ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

ЩЕПАНСЬКОГО ПАВЛА АНДРІЙОВИЧА

«Особливості зонної структури та оптичні характеристики кристалів групи $ABSO_4$ (де A, B = Li, Na, K, NH_4) з ізотропною точкою»,

представлену на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

У даний час актуальною проблемою оптоелектроніки залишається проблема контрольованих змін фундаментальних оптичних характеристик, таких як ширина забороненої зони, оптичне пропускання і поглинання, показники заломлення, оптична анізотропія, фотолюмінесценція та ін. Такі зміни практично реалізовуються при ізоморфних заміщеннях, прикладанням зовнішніх полів або в околі структурних перетворень.

Дисертаційна робота побудована навколо дослідження явища «ізотропних точок» у кристалах групи $ABSO_4$, де шляхом реалізації часткового та повного катіонного заміщення з'ясовують його вплив на структурні, оптичні та зонно-енергетичні характеристики ізоморфних кристалів та саме явище «ізотропних точок». Анізотропія фізичних властивостей досліджуваних кристалів і пов'язана з нею сукупність фізичних явищ, неможливих в ізотропних кристалічних чи аморфних середовищах, роблять їх перспективними матеріалами з можливим використанням у оптоелектронному приладобудуванні, а самі дослідження є важливими для глибшого розуміння впливу структурних змін на оптико-електронні властивості кристалів, що визначає **актуальність** даної дисертаційної роботи.

Актуальність тематики дисертаційного дослідження підсилюється також тим, що вона виконувалась у рамках двох державних наукових програм, які реалізовувались на кафедрі загальної фізики Львівського національного університету імені Івана Франка: «Нові матеріали функціональної електроніки на основі напівпровідникових та діелектричних кристалів груп A_4BX_6 та A_2BX_4» і «Синтез нового класу кристалічних матеріалів групи A_2BX_4 та дослідження перспектив їх ефективного застосування у приладах управління електромагнітним випромінюванням».

Дисертаційна робота містить *технологічну частину* одержання монокристалічних зразків, *методичну* – де описано використані експериментальні методики та теоретичні основи розрахунків, *експериментальну* – основою якої є результати досліджень рефрактивних властивостей кристалів, *розрахункову* – в якій наведено результати

першопринципних розрахунків оптико-електронних спектрів, та *аналітичну* – де наведено аналіз кореляцій структурних, рефрактивних та електронних характеристик для групи кристалів.

Обгрунтованість і достовірність

Для виконання комплексу досліджень автором використано як широко застосовні, так і унікальні, але добре апробовані експериментальні методики застосовні до широких інтервалів температур та тисків, які відповідають сучасним вимогам по точності й надійності вимірювань. Інтерпретацію експериментальних результатів проведено на основі сучасних теоретичних уявлень і досягнень експериментальних робіт, опублікованих у вітчизняних та зарубіжних виданнях. Не менш важливим є також виготовлення зразків з відновлювальними параметрами, що забезпечувалось високоякісною технологічною базою Львівського національного університету імені Івана Франка.

Зважуючи, що основні результати дисертації викладено в значній кількості публікацій (6 статтях, що опубліковані у фахових виданнях України та інших наукових періодичних виданнях, що включені до міжнародних наукометричних баз даних; 11 тезах доповідей на конференціях, 1 патенті України на корисну модель), то можемо стверджувати, що за повнотою їх оприлюднення є достатніми. Більше того, кожен із розділів дисертаційної роботи цілком достатньо репрезентовано означеними публікаціями. Дублювання дисертаційних матеріалів за статтями та порушення вимог МОН України щодо публікацій не виявлено. Беручи до уваги наведене вище, можемо сміливо констатувати, що результати роботи добре відомі науковій громадськості та є достовірними і достатньо обґрунтованими.

Робота написана згідно з вимогами до оформлення дисертаційних робіт. Вона складається з анотації, вступу, п'ятьох розділів, списку використаних джерел та додатка. Загальний обсяг дисертаційної роботи – 156 сторінок. У ***вступі*** відображено актуальність, мету та завдання роботи, визначено об'єкт – діелектричні кристали $LiNaSO_4$ та $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ – та предмет досліджень – вплив катіонного заміщення та зовнішніх полів на оптико-електронні параметри кристалів групи $ABSO_4$ з ізотропною точкою. У ***першому*** розділі зроблено добротний літературний огляд щодо явища інверсії знаку двопроменезаломлення, детально описано особливості його проявів у напівпровідникових та діелектричних кристалах, а також наведено літературні дані щодо структурних характеристик та фізичних властивостей об'єктів дослідження. ***Другий*** розділ містить опис використаних методів вирощування кристалів, дослідження їх структури, показників заломлення та

двопроменезаломлення, в тому числі зі зміною температури та в умовах одновісних тисків, а також теоретичні основи розрахунків зонно-енергетичних спектрів кристалів. У ***третьому*** розділі висвітлено оригінальні результати дослідження дисперсії показників заломлення і двопроменезаломлення кристалів $LiNaSO_4$ та $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$, проаналізовано вплив повного та часткового катіонного заміщення, як структурної трансформації (у рамках підходу другого координаційного оточення аніонів), на рефрактивні параметри, у тому числі на явище спонтанного підвищення симетрії оптичної індикатриси («ізотропної точки»). У ***четвертому*** розділі наведено дані щодо змін оптичних характеристик кристалів під дією одновісних механічних тисків, а також описано запропоноване удосконалення пристрою для дослідження оптичної якості анізотропних кристалів. ***П'ятий*** розділ відображає результати розрахунків, у рамках теорії функціонала густини, зонно-енергетичних діаграм та розподілів електронних станів кристалів $LiNaSO_4$ та $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$, з яких, у свою чергу, розраховано оптичні спектри діелектричних функцій та показників заломлення. На основі досліджених у дисертаційній роботі параметрів та наявних у літературі структурних та оптико-електронних характеристик кристалів, автор також наводить результати кореляційного аналізу структура – рефрактивні параметри – зонно-енергетична структура кристалів групи $ABSO_4$.

Найважливішими результатами дисертаційної роботи можна вважати наступні. На основі проведених експериментальних досліджень рефрактивних властивостей кристалів $LiNaSO_4$ та $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ з'ясовано, що часткова катіонна заміна в системі калій-амоній сульфату $K^+ \rightarrow (NH_4)^+$ призводить до зміщення відомих ізотропних точок в сульфаті калію в напрямку нижчих температур та спричиняє появу в $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ нової ізотропної точки за кімнатної температури, тоді як повна катіонна заміна $K^+ \rightarrow Na^+$ ($LiKSO_4 \rightarrow LiNaSO_4$) призводить до значного зростання оптичної анізотропії кристалів, що можна пояснити зростанням асиметрії у другому координаційному оточенні їх структури. Встановлено спектральні, температурні та баричні зміни оптичних характеристик досліджуваних кристалів, зокрема для $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ побудовано узагальнену діаграму, що характеризує залежність спектральних положень ізотропних точок від одновісного стиску та температури. Досліджено електронні характеристики об'єктів дослідження і виявлено істотне зменшення значення ширини забороненої зони при частковому ізоморфному заміщенні $K^+ \rightarrow (NH_4)^+$, що спричинене головно появою електронних станів водню у нижніх рівнях зони провідності.

Практичне значення отриманих результатів полягає у тому, що виявлені у кристалі $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ ізотропні точки можуть знайти практичне застосування в пристроях для оптичного дистанційного вимірювання температури і тиску. Без сумніву, найбільш вагомим результатом, який має найбільшу практичну цінність, є запропоноване удосконалення пристрою для дослідження оптичної якості монокристалів. Цікавим є також з'ясування впливу катіонного заміщення на рефрактивні та електронні параметри кристалів, що може бути використаним для пошуку нових матеріалів з наперед заданими властивостями.

Дискусійні положення та зауваження щодо змісту дисертації

Визнаючи загалом високий теоретичний рівень роботи, її практичне значення, слід відзначити, що це не виключає можливостей критичного підходу до окремих позицій здобувача, висловити деякі міркування та зауваження, які мають бути обговорені під час захисту і враховані автором у його подальших наукових дослідженнях. З опису в роботі не зрозуміло доцільності наведення значень розрахунків можливого виникнення так званих «псевдоізотропних» точок, адже воно передбачається за тисків значно більших за межу міцності кристала. Відсутність у дисертаційній роботі жодної спроби пояснення критерію пошуку нових кристалів з ізотропною точкою на основі кореляційного аналізу оптико-електронних характеристик кристалів групи $ABSO_4$ викликає закономірне питання до дисертанта щодо його обгрунтування. Видається актуальним і проведення розрахунків зонної структури кристала $LiNaSO_4$ у α-фазі й виявлення особливостей впливу фазового переходу на зонно-енергетичну діаграму даних кристалів, оскільки у літературному огляді відзначено надзвичайно цікаві властивості високотемпературної фази кристала $LiNaSO_4$. Слід також зазначити, що у нещодавніх роботах з дослідження фотопружніх властивостей виявлено високі коефіцієнти акустооптичної ефективності кристалів типу сульфату амонію, тому видається важливим дослідження, поряд з комбінованими, абсолютних п'єзооптичних коефіцієнтів кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$. Крім того, у роботі відсутні деякі посилання на першоджерела при використанні формул, зустрічаються невиправлені помилки та інші технічні огріхи, які не впливають суттєвим чином на якість оформлення роботи.

Водночас висловлені зауваження характеризують складність досліджених проблем, мають дискусійний характер, а тому у цілому не є принциповими і ніяким чином не знижують наукову та практичну цінність результатів дисертаційного дослідження і не ставлять під сумнів достовірність і обґрунтованість висновків та положень, що виносяться на захист.

Висновки про відповідність дисертації встановленим вимогам

Дисертаційна робота є завершеним науковим дослідженням, яке складає суттєвий внесок у дослідження оптичних та електронних властивостей анізотропних матеріалів, та містить нові вагомі фундаментальні й прикладні результати. Положення дисертації знайшли належне відображення в опублікованих дисертантом наукових публікаціях. Зміст автореферату дисертації відображає основні положення дисертації, її структуру та отримані результати. Дисертація оформлена відповідно до вимог МОН України, що ставляться до кандидатських дисертацій. Тема і зміст дисертації відповідають спеціальності 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

Вважаю, що дисертаційна робота «Особливості зонної структури та оптичні характеристики кристалів групи $ABSO_4$ (де A, B = Li, Na, K, NH_4) з ізотропною точкою» за обсягом виконаних досліджень, науковою і практичною цінністю отриманих результатів у повній мірі відповідає вимогам «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 року, а її автор, Щепанський Павло Андрійович, безумовно заслуговує на присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

Офіційний опонент:
завідувач кафедри твердотільної електроніки
та інформаційної безпеки УжНУ,
доктор фізико-математичних наук, професор,
Заслужений діяч науки і техніки України Різак В.М.
Підпис проф.Різака В.М. засвідчую:
Учений секретар ДВНЗ „УжНУ" Мельник О.Я.