

Відгук на дисертаційну роботу Молнар 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

Дисертаційна робота Молнар О.О. присвячена вивченню релаксаційних явищ в діелектричних, електрофізичних, акустичних і оптичних властивостях та спектрах комбінаційного розсіювання світла у напівпровідникових кристалів фосфоровмісних халькогенідів з різним типом дипольного упорядкування.

Кристали фосфоровмісних халькогенідів є перспективними матеріалами для створення активних елементів у нелінійно-оптичних пристроях, піроелектричних датчиках, електронних пристроях. Крім практичного застосування, ці кристали є зручними модельними об'єктами для фундаментальних досліджень, оскільки залежно від хімічного складу в них реалізуються різні типи дипольного упорядкування, які приводять до утворення параелектричних, сегнетоелектричних, неспівмірних фаз або дипольного скла з різними фізичними властивостями. Цим визначається **актуальність** роботи не тільки для фізики напівпровідників, а по деяким напрямкам – фізики твердого тіла.

Дисертаційна робота виконувалась у межах 5 держбюджетних науково-дослідних тем, 3 грантових програм і 3 спільних міжнародних науково-дослідних проектах.

Додатковою характеристикою актуальності дисертаційної роботи О.О. Молнар може бути список робіт опублікованих у провідних журналах та закордонних наукових виданнях.

Для досягнення мети дисертаційної роботи використалися експериментальні методи досліджень з теоретичною обробкою отриманих результатів. Дисертація складається з одинадцяти розділів, перший з яких присвячений аналізу сучасного стану робіт за цією проблематикою, другий – методу отримання монокристалів, третій – методикам досліджень, наступні

шість розділів – результатам експериментальних досліджень, одинадцятий – перспективам практичного використання кристалів на основі отриманих дисертантом нових експериментальних даних.

У **першому розділі** – "Двовірні шаруваті сполуки в системах метал-фосфор-халькоген" – приведено змістовий огляд літератури, зроблено аналіз структур та фізичних властивостей цих сполук, показано що існують сполуки з різними сегнетоелектричними та феромагнітними упорядкуваннями. Зроблено акцент на можливому утворенні неспівмірної квазіполярної фази та наявності різних видів провідності в цих сполуках. В ході проведеного аналізу сформульовані задачі дослідження.

У **другому розділі** описано методи отримання досліджуваних монокристалів, розглянуто технологічні характеристики їх вирощування. Монокристали $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ вирощувалися методом хімічних транспортних реакцій та направленою кристалізацією за методом Бріджмена.

Дисертантом, з аналізу області гомогенності сполуки, визначені температура та склад шихти при вирощуванні із газової фази.

Кристали вирощені, методом Бріджмена, були більшого розміру ніж отримані за попередньою методикою. В роботі показано, що для покращення якості кристала необхідно використовувати шихту з відхиленням стехіометрії та запропоновано її оптимальний хімічний склад.

У **третьому розділі** розглядаються методики дослідження фізичних властивостей сегнетоелектриків-напівпровідників, таких як діелектрична спектроскопія, вивчення процесів переключення та спектрів комбінаційного розсіювання світла. Методики, які використовувалися є стандартними з деякими змінами, які дозволили автоматизувати процес вимірювання. Значна частина цього розділу присвячена покращенню процесу стабілізації температури та лінійної зміни температури, що є важливим при дослідженнях в околі фазових переходів. Запропоновано пристрій та алгоритм регулювання температури з точністю 0,01- 0,001 К.

У **четвертому розділі** приведено результати дослідження релаксаційних явищ у сегнетоелектричній фазі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ на монокристалах, отриманих методом хімічних транспортних реакцій та методом Бріджмена. В

роботі зроблено аналіз, як може впливати доменна структура на діелектричні властивості сегнетоелектриків. На основі експериментальних досліджень температурної залежності комплексної діелектричної проникності, зроблено висновок, що аномалії діелектричних властивостей в сегнетоелектричній фазі обумовлені "заморожуванням" осциляцій доменних границь. Проведено дослідження впливу освітлення на діелектричні спектри та температурні залежності спектрів комбінаційного розсіювання. Зроблено висновок, що зміна аномалії діелектричної проникності обумовлена динамікою діркових поляронів малого радіусу, а низькоенергетичні Раманівські спектри інтерпретуються не процесом пом'якшення оптичної моди, а за рахунок зменшення іонності хімічних зв'язків, які впливають на електрон-фононну взаємодію.

У **п'ятому розділі** визначені основні закономірності поведінки фізичних властивостей в околі фазових переходів у кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Представлено результати досліджень по впливу домішок на температурну залежність діелектричної проникності $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. З аналізу аномалій $\varepsilon'(f)$ зроблено висновок про існування проміжної, неспівмірної фази, яка попереджує сегнетоелектричній фазі і має термічний ефект пам'яті в низькоомних зразках. У $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ виявлено існування довготривалої релаксації діелектричних параметрів у параелектричній та проміжній фазах. Дисертантом ці ефекти пояснюються в рамках феноменологічної моделі.

Шостий розділ присвячено дослідженню фазових переходів у твердих розчинах $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ та монокристалах $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ методами діелектричної спектроскопії, комбінаційного розсіювання світла та акустичних досліджень. Показано, що при наявності трикритичної точки в твердих розчинах, відбувається зміна роду фазового переходу. При підвищенні вмісту свинцю збільшується температурний гістерезис фазових переходів і розширюється інтервал співіснування фаз. На мою думку, було доцільно на монокристалах та твердих розчинах дослідити як виконується логарифмічний закон температурної залежності швидкості звуку в околі фазового переходу, запропонований Леванюком А.П. з співавторами для одновісних сегнетоелектриків.

У сьомому розділі представлено результати дослідження фізичних властивостей шаруватих халькоген-фосфатів. В кристалах CuInP_2S_6 виявлено три поляризаційні механізми та показано, що вони пов'язані з температурною залежністю спектрів комбінаційного розсіювання. При дослідженні температурної залежності діелектричної проникності у кристалах $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ виявлено два фазових переходи: фазовий перехід другого роду (T_1) попереджує фазовому переходу першого роду (T_c). Зроблено висновок про існування проміжної фази між цими фазовими переходами. Висунуто гіпотезу, що вона є неспівмірною фазою. Обидва фазових переходи демонструють температурний гістерезис. Зроблено висновок, що фазовий перехід при T_1 може бути фазовим переходом другого роду, що суперечить на мою думку, наявності температурного гістерезису (с. 337). З аналогічних досліджень твердих розчинів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ отримано, що при заміні малої кількості сірки на селен відбувається зниження температури фазового переходу, а при концентрації $x \approx 0,3 - 0,75$ спостерігається стан дипольного скла.

Восьмий розділ присвячено результатам дослідження квазідвовірних кристалів CuCrP_2S_6 . З температурної залежності діелектричної проникності встановлено існування двох фазових переходів: фазовий перехід другого роду (T_{c1}) із параелектричної в проміжну фазу і фазовий перехід першого роду T_{c2} із проміжної в антисегнетоелектричну фазу. Зроблено висновок, що проміжна фаза вірогідно є неспівмірною.

У дев'ятому розділі представлено результати дослідження по впливу легування металами Cu, Mn, Ag, Sb і Te в процесі росту кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ на релаксаційні явища. Встановлено, що легуючі добавки, як правило, збільшують провідність кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, і відбувається зростання діелектричної проникності при високих температурах. Показано, що введення домішок дозволяє змінювати величину спонтанної поляризації та коерцитивного поля.

В десятому розділі представлено результати дослідження післяростової модифікації фізичних властивостей кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ під час відпалу в вакуумі та атмосфері водню або сірки, а також при радіаційному β і γ опроміненні. Показано, що у відпалених у вакуумі зразках спостерігається

зростання провідності в параелектричній фазі, суттєво зростає діелектрична проникність в районі фазового переходу. У випадку відпалу в атмосфері сірки, навпаки, зменшується провідність і діелектрична проникність. Встановлено, що радіаційне опромінення призводить до збільшення діелектричної проникності.

Одинадцятий розділ присвячено перспективам практичного використання досліджуваних кристалів при розробці технологічної пам'яті багаторівневого типу, сегнетоелектричних комірок пам'яті надвисокої щільності, в якості основного матеріалу для створення трибоелектричних наногенераторів.

Таким чином, з експериментальних досліджень та їх теоретичної обробки дисертантом були визначені основні релаксаційні механізми у кристалах фосфоровмісних халькогенідів з різним типом дипольного упорядкування та визначені умови утворення проміжної, неспівмірної фази.

Основні результати дисертації в повному обсязі викладено в наукових статтях та тезах, що опубліковані в 35 фахових наукових журналах та доповідались на 40 міжнародних і 7 українських наукових конференціях та семінарах.

Достовірність отриманих результатів, обґрунтованість наукових положень та висновків обумовлена використанням визнаних методик досліджень та наукових теорій, публікаціями у провідних наукових журналах, де вони пройшли ретельну рецензію. Актуальність та новизна підтверджується значною кількістю посилань на роботи Молнар О.О.

Зміст автореферату, за виключенням однієї друкарської помилки с. 15 (п'ять замість три), відповідає основному змісту дисертації.

До дисертації є наступні зауваження.

1. В дисертаційній роботі використані теоретичні функції, які апроксимують експериментальні дані, але не визначено якість апроксимації (середня відносна помилка апроксимації). Це я вважаю недоліком, оскільки отримані результати будуть використовувати інші дослідники при наявності альтернативних теоретичних кривих.

2. При аналізі температурних залежностей $1/\epsilon'$ в різних кристалах в дисертаційній роботі визначали постійну Кюрі-Вейса та температуру T_0 , не зважаючи на наявність відхилення від цього закону. В даному випадку бажано було вказувати температурний інтервал експериментальних даних, з якого за методом найменших квадратів визначали теоретичну функцію.

3. Є зауваження до оформлення дисертації. На графічних зображеннях криві позначали різними кольорами, а оскільки друк не кольоровий, то виникають труднощі в її ідентифікації.

Відмічені зауваження не знижують загального рівня виконаної роботи, її наукове та прикладне значення. За змістом досліджень вона відноситься до спеціальності "Фізика напівпровідників і діелектриків".

Вважаю, що дисертаційна робота Молнар О.О. задовольняє всім вимогам "Порядку присудження наукових ступенів" затверджених Постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24.07.13 р. зі змінами № 656 від 19.08.2015 р. та № 1159 від 30.12.15 р., а її автор заслуговує присудження наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

Офіційний опонент,

Завідувач кафедри вищої математики
та фізики Білоцерківського національного
аграрного університету МОН України,
доктор фіз.-мат. наук, доцент

В.А. Непочатенко

Підпис Непочатенка В.А. засвідчую
Начальник відділу кадрів БНАУ

Д.В. Ромасишин

