

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Любачка Віталія Юрійовича "Тепловий транспорт та фазові переходи у фосфоровмісних халькогенідах $MM'P_2(S,Se)_6$ ($M, M' = Cu, Ag, In, Bi, Sn, Pb$)", подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Постійний розвиток сучасних технологій та їх впровадження у промисловість вимагає від науковців пошуку нових технологічних матеріалів з прогнозованими та керованими параметрами. До числа таких перспективних матеріалів, на основі яких у майбутньому можливе створення елементів функціональної електроніки, належать складні халькогеніди класу фероїків – напівпровідники, сегнетоелектрики, феромагнетики, антиферомагнетики тощо. Група матеріалів даного класу, що характеризується загальною формулою $MM'P_2(S,Se)_6$, де літери M та M' відповідають елементам I, III та IV груп, об'єднує ряд об'ємних та шаруватих кристалів, перспективних для застосування в нелінійно-оптичних пристроях, у п'єзоелектричних перетворювачах і датчиках, електронних пристроях, комірках пам'яті, твердотільних джерелах живлення тощо, а також з погляду можливості їхньої інтеграції у гетероструктури з двовимірними (2D) матеріалами. Перспективи практичного використання нових матеріалів даного класу передбачають необхідність різнобічних досліджень їхніх фізичних, зокрема термодинамічних, властивостей, особливостей їх фононного спектру, ангармонізму кристалічної ґратки, фазових переходів, полікритичних точок, що, власне, і обумовлює актуальність теми дисертації В.Ю. Любачка.

Коло окреслених автором завдань для досягнення поставленої мети дослідження включало виконання температурних досліджень та аналіз температурних залежностей теплової дифузії та теплопровідності шаруватих фосфоровмісних кристалів типу $MM'P_2(S,Se)_6$ з катіонами Cu^+ , Ag^+ , In^{3+} та Bi^{3+}), аналіз критичної поведінки аномалій оберненої теплової дифузії в околі неперервних фазових переходів для твердих розчинів $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$ у контексті зміни роду переходу з другого на перший та появи трикритичної точки на фазовій діаграмі станів, вивчення впливу заміщення $Sn \rightarrow Ge$ на теплові властивості кристалів $(Pb,Sn)_2P_2(Se,S)_6$ на основі отриманих даних про температурну залежність теплової дифузії, вивчення та доповнення фазової діаграми системи твердих розчинів $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$ з урахуванням отриманих автором нових даних.

У результаті проведених досліджень автором було одержано низку важливих та цікавих результатів, наукова новизна яких не викликає сумніву і які вносять значний внесок у розуміння теплових явищ та фазових перетворень у кристалах класу $MM'P_2(S,Se)_6$. До найбільш вагомих і пріоритетних результатів, на нашу думку, слід віднести виявлену автором анізотропію теплових характеристик двовимірних шаруватих кристалів $(Cu,Ag)(In,Bi)P_2(S,Se)_6$ та встановлені низькі величини їх теплопровідності, а також аналіз механізмів ангармонізму кристалічної ґратки та їхній вплив на термодинамічні властивості кристалів шаруватих фосфоровмісних халькогенідів. Не менш цікавим і важливим, на наш погляд, є експериментальне підтвердження зміни роду сегнетоелектричного фазового переходу з другого на перший у твердих розчинах $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2(Se_{0.2}S_{0.8})_6$ при концентрації свинцю, більшій від $y \approx 0.2$, отримане на основі досліджень теплової дифузії, яке узгоджується з передбаченнями моделі Блюме-Емері-Гріффітса для фазових переходів в околі трикритичної точки. При цьому показано можливість трактування критичної поведінки оберненої теплової дифузії в околі неперервного фазового переходу в кристалі $Sn_2P_2S_6$ як кросоверу між класами універсальності моделі Ізинга та двокомпонентної моделі Гайзенберга. Важливим результатом виконаних автором експериментів та їх порівняння з наявними даними про термодинамічні та динамічні властивості сегнетоелектричних кристалів $(Pb,Sn)_2P_2(Se,S)_6$ є побудована фазова діаграма ($T - x - y$), на якій лінії трикритичних точок та точок Ліфшиця збігаються у трикритичній точці Ліфшиця. Заслужовують на окрему увагу виявлене зростання температури фазового переходу при введенні германію у кристалічну ґратку $(Pb,Sn)_2P_2(Se,S)_6$ та виникнення сегнетоелектричного фазового переходу у квантовому параелектрику $Pb_2P_2S_6$ при частковій заміні $Pb \rightarrow Ge$, а також виникнення стану дипольного скла в області квантових флуктуацій (при $T < 50$ K) у кристалах твердих розчинів $(Pb_{0.7}Sn_{0.25}Ge_{0.05})_2P_2S_6$ та $(Pb_{0.7}Sn_{0.25}Ge_{0.05})_2P_2Se_6$. Виявлена у дисертації низька теплопровідність шаруватих кристалів $(Cu,Ag)(In,Bi)P_2(S,Se)_6$, особливо $CuBiP_2Se_6$, може стати основою для подальшого практичного застосування при розробці перспективних термоелектричних матеріалів.

Зазначимо, що дисертаційне дослідження В.Ю. Любачка виконано у відповідності до науково-дослідних тем, які виконувалися в Ужгородському національному університеті. Роботу виконано з використанням сучасних експериментальних методик та відомих теоретичних підходів.

Водночас слід зауважити, що дисертаційна робота В.Ю. Любачка не позбавлена й окремих недоліків, серед яких, на наш погляд, варто виділити такі:

1. У першому (оглядовому) розділі автор, на нашу думку, надто вільно оперує термінами та поняттями, що створює широкий простір для двозначностей і непорозумінь. Прикладом такої непослідовності у введенні та описі понять є стор. 22, де автор спочатку, обговорюючи теплопровідність, використовує формулювання "величина швидкості теплопередачі", а в наступному абзаці використовує те ж саме поняття "швидкість поширення тепла у матеріалі" для пояснення іншої величини – температуропровідності (теплової дифузії). У таблиці 1.1 на стор. 24, яка чомусь називається "Теплофізичні властивості у деяких матеріалах", наводяться параметри та їх числові значення, а не властивості. У тій же таблиці у списку матеріалів наведено скорочення "AISI 304", яке ніде не пояснено, а також матеріал "скло", хоча відомо, що термін "скло" означає не матеріал, а величезний клас матеріалів, характеристики (у тому числі й теплофізичні) яких змінюються в широких межах. Інколи такі невдалі формулювання спотворюють фізичний зміст, який автор вкладає у речення. Наприклад, фраза "Коли обидва матеріали мають однакову теплову інерцію, теплообмін між ними буде таким, ніби з'єднання між ними відсутнє" (стор. 23) звучить так, ніби автор має на увазі, що матеріали відокремлені один від одного, хоч тут, напевне, думку автора слід розуміти так, що між матеріалами немає додаткового бар'єру для передачі тепла, тобто теплообмін здійснюється таким чином, ніби це один і той самий матеріал. Формулювання "поліедр Ag-S" (стор. 46) є, на нашу думку, невдалим і неточним, оскільки для розуміння просторового розміщення структурних одиниць треба вказати, з якої кількості атомів складається поліедр (багатогранник) – наприклад, так, як це зроблено на стор. 83 – "поліедри Sn_2Se_8 ".

2. Побудова структури дисертації не завжди сприяє чіткому розумінню, де в ній наведено літературні дані, а де – авторські дослідження. Так, у третьому розділі підрозділи 3.1, 3.1.1, 3.1.2 і 3.1.4 містять переважно результати літературних даних (що відображено на рисунках 3.1–3.5, 3.7–3.11, 3.13, 3.14, 3.17, 3.18), а це становить не менше половини обсягу розділу 3. На наш погляд, доцільно було б вказані підрозділи помістити в перший розділ, де зазвичай наводиться огляд літератури.

3. У підрозділі 1.2 "Методика фотопіроелектричної калориметрії у конфігурації зворотного детектування" автор наводить таблицю з порівнянням фізичних властивостей ніобату літію і танталату літію. Невідомо, з якою метою в таблиці наведено такі параметри як молярна маса, сингонія, лінійні і ку-

тові параметри ґратки, просторова група, об'єм елементарної комірки, число формульних одиниць в елементарній комірці та деякі інші, які не мають стосунку до фотопіроелектричної калориметрії. Крім того, про ряд параметрів читач мусить здогадуватися, бо їх позначено буквами, але не описано, що ці буквені позначення означають (стор. 25–26). На наш погляд, доцільно було б зосередитися на тих характеристиках, що мають безпосередній стосунок до методу, який обговорюється у підрозділі.

4. Є зауваження щодо оформлення дисертації. Зокрема, у сучасній науковій традиції загальноприйнятим є позначення фізичних і математичних величин у рівняннях латинськими чи грецькими літерами, а не українськими словами, як це робить автор у рівнянні (1.20):

$$\text{фаза}_{\text{норм}} = -\sqrt{\frac{\pi f}{D}} l_s$$

До того ж, автор у тексті називає це натуральним логарифмом фази, а у формулі позначає словом "фаза", вносячи додатковий елемент плутанини. До відхилень від загальноприйнятих традицій оформлення належать і немотивовані переліки послідовних посилань на літературні джерела – наприклад, "[57, 58, 59, 60, 61, 62, 63]" (стор. 40), коли прийнято писати "[57–63]", або [19, 42, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133] (стор. 84), коли можна написати "[19, 42, 113–133]". У ряді випадків підписи під рисунками в дисертації переходять на наступну сторінку, що ускладнює сприйняття рисунків (рис. 2.13 на стор. 62–63, рис. 2.16 на стор. 67–68, рис. 2.17 на стор. 68–69, рис. 3.4 на стор. 84–85, рис. 4.6 на стор. 122–123, рис. 4.7 на стор. 125–126). До недоліків оформлення слід віднести окремі не надто вдалі спроби перекладу англійських термінів – "техніка" на стор. 24 (англ. *technique*, що насправді означає "методика, метод") або "охолоджуюча голова" на стор. 35 (англ. *cooling head*), а також значну кількість пунктуаційних помилок.

Втім, незважаючи на вказані зауваження, можна вважати, що в цілому дисертація В.Ю.Любачка являє собою закінчене наукове дослідження, в якому отримано нові, науково обґрунтовані результати в галузі фізики напівпровідників і діелектриків.

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 у п'яти статтях у авторитетних міжнародних наукових журналах та одному препринті, оприлюднено на ряді поважних всеукраїнських та міжнародних наукових форумів.

Враховуючи наведені вище аргументи, вважаю, що дисертаційна робота "Тепловий транспорт та фазові переходи у фосфоровмісних халькогенідах $MM'P_2(S,Se)_6$ ($M, M' = Cu, Ag, In, Bi, Sn, Pb$)" задовольняє вимоги департаменту атестації кадрів МОН України щодо кандидатських дисертацій, а її автор, Віталій Юрійович Любачко, заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата 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

19.10.2024



Л.Г. Романова