

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію Швалі Василя Івановича
”Вплив ізовалентних домішок на критичну поведінку та термодинамічні властивості сегнетоелектричних кристалів $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$ ”, представлену на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Серед досліджень за основними напрямками фізики напівпровідників і діелектриків та фізики твердого тіла виділяються дослідження кристалів, у яких відбуваються структурні фазові переходи, що пов'язано з прикладним застосуванням таких матеріалів. Ці матеріали є зручними об'єктами для досліджень властивостей в околі фазових переходів, розуміння закономірностей яких є однією з основних проблем фізики конденсованого середовища. Враховуючи те, що більшість фазових переходів є переходами першого роду, а для зіставлення експериментальних результатів з теорією бажано в першу чергу досліджувати фазові переходи другого роду, кристали типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ є модельними об'єктами для таких досліджень. Більше того, як показали старші колеги дисертанта, в матеріалах цього типу при нормальному тиску з ізовалентним заміщенням сірки на селен реалізується полікритична точка Ліфшиця, і тому ці кристали є унікальними. Завдання детального дослідження критичної поведінки кристалів у околі полікритичних точок у таких об'єктах не може не бути актуальним, і було б невинувато не використати рідкісну можливість, надану природою. Це все підкреслює модельність об'єкта досліджень.

Незважаючи на те, що протягом останніх сорока років захищено не один десяток кандидатських і декілька добротних докторських дисертацій, присвячених дослідженням фізичних властивостей кристалів типу $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$ в околі фазових переходів, цей процес не зупиняється, і з розвитком нових оригінальних методів досліджень і вдосконаленням технологій отримання таких об'єктів тільки набирає обертів. Зараз, на підставі аналізу дисертаційної роботи ”Вплив ізовалентних домішок на критичну поведінку та термодинамічні властивості сегнетоелектричних кристалів $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$ ” можна сказати, що автором виконано помітний етап досліджень фазових переходів у цих модельних кристалах і твердих розчинах на їх основі сучасним методом фотопіроелектричної (ФПЕ) калориметрії з високим температурним розділенням, і в цьому представлена робота являє собою замкнуте і закінчене наукове дослідження, в якому отримано нові, науково обгрунтовані результати, що мають важливе значення для фізики структурних фазових переходів і полікритичних явищ.

На наш погляд, конкретні результати дисертації можна розділити на дві основні групи, перша з яких відображає результати термодинамічних досліджень модифікованих домішками германію, сурми та телуру кристалів

гіпотіодифосфату олова (підрозділи 4.1, 4.2), а друга – при катіонному заміщенні атомів олова на атоми свинцю, при якому утворюється неперервний ряд твердих розчинів $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ (підрозділи 3.2, 3.3, 4.3 та 4.4). Тут треба зазначити, що у другому розділі (підрозділи 2.1 та 2.2) автором описано експериментальні методи досліджень та представлено вдосконалену ним нову методику ”ФПЕ–передня конфігурація”, в якій використано в якості сенсора піроелектричний елемент LiTaO_3 . Слід відзначити, що методику було апробовано у діапазоні температур 20–400 K на матеріалах, які покривають широкий спектр значень параметрів ефузії, починаючи від теплових ізоляторів до хороших провідників тепла, та показано її ефективність при проведенні досліджень для кристалів в околі фазових переходів і, зокрема, для аналізу критичної поведінки аномалії теплоємності у магнетику EuCo_2As_2 біля температури фазового переходу при 42 K. В останньому підрозділі цього ж методичного розділу (на нашу думку, незрозуміло, чому) представлено й оригінальні дані стосовно теплопровідності кристалів $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$. Натомість тут варто було б окремим підрозділом надати розширену інформацію про технологічні аспекти отримання об’єктів досліджень. Тим більше, що у дисертації виникає цілий ряд запитань щодо кількісного вмісту домішок у реальному кристалі, оскільки відсутні дані, наприклад, енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії, спектроскопії тонкої структури розширеного рентгенівського поглинання та інших методів, які дозволили б підтвердити ступінь легування чи модифікації зразка. Слід відзначити, що бажано уточнити, які кристали внаслідок введення домішок є легованими, а які утворюють тверді розчини. На нашу думку, при катіонному заміщенні атомів олова на атоми свинцю або германію утворюються неперервні ряди твердих розчинів $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ або $(\text{Sn}_{1-y}\text{Ge}_y)_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$. Натомість автор вказує номінальну концентрацію атомів Pb (стр. 97, 112, 135 та ін.) і стверджує, наприклад, – $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, легований домішками 5% Pb, 8% Pb або 5% Ge (підрозділ 4.2). Варто було також провести дослідження еволюції спектрів раманівського розсіювання світла в таких об’єктах при модифікації, яка дала б, зокрема, інформацію про формування твердих розчинів та статистичний характер взаємозаміщення атомів у аніонній та катіонній підгратках. Насамкінець, на нашу думку, варто було б провести дослідження для більшої кількості модифікованих зразків методом фотопіроелектричної калориметрії. Слід розуміти, що на даний час такі кристали відсутні, і тому поки що рано говорити про закономірності зміни поведінки фазових переходів та полікритичних точок при модифікації кристалів $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ домішковими атомами, і тому також незрозумілим є пункт 5 висновків дисертації й автореферату. Виявлене у твердих розчинів $(\text{Sn}_{0.95}\text{Pb}_{0.05})_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.28}\text{S}_{0.72})_6$ існування унікальної трикритичної точки Ліфшиця при $T = 259.12$ K бажано було б підтвердити іншими методами, але, дослідження такого плану можуть бути предметом іншої дисертаційної роботи.

Деякі дефекти є в оформленні дисертації. Зокрема, в основному тексті присутні поодинокі граматичні помилки та технічні описки, інколи відсутні посилання на першоджерела, список публікацій автора в дисертації й авторефераті подано не в хронологічному порядку, неправильні позначення кристалографічних напрямів (наприклад, (010) замість [010] на стор. 97, 99, 101 та у підписах до рис.3.1, 3.2 та ін.), індекси y та x у формулах мають бути курсивом. Однак зазначені недоліки носять незначний характер і не можуть впливати на загальну високу оцінку дисертаційної роботи, яка містить значне число нових результатів, серед яких слід відзначити наступні:

1. Підтверджено, що введення Pb у кристалічну структуру сегнетоелектриків $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2\text{Se}_6$ різко знижує температуру фазових переходів першого та другого роду з одночасним розширенням існування неспівмірної модульованої фази. Показано, що аномалії оберненої температуропровідності біля неперервних переходів параелектрик-неспівмірна фаза для зразків із вмістом свинцю $y=0, 0.05$ та 0.1 описуються класом універсальності 3D-XY для двокомпонентного параметра порядку.

2. Вивчено вплив різних механізмів ангармонізму (сильна фонон-фононна взаємодія, флуктуації маси взаємозаміщуваних атомів, релаксація неподіленої електронної пари) на термодинамічні властивості сегнетоелектричних твердих розчинів. Встановлено, що досліджені зразки володіють дуже низькою теплопровідністю у порівнянні з іншими кристалічними тілами, яка становить порядку 0.5 Вт/мК при температурах близьких до кімнатної.

3. Виявлено розташування унікальної трикритичної точки Ліфшиця на фазовій діаграмі сегнетоелектричних твердих розчинів $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ з координатами $T = 259.12 \text{ К}$, $x = 0.28$, $y = 0.05$.

Представлено й інші результати, але вищезгаданих достатньо, на нашу думку, щоб відзначити загальний високий науковий рівень дисертаційної роботи В.І.Швалі, певні аспекти якої, безумовно, мають також і практичне значення.

Зазначимо, що дисертаційне дослідження В.І.Швалі виконано у відповідності до галузевих тем та за підтримки міжнародних програм, зокрема: "Халькогенідні кристали фероїків різної розмірності для бістабільних елементів електроніки" (№ державної реєстрації 0115U001092), "Процеси в матеріалах з керованою динамікою структури для пристроїв з надшвидкою обробкою даних" (№ державної реєстрації 0116U004786), PhD-програми між Україною (Ужгородський національний університет, м. Ужгород) та Іспанією (університет Країни Басків, м. Більбао), гранту ЄС в рамках програми ERASMUS MUNDUS ACTIVE (2014–2016 pp.), за підтримки FEDER (MAT2011-23811), Gobierno Vasco (IT619-13) та UPV/EHU (UFI11/55).

Актуальність теми дисертації, вибір об'єктів та методів досліджень, відзначена наукова новизна отриманих результатів засвідчують високий науковий рівень дисертаційного дослідження. Отримані автором дисертації

результати опубліковано у наукових фахових журналах (International Journal of Thermal Sciences, Thermochemica Acta, International Journal of Thermophysics, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Journal of Materials Science, Journal of Alloys and Compounds, Ferroelectrics), оприлюднено на ряді авторитетних міжнародних та українських наукових конференціях і семінарах. Текст автореферату дає достатньо повне представлення про зміст дисертації.

Результати досліджень можуть бути використані, зокрема, в Інституті фізики конденсованого стану НАН України (м. Львів), НТК "Інститут монокристалів" НАН України (м. Харків), Інституті фізики напівпровідників імені В.Є.Лашкарьова НАН України (м. Київ), Інституті фізики НАН України (м. Київ), Національному університеті "Львівська політехніка", НВО "Термоприлад" (м. Львів), Львівському національному університеті імені Івана Франка, Ужгородському національному університеті та інших установах.

На нашу думку, дослідження **"Вплив ізовалентних домішок на критичну поведінку та термодинамічні властивості сегнетоелектричних кристалів $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$ "** повністю відповідає затвердженням Постановою Кабінету Міністрів України від № 567 24 липня 2013 року вимогам Департаменту атестації кадрів МОН України щодо кандидатських дисертацій, а його автор, Василь Іванович Шваля, безсумнівно заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук.

Офіційний опонент, доктор фіз.-мат. наук,
завідувач відділу матеріалів функціональної
електроніки Інституту електронної
фізики НАН України



О. В. Гомоннай

Підпис Олександра Васильовича Гомонная засвідчую:

Вчений секретар Інституту
електронної фізики НАН України
кандидат хімічних наук



Л.Г. Романова