

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Молнара Олександра Олександровича "Релаксаційні явища у кристалах фосфоровмісних халькогенідів з різним типом дипольного упорядкування", подану на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

У зв'язку з розвитком сучасних технологій та їх впровадженням у промислове виробництво одним з основних завдань, що постає перед науковцями, є пошук нових технологічних матеріалів з прогнозованими та керованими параметрами. До таких перспективних матеріалів, що можуть стати основою для створення активних елементів сучасної функціональної електроніки, належать складні халькогеніди, здатні проявляти напівпровідникові, сегнетоелектричні, феромагнітні, сегнетоеластичні, суперіонні та інші властивості. Серед речовин даного класу виділяється група гексагіпотіо(селено)дифосфатів (найбільш вивченим її представником є $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$), перспективних для застосування в нелінійно-оптичних пристроях, у п'єзоелектричних перетворювачах і датчиках, електронних пристроях, комірках пам'яті, твердотільних джерелах живлення тощо. Перспективи практичного використання нових матеріалів даного класу передбачають необхідність різнобічних досліджень їхніх фізичних властивостей та дії на них зовнішніх факторів. Це обумовлює актуальність теми дисертації О.О. Молнара, присвяченої розв'язанню наукової проблеми всебічного дослідження фізичних властивостей та релаксаційних явищ у кристалах фосфоровмісних халькогенідів з різним типом дипольного упорядкування.

Коло окреслених автором завдань для досягнення поставленої мети дослідження включало як прикладні завдання (створення автоматизованих вимірювальних систем для дослідження діелектричних та електрофізичних властивостей матеріалів у широкому частотному та температурному діапазонах, побудова системи прецизійного контролю температури для дослідження об'єктів в околі фазових переходів), так і фундаментальні аспекти (дослідження впливу нерівноважного характеру електронної системи на доменну структури фосфоровмісних халькогенідних сегнетоелектриків, вивчення релаксаційних процесів у низькотемпературній ділянці сегнетоелектричної фази тіо(селено)гіподифосфатів олова, вивчення впливу дефектів кристалічної структури на ефективність запису теплової пам'яті у несумірній фазі сегнетоелектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, на аномальний гістерезис температурної залежності діелектричних властивостей у цій фазі та на фазові переходи у $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, дослідження температурних залежностей фізичних характеристик сегнетоелектриків $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$, побудова фазової (x, T) -діаграми шаруватих кристалів $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$ та ін.). Коло досліджуваних матеріалів охоплює як добре відомі об'ємні сегнетоелектрики $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$, так і менш досліджені шаруваті кристали $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$ та CuCrP_2S_6 . Додаткове варіювання характеристик досліджуваних матеріалів забезпечувалося за рахунок легування, зміни компо-

ментного складу твердих розчинів, впливу зовнішніх чинників (температура, опромінення високоенергетичними електронами і γ -випромінюванням). Достовірність одержаних результатів визначається надійністю та різноманітністю застосованих методів дослідження (температурно-частотні вимірювання електропровідності, діелектричної проникності та тангенса кута діелектричних втрат, раманівська спектроскопія, вивчення процесів перемикання в сегнетоелектриках-напівпровідниках, атомна силова мікроскопія, мікроскопія п'єзоелектричного відгуку) та використанням відомих теоретичних підходів і моделей до інтерпретації отриманих експериментальних даних.

У результаті проведених досліджень автором було отримано цілу низку важливих та цікавих результатів, наукова новизна яких не викликає сумніву і які вносять значний внесок у розуміння релаксаційних явищ у діелектричних та коливних спектрах тіо(селено)гіподифосфатів, у встановлення природи сегнетоелектричної, сегнетиелектричної, антисегнетоелектричної, несумірної фази у цих матеріалах, з'ясування впливу особливостей отримання, легування та післяростової модифікації на їх фізичні властивості. До найбільш вагомих і пріоритетних результатів, на нашу думку, слід віднести виявлене автором зміщення точки Ліфшиця на діаграмі станів кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та поява несумірної фази внаслідок перенормування просторової дисперсії коефіцієнта жорсткості для флуктуацій параметра порядку при зміні концентрації носіїв заряду на домішкових енергетичних рівнях. Не менш цікавими і важливими, на наш погляд, є побудова (x, T) -діаграми для змішаних кристалів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ та виявлення морфотропної межі між моноклінними та тригональними фазами при $x = 0.8$, а також стан дипольного скла в $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ в інтервалі концентрацій $x = 0.3-0.75$. Заслуговує окремої уваги висновок про несумірний характер проміжної фази у кристалі CuCrP_2S_6 , зроблений на основі температурної залежності діелектричної проникності та її температурного гістерезису.

Виявлений у дисертації для сегнетоелектриків типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ефект перемикання поляризації у вигляді подвійної петлі діелектричного гістерезису може стати основою для подальшого практичного застосування для розробки пристроїв пам'яті багаторівневого типу. Варто відзначити й інші результати дисертаційного дослідження, важливі для потенційного практичного використання досліджуваних матеріалів. Зокрема, йдеться про використання шаруватих кристалів фероїків у ролі комірок пам'яті з великою швидкодією та малими розмірами. Встановлений у дисертації контрольований вплив легування та післяростової модифікації на фізичні властивості кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ може стати основою пошуку цілеспрямованого пошуку матеріалів із наперед заданими параметрами. Зазначимо, що самостійну практичну цінність мають створені автором автоматизовані вимірні системи для дослідження електричних характеристик та презиційного контролю температури, які можуть бути використані при проведенні наукових досліджень.

Водночас слід зауважити, що дисертаційна робота О.О. Молнара не позбавлена й окремих недоліків, серед яких, на нашу думку, варто виділити такі:

1. Авторів, на нашу думку, не вдалося уникнути надмірної деталізації викладу результатів своїх досліджень, що призвело до її загального обсягу дисертації аж у 509 сторінок (без додатків – 491 стор.). Трапляються окремі повтори: наприклад, методику вимірювання спектрів комбінаційного (раманівського) розсіювання описано у відповідному підрозділі (стор. 124–126), але потім при аналізі отриманих результатів (стор. 142) окремі її аспекти наводяться повторно. Зміст дисертації викладено у 11 розділах. Без сумніву, структурування змісту дисертації є прерогативою автора, але нам здається, що об'єднання деяких розділів, а також уникнення повторів дозволило б дещо скоротити надмірний обсяг дисертації.

2. При аналізі спектрів раманівського розсіювання кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ автор розглядає температурні залежності спектрального положення та відносної інтенсивності відповідних спектральних ліній $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (стор. 146–148) та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (стор. 162–163), але при цьому не наводить аналізу температурної поведінки напівширин цих ліній. Відомо, що напівширина є важливим параметром, який характеризує динаміку кристалічної ґратки, і її аналіз, на нашу думку, дозволив би отримати важливу інформацію додатково до отриманих автором даних про поведінку частот та інтенсивностей раманівських ліній.

3. При опроміненні кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ високоенергетичними електронами та γ -випромінюванням (підрозділ 10.4) не вказано енергії γ -випромінювання, а також не вказано, чи проводився при опроміненні контроль температури та чи здійснювалося примусове охолодження зразків. Остання деталь може мати істотне значення з огляду на можливість температурного відпалу утворених радіаційних дефектів безпосередньо при опроміненні за рахунок нагрівання зразків. Невдалим, на нашу думку, є і вжите у висновку формулювання "радіаційне опромінення".

4. Є зауваження щодо оформлення дисертації. Зокрема, в розширеній анотації англійською мовою, що передує власне змісту дисертації, більшість розділів іменується словом "section", а деякі розділи (сьомий, дев'ятий і одинадцятий) – словом "chapter", хоча логіка вимагає, щоб усі ці формально рівноцінні розділи іменувалися одним словом – так, як це, власне, зроблено в українському варіанті тексту. У дисертації паралельно вживаються два синонімічні терміни "раманівська спектроскопія" (стор. 141, 146, 148, 150, 165, 304 та ін.) і "спектроскопія комбінаційного розсіювання" (стор. 124, 142, 147, 163 та ін.), а також "частота" (стор. 306) і "хвильове число" (стор. 307–308), але вказівки на їх синонімічність не зроблено. Трапляються поодинокі друкарські помилки у написанні хімічних формул (" SbSJ " на стор. 138, 139) та назв хімічних сполук ("тиогіподифосфат олова" на стор. 236), окремі русизми ("слід відмітити" на стор. 152 замість "слід зазначити"), поєднання характерних для англійської літератури префіксів з українськими позначеннями одиниць вимірювання (5000 μcd замість 5000 $\text{m}\mu\text{cd}$ на стор. 142). До недоліків оформлення слід віднести також недотримання загальноприйнятих правил щодо вживання курсиву і прямого накреслення шрифту у буквених позначеннях для фі-

зичних величин, математичних функцій та хімічних сполук у формулах, винесених в окремі рядки, та всередині тексту.

Однак, ці зауваження не зменшують наукової цінності роботи О.О. Молнара. В цілому дисертація являє собою закінчене наукове дослідження, в якому отримано нові, науково обґрунтовані результати в галузі фізики напівпровідників та сегнетоелектриків.

На наш погляд, результати роботи можна рекомендувати для використання науковцями, що працюють у галузі фізики твердого тіла, а також при розробці лекційних курсів з фізики напівпровідників та фізики твердого тіла, зокрема в Інституті фізики НАН України, Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, Інституті конденсованих систем НАН України, Київському національному університеті ім.Т. Г. Шевченка, Національному університеті "Львівська політехніка", Львівському національному університеті ім. І.Франка, Чернівецькому національному університеті ім. Ю. Федьковича, Ужгородському національному університеті, в інших наукових та освітніх установах України.

Текст автореферату відображає основний зміст дисертації. Отримані автором результати опубліковано в 35 статтях у наукових фахових журналах, оприлюднено на ряді авторитетних всеукраїнських та міжнародних наукових форумів. Зазначимо, що дисертаційне дослідження О.О. Молнара виконано у відповідності до науково-дослідних тем, які виконувалися в Ужгородському національному університеті.

Враховуючи наведені вище аргументи, вважаю, що дисертаційна робота "Релаксаційні явища у кристалах фосфоровмісних халькогенідів з різним типом дипольного упорядкування" цілком задовольняє вимоги департаменту атестації кадрів МОН України щодо докторських дисертацій, а її автор, Олександр Олександрович Молнар, заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

доктор фіз.-мат. наук,
провідний науковий співробітник
Інституту електронної фізики НАН України



Ю.М. Ажнюк

Підпис Ю.М. Ажнюка засвідчую:

Вчений секретар
Інституту електронної фізики НАН України



Л.Г. Романова

24.05.2019р