

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Медулича Миколи Михайловича

**"Динаміка ґратки та ефекти електрон-фононної 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

Дисертація М.М. Медулича присвячена комплексному дослідженню кристалів фосфоровмісних халькогенідів металів типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ з тримірною та типу CuInP_2S_6 з шаруватою кристалічною структурою. Згадані кристали стали модельними об'єктами для вивчення ангармонізму кристалічної ґратки та проявів електрон-фононної взаємодії в кристалах з різними типами хімічного зв'язку. Дослідження ангармонізму динаміки ґратки представляє важливу та актуальну наукову задачу, оскільки дозволяє прояснити низку важливих фізичних ефектів, особливо в області фазових переходів.

Основною характерною рисою дисертаційної роботи М.М. Медулича є поєднання широкого спектру експериментальних досліджень і сучасних теоретичних розробок та розрахунків, результатом чого є новий підхід у розумінні явища фазових переходів, перенесенні заряду та виникненні спонтанної поляризації у матеріалах даного типу.

В цілому робота є узагальненням вже відомих досягнень і знань в області розуміння явища електрон-фононних взаємодій і водночас проміжним етапом розуміння процесів, які відбуваються в електронній і фононній підсистемах досліджуваних об'єктів, який може бути базовим для подальших, більш глибоких досліджень в даному напрямку. В роботі чітко відображена її наукова новизна, яка проявляється, зокрема, у новому підході при поясненні утворення енергетичних рівнів в забороненій зоні досліджуваних кристалів, а також у визначенні впливу валентних флуктуацій іонів фосфору при формуванні сегнетоелектричного стану в кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Дослідження електрон-фононної взаємодії шаруватих кристалів типу CuInP_2S_6 якісно доповнюють загальну картину викладеного матеріалу.

Побудова і структура дисертації в цілому задовольняють вимогам щодо оформлення кандидатських дисертацій. Вона містить вступ, у якому представлено мотивацію досліджень, обґрунтовано перспективність застосування об'єктів дослідження і визначено завдання дисертаційного дослідження, чотири розділи (три з яких оригінальні), висновки, список цитованої літератури.

У першому розділі, традиційно для таких досліджень, розглянуто особливості структури і фазових переходів в кристалах типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, визначено внесок стереоактивності неподіленої електронної пари йонів Sn^{2+} у формування сегнетоелектричного стану в досліджуваних матеріалах, роз'яснено прояв поляронів і поляронних екситонів у фізичних властивостях досліджуваних кристалів, розглянуті теоретичні підходи пояснення їх участі у перенесенні заряду в матеріалах даного типу, приведений опис методики використаних експериментальних досліджень.

В другому розділі розглядаються поляронні ефекти, які мають місце в тримірних кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$. Базуючись на першопринципних розрахунках електронних енергетичних спектрів кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ з бездефектною ґраткою та кристалів з вакансіями олова та сірки, приведена інтерпретація поляронних механізмів ангармонізму динаміки ґратки, що проявляється у профілі коливних мод спектрів комбінаційного розсіяння світла, виявлених аномалій низькотемпературної діелектричної релаксації, температурних залежностей спектрів термolumінесценції та фотolumінесценції при залученні механізмів донорно-акцепторної компенсації в досліджуваних напівпровідниках.

Третій розділ має в основному аналітичний характер. В ньому наводяться результати досліджень $T-P$ – концентрація діаграм у змішаних кристалах $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$, для яких побудовані відповідні фазові діаграми, подаються результати першопринципного розрахунку електронної структури, фононного спектру та відповідні густини станів як електронних, так і фононних спектрів кристалу $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ у параелектричній фазі. З використанням теоретичної моделі Блюма-Емері-Гріфітса проаналізовано роль валентних флуктуацій в механізмі виникнення спонтанної поляризації сегнетоелектриків $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. На основі моделі ангармонічних квантових осциляторів запропоновано механізм сегнетоелектричного фазового переходу в кристалах згаданого типу. Для сегнетоелектриків $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ встановлено, що у формуванні сегнетоелектричного стану окрім йонної складової, пов'язаної з

йонністю катіона Sn^{2+} , важливу роль відіграють валентні флуктуації, зумовлені з перерозподілом зарядів катіонів фосфору $\text{P}^{4+} + \text{P}^{4+} \rightarrow \text{P}^{3+} + \text{P}^{5+}$.

Четвертий розділ присвячений вивченню нелінійних явищ в сегнетоелектриках з багатоямним локальним потенціалом. З використанням моделі ангармонічних квантових осциляторів детально проаналізовано вплив температури та гідростатичного тиску на флуктуації псевдоспінів для системи з трійним ангармонічним потенціалом. Аналітичні результати застосовані для пояснення експериментальних даних. В цьому ж розділі також наведені експериментальні результати по температурній еволюції комбінаційного розсіяння світла в кристалах $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ та прояву нелінійної динаміки кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в збудженому стані у спектроскопічних оптичних дослідженнях.

Загальний обсяг роботи – 160 сторінок, включаючи 92 рисунки та 4 таблиці, список цитованої літератури складає 146 найменувань.

За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 25 робіт, з них 6 статей у фахових журналах. Публікації, як і автореферат дисертації, повністю відображають зміст дисертаційної роботи.

Робота містить і деякі недоліки, основні з них наступні.

1. Комплексність роботи, багатоманіття експериментальних та теоретичних методів дослідження мало й негативний наслідок. Автору не завжди вдалося пов'язати між собою результати різного типу досліджень та запропонувати цілісну інтерпретацію спостережуваних фізичних явищ. Так, наприклад, в дисертації описано результати дослідження спектрів комбінаційного розсіяння кристалів $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (параграф 3.2) а також результати першопринципного розрахунку фононного спектру кристалів згаданого типу (параграф 3.3). Проте, автор не провів інтерпретацію своїх експериментальних даних базуючись на результатах розрахунку коливного спектру в центрі зони Брилюєна, що могло б посередньо показати вплив ангармонічних ефектів, яким таку велику увагу присвячено в роботі. З іншого боку, з порівняння розрахованих та експериментальних фононних частот можна було б зробити висновок про коректність проведеного розрахунку.

Іншим прикладом недостатнього зв'язку між результатами різного типу експериментів може бути вже згаданий параграф 3.2, в якому викладаються результати комбінаційного розсіяння світла $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$. В другому абзаці цього

параграфу подаються результати діелектричних досліджень, які логічно не пов'язуються автором з результатами оптичних спектроскопічних досліджень.

2. В останньому четвертому розділі (параграф 4.4) автор наводить детальні результати температурних досліджень спектрів комбінаційного розсіяння світла кристалу CuInP_2S_6 . Для інтерпретації таких експериментальних даних доцільно було б використати результати теоретичного розгляду, наведені раніше в параграфі 4.2 (рис. 4.8) стосовно температурної залежності спектра флуктуацій псевдоспіна для ангармонічного квантового осцилятора, оскільки автор стверджував, що така модель відображає температурну еволюцію релаксаційної динаміки катіонів міді в кристалах CuInP_2S_6 .

3. Для демонстрації впливу ізоморфного заміщення йонів Pb і Sn на діелектричні властивості $(\text{Pb}_{1-y}\text{Sn}_y)_2\text{P}_2\text{S}_6$ варто показувати вплив лише одного параметру, а не двох зразу. Так, на рис. 3.5 температурна залежність уявної частини діелектричної проникності $(\text{Pb}_{1-y}\text{Sn}_y)_2\text{P}_2\text{S}_6$ наведена для двох різних концентрацій Pb у двох різних частотних діапазонах зовнішнього електричного поля. Хоча один частотний діапазон включений в інший, але значення частот, приведені на рис. 3.5 не співпадають для обох діапазонів. Як результат, не зовсім зрозуміло, чи показані зміни виникають внаслідок ізоморфного заміщення чи впливу частоти електричного поля.

4. Цікавим є спостереження асиметричного розширення низькочастотної лінії в спектрі комбінаційного розсіяння світла кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при підході до точки фазового переходу з боку низьких температур, що дало підставу автору ввести три нових фононних моди для опису контуру лінії. Проте, цей факт виявився описаним лише в авторефераті дисертації (стор. 6, рис. 1.а) і зовсім не згаданим в параграфі 2.1, в якому аналізується прояв ангармонізму в спектрах комбінаційного розсіяння світла і де рисунок 2.4, власне, подається.

Незважаючи на вказані зауваження, 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 науковий внесок у розуміння природи досліджуваних процесів. Автореферат оформлений згідно чинних вимог і в загальному відображає зміст дисертації.

Підсумовуючи, можна констатувати, що дисертаційна робота "Динаміка ґратки та ефекти електрон-фононної взаємодії в сегнетоелектриках типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ "

відповідає затвердженням 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,
провідний науковий співробітник відділу
квантової статистики
Інституту фізики конденсованих систем
НАН України,
доктор фізико-математичних наук



Щур Я.Й.

Підпис Я.Й. Щура засвідчую:

Вчений секретар
Інституту фізики конденсованих систем НАН України,
кандидат фіз.-мат. наук



Мельник Р.С.