ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Щепанського Павла Андрійовича** на тему **"Особливості зонної структури та оптичні характеристики кристалів групи $ABSO_4$ (де A, B = Li, Na, K, NH_4) з ізотропною точкою"**, подану до захисту на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Актуальність теми дисертаційного дослідження.

Одним із фундаментальних завдань фізики напівпровідників і діелектриків є пошук нових матеріалів, фізичні властивості яких вирізняються своєю унікальністю, проявом конкурентних механізмів протікання електронних процесів та перспективністю практичного використання.

В останнє десятиліття діелектричні кристали типу $ABSO_4$ знову привертають увагу дослідників та використовуються для створення нових технологій і методів вимірювання, дослідження процесів передавання, зберігання, оброблення та відтворення інформації. Використання цих кристалів ґрунтується, переважно, на їхній анізотропії і пов'язаних з нею низці властивостей, що не проявляються в ізотропних кристалічних чи аморфних середовищах. Серед таких знайшли використання кристали типу β-K_2SO_4, $LiNH_4SO_4$, $LiRbSO_4$ та інші, які володіють інверсією знаку двопроменезаломлення (ІЗД), температурно-спектральні діаграми яких було запропоновано використовувати для задавання і вимірювання температури та створення реперних температурних точок.

Водночас, важливим є пошук нових кристалів, які б охоплювали ще не освоєні діапазони температур, широкі ділянки спектру, були економічно доцільними та зручними технологічно. Цікавим є встановлення впливу зовнішніх чинників (електромагнітні поля, гідростатичні тиски, радіаційне та ультрафіолетове опромінення) на фізичні властивості кристалів та стійкість точки ІЗД. Науковий інтерес становить також фундаментальний аспект дослідження, оскільки умови прояву явища ізотропності в діелектричних кристалах вивчено недостатньо, зокрема структурні особливості чи об'єднувальний механізм появи ізотропної точки (ІТ) в кристалах поки що остаточно не з'ясовані. Аналіз впливу катіонного заміщення на властивості кристалів є ефективним інструментом для побудови моделей прогнозування матеріалів із наперед заданими характеристиками, також актуальним є розгляд базових співвідношень між структурою та рефракційними властивостями кристалів.

Вищезазначене визначає актуальність дисертаційної роботи Щепанського П.А., яка присвячена експериментальному та теоретичному дослідженню дисперсійних залежностей, а також розрахункам з перших принципів зонно-енергетичної структури та густини електронних станів діелектричних кристалів літій-натрій сульфату (ЛНС) $LiNaSO_4$ та твердого розчину калій-амоній сульфату (КАС) $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$, їх змінам під впливом зовнішніх полів та внаслідок часткового чи повного катіонного заміщення.

Дисертаційна робота виконана згідно з основними напрямками наукових досліджень кафедри загальної фізики Львівського національного університету ім. І. Франка відповідно до держбюджетних тем: "Нові матеріали функціональної електроніки на основі напівпровідникових та діелектричних кристалів груп A_4BX_6 та A_2BX_4" (реєстраційний номер 0117U001231) та " Синтез нового класу кристалічних матеріалів групи A_2BX_4 та дослідження перспектив їх ефективного застосування у приладах управління електромагнітним випромінюванням" (реєстраційний номер 0117U007199).

Обґрунтованість наукових висновків дисертації та їх достовірність забезпечена використанням комплексу сучасних апробованих взаємодоповнюючих методик та методів досліджень, аналізом експериментальних даних в рамках існуючих теоретичних моделей, чисельним узгодженням отриманих експериментальних результатів і результатів розрахунків, використанням сучасних комп'ютерних засобів, відтворюваністю отриманих результатів на багатьох зразках.

Основні наукові результати, одержані автором, та їх новизна та практичне значення.

Серед найважливіших наукових результатів слід відзначити наступні: можливість зміною складу твердого розчину та локальної конфігурації атомів ефективно керувати зміною ширини забороненої зони сполук типу $ABSO_4$ та отримувати нові матеріали з потрібною для різних застосувань шириною забороненої зони. Запропоновано нові кристали цієї групи та визначено їх структурні параметри, проаналізовано структурні особливості з використанням підходу другого координаційного оточення аніона. Виявлено, що часткове ізоморфне заміщення $K^+ \rightarrow (NH_4)^+$ (12,5%) спричиняє появу електронних s-станів водню в зоні провідності, що призводить до зменшення значення ширини забороненої зони E_g приблизно на 0,4 еВ. Встановлено, що E_g зростає при катіонному заміщенні $Rb^+ \rightarrow (NH_4)^+ \rightarrow Na^+ \rightarrow K^+$ на 0,16; 0,17 і 0,31 еВ, відповідно.

Виявлені закономірності зміни рефрактивних параметрів кристалів групи $ABSO_4$ залежно від іонного радіуса катіонів та ширини забороненої зони можуть слугувати критерієм пошуку кристалів з наперед заданими оптичними властивостями.

Практичне значення роботи полягає в тому, що виявлена ізотропна точка в кристалі $K_{1,75}[NH_4]_{0,25}SO_4$ в ближній інфрачервоній (ІЧ) ділянці спектра дозволяє створювати датчики для вимірювання температури і тиску з використанням світлодіодів як джерела світла. Запропоновано пристрій для дослідження оптичної якості монокристалів, який, на противагу існуючим аналогам, дозволяє проводити абсолютні вимірювання оптичної неоднорідності в одиницях аномального кута між оптичними осями або за величиною аномального двопроменезаломлення, що підвищує інформативність, а також спрощує процедуру дослідження.

У відповідності до вимог, дисертація складається із вступу, п'яти розділів (один з яких є оглядовим а чотири містять оригінальні результати) висновків, переліку літературних джерел і додатка. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 156 сторінок, 63 рисунки, 14 таблиць, 165 бібліографічних посилань. Розділи добре структуровані, в завершенні кожного розділу містяться висновки. Матеріал дисертації

викладено логічно, послідовно. Робота добре проілюстрована, більшість рисунків виконано якісно.

У *вступі* обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету та задачі дослідження, її наукову новизну та практичне значення. Наведено інформацію стосовно апробації наукових результатів та особистого внеску автора.

У *першому розділі* наведено основні відомості про явище інверсії знаку двопроменезаломлення, розглянуто літературні дані щодо особливостей його існування у напівпровідниках та діелектричних кристалах групи $ABSO_4$. Описано оптичні характеристики кристалів $LiKSO_4$, K_2SO_4 та $(NH_4)_2SO_4$ структурно близьких до об'єктів дослідження, зокрема їх оптичну анізотропію та явище ІТ. Розглянуто структуру та основні фізичні властивості об'єктів дослідження, діелектричних кристалів $LiNaSO_4$ та твердого розчину $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$. Наведено особливості структурних трансформацій в системі $((NH_4)_{1-x}K_x)_2SO_4$.

Оцінюючи оригінальні розділи треба зазначити, що експерименти в роботі були добре сплановані та проведені системно.

У *другому розділі* описано методики вирощування кристалів $LiNaSO_4$ та $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ з водного розчину та їх підготовки до проведення вимірювань. Також описано експериментальні методики дослідження кристалічної структури зразків методом дифракції Х-променів, спектральних залежностей показників заломлення та двопроменезаломлення, температурних та баричних змін двопроменезаломлення. Приведено методику отримання комбінованих п'єзооптичних коефіцієнтів за індукованими змінами двопроменезаломлення. У цьому ж розділі описано методику розрахунків зонно-енергетичної структури та густини електронних станів в рамках теорії функціонала електронної густини та формалізму Кона–Шема.

У *третьому розділі* наведено результати структурного аналізу досліджуваних кристалів. В межах розгляду з використанням підходу другого координаційного оточення (ДКО) кристалічну структуру сполук ЛНС та КАС можна представити як укладання тетраедрів $[SO_4]^{2-}$ що знаходяться у вузлах аніонної підґратки, де атоми катіонів розміщені в порожнинах між атомами аніонів. Шляхом порівняння з ДКО кристала K_2SO_4 встановлено, що часткове ізоморфне заміщення $K^+ \rightarrow (NH_4)^+$ призводить до появи асиметрії розміщення катіонів в межах тетраедричних порожнин. Проведений аналогічний аналіз для повної катіонної заміни $Li^+ \rightarrow Na^+$ ($LiKSO_4 \rightarrow NaKSO_4$) дав змогу виявити значну розорієнтацію тетраедрів $[SO_4]^{2-}$ та виникнення недосконалостей в ДКО, які передбачають нижчу симетрію локального оточення аніонів.

Даний розділ містить також результати дослідження спектральних залежностей рефрактивних параметрів. З отриманої дисперсії показників заломлення встановлено, що кристал ЛНС є одновісним та оптично додатнім. Дослідження дисперсії двопроменезаломлення дали змогу встановити, що в усій досліджувані ділянці спектра ЛНС виявляє досить високу оптичну анізотропію як для кристалів групи $ABSO_4$.

З дисперсійних залежностей двопроменезаломлення в кристалі КАС виявлено існування ІТ за кімнатної температури в близькій ІЧ ділянці спектра (λ_{IT} =

1350 ± 60 нм). Термостабільність та відсутність фазових переходів у широкому діапазоні, включаючи кімнатну температуру, роблять кристал $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ перспективним кандидатом для різних застосувань у ділянках кристалічного оптичного зондування.

Четвертий розділ присвячений дослідженню зміни оптичної анізотропії кристалів ЛНС та КАС при дії одновісних тисків вздовж головних кристалофізичних напрямків. Показано, що вони ведуть до різних за знаком змін двопроменезаломлення. Виявлено можливість індукування за допомогою одновісних тисків «псевдоізотропних точок».

Використовуючи дисперсійні, температурні та баричні залежності двопроменезаломлення, побудовано температурно-спектрально-баричні діаграми ІТ кристала КАС. Дані діаграми дають можливість однозначно визначити одновісний стан даного кристалу в певних температурному, спектральному і баричному діапазонах, що може мати практичне значення в разі використання його як кристалооптичного сенсора температури або тиску.

У цьому розділі приведено також опис пристрою для дослідження оптичної якості монокристалів, який було удосконалено для встановлення найоднорідніших ділянок вирощених кристалів, що є дуже важливим для високоточних оптичних досліджень.

У *п'ятому розділі* наведено розрахунки зонно-енергетичної структури, густини електронних станів та оптичних спектрів кристалів ЛНС та КАС з використанням функціоналів наближення локальної густини (LDA) та узагальненого градієнтного наближення (GGA). Він також містить кореляційний аналіз структура – рефрактивні параметри – зонно-енергетична структура кристалів групи $ABSO_4$. Встановлено, що майже всі енергетичні рівні для обох кристалів характеризуються низькою дисперсією. Винятком є найнижчі рівні зони провідності, де дисперсійна залежність E(k) є максимальною. Автором встановлено, що часткове ізоморфне заміщення $K^+ \rightarrow (NH_4)^+$ (12,5%) впливає на зонну структуру появою електронних s-станів водню в зоні провідності, що призводить до зменшення значення ширини забороненої зони E_g приблизно на 0,4 еВ. Показано, що загалом E_g зростає при катіонному заміщенні $Rb^+ \rightarrow (NH_4)^+ \rightarrow Na^+ \rightarrow K^+$ на 0,16; 0,17 і 0,31 еВ відповідно.

У цьому ж розділі також розраховано теоретичні оптичні спектри та встановлено, що значення показників заломлення відрізняються від експериментальних середніх значень n_i у межах 5% (КАС) та 8% (ЛНС) і добре відтворюють характер їх дисперсійних змін. Розрахунок не виявив перетину кривих n_i в ближній ІЧ-ділянці спектра для кристалів КАС, що спостерігається на експерименті. Автор пояснює таку невідповідність нехтуванням ІЧ-поглинанням кристала у розрахунках та наявністю дефектів у реальних кристалах.

Апробація результатів дисертаційної роботи, повнота викладення основних положень, висновків та результатів

Сформульовані в дисертації наукові положення, висновки та рекомендації доповідались на 11 міжнародних наукових конференціях та семінарах, у повному обсязі опубліковані в провідних фахових наукових журналах, а саме в 4-ох статтях у

виданнях, які внесенні до реєстру міжнародних наукометричних баз даних Scopus та Web of Science Core Collection, а також 2 статті у фахових виданнях України. Є 1 патент України на корисну модель. Обсяг друкованих робіт та їх кількість відповідають вимогам Міністерства освіти і науки України щодо публікації основного змісту дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук.

Структура автореферату у повній мірі відображає основний зміст дисертаційної роботи. Для нього підібраний найбільш показовий ілюстративний матеріал.

Основні висновки, положення та рекомендації, сформульовані в дисертаційній роботі, логічно випливають із отриманих результатів. Роботу вирізняє чіткість викладення матеріалу та доказовість. У цілому, дисертація виконана на високому науковому рівні і свідчить про високу фахову та професійну підготовку здобувача.

Зауваження щодо дисертаційної роботи:

1. У дисертаційній роботі немає достатнього обґрунтування відсутності кореляції між впливом гідростатичного та одновісного тисків, що важливо при використанні досліджуваних кристалів як сенсорів тиску і температури на базі ізотропних точок.

2. Встановлення рівності двопроменезаломлення Δn_z і Δn_x, яке відповідає новому ізотропному стану кристалу КАС при тисках 7,5 і 10,5 кбар базується на використанні рівнянь (4.7), хоча в роботі не зовсім зрозумілим є походження такого їх запису.

3. Отримані ефективні значення параметрів ультрафіолетових та інфрачервоних осциляторів необхідно було би підтвердити незалежними методами, а також порівняти їх зміни з аналогічними результатами для інших ізоморфних кристалів групи $ABSO_4$.

4. Визначення хімічного (компонентного) складу кристалів калій-амоній сульфату було б доцільно підтвердити аналітичними дослідженнями, скажімо за допомогою методів енерго-дисперсної Х-променевої спектроскопії (EDS) або дисперсної Х-променевої спектроскопії по довжині хвилі (WDXRF або WDS)

5. У дисертації присутня також незначна кількість технічних (граматичних та стилістичних) недоліків, наприклад:

- не витримано однакового стилю в оформленні графіків: частина їх представлена у рамці, а частина зображена у вигляді координатних осей, підписи осей на графіках виконані то зліва (наприклад рис. 1.15), то справа (наприклад рис. 1.11, 4.1) або по центрі;
- на ст. 62 потрібно вживати термін "…класичне кулонівське…" взамін "…кластичне…";
- на ст. 109 необхідно вживати термін "ультрам'якого псевдопотенціалу" взамін "…*ультрамягкого псевдопотенціалу*…";
- ст. 134 взамін ".. цетрі ЗБ.." необхідно писати "… центрі ЗБ…";
- У списку використаної літератури в деяких публікаціях не вказані повністю сторінки статей. Наприклад, у літературних джерелах 86, 89;

- У літературному джерелі [99] слід правильно вказати прізвище першого автора Р. Стойбер взамін Р. Стройбер та назву книги “Определение….” взамін “Определенее…..” .

Однак, наведені зауваження не впливають на достовірність наукових висновків, не знижують високої оцінки роботи Щепанського П.А. її наукового та практичного значення. В цілому, дисертація являє собою закінчене наукове дослідження, в якому отримано та обґрунтовано нові наукові результати в галузі фізики напівпровідників та діелектриків.

Висновок щодо відповідності дисертації вимогам “Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вчених звань”.

Враховуючи актуальність теми дисертаційного дослідження, значний обсяг проведених експериментальних та теоретичних досліджень, наукову і практичну цінність отриманих результатів, об‘єм дисертації 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” повністю відповідає вимогам пунктів 9, 10, 11, 12 та 13 “Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старший науковий співробітник”, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 р. № 567, зі змінами, внесеними постановами КМУ № 656 від 19.08.2015 та № 1159 від 30.12.2015 щодо кандидатських дисертацій, а її автор, Щепанський Павло Андрійович, заслуговує присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

Офіційний опонент – професор кафедри фізики
Дрогобицького державного педагогічного
університету ім. І. Франка
доктор фізико-математичних наук, професор, Столярчук І. Д.

Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка
Підпис Столярчука І.Д.
ЗАСВІДЧУЮ
вчений секретар
Вченої ради