

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію **Шваля В.І.**

**« Вплив ізовалентних домішок на критичну поведінку та термодинамічні властивості сегнетоелектричних кристалів  $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$  »,**

поданої на здобуття наукового ступеня

кандидата фізико-математичних наук

за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню впливу ізовалентного заміщення атомів на теплові властивості та еволюцію критичних аномалій оберненої температуропровідності в околі структурних фазових переходів для сегнетоелектричних моноклінних кристалів  $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$ . Опис фізичних властивостей таких кристалів актуальний з огляду на можливості практичного їхнього застосування, зокрема в галузі термоелектрики. Діаграма станів досліджувальних кристалів є надзвичайно багатою, вона характеризується наявністю параелектричної, неспівмірної та сегнетоелектричної фаз, містить лінії фазових переходів першого та другого роду, а також критичні точки: точка Ліфшиця, трикритична точка та трикритична точка Ліфшиця. Це становить інтерес як для експериментальних досліджень і практичних застосувань, так і для розвитку теоретичних моделей. Тому актуальність наукової роботи Шваля В.І. не викликає сумніву.

Дисертаційна робота виконувалася у Державному вищому навчальному закладі «Ужгородський національний університет» Міністерства освіти і науки України та в університеті країни Басків ЕНУ/UPV (м.Більбао, Іспанія). Рукопис складається із вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел із 201 найменування.

**У вступі** обґрунтовано актуальність проблеми, вказано об'єкт досліджень та методи його вивчення, викладено мету і завдання досліджень, наукову новизну, практичне значення результатів.

**Перший розділ** містить детальний опис кристалічної структури та наявних фазових переходів в кристалах групи  $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$ . Виконано детальний опис їхніх акустичних, оптичних, діелектричних та теплових властивостей. Описано наявні в літературі дані фазових діаграм твердих розчинів заміщення сірки на селен та олова на свинець. Значна увага приділена розташуванню точки Ліфшиця, яка знаходиться на границі розділу

параелектричної, неспівмірної та сегнетоелектричної фаз. Обговорена проблема появи трикритичної точки на фазовій діаграмі температура-концентрація у твердих розчинах  $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ , зокрема при збільшенні тиску чи ізовалентного заміщення атомів у катіонній та аніонній підрешітках. У цьому розділі розглянуто також експериментальні результати, опубліковані раніше, які стосуються аналізу аномалій різних фізичних властивостей (теплоємності, температуропровідності, діелектричної проникності, швидкості ультразвукових та гіперзвукових хвиль тощо) в околі структурних фазових переходів сегнетоелектриків сімейства  $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ . На завершення приведена критична поведінка при фазових переходах в цих кристалах. Обговорене питання застосовності для їхнього опису як теорії Ландау, так і використання сучасних теорій критичного стану.

В другому розділі описана фотопіроелектрична (ФПЕ) методика для дослідження теплової дифузії та ефузії твердих тіл у конфігураціях “ФПЕ-назад” та “ФПЕ-перед”, відповідно. Показано переваги цієї методики у порівнянні з іншими типами калориметричних методів. Проведено дослідження динамічних теплових параметрів кристалу  $\text{LiTaO}_3$  у діапазоні температур 20–400 К, який використовувався в якості піроелектричного елемента. Окремо перевірена вдосконалена процедура вимірювання теплової ефузії у конфігурації “ФПЕ-перед”, дає добре узгодження отриманих автором результатів з раніше опублікованими даними, що підтвердило придатність методу для дослідження цього теплового параметру для різного типу твердих тіл. Важливість використання цієї методики полягає, зокрема, в можливості працювати в широкому діапазоні температур з чутливістю навіть до невеликих змін температури. Саме ця обставина дозволила автору отримати ряд важливих результатів при дослідженні ним фазових переходів і критичної поведінки кристалу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , зобумовлені внесенням чужорідних атомів (Ge, Sb, Te) в їхню структуру, які різним чином впливають на критичну аномалію температуропровідності в околі фазового переходу другого роду сегнетоелектрик-параелектрик. Заклучна частина цього розділу стосується теплопровідності сімейства сегнетоелектриків  $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ , як для вихідних (чистих) сполук, так і для їхніх твердих розчинів  $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ .

Третій розділ присвячений вивченню температуропровідності сегнетоелектричних твердих розчинів  $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$  та  $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$  у

широкому інтервалі температур. Основна увага зосереджена на використанні різних теоретичних моделей, які використовуються для інтерпретації та обговорення експериментальних результатів. Серед них теорія Ландау, яка традиційно застосовується до опису фазових переходів в сегнетоелектриках завдяки порівняно вузькій критичній області. Автором використовується наближення для термодинамічного потенціалу до шостого порядку за параметром порядку. З метою вдосконалення цієї теорії подальші теоретичні розробки додатково враховували флуктуаційні поправки. Однак, в безпосередній близькості до області критичних температур автором дисертаційної роботи підхід Ландау замінений на ренормгруповий підхід, який відповідає найбільш сучасній теорії критичних явищ.

За результатами досліджень критичних аномалій оберненої величини температуропровідності для твердих розчинів  $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2\text{S}_6$  із значеннями  $y \leq 0.3$  встановлено, що сегнетоелектрична фаза добре описується феноменологічною моделлю Ландау. При зростанні концентрації свинцю з боку параелектричної фази зменшується амплітуда флуктуаційних ефектів та збільшується внесок заряджених точкових дефектів у критичну аномалію. Аномалія теплової дифузії в околі неперервного переходу параелектрична-неспівмірна фаза у змішаних кристалах  $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2\text{Se}_6$  з  $y=0, 0.05$  та  $0.1$  з високою достовірністю в інтервалі приведених температур  $\tau \leq |T - T_i| / T_i = 10^{-5} \div 10^{-2}$  узгоджується із передбачуваними ренормгруповою теорією критичним індексом  $\alpha = -0.014$  та співвідношенням критичних амплітуд  $A^+ / A^- \approx 1.06$ . Це характерно для класу універсальності “тривимірна двокомпонентна модель Гейзенберга”.

**Четвертий розділ** спрямований на вивчення впливу домішок на теплові властивості та критичну поведінку. В результаті детального аналізу температурних залежностей температуропровідності одновісного сегнетоелектричного кристалу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  додатково легованого ізовалентними атомами Ge, Sb і Te встановлено, що домішка Ge підвищує температуру фазового переходу та сильно покращує сегнетоактивність матеріалу; домішка Sb впливає в меншій мірі, але протилежним чином, погіршуючи сегнетоактивність; введення телуру у кристалічну структуру вихідної сполуки практично не впливає на положення температури переходу. Проведений аналіз еволюції поведінки критичної аномалії. Встановлено, що сегнетоелектрична фаза добре описується теорією Ландау. Для опису параелектричної фази

поблизу точки фазового переходу запропоновано використовувати комбінацію двох моделей: флуктуацій параметра порядку та впливу заряджених дефектів. Показано, що значимість таких дефектів більша для кристалів легованих Ge ніж для домішок Sb. Автором вперше (експериментально) виявлена унікальна трикритична точка Ліфшиця на діаграмі станів температура-концентрація для твердих розчинів  $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$  з координатами  $T_{TKTL} \approx 259.12 \text{ K}$ ,  $x_{TKTL} \approx 0.28$ ,  $y_{TKTL} \approx 0.05$ .

Підсумовуючи сказане вище, можна констатувати, що дисертантом отримано цілу низку нових і цікавих наукових результатів. Автором вдало вибрані об'єкти дослідження, а саме різного типу сегнетоелектричні тверді розчини  $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ . Дисертант виконав широкий комплекс систематичних експериментальних досліджень впливу ізовалентного заміщення атомів на теплові властивості та еволюцію критичних аномалій оберненої температуропровідності в околі структурних фазових переходів для згаданих вище кристалів.

Разом із цікавими фізичними результатами робота має і деякі недоліки:

- деякі формули, з теоретичних моделей, які використовуються для аналізу аномалій оберненої температуропровідності, є дещо спрощеними. Це стосується зокрема показника скейлінгової поправки. В роботі вибране значення 0.5, що є некоректним. Для різних класів універсальності цей показник приймає різні значення;
- при визначенні класів універсальності слід було б згадати про найновіші дані для критичного показника теплоємності для точки Ліфшиця (в роботі використовується значення 0.25). Відповідно до даних методу Монте-Карло він є порядку 0.2, найновіші дані теоретичних розрахунків дають значення 0.16;
- у випадку дослідження твердих розчинів  $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$  варто уникати слова “легований”.

Загалом, дисертаційна робота написана на високому науковому рівні, грамотно, із зрозумілими висновками. Трапляються, правда, описки, зокрема на с. 136 є посилання на формулу (1.20) в той час як має бути (3.20).

Зроблені зауваження не мають принципового характеру і не впливають на загальне позитивне враження від дисертаційної роботи.

Анотеза в повній мірі відображає матеріал, викладений в дисертації. Основні результати дисертації в достатній мірі опубліковані у міжнародних наукових журналах та представлені на наукових конференціях. Достовірність отриманих в дисертації результатів базується на комплексному використанні сучасних експериментальних методик. Зроблені в роботі висновки логічно випливають з викладеного в дисертації матеріалу.

Дисертація є закінченою кваліфікаційною науковою роботою, що містить нові обґрунтовані результати відносно аналізу експериментальних кривих теплопровідності та температуропровідності одержаних для досліджених матеріалів. В роботі детально досліджено вплив катіонного заміщення атомів на критичну поведінку різних за природою структурних фазових переходів, вплив атомів германію та свинцю на критичну поведінку біля точки Ліфшиця, вперше виявлена унікальна трикритична точка Ліфшиця на діаграмі станів температура-концентрація для твердих розчинів. Ці результати роблять значний внесок у розвиток сучасної фізики напівпровідників і діелектриків, дослідження фазових переходів та критичних явищ.

Дисертаційна робота за значенням і новизною отриманих наукових результатів задовольняє усім вимогам "Порядку присудження наукових ступенів", затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567, а її автор Шваля Василь Іванович заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

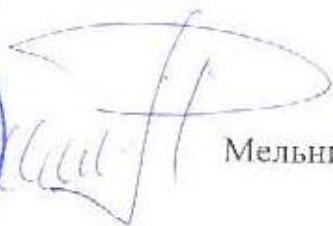
Завідувач відділу статистичної теорії  
конденсованих систем  
Інституту фізики конденсованих  
систем НАН України,  
доктор фіз.-мат. наук,  
професор

18.09.2017 р.



Козловський М.П.

Підпис Козловського М.П. засвідчує  
Вчений секретар Інституту фізики  
конденсованих систем НАН України,  
кандидат фіз.-мат. наук



Мельник Р.С.