

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертационную работу

Перовошикова Дмитрия Анатольевича

«Оптические свойства и электронная структура кристаллов групп A^3B^5 , A^2B^6 и A^4B^6 », представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – «физика конденсированного состояния» в диссертационном совете 24.1.216.01 на базе УдмФИЦ УрО РАН

Изучив диссертационную работу Перовошикова Дмитрия Анатольевича, хочу отметить ее обстоятельность, многогранность исследований и несомненную актуальность. Полученные в ней результаты позволяют существенно обогатить имеющиеся знания об исследуемых материалах и способствовать расширению области практического применения этих соединений. Работа посвящена исследованиям оптических свойств и электронной структуры кристаллов групп A^3B^5 , A^2B^6 и A^4B^6 , которые являются весьма перспективными материалами для солнечной энергетики, микроэлектронного приборостроения в космической, биомедицинской, коммуникационной отраслях, при разработке сцинтилляционных детекторов, высококачественных инфракрасных детекторов, различных термоэлектрических и оптоэлектронных устройств.

Актуальность темы.

Несмотря на большое количество исследований по рассматриваемым соединениям, их оптические свойства и электронная структура недостаточно изучены, особенно в области энергий переходов из остовных состояний, а также до конца не ясна структура и природа нижних зон проводимости, что особенно важно при разработке детекторов излучения. Все это требует дальнейшего, более глубокого изучения оптических свойств и электронной структуры данных соединений. Важное значение приобретает теоретическое изучение структуры остовных состояний твердых тел, том числе d-зон, нижней зоны проводимости и оптических переходов из остовных состояний в зоны проводимости, а также беспараметрическое моделирование экспериментальных оптических спектров полосами переходов для дальнейшего сопоставления с теоретическими результатами. Эти комплексные исследования оптических свойств рассматриваемых соединений в области энергий переходов из d-зон в несколько нижних зон проводимости имеют большую актуальность в фундаментальной, прикладной науке и, несомненно, являются значимыми. Диссертация Перовошикова Дмитрия Анатольевича посвящена установлению особенностей и природы оптических свойств и электронной структуры кристаллов групп A^3B^5 (GaAs, GaSb, InAs, InSb), A^2B^6 (ZnSe, ZnTe, CdSe, CdTe) и A^4B^6 (GeTe, SnTe, PbTe) в области энергий переходов из остовных d-зон в несколько нижних зон проводимости, а также совершенствованию существующих методов моделирования спектров диэлектрической проницаемости набором полос переходов осцилляторов. Она представляется актуальной, как с научной, так и с практической точек зрения.

Содержание работы.

Диссертационная работа изложена на 225 стр. и состоит из введения, 5 глав, выводов и списка литературы, включающего 140 источников.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи, научная новизна, указана теоретическая и практическая значимость работы, приведены положения, выносимые на защиту.

В первой главе диссертации проводится обзор имеющихся в литературе экспериментальных и теоретических данных, посвященных основным физико-химическим свойствам исследуемых соединений, обсуждению экспериментальных данных по оптическим свойствам рассматриваемых кристаллов в области энергий от 0 эВ до энергий переходов из остовных d-зон, результатам измерений фотоэмиссионных спектров валентных и остовных зон, а также анализу известных теоретических исследований электронной структуры и оптических свойств изучаемых материалов в области энергий переходов из d-зон.

Во второй главе проведен анализ используемых теоретических методов исследований электронной структуры и оптических свойств рассматриваемых кристаллов, указаны их преимущества и недостатки. В частности было рассмотрено использование модели первопринципных расчетов зон и плотностей состояний полнопотенциальным линейным методом присоединенных плоских волн и обобщенного градиентного приближения, а также применение метода объединенных диаграмм Арганда и его особенности.

В третьей главе приведены результаты расчетов спектров реальной и мнимой частей диэлектрической проницаемости соединений GaAs, GaSb, InAs, InSb в области переходов из d-зон катионов от 15 до 40 эВ на основе известных спектров отражения и поглощения, результаты разложения спектров $\epsilon_1(E)$ и $\epsilon_2(E)$ на элементарные компоненты методом объединенных диаграмм Арганда с учетом фонового вклада и установлением основных параметров выделенных полос осцилляторов (энергия, полуширина и высота). На основе теории функционала электронной плотности были рассчитаны зонные структуры, плотности состояний и оптические свойства материалов, в частности распределение парциальных вкладов s-, p- и d- состояний атомов в электронную плотность состояний нижней зоны проводимости в точках ряда направлений зоны Бриллюэна. В рамках моделей междוזонных и экситонных переходов и их поверхностных аналогов установлена природа всех полученных полос разложения.

В четвертой главе диссертации на основе спектров отражения были рассчитаны спектры реальной и мнимой частей диэлектрической проницаемости ZnSe, ZnTe, CdTe в области переходов от 0 до 30 эВ. Данные спектры ϵ_1 , ϵ_2 и известные экспериментальные спектры CdSe были разложены на элементарные полосы переходов методом объединенных диаграмм Арганда с установлением основных параметров выделенных полос осцилляторов и учетом фонового вклада. На основе теории функционала электронной плотности были рассчитаны зонные структуры, плотности состояний и оптические свойства материалов, в частности установлены особенности распределения парциальных вкладов s-, p- и d- состояний атомов вдоль направлений Λ , Δ , Σ , $X-U$ и $L-W$ зоны Бриллюэна при формировании нижних зон проводимости изучаемых кристаллов. Сопоставление результатов разложения спектров ϵ_2 с теоретическими расчетами позволило описать природу полученных структур.

В пятой главе приведены результаты расчетов спектров реальной и мнимой частей диэлектрической проницаемости соединений GeTe, SnTe, PbTe на основе экспериментальных спектров поглощения в области энергий переходов из d-зон катионов, разложение спектров ϵ_1 и ϵ_2 на элементарные лоренцевские осцилляторы методом объединенных диаграмм Арганда с учетом фонового вклада и установлением основных параметров выделенных элементарных полос осцилляторов. Далее были рассчитаны зонные структуры, плотности состояний и оптические свойства рассматриваемых соединений на основе теории функционала электронной плотности, установлены особенности распределения парциальных вкладов s-, p- и d- состояний

атомов в электронную плотность состояний нижней зоны проводимости в точках ряда направлений зоны Бриллюэна. Беспараметрическое разложение спектров ϵ_2 позволило сопоставить тонкую структуру оптических спектров кристаллов с теоретическими расчетами и выделить полосы переходов, связанные с экситонными и междузонными переходами.

Научная новизна рассматриваемой диссертационной работы заключается в том, что в ней впервые представлено комплексное исследование оптических свойств и электронной структуры кристаллов групп A^3B^5 (GaAs, GaSb, InAs, InSb), A^2B^6 (ZnSe, ZnTe, CdTe) и A^4B^6 (GeTe, SnTe, PbTe) в области энергий переходов из d-зон. В частности:

- впервые были получены детальные экспериментально-расчетные спектры диэлектрической проницаемости рассматриваемых соединений в области энергий переходов из d-зон в несколько нижних зон проводимости;

- разработана новая модель оценки вклада в экспериментальные и экспериментально-расчетные спектры $\epsilon_1(E)$ и $\epsilon_2(E)$ переходов из верхних валентных зон в зоны проводимости в области энергий переходов из d-зон;

- впервые беспараметрическим методом объединенных диаграмм Арганда экспериментальные и экспериментально-расчетные спектры ϵ_1 и ϵ_2 рассматриваемых соединений групп A^3B^5 и A^4B^6 были разложены на элементарные полосы осцилляторов в области переходов из d-зон, а экспериментальные и экспериментально-расчетные спектры диэлектрической проницаемости рассматриваемых соединений группы A^2B^6 были разложены в области энергий 0-30 эВ;

- на основе первопринципных квантово-механических расчетов для всех рассматриваемых соединений впервые было представлено детальное теоретическое описание тонкой структуры d-зон, получено распределение парциальных вкладов s-, p- и d- состояний атомов в электронную плотность состояний нижней зоны проводимости в точках ряда направлений зоны Бриллюэна, проведена теоретическая интерпретация природы возникновения полос осцилляторов на основе моделей междузонных и экситонных переходов кристаллов групп A^3B^5 , A^2B^6 , показано, что многие особенности оптических свойств рассматриваемых соединений в области переходов из d-зон обусловлены экситонными переходами в точках объема неприводимой части зоны Бриллюэна.

Наиболее важными результатами работы, имеющими несомненную научную ценность, являются:

1. Получение спектров реальной и мнимой частей диэлектрической проницаемости с установлением их основных особенностей кристаллов групп A^3B^5 (GaAs, GaSb, InAs, InSb), A^2B^6 (ZnSe, ZnTe, CdTe) и A^4B^6 (GeTe, SnTe, PbTe) в области энергий переходов из d-зон 15 - 40 эВ для GaAs, GaSb, InAs, InSb; 10 - 30 эВ для ZnSe, 11 - 28 эВ для ZnTe, 11 - 25 эВ для CdTe; 27 - 37 эВ для GeTe, 23 - 31 эВ для SnTe, 16 - 26 эВ для PbTe.

2. Определение существенного влияния снижения температуры исследуемых образцов ниже 90 К на экспериментально-расчетные спектры кристаллов группы A^3B^5 (GaAs, InAs) в виде увеличения количества максимумов и ступенек, повышения их интенсивности и смещения в сторону больших энергий для области энергий переходов из основных d-зон; отсутствие существенного температурного влияния на оптические спектры в области 90 - 300 К для кристаллов группы A^2B^6 (ZnSe, ZnTe, CdTe); отсутствие заметного воздействия температуры от 44 К до комнатной на оптические спектры кристаллов группы A^4B^6 (PbTe).

3. Разработка модели по оценке фонового вклада в экспериментальных и экспериментально-расчетных спектрах диэлектрической проницаемости $\epsilon_1(E)$ и $\epsilon_2(E)$

переходов из валентных зон в верхние зоны проводимости в области энергий переходов из d-зон в нижние зоны проводимости на основе теоретической модели функции ε_2 . Учет фонового вклада для устранения ошибок в определении количества осцилляторов, их интенсивностей и полуширин.

4. Разложение беспараметрическим методом объединенных диаграмм Арганда экспериментально-расчетных спектров (GaAs, GaSb, InAs, InSb, ZnSe, ZnTe, CdTe, GeTe, SnTe, PbTe) и экспериментальных спектров (CdSe) диэлектрической проницаемости на элементарные лоренцевские осцилляторы с определением полуширин H , высот $\varepsilon_{\max}$ и энергий полос переходов E_0 осцилляторов.

5. Проведение первопринципных квантово-механических расчетов зонных структур и плотностей состояний соединений GaAs, GaSb, InAs, InSb, ZnSe, ZnTe, CdSe, CdTe, GeTe, SnTe, PbTe, в том числе расчетов парциальных вкладов s-, p- и d-состояний атомов; установление следующих особенностей: полосы d-зон GaAs, GaSb, InAs, InSb, CdSe, CdTe, GeTe, SnTe и PbTe имеют по два максимума, а полосы d-зон ZnSe и ZnTe – по три максимума.

6. Установление распределения вкладов s-, p- и d- состояний атомов вдоль направлений Λ , Δ , Σ , $X-U$ и $L-W$ зоны Бриллюэна при формировании нижних зон проводимости; неравномерность в распределении этих вкладов – для соединений A^3B^5 , A^2B^6 в центре зоны Бриллюэна вклад вносят только s-состояния атомов, в остальных точках существенные вклады вносят p- и d-состояния; для соединений A^2B^6 основной вклад при формировании нижних зон проводимости практически во всей зоне Бриллюэна вносят p-состояния; сильная локализация d-состояний вблизи точки X зоны Бриллюэна.

7. Установление в рамках моделей междוזонных и экситонных переходов, а также поверхностных аналогов междוזонных и экситонных переходов природы всех полос переходов, полученных в результате разложения интегральных кривых $\varepsilon_2(E)$ исследуемых соединений в области энергий переходов из d-зон; формирование большинства осцилляторов вкладами нескольких переходов различной природы.

Практическая значимость работы заключается в получении наиболее полной, детальной информации об электронной структуре и параметрах оптических переходов в области энергий переходов из d-зон в несколько нижних зон проводимости, позволяющая развивать новые теоретические модели электронной структуры и оптических свойств, а также расширяющая перспективы практического применения рассматриваемых материалов, в частности при изготовлении различных оптоэлектронных устройств, как в лабораторных, так и в промышленных условиях.

Достоверность и обоснованность основных научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации обеспечивается использованием неоднократно апробированных пакетов вычислительных программ, взаимодополняющих теоретических и экспериментально-расчетных методов исследований, воспроизводимостью результатов, сопоставлением полученных результатов с опубликованными данными других авторов.

В качестве замечаний можно отметить следующие:

1. В п. 2.6 на стр. 66 говорится, что разложение продолжается до тех пор, «...пока остаточные кривые реальной и мнимой частей диэлектрической проницаемости не станут меньше заранее заданной погрешности...». Однако способа определения этой погрешности не указано.
2. В главе 5 при сопоставлении результатов анализа теоретической природы осцилляторов кристаллов типа A^4B^6 говорится об отсутствии необходимости рассмотрения поверхностных d-состояний (стр. 210). Следовало бы более отчетливо обосновать это положение.

3. В тексте автореферата и диссертации встречаются отдельные опечатки и погрешности.

Однако, вышеперечисленные недостатки носят характер пожеланий для будущей работы и не снижают общей положительной оценки диссертации.

Заключение.

Рассматривая диссертационную работу Перовощикова Дмитрия Анатольевича в целом, следует отметить, что она является законченной научно-исследовательской работой, обладающей актуальностью, новизной, научной и практической значимостью. Основные результаты работы опубликованы в виде научных статей в ведущих российских изданиях, рекомендованных ВАК РФ, в том числе индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus. Содержание диссертации с необходимой полнотой отражено в автореферате.

Диссертация Перовощикова Дмитрия Анатольевича «Оптические свойства и электронная структура кристаллов групп A^3B^5 , A^2B^6 и A^4B^6 » соответствует паспорту специальности 1.3.8 «физика конденсированного состояния». Она выполнена на высоком научном уровне и соответствует всем критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Перовощиков Дмитрий Анатольевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – «физика конденсированного состояния».

Даю согласие на обработку и передачу моих персональных данных

Официальный оппонент:

доктор физ.-мат. наук (специальность 1.3.8
– «физика конденсированного состояния»),
профессор, ведущий научный сотрудник
лаборатории перспективных материалов и
технологий федерального государственного
автономного образовательного учреждения
высшего образования «Белгородский
государственный национальный
исследовательский университет».
308015, Белгородская область,
г. Белгород, ул. Победы, 85.
+7 (952) 427-40-41
v_zaxval@mail.ru



Захвалинский
Василий Сергеевич

Верно:

Ученый секретарь организации
ФГАОУ ВО «Белгородский
государственный национальный
исследовательский
университет», НИУ «БелГУ»



И.М.Чеботарева

М.П.