

До спеціалізованої вченої ради ДФ 35.051.167
Львівського національного університету
імені Івана Франка
79000, м. Львів, вул. Університетська, 1

РЕЦЕНЗІЯ

рецензента, доктора фізико-математичних наук, завідувача кафедри радіофізики та комп'ютерних технологій Львівського національного університету імені Івана Франка, доцента Карбовника Івана Дмитровича, на дисертаційну роботу Горона Богдана Ігоровича на тему «Оптико-електронні параметри кристалів фторберилату амонію», представлену на здобуття ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали

Актуальність теми дослідження та її зв'язок з науковими програмами, планами, темами. Серед найважливіших завдань, які постають сьогодні перед сучасними прикладною фізикою та матеріалознавством – пошук і дослідження матеріалів, які володіють високою оптичною пропускну здатністю водночас з низкою інших важливих характеристик: механічною міцністю, стійкістю до значних змін температури, якомога кращими технологічними та експлуатаційними параметрами, а ще — відносною дешевизною синтезування. Зокрема, перспективними для вирішення цих задач є діелектричні кристали. Їх уже широко використовують у оптоелектронці та фотоніці, в акустооптиці для модуляції ультрафіолетового випромінювання, а також як конструкційні матеріали для кристалооптичних сенсорів. Дисертаційна робота Б. І. Горона присвячена з'ясуванню природи змін оптико-електронних параметрів кристалів фторберилату у широкому температурному діапазоні і поблизу фазових переходів з параелектричної в несумірну та з несумірної в сегнетоелектричну фазу за допомогою експериментальних і теоретичних методик.

Результати дисертаційної роботи спрямовано на вирішення важливої соціальної, економічної, технологічної та наукової проблеми, що підтверджується відповідністю розпорядження Кабінету Міністрів України від 23 лютого 2022 р. № 223-р: «Матеріали нового покоління та вироби з них: Технології створення нових речовин та матеріалів із спеціальними властивостями», а також відповідає пріоритетним напрямам наукових досліджень відповідно до Закону України «Про пріоритетні напрями розвитку науки і техніки» стаття 3 – «Пріоритетні напрями розвитку науки і техніки на період до 2023 року», пункт 2 «фундаментальні наукові дослідження з найбільш важливих проблем розвитку науково-технічного, соціально-економічного,

суспільно-політичного, людського потенціалу для забезпечення конкурентоспроможності України у світі та сталого розвитку суспільства і держави» та пункт 7 «нові речовини і матеріали»; пріоритетним тематичним напрямом наукових досліджень згідно з постановою Кабінету Міністрів України від 7 вересня 2011 р. № 942 «Про затвердження переліку пріоритетних тематичних напрямів наукових досліджень і науково-технічних розробок на період до 2023 року», а саме:

1. Фундаментальні наукові дослідження з найбільш важливих проблем розвитку науково-технічного, соціально-економічного, суспільно-політичного, людського потенціалу для забезпечення конкурентоспроможності України у світі та сталого розвитку суспільства і держави;

1.3 Фундаментальні проблеми фізики, астрофізики, матеріалознавства, атомної енергетики та радіаційної безпеки;

7. Нові речовини і матеріали;

7.5. Оптичні, радіопрозорі, електричні, магнітні, напів- та надпровідні, низьковимірні і розумні матеріали та системи і прилади на їх основі.

Дисертаційну роботу виконано на кафедрі загальної фізики фізичного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка у рамках виконання держбюджетної теми № 0120U102320 «Трансформація оптико-електронних параметрів і структура нових кристалічних матеріалів для сенсорної техніки та оптоелектроніки» (2020–2022 рр.) і 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) (2020–2023 рр.).

Під час виконання дисертаційного дослідження було використано матеріально-технічну базу кафедр експериментальної фізики і загальної фізики Львівського національного університету імені Івана Франка.

Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій дисертації. Наукова новизна результатів роботи Б. І. Горона досягається поєднанням експериментальних і теоретичних методик. Серед експериментальних методів можна виділити методи Сенармона, Обреїмова, Маха–Цендера, спектрофотометричне вимірювання спектрів дзеркального відбивання, метод ємнісного вимірювання діелектричної проникності. Натомість теоретична складова роботи спирається на теорію функціоналу густини, зокрема розрахунки з використанням наближення узагальнених градієнтів, ультрам'яких псевдопотенціалів. Але, окрім переліченого, частину дисертаційної роботи складає дослідження феноменологічних теорій, які стосуються температурної поведінки діелектричної проникності. Ці моделі отримані з літератури і виведені

в рамках теорії середнього поля Ландау. Це поєднання теоретичних і експериментальних методик дозволило отримати ряд принципово нових даних, зокрема дослідити оптичні властивості кристалів фторберилату амонію в широкому діапазоні температур і в області фазових переходів, висвітлити походження енергетичних зон в параелектричній і сегнетоелектричній фазах, дослідити поведінку діелектричної функції кристалу фторберилату амонію в несумірній фазі, зміни ІЧ-спектрів відбивання під дією одновісного тиску та обґрунтовано їх інтерпретувати.

Наукова новизна. Протягом роботи над дисертаційним дослідженням автором було вперше отримано низку наукових результатів, а саме:

- досліджено діелектричні властивості кристалів фторберилату амонію в усіх трьох його фазах. Експериментальні результати для несумірної фази кристала розглянуто в рамках чотирьох феноменологічних теорій.
- досліджено показники заломлення та двопроменезаломлення кристалів у широкому діапазоні температур.
- проведено теоретичний розрахунок зонно-енергетичної структури кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ у параелектричній і сегнетоелектричній фазах з використанням *ab initio* розрахунків у рамках теорії функціоналу густини.
- визначено розміри температурної області навколо фазового переходу T_i , у якій критичні флуктуації незначні, тож застосування теорії середнього поля можливе.
- теоретично розраховано коефіцієнти пружності C_{ij} , матрицю пружної податливості, модуль Юнга E , коефіцієнти Пуассона ν , а також полікристалічні об'ємні модулі B і модулі зсуву G кристала фторберилату амонію.
- досліджено ІЧ-спектри відбивання механічно вільного та одновісно затиснутого кристала фторберилату амонію у широкому діапазоні від 500 до 4000 cm^{-1} .

Практичне значення отриманих результатів дисертаційної роботи полягає у визначенні температурних характеристик оптичної індикатриси кристалів фторберилату амонію, внаслідок якого вдалося відшукати дві квазіізотропні точки, температурні положення яких практично не залежать від довжини світлової хвилі. У випадку застосування цього кристала як кристалооптичного сенсора температури, ці результати мають практичне значення. Окрім того, дослідження п'єзооптичних, пружнооптичних та акустооптичних властивостей кристалів фторберилату амонію показали, що ці кристали можна віднести до кращих акустооптичних матеріалів для ультрафіолетової області спектра.

Слід відзначити, що наукові результати, які розкривають основний зміст дисертації, висвітлено у 13 наукових працях, з них 8 статей у наукових журналах, 6 з яких входять до наукометричних баз даних Web of Science і Scopus, та 2 публікації у наукових фахових виданнях України. Апробацію результатів дисертації проведено на конференціях різного рівня (5 тез доповідей у матеріалах українських та міжнародних наукових конференцій). Автор безпосередньо брав участь у проведенні досліджень, опрацюванні наукових даних та підготовці матеріалів до опублікування.

Загальна характеристика дисертаційної роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних джерел. Дисертація викладена на 165 сторінках, з яких 119 сторінок становлять основний текст дисертації та список цитованої літератури, що налічує 139 найменування на 16 сторінках.

Вступ дисертаційної роботи містить інформацію про актуальність роботи, її мету, завдання, об'єкт, предмет та методи дослідження, наукову новизну, зв'язок дослідження з науковими програмами, наведено відомості про особистий внесок здобувача та дані щодо публікацій та апробації одержаних наукових результатів.

Перший розділ повністю складається з літературного огляду, в якому наведено загальні відомості про кристали фторберилату амонію, його кристалічну структуру в різних фазах, також розглянуто його електронні, оптичні та механічні властивості.

У другий розділ входять описи методик експериментальних досліджень, а також методик *ab initio* розрахунків, серед іншого опис теорії функціоналу густини, методу оптимізації Бройдена–Флетчера–Голдфарба–Шанно.

Третій розділ дисертації присвячено розрахункам зонно-енергетичної структури кристалів фторберилату амонію в параелектричній та сегнетоелектричній фазах. За допомогою теорії функціонала густини розраховано зонні структури, повні та парціальні густини станів, спектри діелектричної функції для обох фаз. Для параелектричної фази крім того розраховано спектральну поведінку показників заломлення, коефіцієнти пружності C_{ij} , матрицю пружної податливості, модуль Юнга E , коефіцієнти Пуассона ν , а також полікристалічні об'ємні модулі B і модулі зсуву G . Показано, що в обох фазах вершина валентної зони утворена $2p$ -станами фтору, а дно зони провідності — $2s$ -станами берилію. З розрахунку парціальних густин електронних станів визначено походження енергетичних зон у кристалі. Також в третьому розділі наведено температурні залежності показників заломлення та двопронезаломлення кристалів фторберилату амонію. Серед іншого виявлено, що число Гінзбурга для кристалу становить $2.5 \cdot 10^{-3}$, що вказує на те, що теорія

середнього поля застосовна поблизу фазового переходу з параелектричної в несумірну фазу лише на відстань до 0.5 К. Показано, що аномалія в температурній поведінці показників заломлення та двопротенезаломлення існує тільки при переході з параелектричної в несумірну фазу, а при переході з несумірної в сегнетоелектричну фазу аномалії не зареєстровано. Підтверджено існування в кристалах фторберилату амонію двох ізотропних точок — однієї в сегнетоелектричній та однієї в параелектричній фазах.

У четвертому розділі проаналізовано температурну поведінку діелектричної проникності поблизу фазового переходу з несумірної в сегнетоелектричну фазу в рамках чотирьох феноменологічних моделей (К'юрі–Вейса, узагальненої К'юрі–Вейса, Леванюка–Саннікова та Преловшека–Левстіка–Філіпіча). З'ясовано, що найкраще описує експериментальні дані модель Леванюка–Саннікова. Крім того, в четвертому розділі описано результати досліджень впливу одновісного тиску на поведінку ІЧ-спектрів відбивання кристалу фторберилату амонію, а також вимірювання його п'єзооптичних властивостей. Виявлено значну зміну інтенсивностей і смуг, які відповідають за коливання тетраедра BeF_4 .

Мова і стиль дисертаційного дослідження відповідають загальноприйнятими науковим стандартам, текст є грамотним та послідовним, підписи до рисунків та таблиць вичерпні без двозначних трактувань. Текстових запозичень без посилань або інших порушень принципів академічної доброчесності у дисертації Горона Богдана Ігоровича на тему «Оптико-електронні параметри кристалів фторберилату амонію» не виявлено. За всіма формальними ознаками дана робота відповідає чинним вимогам Міністерства освіти і науки України до оформлення дисертацій та повністю відповідає галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали.

Водночас робота Горона Богдана Ігоровича не позбавлена й окремих недоліків, серед яких можна виділити такі:

1. У розділі 1 можна зустріти рисунки (наприклад, рис. 1.3 і рис. 1.8), на яких одиницею вимірювання температури слугують градуси Цельсія, тоді як у інших випадках (наприклад, рис. 1.4, 1.7, 4.1) автор користується шкалою Кельвіна.
2. Не уніфіковано підхід до підписів осей і легенд на рисунках. Так, на рис. 1.7 розміри підписів дуже малі, тоді як на рис. 3.14 навпаки, доволі значні. Це зауваження можна застосувати і загалом до розмірів рисунків – деякі з них необґрунтовано великі (той же рис. 3.14) порівняно з іншими (наприклад, рис. 3.12).
3. З тексту дисертації у частині розрахунків пружнооптичних констант досліджуваних кристалів не зрозуміло, які саме значення п'єзооптичних констант π_{im} використані – абсолютні чи комбіновані. Доцільно пояснити й

методику їх отримання, оскільки це один з важливих діелектричних параметрів кристалів.

У цілому дисертація є закінченим науковим дослідженням, основні результати роботи є новими, актуальними та науково обґрунтованими, а вказані зауваження не зменшують наукове значення отриманих дисертантом результатів і не знижують загальну позитивну оцінку цієї роботи.

Загальний висновок. Враховуючи вищесказане, можна зробити висновок, що дисертаційна робота Горона Богдана Ігоровича на тему «Оптико-електронні параметри кристалів фторберилату амонію», представлена на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали повністю відповідає вимогам Наказу Міністерства освіти і науки України «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації» № 40 від 12.01.2017 р. (з наступними змінами та доповненнями) і вимогам Постанови Кабінету Міністрів України від 12.01.2022 р. №44 «Порядок присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії» (з наступними змінами та доповненнями), а її автор, Горон Богдан Ігорович, заслуговує на присудження йому ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки зі спеціальності 105 Прикладна фізика та наноматеріали.

Рецензент:

доктор фізико-математичних наук, доцент,
завідувач кафедри радіофізики та комп'ютерних
технологій Львівського національного
університету імені Івана Франка

Іван КАРБОВНИК