

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу
Медулича Миколи Михайловича
"Динаміка ґратки та ефекти електрон-фононої взаємодії
в сегнетоелектриках типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ",
представлену на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук
за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Дослідження матеріалів, у яких відбуваються структурні фазові переходи, посідають важливе місце в галузі фізики напівпровідників і діелектриків та фізики твердого тіла, оскільки розуміння закономірностей, які мають місце при фазових переходах, є однією з основних проблем фізики конденсованого середовища. Модельними об'єктами для досліджень такого плану можуть бути кристалічні сегнетоелектрики-напівпровідники типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ з тривимірною морфологією та шаруваті кристали сегнетоелектриків типу CuInP_2S_6 . Можливість зміни хімічного складу шляхом заміщення атомів у катіонній і аніонній підґратках дозволяє змінювати параметри матеріалів у широких межах, що суттєво розширює області їх застосування. Враховуючи те, що протягом останніх кількох десятих років захищено велику кількість кандидатських та докторських дисертацій, присвячених дослідженням фізичних властивостей кристалів типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та їх хімічних аналогів в околі фазових переходів, важко знайти ті завдання, які варто вирішувати, і розв'язання яких може бути важливим як з фундаментальних, так і з практичних аспектів. Фосфоровмісні халькогеніди металів з шаруватою та тривимірною кристалічною структурою добре підходять в якості об'єктів для вивчення ангармонізму кристалічної ґратки та проявів електрон-фононої взаємодії, тому у дисертаційній роботі Медулича М.М. зроблено спробу отримання нових даних саме в такому напрямку. Слід відзначити, що актуальність дисертації визначається також і її зв'язком з рядом бюджетних тем, які виконувались у ДВНЗ "Ужгородський національний університет".

Побудова і структура роботи в основному задовольняють вимоги щодо оформлення кандидатської дисертації. Загальний обсяг роботи – 160 сторінок, включаючи 92 рисунки та 4 таблиці, список цитованої літератури становить 146 найменувань. Дисертація містить вступ, у якому вказано на актуальність роботи, обґрунтовано вибір об'єктів і визначено завдання дисертаційного дослідження, чотири розділи, висновки, список цитованої літератури.

У першому розділі розглянуто особливості структури і фазових переходів у кристалах типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, відзначено вклад стереоактивності катіонів олова у виникнення спонтанної поляризації, зроблено короткий огляд природи виникнення поляронів і поляронних екситонів, розглянуто теоретичні підходи пояснення їх участі у перенесенні зарядів у матеріалах даного типу, описано експериментальні методики досліджень. Другий розділ присвячений поляронним ефектам у тривимірних кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$. На основі першопринципних розрахунків електронних енергетичних спектрів кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ з бездефектною ґраткою та кристалів з вакансіями олова і сірки приведено інтерпретацію поляронних механізмів спостережуваних діелектричних релаксацій,

температурних залежностей спектрів термолюмінесценції та фотолюмінесценції при залученні механізмів донорно-акцепторної компенсації в досліджуваних напівпровідниках. У третьому розділі приведено результати досліджень $T-p-y$ діаграми у змішаних кристалах $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$. Для сегнетоелектриків $Sn_2P_2S_6$ встановлено важливість у формуванні сегнетоелектричного стану валентних флуктуацій, зумовлених диспропорціюванням зарядів катіонів фосфору $P^{4+} + P^{4+} \rightarrow P^{3+} + P^{5+}$. У четвертому розділі наведено результати теоретичних розрахунків фононних спектрів, які зіставлено з експериментальними даними для об'єктів дисертаційного дослідження. Розглянуто нелінійну динаміку сегнетоелектриків типу $Sn_2P_2S_6$ та $CuInP_2S_6$ з багатоямним локальним потенціалом.

Переходячи до конкретних результатів дисертаційної роботи, які визначають новизну, на наш погляд, можна відзначити, що здобувачем розраховано фононні спектри та парціальну фононну густину станів, структуру електронної зони та парціальну електронну густину станів для парафази кристалів $Pb_2P_2S_6$ й отримано задовільне узгодження з відомими експериментальними даними. Новими та важливими результатами, одержаними автором дисертаційної роботи, є результати досліджень спектроскопії комбінаційного розсіювання фазових переходів у кристалах $CuInP_2Se_6$ в широкому інтервалі температур. Цікавим є факт виявлення для кристалів $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$ кореляції між поляронними релаксаційними ефектами на температурній залежності діелектричної проникності та наявністю трикритичної точки на діаграмі "температура-хімічний склад" при $y \approx 0.3$ та $T \approx 200$ К, що поєднує уявлення про фазову діаграму в моделі Блюме-Емері-Гріффітса та поляронні екситони в системах з трійним локальним потенціалом.

Достовірність отриманих результатів визначається надійністю експериментальних методик, зіставленням експериментальних висновків з даними теоретичних розрахунків, проведених дисертантом за допомогою апробованих методів у рамках відомих моделей. Отримані автором дисертації результати опубліковано у фахових наукових журналах, оприлюднено на ряді авторитетних українських і міжнародних наукових конференцій.

У роботі є і деякі недоліки, основні з них наступні:

1. У дисертації й авторефераті автором сформульовано висновок, що, згідно з даними резонансної спектроскопії комбінаційного розсіювання світла, в сегнетоелектриках $Sn_2P_2S(Se)_6$ та $CuInP_2S(Se)_6$ ангармонізм динаміки ґратки значною мірою залежить від електрон-фононної взаємодії. Цей висновок автором зроблено на основі досліджень змін спектрів КР у процесі запису експериментальних спектрів при одночасному додатковому освітленні кристала $Sn_2P_2S_6$ лазером довжиною хвилі 532 нм і потужністю 135 мВт (підрозділ 2.1, рис. 2.6 та підрозділ 4.3, рис. 4.18), кристала $CuInP_2Se_6$ при збудженні лазером з довжиною хвилі 785 нм (підрозділ 1.5) та аналізуючи літературні дані для кристала $Sn_2P_2Se_6$ (підрозділ 4.3, рис. 4.19), які отримано при збудженні титансамфіровим лазером з довжиною хвилі 740 нм. На нашу думку, отриманих автором результатів недостатньо для формулювання такого висновку. При таких дослідженнях важливо вказувати не потужність лазера, а густину потужності. Чи досягалися умови резонансного КРС? Незрозуміло, яким чином це контролювалось і яка тривалість фіксації спектрів КРС при дії додаткового освітлення. Самі зміни спектрів, які за твердженням автора фіксуються як "зсув

коливних мод в сторону низьких частот на величини $1-2 \text{ см}^{-1}$ і вплив на їх форму", представлені на вищезазначених відповідних рисунках, не виглядають переконливо.

2. При дослідженні й аналізі температурної залежності низькоенергетичної частини спектрів комбінаційного розсіювання світла сегнетоелектриків $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ автор вдається до поділу спектрів на контури (підрозділ 2.1). Незрозуміла процедура такого аналізу. З тексту роботи і наведених рисунків не ясно, яким чином зі спектрів віднімався вклад релеївського розсіювання. Чому саме таку кількість додаткових смуг використано? Адже апроксимацію необов'язково здійснювати трьома контурами.

3. На рис. 3.10 зображено фазові діаграми матеріалів даного класу, побудова яких, судячи зі змісту роботи, автором вважається одним з основних здобутків дисертаційної роботи. На нашу думку, вона є занадто громіздкою і задля кращої інформативності і зрозумілості наведених даних оформлення її слід було б здійснити лаконічніше, супроводжуючи результат детальним текстовим поясненням. Також зауважимо, що більшість результатів досліджень, використаних при побудові даних фазових діаграм, було проведено раніше і, отже, їх не можна трактувати в якості новизни наукової роботи.

4. Зауваження стосовно оформлення та тексту дисертаційної роботи і представлення експериментальних результатів, слід, на наш погляд, розділити на окремі позиції. Так:

а) дисертаційна робота містить велику кількість ілюстрацій (92 рисунки). Однак слід зауважити, що в експериментальній частині значну кількість рисунків запозичено з наукових статей інших авторів з відповідними посиланнями на першоджерела, що суттєво ускладнює ознайомлення з результатами, отриманими автором у рамках дисертаційного дослідження. Так, наприклад, у розділі 2 лише 15 з 26 рисунків ілюструють результати власних досліджень. Така ж тенденція спостерігається й в інших розділах дисертації. Крім цього, інколи незрозуміло (наприклад, рис. 4.1 і підпис до рисунку), чи представлений результат, зокрема, стосовно еволюції триямного локального потенціалу для флуктуацій спонтанної поляризації при стисненні кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ є авторським та опублікованим в роботі [6], чи є запозиченим з літератури, враховуючи, зокрема, перше речення підрозділу 4.1, в якому вказано посилання на роботу [39] інших авторів (Phys.Rev.Lett. (2007), 99, 207601).

б) дисертанту варто було, враховуючи вищенаведене зауваження, в кінці кожного розділу навести висновки, в яких було б сформульовано основні результати, що дозволило б акцентувати увагу на конкретних авторських результатах у рамках дисертаційного дослідження.

в) неякісно оформлено список використаних джерел. Незрозуміло, чому у списку літератури посилання на публікації в українських та російських журналах написано англійською мовою. У деяких випадках один і той же журнал, наприклад, "Фізика твердого тела" можна знайти у трьох різних варіантах. У роботі [119] не вказано авторів, у роботі [4] не вказано рік публікації, посилання [29] є [35] ідентичними, у посиланнях [101]–[104] та деяких інших не вказано кінцеві сторінки і т.д. У тексті дисертації присутні поодинокі граматичні помилки та технічні описки, позначення деяких фізичних величин,

зокрема тиску та температури, які найчастіше зустрічаються в тексті, мають бути виконані курсивом.

Незважаючи на зауваження, можна вважати, що дисертація Медулича М.М. є завершеною науково-дослідною роботою, яка, розв'язуючи конкретні актуальні завдання фізики фазових переходів у кристалах типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та CuInP_2S_6 , вносить певний вклад у розуміння природи досліджуваних процесів. Результати дисертаційної роботи мають в основному фундаментальне значення, а також можуть бути корисними для прикладних розробок при створенні робочих елементів різноманітних пристроїв на базі досліджуваних матеріалів. Автореферат дисертації правильно та достатньо відображає зміст опублікованих робіт і дисертації. Результати досліджень можуть бути використані, зокрема, в Інституті фізики конденсованих систем НАН України, Інституті прикладної оптики НАН України, Інституті проблем реєстрації інформації НАН України, Інституті проблем матеріалознавства НАН України, Інституті фізики НАН України, Інституті фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України, Львівському національному університеті імені Івана Франка, Чернівецькому національному університеті імені Юрія Федьковича та інших установах.

Таким чином, представлена дисертаційна робота "Динаміка ґратки та ефекти електрон-фононої взаємодії в сегнетоелектриках типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ " відповідає затвердженим Постановою № 567 від 24 липня 2013 року Кабінету Міністрів України вимогам Департаменту атестації кадрів МОН України щодо кандидатських дисертацій, а її автор, Медулич Микола Михайлович, заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

Офіційний опонент,
завідувач відділу матеріалів
функціональної електроніки
Інституту електронної фізики НАН України,
доктор фізико-математичних наук



Гомоннай О.В.

Підпис Олександра Васильовича Гомонная засвідчую:

Вчений секретар
Інституту електронної фізики НАН України,
кандидат хімічних наук



Романова Л.Г.