

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, професора кафедри
оптоелектроніки та інформаційних технологій Львівського національного
університету імені Івана Франка, старшого наукового співробітника Свелеби
Сергія Андрійовича, 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.** Одними з основних завдань сучасного матеріалознавства і
прикладної фізики є пошук механічно міцних, термостійких та дешевих
матеріалів, які володіють високою оптичною пропускнуою здатністю. Значний
пласт у матеріалознавстві займають діелектричні кристали. Вони є важливими
конструкційними матеріалами у сучасній техніці, їх використовують в таких
галузях як фотоніка і оптоелектроніка, як акустооптичні модулятори
ультрафіолетового випромінювання та кристалооптичні давачі. Границі області
їхнього застосування постійно розширюються. Дисертаційне дослідження
Б. І. Горона присвячене з'ясуванню природи змін оптико-електронних параметрів,
експериментально вимірних і розрахованих теоретично, кристалів фторберилату
амонію в широкому температурному діапазоні, включаючи області фазових
переходів з пароелектричної в неспівмірну та з неспівмірної в сегнетоелектричну
фази.

Результати дисертаційної роботи спрямовані на вирішення важливої
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 напрямом 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. Наукові результати та висновки, викладені в роботі

Б. І. Горона, є обґрунтованими та достовірними. Це досягнуто за допомогою поєднання теоретичних методів досліджень з експериментальних. Серед експериментальних підходів можна виділити методи Обреїмова та Сенармона, метод Маха–Цендера, методи ємнісного вимірювання діелектричної проникності, спектрофотометричне вимірювання спектрів дзеркального відбивання, зокрема під одновісним тиском. Серед теоретичних методів дослідження ключовими є першопринципові розрахунки зонно-енергетичної структури у рамках теорії функціонала густини з використанням наближення узагальнених градієнтів і ультрам'яких псевдопотенціалів, а також використання ряду моделей для температурної поведінки діелектричної проникності, зокрема класичного закону К'юрі–Вейса. За допомогою такого комплексного підходу вдалося отримати ряд нових даних, дослідити оптичні властивості кристалів фторберилату амонію в широкому діапазоні температур і в області фазових переходів, з'ясувати генезис енергетичних зон, як у параелектричній, так і в сегнетоелектричній фазах, здійснити припущення про розміри забороненої зони (експериментальних даних про яку досі нема в літературі), провести дослідження діелектричної поведінки кристалів ФБА в неспівмірній фазі, вплив дії одновісних тисків на ІЧ-спектри кристалів і обґрунтовано їх інтерпретувати.

Наукова новизна. При виконанні дисертаційної роботи автором було вперше отримано низку наукових результатів, а саме:

- Досліджено діелектричні властивості кристалів фторберилату амонію в параелектричній, неспівмірно модульованій і співмірній сегнетоелектричній фазах. Експериментальні результати для неспівмірної фази кристала розглянуто в рамках чотирьох феноменологічних теорій.
- За допомогою спектральних методів досліджено показники заломлення та двопронезаломлення кристалів у широкому діапазоні температур.
- Уперше проведено теоретичний розрахунок зонно-енергетичної структури кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ у параелектричній і сегнетоелектричній фазах з використанням першопринципових розрахунків у рамках теорії функціоналу густини.
- Визначено температурну область навколо фазового переходу T_i , де критичні флуктуації малі та застосовна класична теорія середнього поля.

- 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. Побудовано тривимірні поверхні просторового розподілу модуля Юнга E та об'ємного модуля B .

- Досліджено ІЧ-спектри відбивання механічно вільного та одновісно затиснутого кристала фторберилату амонію для трьох поляризацій світла в широкому діапазоні $500 \dots 4000 \text{ см}^{-1}$.

Практичне значення отриманих результатів дисертаційної роботи полягає у визначенні температурних характеристик оптичної індикатриси кристалів фторберилату амонію, завдяки яким вдалося відшукати температурні положення двох квазіізотропних точок, які практично не залежать від довжини світлової хвилі. Це має практичне значення у випадку використання цього кристала, як кристалооптичного датчика температури. Також 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, обробці 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.

У вступі дисертаційної роботи обґрунтовано актуальність, визначено 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 присвячено літературному огляду, в якому наведено загальні відомості про кристали фторберилату амонію, його кристалічну структуру в різних фазах, розглянуто його електронні, оптичні та механічні властивості.

Другий розділ складається з опису методик експериментальних досліджень і методики першопринципових розрахунків, зокрема наведено описи теорії функціоналу густини і методу оптимізації Бройдена–Флетчера–Голдфарба–Шанно.

У третій розділ дисертації наведено результати розрахунків зонної-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 в обох фазах. Для параелектричної фази крім того розраховано ряд інших характеристик: спектральна поведінка показників заломлення, коефіцієнти пружності C_{ij} , матриця пружної податливості, модуль Юнга E , коефіцієнти Пуассона ν , полікристалічні об'ємні модулі B , модулі зсуву G . Показано генезис валентної зони і зони провідності: 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. У третьому розділі ще наведено температурні залежності показників заломлення та двопроменезаломлення кристалів фторберилату амонію. З'ясовано, що число Гінзбурга для кристалу становить $2.5 \cdot 10^{-3}$, таке значення вказує на те, що теорію середнього поля можна застосовувати поблизу фазового переходу з параелектричної в неспівмірну фазу лише на відстані до 0.5 К. Показано, що аномальна поведінка показників заломлення та двопроменезаломлення існує тільки при переході з параелектричної в неспівмірну фазу, при переході з неспівмірної в сегнетоелектричну фазу аномалії для показників заломлення та двопроменезаломлення не спостерігалися. Підтверджено існування в кристалах фторберилату амонію двох квазіізотропних точок — одна з яких знаходиться в сегнетоелектричній, а інша — в параелектричній фазах.

Четвертий розділ присвячено аналізу температурної поведінки

діелектричної проникності поблизу фазового переходу з неспівмірної в сегнетоелектричну фазу в рамках чотирьох феноменологічних моделей (К'юрі–Вейса, узагальненої К'юрі–Вейса, Леванюка–Саннікова та Преловшека–Левстіка–Філіпіча). З'ясовано і показано, що модель Леванюка–Саннікова найкраще описує експериментальні дані. Окрім цього четвертий розділ містить опис результатів досліджень впливу одновісного тиску на поведінку ІЧ-спектрів відбивання кристалу фторберилату амонію, а також досліджень його п'єзооптичних властивостей. Серед іншого зареєстровано значні зміни інтенсивностей смуг, які відповідають за коливання тетраедра BeF_4 .

Мова і стиль дисертаційного дослідження відповідають загальноприйнятим науковим стандартам, 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 паспорту спеціальності 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:

1. Відомо, що нелінійна поведінка оптико-фізичних та діелектричних властивостей для сімейства кристалів групи A_2BX_4 , що володіють неспівмірною фазою, в вихідній фазі зумовлена скорельованим рухом тетраедричних груп. Вона простежується в досить значному температурному інтервалі ($\Delta T = 10 \div 50$ K), однак не до кінця зрозумів, як це було враховано в дисертаційному дослідженні при проведенні розрахунків.

У цілому дисертація є закінченим науковим дослідженням, основні результати роботи є новими, актуальними та науково обґрунтованими, а вказане зауваження не зменшує наукове значення отриманих дисертантом результатів і не знижує 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. (зі змінами та доповненнями) і вимогам Постанови КМУ 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» (із змінами від 21.03.2022 р. № 341 та від 19.05.2023 р. № 502), 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, старший науковий співробітник, професор кафедри оптоелектроніки та інформаційних технологій Львівського національного університету імені Івана Франка

Сергій СВЕЛЕБА