

## 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 – фізики напівпровідників і діелектриків

Фазові переходи (ФП) у фероїках тривалий час є предметом активних досліджень теоретиків та експериментаторів. Поряд з класичними механізмами впорядкування частинок при ФП останнім часом приділяється увага до сполук, ФП у яких відбувається шляхом впорядкування їх жорстких груп, та дослідженням особливостей несумірної фази як частково впорядкованого стану між полярною та параелектричною фазами.

Для дослідження ФП широко використовують дифракційні методи, а також методи діелектричної та коливної спектроскопії. Роль електронної підсистеми у цих процесах дослідженя менше, хоча сильні взаємодії у них можуть бути більш важливими, ніж вважалось до останнього часу.

В той же час електронна поляризовність кристалів вивчається порівняно мало, хоча йде накопичення фактичного матеріалу, який широко використовують при технічному застосуванні фероїків та інших діелектричних кристалів в сучасному оптичному та оптико-електронному приладобудуванні (оптоелектроніка, акустооптика, нелінійна оптика та ін.). На цих матеріалах також виявлено явище інверсії знаку двопроменезаломлення, як метастабільної рівності поляризовностей двох кристалофізичних осей.

Тому дослідження електронної поляризовності кристалів групи  $A_2BX_4$ , які поляризуються шляхом впорядкування електронних тетраедричних груп, мають по декілька ФП, в тому числі в несумірні фази є **актуальним**.

Явище інверсії знаку двопроменезаломлення також потребує пояснення своєї природи, але вже сьогодні воно може бути використане для створення реперних температурних точок, ефективних давачів температури і тиску, що мають ряд переваг перед існуючими. На сьогодні йде накопичення фактичного матеріалу, формуються емпіричні критерії пошуку кристалів з інверсією знаку двопроменезаломлення в області прозорості і її зв'язку з параметрами кристалічної гратки матеріалу.

У рецензованій роботі досліджено вплив одновісного тиску на електронну поляризовність кристалів та параметри інверсії знаку двопроменезаломлення. Ці дані разом із параметрами ізоморфно заміщених та домішкових кристалів групи  $A_2BX_4$  дозволять судити про зв'язок характеристик ФП та інверсії знаку двопроменезаломлення з абсолютними значеннями та змінами характеристик ультрафіолетових та інфрачервоних осциляторів, наблизитись до оцінки місця електронної підсистеми кристалів у виникненні ФП та інверсії знаку двопроменезаломлення.

Дисертація складається зі вступу, семи розділів, загальних висновків. В основу дисертації покладено результати досліджень оптико-електронних параметрів, зонно-енергетичної структури, особливостей формування електронних станів діелектричних кристалів групи сульфатів та цинкатів за умов одновісних тисків та ізоморфних структурних заміщень. Для цього використано оптико-інтерференційний та імерсійний методи дослідження температурних і спектральних змін показника заломлення; спектральний метод дослідження двопроменезаломлення; коноскопічний метод визначення кута між оптичними осями;; метод дифракції Х-променів з використанням дифрактометра STOE STADI для структурного аналізу; інфрачервона спектрофотометрія; Х-променева емісійна та Х-променева фотоелектронна спектроскопія; теорія функціонала густини; узагальнене градієнтне наближення та наближення локальної густини для розрахунків електронної структури кристалів і пов'язаних з нею спектрів.

*Перший розділ* присвячено дослідженю температурно-спектральних змін показників заломлення та двопроменезаломлення, а також визначенню розглянутої структури кристалів групи сульфатів та хлороцинкатів. Для кристалів групи сульфатів ( $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  та  $\text{LiNaSO}_4$ ) побудовано друге координаційне оточення навколо аніонів.

Встановлено взаємозв'язок між значеннями показників заломлення  $n_i$  та двопроменезаломлення  $\Delta n_i$  від іонного радіуса катіонів та аніонів, катіонне  $\text{Li}^+ \rightarrow \text{K}^+ \rightarrow \text{Na}^+ \rightarrow \text{Rb}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$  та аніонне заміщення  $(\text{SO}_4)^{2-} \rightarrow (\text{ZnCl}_4)^{2-}$  приводить до немонотонного зростання показників заломлення, анізотропного зміщення ефективних ультрафіолетових та інфрачервоних смуг поглинання, а також зміни відповідних ефективних сил осциляторів. Зростання  $n_i$  пов'язане зі збільшенням іонного радіуса катіонів та аніонів, а отже і зростанням значення густини кристала, що зумовлює підвищення ступеня поляризуючої дії на електронні оболонки іонів, підвищення концентрації електронів у міжатомному просторі й зростання показника заломлення кристалів.

У другому розділі розглянуто результати досліджень температурних, спектральних та баричних змін  $\Delta n_i$  кристалів. Установлено, що у кристалах механічним навантаженням можна індукувати одновісний стан у певному напрямі. Так, за тисків  $\sigma_a \sim 587$  кбар (кристал  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ ) та  $\sigma_y \sim 280$  кбар (кристалі  $\text{K}_2\text{ZnCl}_4$ ) виникатимуть нові «ізотропні точки» (ІТ). Для кристала  $\beta$ -ЛАС виявлено існування ІТ у короткохвильовій ділянці спектра: спостерігається перетин  $\Delta n_x = \Delta n_y$  за довжини хвилі 190 нм.

*Третій розділ* присвячено аналізу поведінки п'єзооптичних коефіцієнтів. Показано, що під час ФП з парафази у несумірну фазу криві  $\pi_{im}^0(T)$  значно змінюють нахил, у несумірній фазі вони змінюються практично лінійно. ФП з несумірною у сегнетоелектричну фазу супроводжується значними стрибкоподібними змінами коефіцієнтів  $\pi_{im}^0$ . Такі зміни коефіцієнтів автором пояснено температурними та баричними змінами у несумірній фазі (НФ) параметра порядку (густина солітонів) і спонтанної поляризації  $P_c$ , що спричиняє додаткові приrostи двопроменезаломлення. Оцінено внески від

електрооптичного, пружнооптичного ефектів та параметра порядку в спонтанні зміни п'єзооптичних коефіцієнтів.

*Четвертий розділ* присвячено дослідженню баричних змін показників заломлення і показано, що для низки досліджуваних кристалічних діелектриків вони здебільшого зростають під впливом одновісного навантаження ( $\partial n_i / \partial \sigma \approx 2 \cdot 10^{-6}$  бар<sup>-1</sup>). У спектральній ділянці 300–700 нм дисперсія  $n_i(\lambda)$  механічно вільних й затиснутих кристалів є нормальнюю. Характер поведінки кривих  $n_i(\lambda)$  під дією одновісного тиску не змінюється, а лише величина дисперсії  $d n_i / d \lambda$ .

Показано, що внаслідок дії одновісного навантаження є конкуренція двох факторів – стискання зразка (зменшення об’єму) і, внаслідок цього зростання  $n_i$  і зміна природи міжатомного зв’язку. Перший (геометричний фактор) свідчить про збільшення кількості дисперсійних центрів в одиниці об’єму (як результат зменшення самого об’єму з тиском) і становить ~ 30–35 % загального баричного приросту  $R$ , а другий – враховує зміну дисперсійної частоти, а отже і самої поляризовності, через зміну типу хімічного зв’язку. Внесок другого фактору є домінуючим у загальний баричний приріст  $n_i$ .

У *п’ятому розділі* проаналізовано баричну поведінку  $n_i$  в області ФП та вплив одновісного навантаження різної геометрії на поведінку точок ФП. Так, для кристалу сульфату амонію дія одновісного навантаження змінює положення температурної точки ФП: одновісний тиск  $\sigma_X$  зсуває точку ФП у бік вищих температур, а навантаження  $\sigma_Z$  і  $\sigma_Y$  – у бік нижчих температур. Такі зміщення точки ФП можна пов’язати зі структурними змінами кристала.

У парафазі структуру кристала  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  можна представити як частково розупорядкований стан відносно незначних поворотів тетраедрів  $\text{SO}_4$  та  $\text{NH}_4$  (І) і  $\text{NH}_4$  (ІІ). Якщо характер впливу зовнішнього механічного та температурного полів на структуру кристала співпадають, то ФП відбуватиметься за вищих температур. В протилежному випадку температура ФП буде зміщуватись в бік нижчих температур. Оскільки для ФП в СФ характерно збільшення повороту тетраедричної групи  $\text{SO}_4$  навколо псевдогексагональної осі  $Z$ , то якщо одновісне навантаження вздовж цієї осі “затискаючи” тетраедр перешкоджатиме його повороту, в результаті чого ФП відбуватиметься за нижчих температур.

*Шостий розділ* присвячено теоретичному *ab initio* розрахунку структури, впливу катіонного і аніонного заміщення та зовнішніх механічних навантажень на енергетичні зони досліджуваних кристалів з метою отримання на їх основі спектрів оптичних констант.

Проведено розрахунок повної та парціальної густин електронних станів та з’ясовано природу основних енергетичних груп: вершину валентного комплексу досліджуваних кристалів цинкатів формують, головно, *p*-стани атома хлору (притому виявлено незначну гібридизацію *p-d*-станів атомів хлору та цинку). а дно зони провідності формують *p*- і *d*-стани калію ( $\text{K}_2\text{ZnCl}_4$ ) або *s*- і *p*-стани рубідію ( $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ ); для кристалів сульфатів вершина валентної зони утворена, головно, зв’язувальними *p*-орбіталями сірки і кисню,

а дно зони провідності формують, головно, *s*, *p*- рівні катіонів, гібридизовані з *p*-рівнями сірки та кисню (рис. 20). Валентна зона кристалів володіє низькою дисперсією, що підтверджує відносно сильний хімічний зв'язок між атомами фероїків групи  $A_2BX_4$ .

Результати розрахунків зонної структури кристалів  $\alpha$ - та  $\beta$ -ЛАС були підтвержені дослідженнями Х-променевих фотоелектронних спектрів (XPS) та Х-променевих емісійних спектрів (XES) їх електронної структури. Виявлено особливість структури валентної зони кристалів ЛАС – наявність чотирьох енергетичних смуг. Їхні енергетичні позиції узгоджуються з теоретичними розрахунками зонної-енергетичної структури, загальної та парціальної густини станів  $2p$  електронів кисню, а також експериментально підтверджено основний внесок станів  $2p$  N в формуванні нижньої частини валентної зони.

У сьомому розділі розглядається можливість практичного застосування діелектричних кристалів на основі їх кристалооптичних властивостей.

Автором розроблено та запатентовано корисну модель пристрою для дослідження оптичної якості монокристалів, що значно підвищує можливості високоточних вимірювань показників заломлення та двозаломлення, за рахунок покращення проведення орієнтації зразка, якості обробки його поверхонь, і особливо встановлення однорідності ділянок кристалічних зразків.

### **Основні наукові результати, одержані автором, та їх новизна**

У роботі для низки синтезованих кристалів групи сульфатів та хлороцинкатів з використанням спектральних, температурних та баричних досліджень головних показників заломлення та двопроменезаломлення, а також інфрачервоної, Х-променевої емісійної та Х-променевої фотоелектронної спектроскопій із застосуванням розрахунків електронної структури з'ясовано закономірності поведінки оптичних та електронних параметрів фероїків при ізоморфному структурному заміщенні та під час дії зовнішніх тисків різної геометрії. Уточнено структуру та структурні параметри вирощених кристалів. Проведено розрахунок зонно-енергетичних параметрів монокристалів групи сульфатів та цинкатів. Енергетичний розподіл станів валентної та зони провідності вказує на прямий тип забороненої щілини, що відповідає оптичним переходам, головно, у точці Г зони Бріллюена. Проведено розрахунок повної та парціальної густин електронних станів та з'ясовано природу основних енергетичних груп. Показано, що для кристалів сульфатів вершина валентної зони утворена, головно, зв'язувальними *p*-орбіталалями кисню, а дно зони провідності сформоване передусім *s*-, *p*-станами Li, H, Na, K, N та Rb; для кристалів цинкатів вершину валентного комплексу, передусім, формують *p*-стани атома хлору зі незначною гібридизацією *p*-, *d*-станів атомів хлору та цинку, а дно зони провідності формують *p*- і *d*-стани калію ( $K_2ZnCl_4$ ) або *s*- і *p*-стани рубідію ( $Rb_2ZnCl_4$ ) з малою гібридизацією атомів цинку та хлору.

## **Достовірність та обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації.**

Достовірність отриманих результатів та зроблених висновків забезпечується використанням сучасних добре апробованих експериментальних та теоретичних методів із використанням достовірних даних. Зокрема, спектральний метод дослідження двопроменезаломлення; коноскопічний метод визначення кута між оптичними осями; оптико-інтерференційний метод дослідження температурних змін показника заломлення; метод дифракції Х-променів з використанням дифрактометра STOE STADI для структурного аналізу; інфрачервона спектрофотометрія; Х-променева емісійна та Х-променева фотоелектронна спектроскопія; теорія функціонала густини, узагальнене градієнтне наближення та наближення локальної густини для розрахунків електронної структури кристалів і пов'язаних з нею спектрів.

### **Зауваження до дисертаційної роботи та автореферату.**

1. У дисертації виявлено добре узгодження експериментально отриманих оптичних параметрів і розрахованих із зонно-енергетичних структур та ІЧ-спектрів відбивання щодо характеру поведінки, але не достатньо пояснено причини їх розбіжностей за абсолютною величинами.

2. У роботі відсутнє порівняння теоретично отриманих з розрахунків зонно-енергетичної структури значень ширини забороненої зони з експериментальними дослідженнями.

3. У роботі нічого не сказано про дефектність кристалів. Відомо, що вирощені з водного розчину кристали, містять незначну кількість домішок типу «кристалізаційна вода», наявність яких впливає на поведінку оптичних параметрів в околі фазових переходів, особливо під час переходу з несумірної у сумірну фазу. Для усунення цих дефектів кристали потрібно попередньо відпалювати. З тексту дисертації не зрозуміло чи проводився відпал кристалів з метою усунення дефектів.

4. 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.

5. 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  $A_2BX_4$ .

6. У роботі зустрічаються деякі граматичні і стилістичні помилки та невдалі терміни та вирази (наприклад, «псевдоізотропна точка» (стор. 88 та 199), на рис. 6.30 (стор.230) на осях відсутні підписи, варто б було також п'єзооптичні коефіцієнти подавати у одних одиницях вимірювань (у тексті поряд з Бр (брюстер) використовується і  $m^2/N$ ).

Зазначені зауваження не є принциповими і не знижують наукову та практичну цінність результатів та висновків дисертаційної роботи.

## **Висновок**

Дисертація Брезвіна Р.С. на тему «Вплив ізоморфного заміщення та зовнішніх полів на оптико-електронні параметри фероїків групи сульфатів та хлороцинкатів» є завершеною науковою працею. Доцільний вибір методів дослідження та грунтовна теоретична база забезпечують наукову обґрунтованість положень та висновків дисертації. Коло вирішених в роботі задач дозволило здобувачеві досягти поставленої у дисертаційній роботі мети, а саме: з'ясувати закономірності поведінки оптичних та електронних параметрів фероїків при ізоморфному структурному заміщенні та під час дії зовнішніх тисків різної геометрії, що дозволяє вирішити наукову проблему пошуку та синтезу широкозонних діелектричних матеріалів із наперед заданими, керованими та стабільними рефрактивними параметрами і наявністю ізотропної точки в широкому температурному та спектральному діапазонах. Основні результати дисертаційної роботи опубліковані в авторитетних наукових журналах, які входять до міжнародних наукометрических баз (Scopus, Web of Science). Вони в повній мірі апробовані на міжнародних і всеукраїнських наукових конференціях та захищені патентами. Автореферат відповідає змісту і основним положенням дисертації й у стислій, лаконічній формі відображає всі основні результати роботи. Дисертація гарно, якісно оформлена і за структурою та змістом оформлення вона строго відповідає вимогам п.п. 9, 10 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженному постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567, а її автор Брезвін Руслан Степанович, безумовно заслуговує на присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.10 – фізики напівпровідників і діелектриків.

Доктор фізико-математичних наук, професор,  
завідувач кафедри фізики  
Дрогобицького державного  
педагогічного університету  
імені Івана Франка



Р.М.Пелещак

## **Підпис Пелещака Р.М. засвідчує:**

Проректор з наукової роботи  
Дрогобицького державного  
педагогічного університету  
імені Івана Франка, професор



М.П.Пантюк