

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

ВІДГУК

офіційного опонента, доктора фізико-математичних наук, старшого наукового співробітника, провідного наукового співробітника Наукового центру Сухопутних військ Національної академії сухопутних військ імені гетьмана Петра Сагайдачного Настишина Юрія Адамовича 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. Пошук та дослідження матеріалів, які володіють перспективними властивостями як то: високі показники механічної міцності, термічної стійкості, привабливими оптичними властивостями, покращеними технологічними та експлуатаційними параметрами, а також дешевизною отримання уже традиційно, на протязі багатьох років є важливим напрямком сучасної прикладної фізики та матеріалознавства. Серед таких матеріалів особливе місце у матеріалознавстві займають діелектричні кристали, позаяк є важливими конструкційними елементами багатьох сучасних приладів і широко використовуються в оптоелектроніці, фотоніці, кристалооптичній сенсоріці, для акустооптичної модуляції ультрафіолетового випромінювання. Область їхнього використання та спектр наукових проблем, які потребують вирішення, постійно розширюється відповідно до новітніх потреб та умов експлуатації. Одній із таких актуальних проблем і присвячене дисертаційне дослідження Б. І. Горона, а саме, теоретично-розрахунковим передбаченням та експериментальним вимірюванням оптико-електронних параметрів кристалів фторберилату амонію (ФБА) в області фазових переходів з параелектричної в неспівмірну та з неспівмірної в сегнетоелектричну фази та з'ясуванню природи зміни цих матеріальних параметрів при зміні зовнішніх умов, температури та тиску, зокрема.

Тема дисертаційної роботи є без сумніву актуальною, оскільки, спрямована на вирішення важливої соціальної, економічної, технологічної та наукової проблеми, що підпадає під перелік тих, які визначаються розпорядженням 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.

Відповідно до інформації, приведеної у Вступі до дисертаційної роботи експериментальні та теоретичні дослідження проведено 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. Таким чином, дисертаційна робота задовольняє вимозі стосовно її зв'язку з науковими програмами, планами, темами установи, де робота виконувалась.

Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій дисертації. Результати, які становлять наукову новизну даної роботи є наслідком поєднанням теоретико-розрахункових методів досліджень, зокрема квантово-хімічні розрахунки електронної структури кристала із

експериментальними методами, які добре себе зарекомендували і стали класичними, такими як метод Сенармона, метод Обреїмова, спектрофотометричне вимірювання спектрів дзеркального відбивання, метод Маха–Цендера, метод ємнісного вимірювання діелектричної проникності, тощо. Такий комплексний підхід дозволив отримати принципово нові дані, провести дослідження оптичних властивостей кристалів ФБА в широкому діапазоні температур і в області фазових переходів, з'ясувати походження енергетичних зон в параелектричній та сегнетоелектричній фазах, дослідити діелектричну поведінку кристалів фторберилату амонію в неспівмірній фазі, вплив одновісних тисків на ІЧ-спектри кристалів та надати їм науково обґрунтовану інтерпретацію. Усе це дозволяє мені стверджувати, що наукові результати та висновки, зроблені на їхній основі в роботі Б. І. Горона, є обґрунтованими та достовірними.

Наукова новизна. До найважливіших отриманих результатів, які мають наукову новизну можна віднести наступне:

1. Проведений теоретико-розрахунковий аналіз зонно-енергетичної структури кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ у параелектричній та сегнетоелектричній фазах показав, що в обох фазах вершина валентної зони утворена $2p$ -станами фтору, тоді як нижня частина зони провідності формується s -станами берилію та водню в сегнетоелектричній фазі, і $2s$ -станами берилію в параелектричній фазі. Виявлено, що край поглинання в кристалі $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ утворюється перенесенням електронів з p -станів фтору на s -стани берилію всередині тетрадрів BeF_4 . Встановлено, що кристал фторберилату амонію є прямозонним діелектричним кристалом із забороненою зоною в точці Γ , а розраховане значення ширини забороненої зони становить 6.39 еВ (параелектрична фаза) і 6.79 еВ (сегнетоелектрична фаза).
2. Досліджено діелектричні властивості кристалів ФБА в параелектричній, несумірно модульованій і сумірній сегнетоелектричних фазах, проаналізовано їхнє узгодження із чотирма наявними в літературі теоретичними моделями та проведено порівняння експериментальних результатів із розрахованими автором спектрами дійсної та уявної частин діелектричної функції ФБА у спектральному діапазоні від 0 до 20 еВ. Показано, що в низькочастотній області спектру діелектрична функція має слабку дисперсію, тоді як для вищих частот дисперсія значно зростає.
3. Експериментально показано, що показники заломлення та двопроменезаломлення кристалу ФБА поведуться аномально лише поблизу переходу з параелектричної у неспівмірну фазу, тоді як при переході з неспівмірної у сегнетоелектричну фазу аномалії не виявлено. Розраховане автором значення числа Гінзбурга для даного кристалу вказує на можливість

застосування теорії середнього поля, яка нехтує флуктуаціями, лише поблизу точки ФП на відстані до 0.5 К.

4. Теоретично розраховано коефіцієнти пружності, матриця пружної податливості, модуль Юнга, коефіцієнти Пуассона, а також полікристалічні об'ємні модулі і модулі зсуву кристала ФБА; побудовано тривимірні поверхні просторового розподілу модуля Юнга та об'ємного модуля, із яких проаналізовано анізотропію модуля Юнга та об'ємного модуля.
5. Експериментальним дослідженням ІЧ-спектрів відбивання механічно вільного та одновісно затиснутого кристала ФБА для трьох поляризацій світла в широкому спектральному діапазоні виявлено шість смуг відбивання, які поставлено у відповідність коливним деформаційним та лібраційним модам тетраєдрів BeF_4 та NH_4 . Проаналізовано баричну поведінку смуг, що відповідають коливанням тетраєдричних груп кристала.
6. Інтерферометричними дослідженнями отримано значення усіх компонент тензора абсолютних п'єзооптичних констант (ПОК) кристалів ФБА. Встановлено, що значення найбільших ПОК цих кристалів, попадаючи у діапазон 8.86–13.47 Бр, задовольняють вимогам до найкращих фотопружних матеріалів; крім того, найбільші значення ПОК π_{11} , π_{23} , π_{33} дозволяють віднести кристал ФБА до кращих акустооптичних матеріалів для ультрафіолетової області спектру, оскільки нижня межа спектру пропускання ФБА знаходиться у глибокій УФ області ~ 250 нм.

Практичне значення отриманих результатів. Вивчення температурних характеристик оптичної індикатриси кристалів ФБА дозволило виявити температурні положення двох квазіізотропних точок, які практично не залежать від довжини світлової хвилі, що має практичне значення у випадку використання цього кристала як кристалооптичного давача температури. Крім того результати досліджень п'єзооптичних, пружнооптичних та акустооптичних властивостей кристалів ФБА можуть бути використані при створенні акустооптичних приладів, оскільки вони показали, що ці кристали можна віднести до кращих акустооптичних матеріалів для ультрафіолетової області спектра.

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 подано обов'язкові пункти які визначають формальні ознаки відповідності даної роботи діючим вимогам до дисертацій рівня доктора філософії, а саме: 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 автора за темою дисертації та апробації його наукових результатів.

Перший розділ присвячено літературному огляду, в якому наведено відомості стосовно кристала ФБА, його кристалічну структури в різних фазах, розглянуто його електронні, оптичні та механічні властивості.

У другому розділі приведено опис методів так званих першо-принципових розрахунків, зокрема опис теорії функціоналу густини і методу оптимізації Бройдена–Флетчера–Голдфарба–Шанно, а також методик експериментальних досліджень.

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, матрицю пружної податливості, модуль Юнга, коефіцієнти Пуассона, а також полікристалічні модулі об'ємної пружності та зсуву. 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 двоприменезаломлення кристалів фторберилату амонію. Зазначено, 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 неспівмірну фазу лише на відстань до 0.5 К. Показано, що аномалія в температурній поведінці показників заломлення та двоприменезаломлення існує тільки при переході з параелектричної в неспівмірну фазу, при переході з неспівмірної 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 досліджуваного кристалу поблизу фазового переходу з неспівмірної в сегнетоелектричну фазу в рамках чотирьох феноменологічних моделей (Кюрі–Вейса, узагальненої Кюрі–Вейса, Леванюка–Саннікова та Преловшека–Левстіка–Філіпіча). Зроблено висновок про те що отримані експериментальні дані найкраще узгоджуються із моделлю Леванюка–Саннікова. Далі, у четвертому розділі описано результати досліджень впливу одновісного тиску на поведінку ІЧ-спектрів відбивання кристала ФБА, 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 загальноприйнятим науковим стандартам; виклад матеріалу є грамотним та послідовним, підписи до рисунків та таблиць є відповідними до їхнього змісту 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 усіма 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.

До недоліків дисертаційної роботи Горона Богдана Ігоровича слід віднести наступне:

1. Положення Наукової новизни викладено надто стисло та сформульовано надто загальними фразами. Формула новизни отриманих результатів мала б звучати як "виявлено", "встановлено", "показано". Натомість пункти 2, 3 та 6 Наукової новизни звучать радше як звіт про проведену роботу. Це зауваження зовсім не означає, що в роботі немає наукової новизни. Наукова новизна чітко сформульована у висновках до розділів 3 та 4 та у загальних висновках до дисертації. Справді, кожен із загальних висновків до дисертації містить мовні штампи на кшталт "виявлено", "встановлено", "показано", які чітко вказують на наукову новизну. Наприклад, у пункті 1 загальних висновків зазначено "... Виявлено, що в обох фазах вершина валетної зони утворена..." і далі по тексту; у пункті 2 читаємо "Виявлено, що край поглинання в кристалі $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ утворюється...", "Встановлено, що кристал фторберилату амонію є прямозонним діелектричним кристалом..." і так подібно у всіх решта пунктах загальних висновків. Дисертанту слід було перенести інформацію про наукову новизну, чітко викладену у загальних висновках, до пункту Наукова новизна. Саме чіткість у формулюванні наукової новизни у

загальних висновках до дисертації дає можливість судити про наукову новизну отриманих результатів. Саме тому, характеризуючи найважливіші отримані результати (див. пункт Наукова новизна, вище по тексту цього відгуку), я сформулював своє бачення положень наукової новизни подібно до того, як основні результати подані у загальних висновках до дисертації.

2. У пункті "Особистий внесок здобувача" вказано, що "результати, що наведені в дисертаційній роботі, отримано автором як самостійно, так і у співпраці з іншими співавторами", чітко зазначено, що "Автором безпосередньо синтезовано кристали фторберилату амонію", а далі просто пререраховано які результати у яких статтях отримано, але ніяк не вказано, що саме належить автору. Сподіваюсь, що саме перераховані результати і належать автору. У такому разі, на початку другого абзацу пункту "Особистий внесок здобувача" мала б бути фраза про те, що нижче перераховані результати належать автору.
3. У тексті трапляються терміни несумірна/сумірна та неспівмірна/співмірна. Бажано дотримуватись єдиної термінології.
4. У пункті 2.5.1 після теорем Гогенберга–Кона I та II перед доведеннями приведено висновки I та відповідно II. Це виглядає як мінімум незвично. Зазвичай, теорема - це вичерпне твердження і не потребує коментарів. Якщо автор хоче використати ці висновки для подальшого розгляду, то перед тим як давати ці висновки, або після них слід пояснити для чого тут наводяться ці висновки.
5. Кілька зауважень щодо оформлення тексту. Не всі скорочення та аббревіатури, введені в тексті, присутні у Списку умовних скорочень (НКО, ДКО, GGA, наприклад). У підписі до Рис. 3.1 термін "Стекінг", мабуть від англійського *stacking* - упакування, тому по-перше замість цього англійського терміну бажаним був би український, а по-друге, якщо уже вживається англійська версія терміну, то вона мала б звучати "стАкінГ" , а не "стЕкінГ". Українського відповідника вимагає, мабуть, і використаний термін "процедура бутстрепу" (див. стор. 116).
6. У другому реченні пункту 3.1.3 сказано "Показники заломлення кристала у цій спектральній області підпорядковуються наступній послідовності $n_z > n_x > n_y$, але не вказано чим зумовлена така послідовність, тим більше, що вона не узгоджується із тим, що спостерігається на Рис. 3.7, де для розрахованих показників заломлення маємо $n_x > n_z > n_y$, а для експериментальних взагалі важко сказати, що більше n_x чи n_z . Більше того, в останньому реченні пункту 3.1.3 сказано " Така характеристика може вказувати на можливість індукувати зміну знака двопроменезаломлення або ізоспектральності в кристалі шляхом зміни температури, застосування напруг чи

електричного поля." Зміна знаку двопронезаломлення передбачає, що заявлена нерівність $n_z > n_x$ може порушуватися. Тоді взагалі не зрозуміло, з яких міркувань впливає заявлена нерівність $n_z > n_x > n_y$.

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 вищезазначене, 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 Кабінету Міністрів України № 44 від 12.01.2022 р. «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.

Офіційний опонент:

доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник,
провідний науковий співробітник
Наукового центру Сухопутних
Військ Національної академії сухопутних військ
імені гетьмана Петра Сагайдачного

Юрій НАСТИШИН