тому, що отримані результати важливі для розробки основ прикладних методик оцінки технічних параметрів та прогнозування властивостей складних напівпровідників, а саме:

- надпросторовий підхід, з використанням (3+d)-вимірного базису, дозволяє досліджувати складні кристали, проводити аналіз динаміки ґратки, описувати фазові переходи різного роду, що часто зустрічаються у кристалах з великою кількістю атомів в примітивній комірці;
- запропонована методика побудови фононного спектру та коливного зображення досліджуваних кристалів легко узагальнюються на випадок довільних кристалічних структур з відповідним типом симетрії, еквідистантним розташуванням атомів та різним характером взаємодії;

- розроблена аналітична схема розрахунку надійних параметрів ЗВ (r_0;b) може бути використана для низки інших складних матеріалів, оцінки їх іонних пар та при структурних дослідженнях пірохлорних фаз у порошкоподібному стані – коли початкова структурна модель повинна бути максимально наближеною до реальної, а одержані параметри ЗВ для іонних пар Al^{3+}/O^{2-}, B^{3+}/O^{2-} і P^{5+}/S^{2-} можуть бути застосовані у всіх без винятку кристалографічних дослідженнях об'єктів, що характеризуються наявністю відповідного типу хімічного зв'язку.

Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел та двох додатків. **У першому розділі** описана модель зв'язкової валентності та її застосування для оцінки надійності й стабільності структурних моделей, що лягли в основу теоретичних розрахунків: Al_2O_3, B_2O_3, $In_2Mn_2O_7$ та Cu_6PS_5Br. Також обґрунтовані суттєві методологічні недоліки традиційної схеми розрахунку параметрів ЗВ, результатом яких стала ненадійність частини з опублікованих в літературі параметрів (r_0; b), що значно ускладнює однозначність висновків про коректність чи стійкість розглядуваних структур, оскільки в цьому випадку суттєві відхилення сум зв'язкової валентності (ЗВ) від очікуваних величин V_A можуть бути викликані не лише некоректністю одержаної структурної моделі чи нестійкістю реальної структури, але й ненадійністю параметрів ЗВ. Отримано параметри ЗВ для іонних пар Al^{3+}/O^{2-} і B^{3+}/O^{2-} та P^{5+}/S^{2-}. Проведено кристалохімічний аналіз структур сапфіру α-Al_2O_3, B_2O_3-I, B_2O_3-II і Cu_6PS_5X (X – Cl, Br, I) з використанням МЗВ. **Другий розділ** присвячено опису симетрії кристалів пірохлору типу $A_2B_2X_6Y$. Приведено 3d-мірний опис та динаміка просторової ґратки пірохлорів типу $In_2Mn_2O_7$. Наведено методику розрахунку дисперсії фононного спектру цих структур. **Третій розділ** містить теоретико-груповий опис кристалів Cu_6PS_5Br. Окрім симетрії, а саме кристалічної структури Cu_6PS_5Br в кубічній та моноклінній сингоніях, розглянута можливість та роль стрибків атомів Cu для пояснення іонної провідності цих кристалів. Розрахована дисперсія фононного спектру кристалу Cu_6PS_5Br та дисперсійні залежності для кристалічних систем із зануленими відповідними масовими

характеристиками підсистем. Проведено розрахунки енергетичних спектрів різних модельних структур кристалів Cu_6PS_5Br, які відрізнялися різними конфігураціями положень атомів S та іонів Cu, що забезпечують високу іонну провідність. **У четвертому розділі** описані фізико-хімічні властивості фулеренів та наведено розрахунок дисперсії фононних спектрів квазіфулеритів C_{42} і C_{30} та їх коливне зображення. **П'ятий розділ** дисертації присвячено дослідженню кристалічної структури та динаміці гратки сапфіру α-Al_2O_3. Приведено 3d-мірний опис гексагональної та ромбоедричної сингоній цього кристалу. Узагальнено алгоритм побудови динамічної матриці складного кристалу α-Al_2O_3, як композиційно впорядкованої надґратки та одержано дисперсію фононів цього кристалу.

Таким чином, матеріали дисертаційних досліджень Штейфан А.Я. мають цілісний характер, заміст та структура викладу логічно представляє проведений об'єм досліджень. Оформлена дисертація відповідає вимогам ДАК України, робота написана доступною мовою з належним обґрунтуванням прикладами із галузей фізики та хімії напівпровідників та містить багатий ілюстративний матеріал.

Наукові здобутки Штейфан А.Я. пройшли апробацію на профільних вітчизняних та міжнародних конференціях, та представлені у провідних світових наукових журналах.

Основні висновки роботи викладені в 49 наукових працях, з яких 27 статей у фахових журналах та 22 роботи у виді матеріалів тез наукових конференцій.

Суттєвих зауважень до отриманих дисертанткою результатів не має. Проте, зауважу, що назва роботи виглядає дещо загальною. Бажано б виділити клас складних напівпровідників, для яких можуть бути застосовані запропоновані методики: ЗВ та надпросторової симетрії. Бажано б також пояснити ідею об'єднання для досліджень таких різноманітних, як за хімічним складом, так і за симетрією, кристалічних структур. Що їх об'єднує?

Цікаво дізнатись, про універсальність розроблених дисертанткою програмних продуктів. Чи дійсно вони придатні для розрахунку законів

дисперсії широкого класу кристалічних структур, чи тільки структур із певною симетрією та типом хімічного зв'язку?

Також, дисертанткою бажано б пояснити фізичну суть стабільності досліджуваних структур, кристалохімічний аналіз яких проводився методом зв'язкової валентності.

По всьому тексту прослідковується використання понять «прафази» та «протокристала». Для дисертантки вони представляють різні поняття чи ні. Аналогічне зауваження стосується використання понять «сапфіру» та «корунду», що є одним і тим же кристалом.

Зроблені зауваження не впливають на хороше враження від дисертаційної роботи Штейфан А.Я. та не ставлять під сумнів наукові та практичні результати її роботи. Вибір теми дисертаційної роботи, об'єм наукового дослідження, його комплексність та обґрунтованість отриманих результатів свідчать про високу фахову підготовку дисертантки.

Вважаю, що дисертаційна робота на тему: **«Опис стабільності кристалічної структури складних кристалів та модельні розрахунки дисперсії їх фононних спектрів»** цілком відповідає встановленим вимогам ДАК України, і її автор, Штейфан Алексина Ярославівна, 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,
д. фіз.-мат. н., проф. Маслюк В.Т.

Підпис Маслюка В.Т. засвідчую:
Вчений секретар
Інституту електронної фізики НАН України Романова Л.Г.

20.05.2019 р.