

ВІДГУК

на дисертаційну роботу Стакури Володимира Богдановича «Оптико-електронні властивості одновісно затиснутих несумірно модульованих кристалів Rb_2ZnCl_4 »,

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

Львівська школа кристалооптики має багаторічні традиції і вирізняється серед інших шкіл тим, що пропонує системні дослідження кристалооптичних параметрів, починаючи від розвитку експериментальних методів визначення рефрактивних параметрів, їх залежностей від температури, довжин світлової хвилі та одновісного стискання, до повного аналізу анізотропії оптичних властивостей та визначення ефективних акустооптичних параметрів кристалічних матеріалів. Анізотропія фізичних властивостей кристалів і пов'язана з нею сукупність фізичних явищ, неможливих в ізотропних кристалічних чи аморфних середовищах, є стимулом для широкого використання кристалів у опто-електронному приладобудуванні. На сьогодні актуальним є питання досліджень тонких ефектів у відомих кристалічних матеріалах, розробка відповідних методичних експериментальних та розрахункових засобів, дослідження на «класично-му» рівні точності порівняно слабко досліджених ефектів та шляхів їхнього використання, а також вивчення фізичної природи проміжних структурних фаз у кристалах або змін їхньої послідовності.

Цікавим також є пошук нових матеріалів для використання у приладобудуванні. Для цього використовують різноманітні технологічні методи синтезу та вирошування (з водного розчину, метод газотранспортних реакцій, вакуумної сублімації тощо), що дозволяє одержати кристали нових класів. Визначення параметрів елементарної комірки, просторової групи симетрії, дослідження фазових структурних переходів у низці нових синтезованих кристалах з метою їхнього можливого застосування в кристалооптичній сенсориці є перспективним напрямом досліджень.

Дисертаційна робота Стакури В.Б. присвячена дослідженю впливу одновісних механічних тисків на оптико-спектральні властивості у видимій ділянці спектру; можливість індукування ізотропного стану та перехресні температурно-баричні зміни властивостей з метою встановлення закономірностей зміни параметричних ефектів та зонної структури діелектричних кристалів кристалів Rb_2ZnCl_4 . Тому тема дисертаційної роботи «Оптико-електронні властивості одновісно затиснутих несумірно модульованих кристалів Rb_2ZnCl_4 » є актуальною.

Дисертація складається зі вступу, п'ятьох розділів, висновків та списку використаних літературних джерел. Загальний обсяг дисертаційної роботи складає 152 сторінки, включаючи 52 рисунки та 7 таблиць. Список використаних джерел містить 124 найменування.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, визначено об'єкт, предмет і методи дослідження, сформульовано мету і завдання роботи, наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, а також особистий внесок здобувача. Наведено зв'язок дисертаційної роботи з науковими темами та планами, дані про апробацію та кількість публікацій автора за темою дисертації, а також викладено зміст дисертації за розділами.

У **першому розділі** дисертації наведено огляд літературних даних щодо оптико-спектральних параметрів механічно вільних кристалів Rb_2ZnCl_4 і відмічено, що досліджені рефрактивних параметрів та розрахунок зонно-енергетичних параметрів під впливом одновісних тисків раніше не проводили.

У **другому розділі** автор описав методики вирощування кристалів з водного стехіометричного розчину. Описано методику орієнтації зразків та їх підготовку до проведення вимірювання. Розглянуто експериментальні методики дослідження рефрактивних властивостей кристалів (дисперсія показників заломлення; двопроменезаломлення і впливу на них одновісних тисків). Також описано інтерференційну методику одночасного дослідження температурних змін показника заломлення та товщини кристала у прохідному світлі

У **третьому розділі** наведено результати досліджень баричних змін двопроменезаломлення Δn_i кристалів Rb_2ZnCl_4 . Установлено, що воно чутливе до дії одновісних тисків уздовж головних кристалофізичних напрямів і менш чутливе до дії тисків вздовж бісектрис між ними. Виявлено, що у кристалах ТХЦР одновісні напруження не впливають на температурний хід двопроменезаломлення, а лише змінюють величину $d\Delta n_i/dT$. Установлено, що положення точок ФП досліджуваних кристалів достатньо чутливе до дії одновісних тисків і при цьому виявлено їхнє значне зміщення по температурній шкалі в різні боки залежно від напряму стискання. Автором виявлено, що під впливом напруження σ_c несумірна фаза кристала ТХЦР буде звужуватися і за тиску $\sigma_c \sim 18,3 \pm 0,5$ кбар та температурі $T \sim 28,3 \pm 0,1$ К в кристалі ТХЦР зникне НФ – матиме місце ФП пара–сегнетофаза, тобто виникне «потрійна точка».

У цьому ж розділі за температурними і спектральними змінами Δn_i під впливом тиску отримано дисперсійні і спектральні залежності п'єзооптичних констант π_{im}^0 . Особливістю поведінки π_{im}^0 кристалів ТХЦР є їхня незначна дисперсійна залежність, а характер дисперсії $d\pi_{im}^0/d\lambda < 0$ відповідає дисперсії показників заломлення $dn_i/d\lambda < 0$. Під час ФП ПФ-НФ виявлено незначні зміни нахилу кривих $\pi_{im}^0(T)$; параметр $\frac{d\pi_{im}^0}{dT}$ у більшості випадків змінює свій знак.

У **четвертому розділі** розглянуто рефрактивні параметри одновісно навантажених кристалів Rb_2ZnCl_4 . Установлено, що дисперсія $n_i(\lambda)$ механічно вільних і одновісно затиснутих кристалів нормальнa ($dn_i/d\lambda < 0$) і з наближенням до краю поглинання різко зростає. Одновісне стискання спричиняє до зростання показників заломлення в середньому на $\partial n_i/\partial\sigma \approx 2 \cdot 10^{-6}$ бар⁻¹. З отриманих залежностей $n_i(\lambda, \sigma)$ та формул Зельмейєра і Лорентц-Лоренца розраховано баричні зміни кристалооптичних параметрів: електронної поляризовності α_i , рефракції R , довжин хвиль максимуму смуг поглинання УФ (λ_{01}) та ІЧ (λ_{02}) осциляторів. Встановлено, що тиски величиною до 200 бар збільшують α_i в середньому на $\sim 3-5 \times 10^{-26}$ см³, а рефракції на $\sim 2-6 \times 10$ см³. За баричними змінами показників заломлення n_i та співвідношенням Мосса оцінено баричні зміни ширини забороненої зони $\partial E_g/\partial\sigma \sim 3,1 \times 10^{-5}$ еВ/бар.

У цьому ж розділі проведено феноменологічний аналіз рефрактивних параметрів кристалів Rb_2ZnCl_4 та розраховано внески від термооптичного, квадратичного електро-

оптичний, пружно оптичного та параметра порядку у зміни показника заломлення. Автором визначено критичний індекс $\beta = 0,31 \pm 0,02$ і показано, що зміни параметра β в умовах прикладання одновісних напружень σ_m порівняно незначні і попадають в діапазон похибок вимірювань і розрахунків. Величина β приблизно відповідає значенню $\beta = \frac{1}{4}$, яке випливає з теорії Ландау для ФП.

У п'ятому розділі розглянуто оптико-електронні властивості кристалів Rb_2ZnCl_4 . Проведено розрахунки зонної структури кристалів з використанням двох апроксимацій обмінно-кореляційних потенціалів (GGA і LDA) у базисі плоских хвиль. Встановлено, що зони валентного комплексу мають слабку дисперсію у k -просторі, тоді як зони провідності – значну дисперсію. Область найвищої дисперсії зон локалізована поблизу центру зони Бріллюена – точка Г. Аналіз парціальних внесків окремих орбіталей у функцію повної густини станів та парціальних внесків окремих зон в електронну густину дав змогу автору визначити генезис валентних зон і нижніх зон провідності кристалів Rb_2ZnCl_4 . Валентний комплекс монокристалів Rb_2ZnCl_4 складається з окремих вузьких груп зон, розділених енергетичними проміжками. Вершина валентної зони формується внесками d -орбіталей Zn, p -станами хлору та гібридизованими $s p$ -станами Rb.

У зоні провідності спостерігаємо 4 зони в області 4,61...6,25 еВ, які відділені від решти зон провідності невеликим енергетичним проміжком. Найнижча зона провідності пов'язується зі s -станами рубідію для квазіімпульсів електронів провідності з високосиметричної лінії зони Бріллюена Г–Z.

На основі залежностей дійсної та уявної частини комплексної діелектричної проникності за допомогою дисперсійних співвідношень Крамерса–Кроніга автором розраховано спектральні залежності показників заломлення $n_i(\lambda)$, поглинання $k(E)$ та двопроменезаломлення $\Delta n_i(\lambda)$ і показано їх хороше узгодження (роздіжність між експериментально отриманими і розрахованими становить $\delta n \sim 0,05 \dots 0,07$). В обох випадках виявлено, що нижче 400 нм для a - і b -напрямів Δn_i починає зменшуватись і спостерігається аномальна поведінка ($\partial \Delta n / \partial \lambda > 0$), що свідчить про існування ізотропної точки в УФ-ділянці спектру.

У висновках узагальнено та сформульовано основні результати досліджень дисертаційної роботи. Найважливішими фундаментальними результатами дисертації слід вважати: вперше з'ясано впливи одновісних механічних навантажень на спектральні (300...800 нм) і температурні зміни (77...295 К) показників заломлення і двопроменезаломлення кристалів Rb_2ZnCl_4 , виявлено значну баричну деформацію оптичної індикатриси; встановлено баричні зміни кристалооптичних параметрів, електронної поляризованості та рефракції; вперше розраховано зонну структуру кристалів Rb_2ZnCl_4 і встановлено, що зони валентного комплексу володіють слабкою дисперсією у k -просторі, тоді як зони провідності – значною дисперсією; вперше встановлено вплив одновісного механічного тиску на точки фазових переходів кристалів Rb_2ZnCl_4 .

Практичне значення отриманих результатів роботи полягає у тому, що приведені в дисертаційній роботі Стакури В.Б. результати можуть бути використані з точки зору прикладної фізики, матеріалознавства та приладобудування. Виявлені у кристалах ізотропні точки а також чутливість оптичних параметрів до дії одновісного тис-

ку а також до зміни температури, можуть бути використаними при конструкції сенсорів тиску чи температури, що дозволить проводити безконтактне їх вимірювання. На основі результатів дослідження двопроменезаломлення запропонована можливість використання цих кристалів у якості елементів фотопружних пристрій для модуляції світла та в якості активних елементів оптичних сенсорів тиску та температури.

Обґрунтованість та достовірність результатів дисертаційної роботи забезпечена застосуванням широко апробованих методів Обреїмова визначення показників заломлення та двопроменезаломлення; поляризаційно-оптичний та метод півхвильових напружень визначення п'єзооптичних констант; комп'ютерні методи розрахунку фізичних параметрів (зонної структури, параметрів формули Зельмейєра, оптичних констант).

Загалом дисертаційна робота Стакури В.Б. є завершеним науковим дослідженням, яке містить конкретну мету, важливі результати, наукову новизну та цінність. Результати роботи пройшли апробацію на міжнародних та всеукраїнських наукових конференціях, семінарах, симпозіумах високого рівня, про що свідчить географія та назви відвіданих наукових форумів. Основні результати опубліковані в 14 працях з них 6 статей, включених у наукометричні бази даних Scopus та Web of Science, 2 статті у фахових виданнях України та 6 тез доповідей на конференціях та семінарах. Автореферат оформлено згідно чинних вимог і він повністю відображає зміст та основні положення дисертаційної роботи.

Водночас робота Стакури В.Б. містить деякі недоліки і тому до неї слід зробити наступні **зауваження і побажання**:

1. З роботи не зрозуміло як автором при розрахунках спектральних та температурних залежностей п'єзооптичних коефіцієнтів враховано вплив одновісного тиску на параметри кристалічної гратки кристалу.

2. У роботі автор наводить результати дослідження зонної структури та подає значення ширини забороненої зони, розраховані з використанням різних функціоналів. Однак не вказано як корелює теоретично отримане значення E_g з експериментальним для кристала. Також слід провести дослідження краю фундаментального поглинання.

3. Оскільки автором не проводились прямі дослідження змін структури під впливом тиску, то висновок про те, що баричне зміщення точки ФП спричинене повертанням тетраедрів $ZnCl_4$ у кристалах Rb_2ZnCl_4 , не є до кінця обґрунтованим.

4. Отримані ефективні значення параметрів УФ та ІЧ осциляторів необхідно було би підтвердити незалежними методами, а також порівняти їх зміни з аналогічними результатами для інших кристалів.

5. У дисертаційній роботі немає достатнього пояснення того, чому відсутня кореляція між впливом гідростатичного та одновісного тисків, що важливо при використанні кристалів, як сенсорів тиску і температури на базі ІЗД.

Тим не менше, основні результати даної роботи є новими і оригінальними, а вказані зауваження жодним чином не применшують наукове значення отриманих в дисертації результатів і не впливають на загальну високу оцінку дисертаційної роботи Стакури В.Б.

Вважаю, що дисертаційна робота «Оптико-електронні властивості одновісно затиснутих несумірно модульованих кристалів Rb_2ZnCl_4 » 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, Стакура Володимир Богданович, безумовно заслуговує на присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.10 – фізики напівпровідників і діелектриків.

Офіційний опонент
доктор фізико-математичних наук, професор
перший проректор ДВНЗ «Ужгородський
національний університет»,
професор кафедри оптики

Сливка О. Г.

Підпис професора Сливки Олександра Георгійовича *засвідчує*
Учений секретар ДВНЗ «Ужгородський
національний університет»



Мельник О.О.