

ВИСНОВОК

про наукову новизну, теоретичне та практичне значення результатів дисертації «Вплив домішок на оптико-електронні параметри діелектричних кристалів групи сульфатів»

здобувача ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки за спеціальністю» 105 «Прикладна фізика та наноматеріали»

Матвіїва Романа Богдановича

1. Актуальність теми дисертації

Діелектричні кристали є одними з важливих конструкційних матеріалів у сучасній техніці. Кристали сульфату калію, як типові представники діелектричних кристалів, широко використовують в оптоелектроніці, кристалооптичній сенсоріці (датчики температури, тиску і електромагнітного випромінювання), а також для акустооптичної модуляції ультрафіолетового випромінювання. Проте область їх використання постійно розширюється. Проблеми, що при цьому виникають, вимагають прогнозування поведінки конструктивних матеріалів в екстремальних умовах, модифікації фізичних властивостей або ж створення нових матеріалів із специфічними характеристиками.

Одним із найпростіших методів зміни оптичних і діелектричних властивостей кристалів є введення різних домішок заміщення чи вплив зовнішніх чинників. Це дозволяє збільшити область практичного застосування кристалів у ролі кристалооптичних датчиків. Для цього завдання добре підходять іони перехідних металів, адже вони є одними із традиційних активаторів для вивчення спектральних і радіаційних властивостей кристалів.

У зв'язку з цим, з'ясування впливу введення домішок перехідних металів у кристали сульфату калію на їхні спектральні, температурні, баричні залежності та електронну структуру є важливим та актуальним завданням, вирішення якого дозволить в майбутньому створювати конструкційні матеріали з наперед заданими властивостями.

Тему дисертації затверджено на засіданні Вченої ради Львівського національного університету імені Івана Франка, протокол № 58/11 від 28.11.2018 р.

2. Зв'язок дисертації з державними програмами, науковими напрямами університету та кафедри

Дисертаційна робота виконана на кафедрі загальної фізики Львівського національного університету імені Івана Франка: у рамках виконання:

- держбюджетної теми: «Нові матеріали функціональної електроніки на основі напівпровідникових та діелектричних кристалів груп A_4BX_6 та A_2BX_4 (№ д. р. 0117U001231) (2017-2019 рр.);

- держбюджетної теми: «Трансформація оптико-електронних параметрів і структура нових кристалічних матеріалів для сенсорної техніки та оптоелектроніки» (№ д. р. 0120U102320) (2020- 2022 рр.);

- гранту Національного фонду досліджень України 2020.02/0211 «Експериментально-теоретичне вивчення і прогнозування фотопружних властивостей кристалічних матеріалів для пристроїв керування електромагнітним випромінюванням» (підтримка досліджень відомих та молодих вчених) (2020-2022 рр).

3. Особистий внесок здобувача в отриманні наукових результатів

Основні експериментальні та розрахункові результати, що наведені в дисертаційній роботі, отримано автором як самостійно, так і у співпраці з іншими співавторами. Напрямок і об'єкт досліджень, поставлену мету і основні завдання дисертаційної роботи автором обрано спільно з науковим керівником. Аналіз отриманих даних, їхню інтерпретацію та узагальнення здобувач проводив спільно з науковим керівником та співавторами публікацій. Автором безпосередньо опрацьовано і систематизовано наукові літературні дані, синтезовано кристали сульфату калію з домішками іонів міді у двох концентраціях – 1,7 та 3,0 %, відповідно, а також підготовлено зразки для досліджень. У співпраці із іншими авторами розраховано рефрактивні параметри, проведено вимірювання спектральних залежностей показників заломлення та двозаломлення, температурних змін двозаломлення, досліджено вплив одновісних тисків, а також досліджено кристалічну структуру синтезованих матеріалів та на її основі проведено відповідні теоретичні розрахунки зонно-енергетичної структури. Результати досліджень, які наведені у дисертаційній роботі, належать автору і є його науковим доробком.

4. Достовірність та обґрунтованість отриманих результатів та запропонованих автором вирішень, висновків, рекомендацій

Обґрунтованість і достовірність результатів підтверджується їхньою апробацією на міжнародних конференціях та публікаціями у провідних міжнародних фахових виданнях. Матеріали дисертації доповідалися також на наукових семінарах кафедри загальної фізики Львівського національного університету імені Івана Франка. Все це підтверджує їхню достовірність.

5. Ступінь новизни основних результатів дисертації порівняно з відомими дослідженнями аналогічного характеру

У дисертаційній роботі вперше:

- за допомогою рентгеноструктурного аналізу досліджено кристалічну структуру кристалів K_2SO_4 з домішками іонів Cu^{2+} у концентраціях 1,7 та 3,0 %. З'ясовано, що її можна розглядати як результат кратного гетеровалентного заміщення іонів $2K^+$ на Cu^{2+} ;
- за допомогою спектральних методів з'ясовано вплив домішок іонів Cu^{2+} на температурні, баричні та спектральні залежності рефрактивних параметрів (показник заломлення, двозаломлення) кристалів K_2SO_4 ;
- методами диференціального термічного аналізу та термічного розширення з'ясовано, що введення домішки іонів Cu^{2+} призводить до зміщення положення точки фазового переходу у бік нижчих температур;
- показано, що у кристалах $K_2SO_4:Cu^{2+}$ виникають ізотропні точки, котрі зміщені в бік нижчих температур на 5 К та 11 К, відповідно, порівняно з нелегованим кристалом СК. Встановлено, що одновісні тиски змінюють область існування ізотропного стану;
- за допомогою методу функціоналу густини розраховано зонно-енергетичну структуру та густини електронних станів кристалів $K_2SO_4:Cu^{2+}$. З'ясовано, що у забороненій зоні присутні розщеплені рівні d -електронів міді, які внаслідок дії кристалічного поля знімають їх виродження. Результати розрахунків підтверджено експериментальними дослідженнями Х-променевих фотоелектронних та Х-променевих емісійних спектрів.

6. Перелік наукових праць, які відображають основні результати дисертації

Основні положення дисертації опубліковано у 14 наукових публікаціях, серед яких три статті у виданнях, проіндексованих у базах даних Web of Science Core Collection та/або Scopus, в тому числі одна наукова публікація у виданні, віднесеному до першого–третього кuartилів (Q2) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank або Journal Citation Reports.

6.1 Статті у закордонних виданнях, індексованих SCOPUS та/або Web of Science

1. **R. B. Matviiv**, M. Ya. Rudysh, V. Yo. Stadnyk, A. O. Fedorchuk, P. A. Shchepanskyi, O. Y. Khyzhun. Structure, refractive and electronic properties of $K_2SO_4:Cu^{2+}$ (3%) crystals // *Current Applied Physics* 21, 80–88 (2021). (Особистий внесок здобувача: синтез та підготовка зразків для рентгеноструктурних та спектроскопічних досліджень, обговорення та

інтерпретація експериментальних результатів, формулювання висновків); **квартиль Q2.**

2. V. Yo. Stadnyk, **R. B. Matviiv**, P. A. Shchepanskyi, M. Ya. Rudysh, Z. A. Kogut. Photoelastic properties of potassium sulfate crystals // *Physics of the Solid State* 61, 2130–2133 (2019). (Особистий внесок здобувача: участь у постановці задачі, отриманні, обговоренні та інтерпретації експериментальних результатів, формулюванні висновків).

6.2 Статті у наукових фахових виданнях України категорії «А»

3. **Р. Матвіїв**, В. Стадник, Р. Брезвін, П. Щепанський, М. Рудиш, О. Костецький. Термічні та рефрактивні властивості домішкових кристалів K_2SO_4 в ділянці фазового переходу // *Журнал фізичних досліджень*, 2, 2703-1–2703-6 (2021). (Особистий внесок здобувача: участь у постановці задачі, формулюванні основних положень та висновків, проведенні експериментальних досліджень рефрактивних параметрів)

6.3 Статті у наукових фахових виданнях України категорії «Б»

4. **Р. Матвіїв**, М. Рудиш, В. Стадник, Р. Брезвін, І. Матвіїшин, Л. Карплюк. Структура та рефрактивні параметри домішкових кристалів K_2SO_4 // *Вісник Львівського університету. Серія фізична* 55, 50–61 (2018). (Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні постановки задачі та основних висновків на основі аналізу отриманих результатів, інтерпретація результатів досліджень).
5. **Р. Матвіїв**, В. Стадник. Фотопружний ефект у кристалах K_2SO_4 з домішкою міді. // *Вісник Львівського університету. Серія фізична* 57, 15–31 (2020). (Особистий внесок здобувача: участь у постановці задачі, обговоренні та інтерпретації результатів, написання статті).

6.4 Патенти України на корисну модель

6. В.Й. Стадник, В.М. Габа, М.Я. Рудиш, П.А. Щепанський, **Р.Б. Матвіїв**, Р.С. Брезвін, І.В. Петрович. Пристрій для оптичного вимірювання температури: пат. 140611 Україна (на корисну модель): МПК (2006): G01K 11/00, G01K 11/32 (2006.01). № u201907533; заявл. 05.07.2019; опубл. 10.03.2020, Бюл. № 5. (Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні постановки задачі та основних висновків).
7. В.Й. Стадник, М.Я. Рудиш, П.А. Щепанський, **Р.Б. Матвіїв**, В.М. Габа, З.О. Когут, Р.С. Брезвін. Пристрій для вимірювання одновісного механічного тиску: пат. 139890 Україна (на корисну модель): МПК: G01L 1/24 (2006.01). № u201907532; заявл. 05.07.2019; опубл. 27.01.2020,

Бюл. № 2. (Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні постановки задачі та основних висновків).

7. Апробація основних результатів дослідження на конференціях, симпозіумах, семінарах тощо

1. Вплив домішок на рефрактивні параметри кристалів K_2SO_4 / **Матвій Р.**, Рудиш М., Щепанський П., Ванкевич П., Стадник В. // Міжнародна наукова конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика-2019». 14-16.05.2019. Львів, Україна. – С.В6.
2. Ізотропні точки в кристалах K_2SO_4 з домішкою міді / **Матвій Р.**, Кільдіяров Р., Стадник В., Брезвін Р. // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика-2020». 6-7.10.2020. Львів, Україна. – С.В5.
3. Refractive and spectral-baric properties of K_2SO_4 crystals doped with copper / Stadnyk V. Y., **Matviiv R. B.**, Schepanskyi P. A., Rudysh M. Ya. // XXII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. 17-19.06.2020. Lviv, Ukraine. – P.17.
4. Photoelastic properties of K_2SO_4 doped with copper / Stadnyk V. Y., **Matviiv R. B.**, Brezvin R. S., Shchepanskyi P. A. // XXII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. 17-19.06.2020. Lviv, Ukraine. – P.16.
5. Electronic structure of K_2SO_4 : Cu^{2+} (3%) crystals / Rudysh M. Ya., **Matviiv R. B.**, Stadnyk V. Yo., Fedorchuk A. O., Shchepanskyi P. A., Brezvin R. S., Khyzhun O. Y. // XXII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. 17-19.06.2020. Lviv, Ukraine. – P.65.
6. Structure and refractive properties of K_2SO_4 : Cu^{2+} (3%) crystals / **Matviiv R.**, Stadnyk V., Shchepanskyi P., Rudysh M., Brezvin R., Fedorchuk A., Khyzhun O. // IX International seminar on Properties of ferroelectrics and superionic systems. 27.10.2020. Uzhhorod, Ukraine.
7. Вплив домішок на термічні та рефрактивні параметри кристалів K_2SO_4 в області фазового переходу / **Матвій Р.**, Рудиш М., Щепанський П., Кільдіяров Р., Стадник В. // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика-2021». 18-20.05.2021. Львів, Україна. – С.В5.

8. Наукове значення та практична цінність виконаного дослідження

Отримані в роботі наукові результати і встановлені фізичні закономірності становлять практичний інтерес при виготовленні кристалооптичних датчиків температури та тиску, акустооптичних

модуляторів, а також отриманні кристалів із наперед заданими фізичними властивостями.

1. Виявлені ізотропні точки за температур $T = 612$ К ($\Delta n_y = 0$) і $T = 689$ К ($\Delta n_x = 0$), котрі зміщені в бік нижчих температур на 5 К та 11 К, відповідно (порівняно з чистим кристалом), а також отримані узагальнені температурно-спектрально-баричні діаграми ізотропного стану кристалів $K_2SO_4:Cu^{2+}$ дозволяють визначати ізотропний стан кристалів у широкому температурному, спектральному і баричному діапазонах, що має практичне значення у випадку використання даного кристала в якості кристалооптичного датчика температури та тиску.

2. Оцінено акустооптичну ефективність M_2 кристалів СК з домішкою іонів Cu^{2+} на основі отриманих значень пружнооптичних коефіцієнтів, та встановлено, що значення коефіцієнта акустооптичної взаємодії майже на порядок вище кварцу та борату стронцію. Запропоновано, зважаючи на короткохвильову границю області прозорості ~ 170 нм зразка, використовувати дані кристали для АО модуляції ультрафіолетового випромінювання.

3. Для вимірювання температури запропоновано пристрій, що складається із джерела випромінювання, системи схрещених лінійних поляризаторів, між якими розташований чутливий елемент (ізоморфний кристал $K_{1.75}[NH_4]_{0.25}SO_4$), вузькосмугового фільтра, фотоприймача, електронного лічильника імпульсів та нуль-індикатора.

4. Для вимірювання тиску запропоновано пристрій, що складається з джерела світла, поляризатора, фазової пластинки, п'єзооптичного елемента, аналізатора, діафрагми, фотоприймача та реєструючої системи. У ролі п'єзооптичного елемента обрано кристал $(NH_4)BeF_4$ із ізотропною точкою у спектральному діапазоні 200-1000 нм.

9. Оцінка структури дисертації, її мови та стилю викладення

Дисертація за структурою, мовою та стилем викладення відповідає вимогам МОН України.

Дисертацію заслухано та обговорено на фаховому семінарі кафедри загальної фізики фізичного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка (протокол № 4 від 20 жовтня 2021 року). У ході обговорення дисертації суттєвих зауважень, які стосуються суті роботи, не було висунуто.

На основі вищесказаного можна зробити такі висновки, щодо поданої дисертаційної роботи:

1. За актуальністю обраної теми, обсягом, достовірністю та рівнем апробації отриманих результатів, науковою новизною, обґрунтованістю

висновків, практичною цінністю дисертаційна робота «Вплив домішок на оптико-електронні параметри діелектричних кристалів групи сульфатів» відповідає вимогам наказу МОН України № 40 від 12.01.2017 р. «Про затвердження вимог до оформлення дисертації» та п. 10 «Тимчасового порядку присудження ступеня доктора філософії» (Постанова Кабінету Міністрів України від 06 березня 2019 р. № 167, із змінами згідно з Постановами КМ України № 979 від 21.10.2020 р. та № 608 від 09.06.2021 р.).

2. Дисертація відповідає спеціальності 105 Прикладна фізика та наноматеріали галузі знань 10 Природничі науки.

3. Наукові праці Матвіїва Р.Б., опубліковані за результатами дисертаційної роботи, за кількістю та якістю відповідають п. 11 «Тимчасового порядку присудження ступеня доктора філософії» (Постанова Кабінету Міністрів України від 06 березня 2019 р. № 167, із змінами згідно з Постановами КМ України № 979 від 21.10.2020 р. та № 608 від 09.06.2021 р.).

4. Дисертація «Вплив домішок на оптико-електронні параметри діелектричних кристалів групи сульфатів» Матвіїва Романа Богдановича рекомендується для подання до розгляду та захисту у спеціалізованій вченій раді.

Рецензенти:

доктор фізико-математичних наук, професор,
професор кафедри загальної фізики
Львівського національного
університету імені Івана Франка



Демків Т.М.

доктор фізико-математичних наук, доцент
завідувач кафедри радіоелектронних і комп'ютерних систем
Львівського національного
університету імені Івана Франка



Оленич І.Б.

21 жовтня 2021 року

(дата)

Підписи проф. Демківа Т.М. та доц. Оленича І.Б. засвідчую.

Вчений секретар
Львівського національного
університету імені Івана Франка, доц.



Грабовацька О.С.