

## ВІДГУК

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

Стрімкий розвиток сучасної електроніки потребує зміни класичної напівпровідникової схемотехніки з поступовим переходом до функціональних елементів, які передбачають використання різних фізичних явищ для збільшення швидкодії та більш щільної концентрації компонент. Серед матеріалів, на основі яких можуть бути створені активні елементи пристроїв функціональної електроніки, найбільш перспективними є складні напівпровідникові халькогеніди, на діаграмах стану яких реалізуються різноманітні фази — сегнетоелектричні, феромагнітні, сегнетоеластичні, суперіонні та різного типу метастабільні стани. Саме в такому ключі проводились дослідження, які підсумовано у дисертаційній роботі О.О.Молнара. **Актуальність роботи** визначається підвищеним інтересом до проблеми створення та керування властивостями нових складних напівпровідникових халькогенідів з різним типом дипольного упорядкування. Обрана дисертантом тема досліджень лежить у руслі основних напрямків розвитку знань, які розробляються різними групами фізиків в провідних наукових центрах України та світу.

**Метою роботи** було комплексне дослідження фізичних властивостей та релаксаційних явищ у кристалах фосфоровмісних халькогенідів з різним типом дипольного упорядкування.

### **Аналіз змісту дисертації**

Дисертаційна робота Молнар О.О. складається зі вступу, одинадцяти розділів, десять з яких містять оригінальні результати, отримані автором, висновків і списку використаних джерел зі 468 найменувань. Дисертація викладена на 509 сторінках, містить 197 рисунків і 15 таблиць.

У вступі обґрунтовано актуальність та доцільність теми досліджень, чітко сформульовано мету, детально визначені завдання, предмет і методи досліджень, показана наукова новизна та практична цінність одержаних результатів, наведено відомості про апробацію роботи й особистий внесок автора.

Перший розділ присвячений розгляду особливостей структури та фізичні властивості відомих кристалів сімейства  $Me/Me_2P_2S(Se)_6$ . Проаналізовані різні типи сегнетоелектричного, магнітного та іонного упорядкування в цих матеріалах, та їх зв'язок зі структурними змінами кристалічної ґратки. У другому розділі представлені методи отримання монокристалів типу  $Me/Me_2P_2S(Se)_6$ , та їх вплив на електрофізичні властивості цих матеріалів.

У третьому розділі описано використані методики дослідження фізичних властивостей сегнетоелектриків-напівпровідників, таких як діелектрична спектроскопія на низьких та високих частотах, вивчення процесів переключення, а також спектрів комбінаційного розсіювання. Особливу увагу приділено вимірюванню та стабілізації температури. Автором розроблений кріостат занурюваного типу з мікропроцесорною системою регулювання температури, яка дозволяє вимірювати, стабілізувати та змінювати температуру з високою точністю ( $\pm 0.002$  K).

У четвертому розділі подано результати дослідження релаксаційних явищ у сегнетоелектричній фазі кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ . В слабкому вимірному полі доменні границі здійснюють коливання навколо положення рівноваги, що призводить до появи додаткового вкладу в діелектричну проникність. Також низькотемпературні аномалії діелектричної проникності в сегнетоелектричній фазі кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  та  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  спостерігаються та пояснюються появою та динамікою поляронів малого радіусу. Пониження іонності хімічних зв'язків знижує електрон-фононну взаємодію в селен вмісній сполуці, що проявляється як зміщення процесів діелектричної релаксації від 50 K в  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  до 35 K в  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ .

У п'ятому розділі представлено результати досліджень релаксаційних явищ в околі фазових переходів кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  та  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Представлені результати досліджень впливу контрольованих домішок різного типу на температурні залежності діелектричної проникності власних одновісних сегнетоелектриків  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  з метою визначення дефектів кристалічної структури, які визначають: ефективність запису теплової пам'яті в неспівмірній фазі; температуру фазового переходу (ФП) другого роду з параелектричної фази в неспівмірну фазу при температурі  $T_1$  і на ФП першого роду із НС-фази в сегнетоелектричну фазу при температурі  $T_c$ ; аномальний гістерезис температурної залежності діелектричних властивостей в НС-фазі; діелектричний вклад доменних стінок у сегнетоелектричній фазі.

Шостий розділ присвячено результатам дослідження твердих розчинів типу  $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$  та монокристалів  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Для сегнетоелектричних систем вперше підтверджено можливість застосування моделі Блюма-Емері-Гріффітса (точніше, моделі Блюма-Капеля) для обґрунтування зміни роду фазового переходу з другого на перший (тобто досягнення трикритичної точки ТКТ) при зменшенні температури до певного значення.

Змішані кристали  $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$  представляють невпорядковану сегнетоелектричну систему, яка може бути описана БЕГ моделлю з дефектами типу «випадкове поле». Підвищення діелектричної сприйнятливості при охолодженні в кристалі  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$  може бути пояснено примушуванням до квантового параелектричного стану цих матеріалів.

У сьомому розділі подано результати дослідження фізичних властивостей шаруватих халькоген-фосфатів типу  $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$ . Кристал  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  є незвичайним прикладом колінеарної сегнетоелектричної системи та ілюструє загальні риси кооперативних дипольних ефектів у шаруватих

халькоген фосфатах. В кристалах  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  було чітко простежено п'ять поляризаційних механізмів, які виникають у широкому діапазоні частот. Виявлено два фазових переходи: другого роду при  $T_i \approx 248 \text{ K}$  і першого роду при  $T_c \approx 236 \text{ K}$ . Ці спостереження підтверджують передбачуваний параелектричний та сегнетоелектричний характер фаз для високої та низької температури і дають перше свідчення можливого проміжного дипольного стану, який існує у цьому матеріалі. Вперше отримана фазова діаграма концентрація-температура для твердих розчинів типу  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ . Виявлена морфотропна фазова границя у змішаних сегнетоелектричних кристалах  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  між моноклінною параелектричною та сегнетоелектричними фазами зі сторони  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  і тригональною параелектричною та сегнетоелектричною фазами зі сторони  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ , яка спостерігається між  $x = 0.75$  і  $x = 0.8$ . В інтервалі концентрацій  $x \approx 0.3 - 0.75$  в кристалах  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  реалізується стан дипольного скла.

Восьмий розділ присвячено результатам досліджень кристалів типу  $\text{Me}/\text{Me}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ . Зокрема досліджено температурні зміни діелектричної проникності та краю оптичного поглинання кристалів  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$  в області фазових переходів. Особливості температурної залежності діелектричної проникності та температурної поведінки краю поглинання у проміжній фазі інтерпретуються на основі припущення, що проміжна фаза в кристалах  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$  є неспівмірною.

Результати досліджень впливу модифікації хімічного складу на релаксаційні явища в кристалах  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  подано в дев'ятому розділі. Легування кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  металами  $\text{Cu}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Sb}$ , та  $\text{Te}$  суттєво змінює їх електрофізичні властивості. Отримані експериментальні дані дозволяють створювати монокристали  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  з наперед заданими характеристиками.

В десятому розділі подано результати впливу післяростової модифікації на фізичні властивості кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Радіаційне ( $\beta$  і  $\gamma$ ) опромінення нелегованих кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , приводить до суттєвого збільшення діелектричної проникності та діелектричних втрат на низьких частотах (10-100 Гц). Дані зміни є нестабільними, і демонструють повільну релаксацію у початковий стан протягом 1-2 тижнів. Ефективним методом впливу на фізичні властивості досліджуваних кристалів сегнетоелектриків виявилась дифузія різних елементів в зразки  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Термічний відпал у вакуумі, атмосфері водню або сірки дозволяє сильно змінювати провідність та діелектричну проникність зразків.

Одинадцятий розділ присвячено аналізу можливостей практичного використання кристалів типу  $\text{M}/\text{M}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ . В об'ємних власних одновісних сегнетоелектричних кристалах типу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  спостерігається перемикання поляризації у вигляді подвійної петлі діелектричного гістерезису. Таке явище, пов'язане з формою локального потенціалу і можливістю існування метастабільних неполярних областей у сегнетофазі, може бути використано для розробки технології пам'яті багаторівневого типу. Проведені дослідження властивостей кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ , на предмет розмірного ефекту і межі стабільності сегнетоелектричної фази показали, що в надтонких зразках

присутня розгалужена доменна структура. Дослідження з використанням атомно силової мікроскопії виявили, що фаза п'єзоелектричного відгуку змінюється на протилежну ( $\pi$ ) на доменних стінках, що підтверджує орієнтацію поляризації перпендикулярно площині пластин. Переполяризовані ділянки залишаються стабільними при товщині шарів 3-4 нм, що дозволяє створювати сегнетоелектричні комірки пам'яті надвисокої щільності. Проведені дослідження свідчать про суттєву різницю доменної структури кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ , отриманих із газової фази та із розплаву.

До числа одержаних в дисертації основних і найбільш вагомих наукових результатів, що визначають її **новизну і актуальність**, можна віднести наступні.

- Пояснено аномалії динамічної діелектричної сприйнятливості кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  у області низьких частот та дано інтерпретацію спостережуваних їх змін на експерименті, виходячи з перебудови хімічного зв'язку та враховуючи триямний характер локального потенціалу іонних груп в основному стані; процеси перенесення заряду при переході до сегнетоелектричної фази можуть бути при цьому пов'язані з динамікою поляронів малого радіусу.
- Появу неспівмірної фази у кристалах групи  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  та зміну положення точки Ліфшиця пов'язано із перенормуванням просторової дисперсії коефіцієнта жорсткості для флуктуацій параметра порядку, викликаним зміною концентрації носіїв заряду на домішкових рівнях; у свою чергу хвиля концентрації таких носіїв проявляється у кристалі  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  через ефект теплової пам'яті.
- Встановлено, що температурний інтервал існування неспівмірної фази у системі  $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  в околі точки Ліфшиця ( $x=0,28$ ) залежить від швидкості охолодження зразка при дослідженні аномалій діелектричної проникності; це вказує на нерівноважність системи в цій області.
- Показано, що термодинаміку змішаних кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  можна задовільно описати в рамках теорії Ландау у припущенні про лінійну концентраційну залежність коефіцієнтів у розкладі термодинамічного потенціалу, що враховує взаємозв'язок між параметрами порядку і пружними деформаціями, а також вищі гармоніки модуляції параметра порядку.
- В рамках моделі Блюма-Емері-Гріффітса (точніше, моделі Блюма-Капеля), існування трикритичної точки на фазовій діаграмі у кристалах групи  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , що описує перехід до сегнетоелектричної фази, пов'язано з температурною еволюцією триямного профілю локального потенціалу (і, відповідно, функціоналу вільної енергії); це також може бути наслідком гідростатичного стиснення чи зміни складу у кристалах  $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  або  $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Виявлено, що важлива роль при згаданій перебудові локального потенціалу та появи

сегнетоелектричного впорядкування належить флуктуаціям валентності, які проявляються у диспропорціонуванні заряду іонів фосфору  $P^{4+} + P^{4+} \rightarrow P^{3+} + P^{5+}$  та перезарядці  $SnPS_3$  (або  $PbPS_6$ ) іонних груп.

- Виявлено існування широкого температурного гістерезису, а також співіснування фаз у області фазових переходів у твердих розчинах  $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$  при зростанні концентрації свинцю; зроблено висновок, що такі кристали являють собою неупорядковану сегнетоелектричну систему, яку можна описати моделлю БЕГ з дефектами типу «випадкове поле».
- На основі досліджень низькочастотної діелектричної сприйнятливості сполук  $CuInP_2(Se_xS_{1-x})_6$  дано опис температурної еволюції динаміки підсистеми іонів міді; встановлено локалізацію морфологічної границі між моноклітинною і тригональною фазами ( $x \approx 0,8$ ). Встановлено характер змін у картині фазових переходів за участю проміжної фази та виявлено існування стану дипольного скла при  $x = 0,3 - 0,75$ .
- Виявлено особливості температурної залежності діелектричної проникності кристалів  $CuCrP_2S_6$ : злам при переході другого роду ( $T_c \sim 190$  К) з параелектричної у проміжну фазу та стрибок при переході першого роду ( $T_{c2} \sim 150$  К) з проміжної у антисегнетоелектричну. Зроблено висновок, що ці особливості, а також температурний гістерезис  $\epsilon(T)$  у проміжній фазі, свідчать про те, що проміжна фаза є неспівмірною.
- Показано, що дефектна структура, яка виникає в кристалах  $Sn_2P_2S_6$  при внесенні домішок  $Cu$ ,  $Ag$  та  $Mn$  розмиває та пригнічує процеси зумовлені доменною структурою, викликає появу нових релаксаторів та суттєво змінює провідність зразків. Встановлено можливість суттєвого впливу на їх електрофізичні характеристики шляхом післяростової модифікації чи радіоактивного опромінення.
- Дослідження доменної структури шаруватих кристалів  $CuInP_2S_6$  виявляють суттєву залежність від технології їх одержання (методом хімічних транспортних реакцій чи методом Бріджмена). Встановлено, що виявлені при цьому ефекти та відмінності у поведінці поляризації зразків зумовлені більшою провідністю БР зразків.
- Спостережено перемикання поляризацій у сегнетофазі кристалу  $Sn_2P_2S_6$  у вигляді подвійних петель діелектричного гістерезису; таку особливість пов'язано із триямною формою локального потенціалу, де можливим є існування метастабільних неполярних проміжних станів, переходи через які викликають згаданий ефект.

**Достовірність** результатів роботи та обґрунтованість зроблених висновків ґрунтуються на застосуванні сучасних методів досліджень, таких як: високоточні виміри температурно-частотних залежностей електропровідності та дійсної і уявної частин діелектричної проникності,

спектроскопія комбінаційного розсіювання світла, атомна силова спектроскопія, використання феноменологічних та першопринципних підходів при аналізі та інтерпретації даних експерименту. Є добра узгодженість з наявними літературними даними.

Основні результати роботи мають безпосереднє **практичне значення**. Воно полягає у показаній можливості використання об'ємних власних одновісних сегнетоелектричних кристалів типу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  для розробки технології пам'яті багаторівневого типу, що обумовлено перемиканням поляризації в даних кристалах у вигляді подвійної петлі діелектричного гістерезису. Цікавим є також використання кристалів із зв'язками типу Ван-дер-Ваальса та властивостями фероїків у якості комірок пам'яті, в яких енергія поверхні різко знижується і існує чітка можливість отримання 2D-матеріалу за допомогою простих методів. Як показано в роботі, переполяризовані області кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  залишаються стабільними при над малих товщинах шарів, що дозволяє створювати сегнетоелектричні запам'ятовуючі пристрої надвисокої щільності. Ефективним є і застосування сегнетоелектричних порошків у якості активної речовини трибоелектричних наногенераторів. Використання мікрочастинок  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  дозволяє використовувати не лише трибоелектричний, а і п'єзоелектричний ефект для накопичення заряду на поверхні частинок порошку, що суттєво збільшує ефективність трибоелектричних наногенераторів. Важливими є також дані, які свідчать про контрольовану зміну фізичних властивостей кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  за рахунок легування під час вирощування та їх післяростової модифікація, що дозволяє створювати матеріали із наперед заданими характеристиками. Представляють практичне значення прецизійні методики досліджень, що дозволяють отримати якісно нові наукові дані про поведінку полярних матеріалів в околі ФП.

Оцінюючи отримані результати в цілому, слід зазначити, що у дисертаційній роботі О.О.Молнар зроблено суттєвий і значний крок у вивченні сегнетоелектричних систем із складним механізмом сегнетоелектричних фазових переходів, пов'язаним із взаємодією та впорядкуванням локально ангармонічних елементів структури. Кристали групи  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  та типу  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ , що є об'єктом вивчення, характеризуються складними релаксаційними процесами. Дослідження їх низькочастотної динаміки вимагає застосування прецизійних методів, які забезпечують відповідну точність вимірювання, та фіксації температури, а також належного контролю за релаксаційними процесами, що розгортаються у часі. Це проблема з успіхом розв'язана у дисертації. Її автор, О.О. Молнар, проявив себе як фізик-експериментатор високого рівня. Отримані ним результати та зроблені висновки мають фундаментальний характер вони є оригінальними і у своїй більшості одержані вперше у світовій практиці. Вони відкривають нові перспективи для подальшого експериментального і

теоретичного дослідження як систем типу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  і  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ , так і інших сегнетоелектричних матеріалів такого класу.

Разом з тим, варто звернути увагу на деякі зауваження до дисертаційної роботи.

- 1) Твердження «ангармонізм системи зростає при збудженні електронів через заборонену зону» (стор. 160) потребує, на нашу думку, більш повного обґрунтування. Зокрема, не зовсім зрозуміло, чи пов'язує автор зростання ангармонізму (наприклад, при рості  $T$ ) із збільшенням інтенсивності переходів з іншими частотами між збудженими коливними рівнями, чи із перебудовою форми локального потенціалу внаслідок змін у електронній підсистемі.
- 2) При внесенні часової залежності (через концентрацію електронів  $m(t)$ , стор.200) у термодинамічний потенціал, побудований шляхом розкладу за параметром порядку, виникає питання: наскільки виправданим є таке формальне поєднання рівноважного опису з явною часовою залежністю параметрів розкладу? Мабуть потрібно, щоб у системі встигала встановитись термодинамічна рівновага – а це вже пов'язане із співвідношенням між відповідними часами релаксації
- 3) Цікавим є факт існування т.зв. «ватерлінії» (ст.290-291) (йде мова про  $T_{\text{TKT}} \sim 240-250 \text{ K}$  у випадках  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ , та про віртуальну  $T_{\text{TKT}}$  для  $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ ). Можливо це не випадковий збіг обставин (гра параметрів та різних факторів), п за цим криється певний спільний чинник, який не враховується у квантовій осциляторній моделі чи моделі БЕГ. Більш глибоке дослідження у цьому випадку заслуговує, на мою думку, уваги.
- 4) Висновок про перехід через проміжні метастабільні неполярні стани ( $S^z=0$ ) як причину появи подвійних петель гістерезису при переполяризації у сегнетофазі (стор. 428 і далі) потребує уточнення. З літератури відомо, що при певних співвідношеннях між параметрами моделі БЕГ проміжний неполярний стан може існувати як термодинамічно стійкий, у той час як переходи з нього до полярних станів можуть супроводжуватись гістерезисом.

Вказані зауваження однак не впливають на загальне позитивне враження від роботи та на високу оцінку її основних результатів. Одержані результати у повній мірі висвітлені у 35 наукових статтях, опубліковані у вітчизняних і закордонних фахових виданнях та в 82 тезах доповідей багатьох міжнародних конференцій. Автореферат адекватно відображає зміст та основні положення дисертаційної роботи.

### **Висновок**

Представлена дисертаційна робота "Релаксаційні явища у кристалах фосфоровмісних халькогенідів з різним типом дипольного упорядкування" цілком відповідає вимогам Порядку присудження наукових ступенів, затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України №567 від 24 липня 2013 року, щодо докторських дисертацій, а її автор Молнар Олександр

Олександрович, безумовно заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

Офіційний опонент,  
головний науковий співробітник  
відділу квантової статистики,  
Інституту фізики конденсованих систем  
НАН України  
член-кореспондент НАН України,  
доктор фізико-математичних наук, професор

І.В.Стасюк

Підпис І.В.Стасюка засвідчую  
вчений секретар ІФКС НАН України,  
кандидат фізико-математичних наук



Р.С.Мельник