

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію

**Брезвіна Руслана Степановича**

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

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

Рефрактивні властивості матеріалів є основою для низки сучасних застосувань та приладів оптоелектроніки (оптична пам'ять, оптичні вентиля, динамічна голографія та ін.), а відомості про ці властивості, зокрема про спектральну та температурну поведінку показників заломлення, безпосередньо застосовують як при створенні кристалооптичних сенсорів, так і при виборі матеріалів на основі розрахунку коефіцієнтів акустооптичної якості матеріалів, п'єзо- і електрооптичних коефіцієнтів тощо. Модифікація властивостей оптичних матеріалів може здійснюватися як шляхом ізоморфного заміщення, так і зовнішніми впливами, зокрема одновісними тисками. Такі способи дозволяють не лише розширити діапазон керування рефрактивними параметрами матеріалів, чи діапазон існування ізотропної точки у кристалах, але є також інструментом вивчення природи та механізмів фазових переходів у фероїках, поглиблення розуміння закономірностей температурно-баричної деформації оптичної індикатриси кристалів. У такому контексті мета роботи, яка полягає в з'ясуванні механізмів впливу катіонного та аніонного ізоморфного заміщення на електронні характеристики та температурно-баричні зміни оптичних властивостей фероїків групи сульфатів та хлороцинкатів є **актуальною** як з точки зору вирішення фундаментальних проблем фізики напівпровідникових та діелектричних фероїків, так і з точки зору прикладних аспектів їх застосування.

Дисертаційна робота виконана згідно з основними напрямками наукових досліджень кафедри експериментальної фізики Львівського національного університету імені Івана Франка відповідно до тематики шести держбюджетних науково-дослідних робіт.

### **Структура дисертації**

Загалом дисертації є чудовим зразком комплексного дослідження за класичною схемою «склад – структура – властивості». Але поряд з експериментальним дослідженням, пов'язаним насамперед з вивченням рефрактивних властивостей фероїків, наводяться результати першопринципних теоретичних розрахунків оптико-електронних спектрів. Ця особливість роботи дозволяє завдяки узгодженості вимірних і розрахованих оптичних характеристик застосовувати методи теоретичних розрахунків оптичних констант кристалічних діелектриків там, де це складно зробити експериментально і, у такий спосіб, суттєво доповнюють експериментальні результати.

Дисертація складається зі вступу, висновків, семи розділів та додатку. В основу дисертації покладено результати спектральних, температурних та баричних досліджень головних показників заломлення  $n_i$  та двоприменезаломлення  $\Delta n_i$  низки кристалів сульфатів та цинкатів групи  $A_2BX_4$ , а також інфрачервоної, X-променевої емісійної та X-променевої фотоелектронної спектроскопії із застосуванням розрахунків електронної структури, і на її основі оптико-електронних спектрів.

У *першому розділі* дисертації встановлено факт існування ізотропної точки у кристалі  $\alpha$ -літій-амоній сульфату (ЛАС або  $LiNH_4SO_4$ ) (у ближній ІЧ ділянці спектру спостерігається тенденція до перетину дисперсійних кривих). Показники заломлення кристалів  $\beta$ -ЛАС у напрямках  $X$  та  $Y$  є близькими у всій досліджуваній ділянці спектра, і зі зменшенням довжини хвилі спостерігається їх зближення. Це дає підстави спрогнозувати існування ізотропної точки у короткохвильовій ділянці спектра, яке було підтверджено дослідженням температурної залежності кута між оптичними осями  $2U$ .

Встановлено, що для кристалу  $\alpha$ -ЛАС для  $\lambda = 632,8$  нм за кімнатної температури ( $T = 293$  К)  $2V = 36^\circ$  і з підвищенням температури він зменшується так, що за температури 300 К кут  $2V = 0^\circ$ . У разі подальшого підвищення температури оптичні осі переходять з площини  $XOZ$  в площину  $XOY$  і кристал знову стає оптично двовісним.

У *другому розділі* показано, що одновісне навантаження, прикладене у різних напрямках, та різної величини індукує нові ізотропні точки у кристалі  $K_2SO_4$ . Одновісні напруження, не змінюючи характеру залежностей  $\Delta n_i(T)$ , суттєво зміщують точку фазового переходу з парафази в сегнетофазу: напруження  $\sigma_x = 200$  бар зміщує точку фазового переходу у бік вищих температур, а напруження вздовж осей  $Y$  і  $Z$  – в бік нижчих температур.

У *третьому розділі* показано, що в околі ізотропної точки можлива, окрім температурної, ще й барична деформація оптичної індикатриси кристалів, у результаті якої зрівнюються показники заломлення, що свідчить про підвищення симетрії оптичної індикатриси.

Запропоновано методику та розраховано матриці абсолютних п'єзооптичних констант кристалів групи сульфатів та хлороцинкатів. За температур, які відповідають температурам існування ізотропної точки, встановлено рівність за абсолютною величиною п'єзоефіцієнтів: для кристалів СК із температурної поведінки  $\pi_{im}$  при довжині хвилі  $\lambda = 500$  нм виявлено рівність  $\pi_{13}(T)$  і  $\pi_{31}(T)$  за температури  $T_1 \sim 615$  К, при якій спостерігається ізотропний стан у даному кристалі.

У *четвертому розділі* оцінено температурні та баричні залежності електронних поляризованостей  $\alpha_i$  та питомих рефракцій  $R_i$  для кристалів сульфатів та хлороцинкатів. Встановлено, що в усьому температурному інтервалі дослідження, анізотропія  $\alpha_i$  відповідає анізотропії показників заломлення. У сумірній фазі зміни електронної поляризованості формуються спонтанною поляризацією та електрооптичним ефектом. У несумірній фазі кристалів хлороцинкатів виявлено дещо більші температурні зміни  $\alpha_i$ , що,

спричинені змінами параметра порядку, і як наслідок змінами хвильового вектора модуляції та густини солітонів. Механічні тиски до 200 бар збільшують  $\alpha_i$  на  $\sim 3-5 \times 10^{-26} \text{ см}^3$ , що по величині корелює зі змінами об'єму (внаслідок дії тиску) і лінійних розмірів кристала вздовж напрямку стискання, розрахованих на основі закону Гука.

*П'ятий розділ* присвячений вивченню поведінки  $n_i$  в області фазового переходу (ФП) під дією одновісного тиску різної геометрії та баричному зміщенню точок ФП. Для кристалів групи хлороцинкатів виявлено значне баричне зміщення температури переходу з пара- у несумірну фази. Встановлено, що коефіцієнти баричного зміщення точок ФП відрізняються між собою ( $dT_i/d\sigma_c < dT_c/d\sigma_c$ ), а отже можна спрогнозувати звуження несумірної фази кристалів тетрахлороцинкату рубідію (ТХЦР) та тетрахлороцинкату (ТХЦК). Встановлено, що під тиском  $\sigma_z \sim 29,5 \pm 0,5$  кбар у кристалі ТХЦК зникне несумірна фаза і за температури  $T \sim 163 \pm 0,01$  К матиме місце ФП пара–сегнетофаза, оминаючи несумірну фази, тобто виникне «потрійна» точка. Одновісні стискання  $\sigma_x$  і  $\sigma_y$ , своєю чергою, ведуть до розширення несумірної фази в бік вищих і нижчих температур.

*У шостому розділі* показано, що одновісні тиски зменшують  $E_g$ , що узгоджується з фактом баричного зростання показників заломлення. Найбільших змін зазнають густини станів валентної зони. На основі порівняльного аналізу оптико-електронних параметрів цілої низки кристалів встановлено, що зменшення значень  $E_g$  відповідає збільшенню показника заломлення.

Розраховано атомну заселеність складових компонент, заряд, довжини і ступінь заселеності найкоротших атомних зв'язків в кристалах сульфатів та хлороцинкатів, на основі чого зроблено висновок про ковалентний тип хімічного зв'язку для N-H (формує катіонні комплекси  $\text{NH}_4$ ), Zn-Cl (аніонні комплекси  $\text{ZnCl}_4$ ) та S-O (аніонні комплекси  $\text{SO}_4$ ) та чисто іонний тип зв'язку для інших атомів, підтвердженням якого є сферичний розподіл електронної густини.

*Сьомий розділ* присвячений практичному використанню досліджуваних кристалів. Кристали  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  та  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  запропоновано використати як термооптичні елементи для кристалооптичного сенсора температури, що використовує наявність явище інверсії знака двозаломлення (ІЗД). Спектральні діапазони існування ізотропної точки дають можливість використовувати доступні джерела випромінювання.

**Обґрунтованість** одержаних у роботі результатів і **достовірність** висновків забезпечена використанням апробованих сучасних експериментальних методик вимірювання та першопринципних теоретичних розрахунків, відтворюваністю результатів та їхнім узгодженням між собою та з результатами інших авторів, ґрунтовним аналізом і кваліфікованою інтерпретацією результатів, а також апробацією на конференціях та публікаціями у фахових виданнях.

До **основних нових наукових результатів** дисертації слід віднести такі:

1. За спектрально-температурною поведінкою показників заломлення та двоприменезаломлення виявлено існування ізотропних точок для кристалів літій-амоній сульфату  $\alpha$ - та  $\beta$ - модифікацій, які додатково підтверджено температурними вимірюваннями кута між оптичними осями. Встановлено, що зі зниженням температури точка інверсії знаку двоприменезаломлення зміщується у довгохвильову ділянку спектра.

2. Визначено спектральні й температурні зміни комбінованих  $\pi_{im}^0$  і абсолютних  $\pi_{im}$  п'єзоефіцієнтів, і показано, що значні зміни  $\pi_{im}^0$  для кристалів хлороцинкатів та сульфатів під час фазового переходу обумовлені додатковим приростом двозаломлення за рахунок внесків від спонтанної поляризації, спонтанної деформації та баричними змінами солітонної структури.

3. Установлено, що температура фазового переходу механічно навантажених досліджуваних фероїків, яка визначається, поворотом та впорядкуванням тетраедрів  $(\text{SO}_4)^{2-}$  чи  $(\text{ZnCl}_4)^{2-}$ , залежить від напрямку та

величини одновісного стискання. Побудовано  $\sigma$ - $T$ -діаграми кристалів  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  та  $\text{K}_2\text{ZnCl}_4$ , що дають можливість баричного регулювання температурного інтервалу існування несумірної фази, і розраховані тиски, за яких зникатиме несумірна фаза.

4. Розраховано атомну заселеність складових компонент, заряд, ступінь заселеності та довжину найкоротших атомних зв'язків в кристалах  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  та  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  і встановлено ковалентний тип зв'язку N-H, S-O та Zn-Cl у тетраедрах  $\text{NH}_4$ ,  $\text{SO}_4$  та  $\text{ZnCl}_4$ , а сферичний розподіл електронної густини, зокрема навколо літію кристала  $\alpha$ -ЛАС, підтверджує іонність зв'язку між іншими атомами структури кристалів.

5. Побудовані температурно-спектрально-баричні діаграми інверсії знаку двопронезаломлення кристалів  $\alpha$ - $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  та  $\text{K}_2\text{SO}_4$  дозволяють запропонувати використання їх як п'єзооптичних та термооптичних елементів для кристалооптичних сенсорів тиску та температури.

### Недоліки дисертації

1. У роботі за допомогою імерсійного метода Обреїмова вперше досліджено дисперсію показників заломлення  $n_i$  кристалів сульфатів ( $\text{LiNaSO}_4$  і  $\alpha$ - та  $\beta$ -  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$ ), а також розраховано рефракції, електронні поляризованості, параметри ефективних УФ і ІЧ осциляторів. Однак, автором не обґрунтовано використання саме цього методу вимірювань, адже інші методи, наприклад метод призми, дають більшу точність вимірювань.
2. Дослідження баричної поведінки рефрактивних параметрів кристалів у роботі проводилося з використанням максимальних тисків 300 бар, однак не пояснено, з чим пов'язано таке обмеження величини навантаження. Окрім цього, варто вказати чи такі тиски зумовлюють залишкову деформацію кристалічного зразка.
3. Автором отримано значний експериментальний матеріал щодо дисперсійних та температурних залежностей комбінованих п'єзооптичних

коефіцієнтів на основі баричних приростів двопротенезаломлення, що дало змогу розрахувати поведінку абсолютних п'єзооптичних коефіцієнтів. Однак з роботи не зрозуміло, чи порівнювалися отримані величини абсолютних п'єзооптичних коефіцієнтів з безпосередньо отриманими експериментально?

4. У цьому розділі розглянуто можливість практичного застосування досліджуваних кристалів як елементів для сенсорів тиску та температури. Однак у роботі подано недостатньо інформації про будову та принцип роботи даних сенсорів, а особливо прикро, що відсутнє порівняння потенційних характеристик таких сенсорів з аналогами.
5. У дисертації мають місце окремі неточності, не виправлені помилки набору та типові «русизми» (наприклад, замість «вклад» слід писати «внесок», тощо).

Згадані вище зауваження та недоліки мають, здебільшого, рекомендаційний характер і не знижують загальної високої оцінки дисертації.

Основні результати дисертаційної роботи опубліковано в авторитетних наукових журналах та двох монографіях, апробовано на всеукраїнських і міжнародних наукових форумах. Автореферат відповідає змісту і основним положенням дисертації, та адекватно відображає зміст та основні результати роботи.

## **Висновок**

Враховуючи вище наведені аргументи, вважаю, що дисертаційна робота «Вплив ізоморфного заміщення та зовнішніх полів на оптико-електронні параметри фероїків групи сульфатів та хлороцинкатів» є завершеною науковою працею та за сукупністю ознак – актуальності дослідження, отриманим результатам, їх достовірності, новизні та практичному значенню, а також опублікованості у науковій періодиці у т.ч. у журналах, що індексуються наукометричними базами даних, цілком відповідає вимогам

МОН України щодо докторських дисертацій, 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

професор кафедри напівпровідникової електроніки

Національного університету «Львівська політехніка»,

доктор фіз.-мат. наук, професор,

Убізький С.Б.

*Підпис проф. Убізького С. Б. засвідчую*

Вчений секретар Національного університету

«Львівська політехніка», к.т.н., доцент



Брилинський Р.Б.