

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію Шкирти Ігоря Миколайовича «ДОСЛІДЖЕННЯ ДИСПЕРСІЙНИХ ЗАЛЕЖНОСТЕЙ ФОНОННОГО СПЕКТРУ СКЛАДНИХ КУБІЧНИХ КРИСТАЛІВ В КОНЦЕПЦІЇ НАДПРОСТОРОВОЇ СИМЕТРІЇ»

представлену на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Актуальність теми. В сучасних умовах простежується підвищений інтерес до сегнетоелектричних матеріалів, які є основними елементами в складі сучасних енергонезалежних та універсальних електронних запам'ятовуючих пристроїв. Через це увага привернута на створення сегнетоелектричних підкладок на базі оксидних систем сімейства перовськіту. Це зумовлено, насамперед, специфічними властивостями останніх, а саме, їх високою діелектричною проникністю, можливістю зміни напряму спонтанної поляризації і доменної структури поблизу поверхні електричним полем або температурою. Електрофізичні параметри підкладок пов'язані, перш за все, із структурними особливостями, стехіометрією, кристалографічною орієнтацією, станом поверхні, через що, при вивченні і дослідженні їх фізичних властивостей не обійтись без наслідків, що впливають з розгляду динаміки кристалічної ґратки.

При розгляді проблеми коливного спектру складних кристалічних утворень важливими є два основні моменти: одержання наслідків, які впливають із симетрії багатоатомної примітивної комірки та строгий і послідовний підхід до визначення силових постійних й опису характеру взаємодії у кристалі. Перший з них традиційно розв'язується в рамках федорівської симетрії, другий – за допомогою різних наближень. Федорівська симетрія у випадку складного кристалу структури типу перовськіту не відображує максимальної симетрії системи взаємодіючих атомів у підґратках. Врахування узагальнень надпросторової симетрії накладає ряд фундаментальних обмежень на фононні спектри.

Серед еквівалентних узагальнень симетрії в дисертаційній роботі Шкирти І.М. віддається перевага концепції надпросторової симетрії, яка дозволяє органічно розглядати кристали як $(3+d)$ -мірні структури, ізоморфні за симетрією складним кристалам. На цій основі проведено узагальнення поняття трансляційної інваріантності, яка відкрила можливість перенесення наслідків узагальненої симетрії на обернений (квазіімпульсний) надпростір, що, тим самим, сприяло визначенню закономірностей трансформації законів дисперсії одночастинкових збуджень.

Вибір в якості досліджень об'єкта коливної підсистеми кристалу пов'язаний з можливістю її класичного опису, а адіабатичне наближення дозволяє сформулювати поняття протокристалу, задати основний стан і універсальне силове поле взаємодії.

Дисертаційна робота присвячена послідовному застосуванню концепції надпросторової симетрії до опису структур складних кристалів з $(2a \times 2a \times 2a)$ -надграткою, природних $(2a \times 2a \times 4c)$ -надграток та систем твердих розчинів заміщення сімейства перовськіту як $(4a \times 4a \times 4a)$ -надграток, розробці та застосуванню оригінальної методики розрахунку дисперсії одночастинкових елементарних збуджень, проведенню на її базі обчислень законів дисперсії $\omega^2(\mathbf{k})$ ряду конкретних кристалів та систем в еквідистантному й нееквідистантному наближеннях, а також дослідженню трансформації фононних спектрів при наявності можливих вакансій.

Визначивши $(3+d)$ -надпростори, задавши сукупність векторів модуляції і модуляційних функцій, пропонується механізм визначення трансформаційних перетворень законів дисперсії протокристалу. Запропоновано універсальне силове поле протокристалу, яке моделює силове поле складного кристалу, збуреного "масовим" псевдопотенціалом. Шляхом детального порівняння ходу дисперсійних кривих з експериментальними даними реалізована методика визначення значень силових постійних. Розглянута можливість загальних схем генезису структур складних кристалів

з $(2a \times 2a \times 2a)$ – надграткою типу BaTiO_3 , природних $(2a \times 2a \times 4c)$ – надграток типу $\text{BaSrTi}_2\text{O}_6$ та систем твердих розчинів заміщення сімейства перовськіту, які дозволяють розглядати дисперсію фононів із врахуванням цього ускладнення.

Таким чином, теоретичне дослідження та моделювання фононних спектрів складних кристалів й систем є актуальними напрямком і становить основну суть проведених дисертантом досліджень.

Актуальність дисертації підтверджується зв'язком з науково-дослідними темами кафедри фізики напівпровідників, кафедри прикладної фізики та Науково-дослідного інституту фізики і хімії твердого тіла ДВНЗ «Ужгородський національний університет»: “Узагальнені симетрійно-топологічні аспекти реалізації і перебудови внаслідок впливу зовнішніх факторів і домішок складних кристалічних утворень та особливості їх одночастинкових спектрів” (державний реєстраційний номер 0103U001680), “Симетрійно-топологічні передумови будови кристалічних сполук змінного складу та їх одночастинкових спектрів” (державний реєстраційний номер 0105U009078), “Узагальнені симетрії та еволюція спектрів елементарних збуджень у складних кристалічних утвореннях і наноструктурах” (державний реєстраційний номер 0109U000859), “Вплив електронно-фононної взаємодії, ангармонізму та ефектів просторових обмежень на одночастинкові збудження складних кристалічних утворень” (державний реєстраційний номер 0112U001557) та кафедри машинобудування, природничих дисциплін та інформаційних технологій Мукачівського державного університету: “Дослідження та розробка напівпровідникових джерел інфрачервоного випромінювання та фотоприймачів” (державний реєстраційний номер 0115U006507), “Інноваційні технологічні процеси синтезу нових матеріалів та інформаційно-математичне моделювання” (державний реєстраційний номер 0118U000859).

Основний зміст роботи. У *першому розділі* приведені основні положення концепції надпросторової симетрії, систематика та узагальнений опис $(3+d)$ -мірних ґраток $(2a \times 2a \times 2a)$ -кристалів, як “масово-збуреного” стану протокристалу. У *другому розділі* розглянуті методи дослідження та поняття динаміки ґратки в гармонічному наближенні в рамках підходу Борна–Ван Кармана, подані елементи динаміки ґратки модульованої структури в концепції надпросторової симетрії. Дисертантом розглянуто випадок, для кристалів типу NaCl, при якому силові постійні можуть бути модифіковані при врахуванні LO-TO розщеплення. Для кристалів типу $AuSi_3$ встановлено тензорний тип модуляції силових постійних і проведені модельні розрахунки законів дисперсії фононного спектру в еквідистантному та нееквідистантному наближеннях. За рахунок завищеної симетрії силового поля у еквідистантному наближенні для цих структур спостерігається нефізичне п’ятикратне виродження на краю зони Бриллюена, яке зникає у випадку нееквідистантного наближення. Отже, поряд з модуляцією маси в рівнянні динаміки ґратки складного кристалу в концепції надпросторової симетрії необхідно послідовно враховувати модуляцію силових постійних. У *третьому розділі* застосовано надпросторовий підхід із врахуванням узагальнень, отриманих у попередніх розділах, для досліджень динаміки ґратки перовськітних кристалів типу $BaTiO_3$. Значення силових постійних розраховувались на основі порівняння розрахованих частот фононів в точці Γ з експериментальними даними та розрахунками інших авторів. Співпадання розрахунків у різних наближеннях свідчить про еквівалентність побудованої узагальненої динамічної матриці $D^{SP}(k)$ класичній динамічній матриці $D^{CL}(k)$. Показано, що всі 15 нормальних мод описуються незвідними зображеннями $\tau_8 + 4\tau_{10}$. Проведено дослідження впливу вакансій на трансформацію фононного спектру шляхом зменшення масової і/або силової характеристик катіону до граничного значення. У напрямках Γ -R і Γ -M виявлено сильне затухання фононів, яке можливо усунути за рахунок збільшення

мультиплікації примітивної комірки. У *четвертому розділі* приведено $(3+d)$ -мірний опис природних $(2a \times 2a \times 4c)$ -надґраток, виходячи з ПК ґратки протокристалу, розраховано фононний спектр кристалів типу $\text{BaSrTi}_2\text{O}_6$ в еквідистантному та нееквідистантному наближеннях, використовуючи в якості параметрів підгонки значення силових постійних. Для різних типів пакетів природних надґраток побудовані узагальнені динамічні матриці. Проаналізовано власні вектори в центрі зони Бриллюена, що відповідають розрахованим нормальним коливанням. Досліджено генезис структурного ускладнення для ланцюга “природна надґратка - $\text{BaSrTi}_2\text{O}_6$ ”.

П'ятий розділ присвячений розгляду динаміки ґратки перовськітних твердих розчинів в концепції надпросторової симетрії. Приведено розрахунок фононного спектру оксидних систем твердих розчинів типів $(A_{0.5}^I A_{0.5}^{II})\text{BO}_3$, $A(B_{0.5}^I B_{0.5}^{II})\text{O}_3$ і $(A_{0.5}^I A_{0.5}^{II})(B_{0.5}^I B_{0.5}^{II})\text{O}_3$ ($(A^I, A^{II}) = \text{Ba, Sr, Pb, Li, Na, (B}^I, \text{B}^{II}) = \text{Ti, Zr, Nb, Ta, Sc}$) в еквідистантному наближенні. Симетрійно обумовлена побудова узагальнених динамічних матриць забезпечує фізичну коректність одержаних результатів. Ускладнення характеру міжатомної взаємодії (відхід від еквідистантного наближення) корегує результати розрахунків і забезпечує всі вимоги теоретико-групового аналізу, а також дає можливість змінювати значення частот фононних віток в значному енергетичному діапазоні в цілому ряді високосиметричних напрямків і точок зони Бриллюена, що, тим самим, стимулює проведення експериментальних досліджень, направлених на отримання значень фононних частот в різних точках зони Бриллюена, що дозволить покращити параметри модельних розрахунків і наблизити їх до достовірних.

Наукова новизна отриманих результатів. При виконанні дисертаційної роботи автором отримано ряд нових результатів, серед яких слід виділити такі:

1. Вперше показана можливість $(3+d)$ -мірного опису кристалів структурного типу перовськіту. На основі простої кубічної (ПК) ґратки

протокристалу запропоновано $(3+3)$ -мірний базис, який задовольняє трансляційній періодичності реального кристалу. Отримана повна сукупність із 8 векторів модуляції, розподілених по 4 зірках векторів модуляції: двох одновекторних $\{(0,0,0) \text{ і } \{(\pi/a, \pi/a, \pi/a)\}$ та двох трьохвекторних $\{(\pi/a, 0, 0)\}$ і $\{(\pi/a, \pi/a, 0)\}$.

2. Записано та розв'язано систему рівнянь відносно амплітуд масових модуляційних функцій для узагальненої структури перовськіту. В межах елементарної комірки ця структура може містити 8 атомів 4 різних сортів.

3. Вперше встановлено механізм тензорної модуляції силових постійних та узагальнено алгоритм побудови узагальненої динамічної матриці кристалів типу BaTiO_3 , як композиційно модульованої надгратки, із врахуванням модуляції силової характеристики мікрооточення.

4. На базі одноатомної ПК гратки протокристалу з врахуванням тензорної модуляції силових постійних отримана УДМ сімейства складних кристалів з $(2a \times 2a \times 2a)$ – надграткою. Для кристалів AuCu_3 , BaTiO_3 , SrTiO_3 , PbTiO_3 , CdTiO_3 в еквідистантному та нееквідистантному наближеннях розраховані фононні спектри у високосиметричних напрямках ЗБ.

5. Приведена узагальнена схема розрахунку законів дисперсії фононних спектрів сімейства кристалів з $(2a \times 2a \times 2a)$ – надграткою на базі ПК гратки протокристалу; проаналізовано генезис фононних спектрів у ланцюгу їх структурних ускладнень.

6. Вперше в концепції надпросторової симетрії розраховані фононні спектри кристалів з катіонними вакансіями типів $A \otimes C$ і $\otimes BC_3$ (\otimes – вакансія), проведено аналіз впливу вакансій на трансформацію фононних спектрів кристалів типу ABC_3 . Відсутність важких катіонів А в структурах типу $\otimes BC_3$ при граничних концентраціях вакансій приводить до занулення частоти в точках R і M.

7. На базі одноатомної ПК гратки із врахуванням тензорної модуляції

силових постійних отримана УДМ сімейства природних $(2a \times 2a \times 4c)$ – надграток. Для структури $\text{BaSrTi}_2\text{O}_6$ в наближеннях еквідистантного й нееквідистантного силового поля вперше розраховані фононні спектри. Проаналізовано генезис фононного спектру в ланцюгу ускладнень “природна надгратка - $\text{BaSrTi}_2\text{O}_6$ ”.

8. В роботі вперше проведено дослідження систем перовськітних твердих розчинів в концепції надпросторової симетрії. Показана можливість надпросторового опису твердих розчинів типу $(A'_{0.5} A''_{0.5})(B'_{0.5} B''_{0.5})\text{O}_3$ на базі одноатомної гранецентрованої кубічної (ГЦК) $(4a \times 4a \times 0)$ – надгратки. Запропоновано $(3+d)$ – мірний базис, який задовольняє трансляційній періодичності реального кристалічного утворення, що, тим самим, дало можливість розрахувати фононні спектри у високосиметричних напрямках ЗБ та дослідити їх трансформаційні особливості при врахуванні композиційного розвпорядкування в ланцюгу ускладнень на прикладі систем твердих розчинів $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$, $\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$, $(\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$. Досягнуто доброї узгодженості теоретично розрахованих й експериментальних спектрів, що дозволило оцінити силові постійні міжатомної взаємодії.

Вищезгадані результати, без сумніву, становлять наукову новизну та достатні для того, щоб відзначити високий науковий рівень дисертаційної роботи Шкирти І.М.

Наукове та практичне значення результатів роботи. Дана дисертаційна робота має фундаментальне та практичне значення для фізики і технології напівпровідникових матеріалів. Надпросторові особливості кристалічної структури можуть бути успішно використані при розв’язанні різних проблем фізики твердого тіла, зокрема, для аналізу динаміки ґратки складних кристалів, структурних фазових переходів, при синтезі нових матеріалів з наперед заданими властивостями тощо. Висновки та співвідношення, які відбивають наявність певного виду симетрії є точними і

як фундаментальні використовуються в якості “реперних точок” для досліджень, незалежно від наближень. З найбільш важливих наслідків, що слідує із узагальненої симетрії, є трансформаційні співвідношення, що відображають генезис структурного ускладнення кристалів і проявляються в особливостях узагальненої динамічної матриці при дослідженні спектрів одночастинкових елементарних збуджень. Розроблена методика може стати основою для вивчення структурних особливостей нових сполук з контрольованими фізичними властивостями для практичного використання в різних науки і техніки. Матеріали дисертації можуть бути корисні при викладенні спецкурсів “Фізика твердого тіла”, “Нові матеріали та методи дослідження”, “Прикладне матеріалознавство”.

Оцінка та оформлення дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, п’яти розділів, висновків і списку літератури із 192 використаних джерел. Обсяг дисертації – 200 сторінок, в тому числі 52 рисунки та 24 таблиці. Суттєвих зауважень з питань оформлення дисертації немає.

Відповідність дисертації вказаній спеціальності. Поставлені у дисертаційній роботі мета та задачі, основні наукові положення та висновки роботи, використані під час виконання дослідження методи та теоретичний аналіз, відповідають положенням паспорту спеціальності – 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

Не виникає сумніву, що дана робота відрізняється високою систематичністю підходу, а рівень усвідомлення й узагальнення результатів відповідає всім необхідним вимогам. Робота є цінним внеском як у фізику, так і в хімію твердих оксидних матеріалів, сприяючи їх прогресу, однак при ознайомленні з нею виникли деякі зауваження.

1. У роботі показано два варіанти формування детермінанту задачі на власні значення. Виникає запитання: для якого із варіантів проводились розрахунки?
2. У роботі мало приділено увазі на виокремлення впливу різних силових постійних на трансформацію фононного спектру у певних точках зони

Бриллюена. Хоча висновок зроблений на основі цього був би цікавим для практичного застосування.

3. На стор. 155 відмічено, що оскільки побудовані для оксидних систем узагальнені динамічні матриці є ермітовими, то це забезпечує отримання в результаті розрахунків дійсних значень $\omega^2(k)$, що не допускає існування від'ємних значень $\omega(k)$. Але ж від'ємні числа належать до множини цілих чисел, які є підмножиною раціональних чисел, а ті, в свою чергу – підмножиною дійсних чисел. Що ви мали при цьому на увазі?
4. У роботі наведено розрахунок для оксидних систем твердих розчинів сімейства перовськіту, для яких запропоновано розгляд у наближенні $(4a \times 4a \times 4a)$ -надґратки однак не чітко описано умову зміни мультиплікації ґратки базової структури (протокристалу) і ґратки реальної системи.

Однак ці зауваження не мають вирішального впливу на загальну позитивну оцінку дисертації та не применшують її наукової та практичної цінності.

Оцінюючи зміст дисертації Шкирти І.М. в цілому, потрібно зазначити безсумнівну новизну і значимість результатів і наукових положень, які виносяться на захист. Результати досліджень можуть стати рекомендаціями в подальших наукових дослідженнях дисертанта. Дисертаційна робота Шкирти І.М. є завершеною науковою працею, в якій отримані нові наукові результати, важливі для розвитку фізики твердого тіла. Ознайомлення з нею дає змогу повністю зрозуміти проблематику теми та основні шляхи її вирішення.

Наукові результати, що увійшли в дисертацію, своєчасно опубліковано у 14 статтях у фахових наукових журналах, 1 стаття у збірнику наукових праць міжнародної конференції та 13 тезах доповідей на вітчизняних та міжнародних конференціях. За своєю спрямованістю та змістом дисертація

повністю відповідає спеціальності 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків. Оформлення дисертації та автореферату виконано згідно з вимогами ДАК Міністерства освіти та науки України. Автореферат повністю відображає її основний зміст.

Висновок. На підставі викладеного вище вважаю, що дисертаційна робота Шкирти Ігоря Миколайовича повністю відповідає вимогам щодо дисертацій на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук, та п.п. 9, 10, 12 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 р., а її автор заслуговує присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

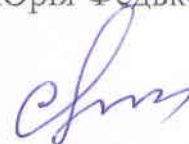
Офіційний опонент:

завідувач кафедри комп'ютерних систем та мереж

Чернівецького національного університету ім. Юрія Федьковича

доктор фізико-математичних наук, професор

Заслужений діяч науки і техніки України

 Мельничук С.В.

Підпис д.ф.-м.н., проф. Мельничука С.В. засвідчую

Вчений секретар Чернівецького національного

університету ім. Юрія Федьковича

 Якубовська Н.О.

