

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Брезвіна Руслана Степановича

«Вплив ізоморфного заміщення та зовнішніх полів на оптико-електронні параметри фероїків групи сульфатів та хлороцинкатів»,

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

Актуальність теми досліджень. Діелектричні кристали групи сульфатів та хлороцинкатів відомі анізотропією властивостей, що не проявляється в ізотропних кристалічних чи аморфних середовищах. Це дозволяє широко використовувати їх для створення нових технологій і методів вимірювання, а також дослідження процесів передавання, зберігання, оброблення та відтворення інформації. Вони володіють цілою низкою фазових переходів (ФП), інверсією знаку двопронезаломлення (ІЗД), температурно-спектральні діаграми яких було запропоновано використати для задавання і вимірювання температури та створення реперних температурних точок.

З практичної точки зору важливим є пошук нових кристалів та встановлення впливу зовнішніх чинників на їх фізичні властивості. Крім того, науковий інтерес становить фундаментальний аспект дослідження, оскільки умови прояву явища ізотропності в діелектричних кристалах вивчено недостатньо, зокрема структурні особливості чи об'єднувальний механізм появи ізотропності в кристалах поки що не з'ясовані. Аналіз впливу катіонного заміщення на властивості кристалів є ефективним інструментом для побудови моделей прогнозування матеріалів із наперед заданими характеристиками, а також для розгляду базових співвідношень між структурою та рефракційними властивостями кристалів. З цих міркувань робота є актуальною як у фундаментальному, так і прикладному аспектах.

Слід зазначити, що дисертаційну роботу написано згідно з вимогами до оформлення такого типу робіт. Дисертація складається зі вступу, семи розділів, загальних висновків, списку використаних літературних джерел із 338 бібліографічних посилань та додатка. Загальний обсяг дисертації становить 336 сторінок. Робота проілюстрована 198 рисунками та містить 44 таблиці.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми роботи, наведено мету і завдання, визначено об'єкт, предмет та методи досліджень, сформульовано наукову новизну і практичну значимість одержаних результатів.

У **першому розділі** розглянуто структуру та температурно-спектральні зміни показників заломлення кристалів групи сульфатів та хлороцинкатів. Кристали групи $ABSO_4$ (де $A, B = Li, K, Na, Rb, NH_4$), групи A_2ZnCl_4 (де $A = K, Rb$) хорошої оптичної якості було вирощено з водного розчину методом повільного

випаровування за сталої температури. Структуру вирощених кристалів перевіряли та уточнювали за допомогою дифракції X-променів. За допомогою експериментально отриманих дифрактограм було підтверджено стехіометричність співвідношення хімічних елементів у зразках та уточнено параметри кристалічної структури: параметри та об'єм елементарної комірки, координати атомів.

У цьому ж розділі наведено результати вперше проведених спектральних досліджень показників заломлення n_i за кімнатної температури. Було встановлено, що у спектральному (300÷800 нм) діапазоні дисперсія $n_i(\lambda)$ досліджуваних кристалів є нормальною і добре описується двоосциляторною формулою Зельмейєра. Крім того, було розраховано рефракції, електронні поляризованості, параметри ефективних ультрафіолетових та інфрачервоних осциляторів, а також кількісний коефіцієнт A_{n-1} , який характеризує анізотропію електронної підсистеми кристалів. Автором показано, що висока оптична анізотропія кристалів може бути пов'язана з асиметрією, виявленою у другому координаційному оточенні структури.

У другому розділі представлено результати досліджень впливу одновісних механічних тисків вздовж головних кристалофізичних напрямів на температурні та спектральні властивості двозаломлення Δn_i досліджуваних кристалів. Виявлено, що Δn_i досить чутливе до дії механічного навантаження уздовж головних кристалофізичних напрямів. Показано, що одновісні тиски вздовж одного напрямку спричиняють різні за знаком і величиною зміни Δn_i у двох інших напрямках, не впливають на дисперсію та температурний хід Δn_i , а лише змінюють його абсолютне значення.

У третьому розділі розглянуто поведінку п'єзооптичних коефіцієнтів π_{im}^0 і встановлено, що їх поведінка відтворює дисперсійну залежність показників заломлення досліджуваних кристалів. При зменшенні довжини падаючої світлової хвилі п'єзокоефіцієнти зростають за абсолютною величиною. Особливістю поведінки п'єзокоефіцієнтів кристалів хлороцинкатів є їхня значна дисперсійна залежність. Також було виявлено, що при ФП температурна поведінка п'єзокоефіцієнтів подібна до поведінки показників заломлення.

Крім того, у третьому розділі наведено розрахунки матриць абсолютних п'єзооптичних коефіцієнтів кристалів групи сульфатів і хлороцинкатів та встановлено, що характерним для температур, які відповідають температурам існування ізотропних точок, є рівність деяких п'єзокоефіцієнтів. Така рівність за абсолютної величини вказує на те, що в околі ізотропної точки можлива, окрім температурної, ще й барична деформація оптичної індикатрисы кристалів, яка свідчить про підвищення симетрії оптичної індикатрисы.

У четвертому розділі представлено результати досліджень впливу одновісного тиску на показники заломлення анізотропних кристалів. Загалом вста-

новлено, що для низки кристалічних діелектриків показники заломлення здебільшого зростають під впливом одновісного навантаження ($\partial n_i / \partial \sigma \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ бар}^{-1}$). Таке баричне збільшення показника заломлення зумовлене, головним чином, змінами параметрів ефективних осциляторів (зміни ширини забороненої зони E_g та зміщенням центру ефективної смуги УФ поглинання у довгохвильову область) та зміною густини ефективних осциляторів.

У п'ятому розділі проаналізовано баричну поведінку показників заломлення в області ФП та вплив одновісного навантаження різної геометрії на поведінку ФП. Одновісні механічні тиски суттєво зміщують ФП, не змінюючи при цьому характеру залежностей $n_i(T)$. Напрямок зміщення по температурній шкалі залежить від напрямку прикладання одновісного тиску. Для кристалів групи хлороцинкатів виявлено значне баричне зміщення ФП з пара- у несумірну фазу. За цими результатами можна спрогнозувати звуження несумірної фази кристалів хлороцинкатів.

У шостому розділі наведено результати теоретичних *ab initio* розрахунків структури, впливу катіонного і аніонного заміщення та зовнішніх механічних навантажень на енергетичні зони досліджуваних кристалів з метою отримання на їх основі спектрів оптичних констант. Встановлено, що енергетичний розподіл станів валентної зони та зони провідності кристалів вказує на прямий тип оптичних переходів. Розраховано найменші значення прямої забороненої зони кристалів і встановлено, що одновісні тиски зменшують E_g , що узгоджується з фактом баричного зростання показників заломлення.

У цьому ж розділі досліджено інфрачервоні спектри відбивання як механічно вільних, так і одновісно навантажених кристалів для різних напрямів поляризації світла та прикладання тиску. Для кристалів сульфату амонію та літій-амоній сульфату на спектрах відбивання чітко проявляються смуги, які відповідають коливанням тетраедрів NH_4 та SO_4^{2-} . Найхарактернішою є смуга, яка відповідає коливанням групи SO_4 , що вказує на визначальний характер цих коливань у структурі даних кристалів. За дисперсійними співвідношеннями Крамерса-Кроніга розраховано дисперсійні і баричні залежності n_i механічно вільних та одновісно навантажених кристалів.

У сьомому розділі розглянуто можливості практичного застосування діелектричних кристалів на основі їх кристалооптичних властивостей. Побудовано температурно-спектрально-баричні діаграми ІЗД кристалів $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\alpha\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$, та K_2SO_4 , за допомогою яких можна однозначно визначити параметри одновісного стану кристалу. Узагальнена температурно-спектрально-барична діаграма ізотропного стану кристалів дає можливість встановити співвідношення між деформаціями оптичної індикатриси, зумовленими змінами температури, тиску σ_m і довжині хвилі λ_{0j} .

Основні результати та їх наукова новизна:

1. Встановлено, що дисперсія $n_i(\lambda)$ досліджуваних кристалів є нормальною і добре описується двоосциляторною формулою Зельмейєра. Виявлено перетин кривих $n_i(\lambda)$ у кристалах LiNH_4SO_4 , що вказує на існування ізотропних точок. Встановлено, що катіонне $\text{Li}^+ \rightarrow \text{K}^+ \rightarrow \text{Na}^+ \rightarrow \text{Rb}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$ та аніонне $(\text{SO}_4)^{2-} \rightarrow (\text{ZnCl}_4)^{2-}$ заміщення приводять до немонотонного зростання показників заломлення, що зумовлено зростанням їхнього середнього іонного радіуса, густини кристалів і поляризаційної дії катіонів та аніонів.

2. Баричні дослідження показників заломлення показали, що одновісні тиски спричиняють зростання $n_i(\lambda)$ кристалів, що зумовлено, головним чином, зміною параметрів ефективних осциляторів внаслідок зміни ширини забороненої зони E_g , а також зміною густини ефективних осциляторів кристалів. Дослідження двопроменезаломлення кристалів під дією одновісних тисків уздовж різних кристалофізичних напрямів дозволили виявити можливість виникнення нових ізотропних точок або їх зміщення в різні спектральні та температурні області.

3. Проведено розрахунок зонно-енергетичних структур монокристалів групи сульфатів та хлороцинкатів. Енергетичний розподіл станів валентної та зони провідності вказує на прямий тип оптичних переходів. Розраховано значення ширини найменшої прямої забороненої зони досліджуваних кристалів.

4. Встановлено, що всі рівні валентної зони досліджуваних кристалів є досить плоскими, що свідчить про відносно слабкий хімічний зв'язок між атомними групами, які формують валентну зону. Рівні зони провідності володіють значною дисперсією $E(k)$, причому у центрі зони Бріллюєна (точка Γ) дисперсія є найвищою. Проведені X-променеві фотоелектронні та емісійні дослідження електронної структури кристалів LiNH_4SO_4 підтвердили результати теоретичних розрахунків зонної структури.

5. Порівняння експериментальних результатів та отриманих із зонно-енергетичних розрахунків спектральних залежностей $n_i(\lambda)$ та $\Delta n_i(\lambda)$ механічно вільних та одновісно затиснутих кристалів показали хорошу узгодженість, а незначні відмінності пояснюються від'ємним внеском поглинання кристала в ІЧ ділянці спектра. Це дає підстави для використання теоретичних методів розрахунку оптичних функцій у важкодоступних спектральних областях.

Практичне значення отриманих результатів роботи полягає у тому, що наведені у дисертаційній роботі Брезвіна Р.С. 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 тиску, а також до зміни температури, можуть бути використаними при конструюванні сенсорів тиску чи температури, що дозволить про-

водити безконтактне їх вимірювання. На основі результатів дослідження двопророменезаломлення запропонована можливість використання цих кристалів у якості елементів фотопружних пристроїв для модуляції світла, а також в якості активних елементів оптичних сенсорів тиску та температури.

Обґрунтованість та достовірність результатів дисертаційної роботи забезпечується тим, що здобувач використав сучасні та надійні експериментальні і теоретичні методи досліджень. Так, ним використані апробовані експериментальні методи дослідження рефрактивних властивостей (для дослідження показників заломлення, двопророменезаломлення, та впливу на них зміни температури та дії одновісних тисків); інфрачервоної спектроскопії; аналіз дифракції Х-променів; Х-фотоелектронної спектроскопії та Х-емісійної спектроскопії. Крім того, дисертантом використано загальноновизнані теоретичні підходи та комп'ютерні методи розрахунку зонної структури та фізичних параметрів кристалів.

Зауваження до роботи:

1. Автором дисертації запропоновано механізм впливу одновісного механічного тиску різної геометрії на положення ФП у кристалах сульфатів та хлороцинкатів залежно від напряму обертання тетраедрів (SO_4) чи ($ZnCl_4$). Однак, з тексту дисертації незрозуміло, чи проводились експериментальні температурно-баричні дослідження зміни структури, що дало би можливість обґрунтувати запропонований механізм.

2. У тексті дисертаційної роботи не вказано, яким чином автором враховувалося температурне розширення кристалів під час вимірювання температурної залежності показників заломлення та двопророменезаломлення.

3. У роботі автор для низки кристалів наводить результати розрахунків зонної-енергетичної структури та значення ширини забороненої зони з використанням різних функціоналів. Однак, не вказано ступінь кореляції розрахованих значень E_g з експериментальними, отриманими за результатами досліджень краю фундаментального поглинання.

4. Автором у дисертаційній роботі наводяться результати дослідження комбінованих п'єзооптичних коефіцієнтів. Оскільки досліджувані кристали володіють анізотропією оптичних властивостей, то цікавим видається дослідження абсолютних п'єзооптичних коефіцієнтів та визначення акустооптичної добротності.

5. У тексті роботи зустрічаються граматичні та стилістичні помилки. Наприклад, на стор.117 (рис.3.1), стор.122 (рис.3.2) та стор. 120 (табл.3.2) замість «п'єзооптичних коефіцієнтів» вжито «п'єзооптичні константи»; на рисунках 6.35, 6.36 (стор.236) та 6.37 (стор.237) підписи наведено англійською мовою.

Однак, ці зауваження жодним чином не зменшують наукової цінності даної роботи. У цілому дисертація Брезвіна Р.С. являє собою закінчене наукове

дослідження, в якому отримано нові, науково обґрунтовані результати в галузі фізики напівпровідників і діелектриків. Дисертаційна робота виконана на достатньо високому науковому рівні, стиль та виклад є логічними та обґрунтованими.

Текст автореферату відображає зміст та основні положення дисертації. Отримані автором результати опубліковано в 24 статтях, переважно – у провідних наукових фахових журналах світу, 2 монографіях та 1 патенті, оприлюднено на ряді авторитетних всеукраїнських та міжнародних наукових форумів. Зазначимо, що дисертаційне дослідження Р.С. Брезвіна виконано у відповідності до науково-дослідних тем, які виконувалися у Львівському національному університеті імені Івана Франка.

Враховуючи наведені вище аргументи, вважаю, що дисертаційна робота «Вплив ізоморфного заміщення та зовнішніх полів на оптико-електронні параметри фероїків групи сульфатів та хлороцинкатів» 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, Брезвін Руслан Степанович, безумовно заслуговує на присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

Офіційний опонент,
доктор фізико-математичних наук,
професор, проректор з наукової роботи
Державного вищого навчального закладу
«Ужгородський національний університет»

Студеняк І.П.

Підпис Студеняка Ігоря Петровича засвідчую:
Учений секретар Державного вищого навчального закладу
«Ужгородський національний університет»



Мельник О.О.