

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу
Любачка Віталія Юрійовича

«Тепловий транспорт та фазові переходи у фосфорвмісних халькогенідах
 $MM'P_2(S,Se)_6$ ($M, M' = Cu, Ag, In, Bi, Sn, Pb$)»,

подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук
зі спеціальності 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Хоча якраз виповнилось століття з моменту відкриття Джозефом Валашеком явища сегнетоелектричного впорядкування, безробіття не загрожує дослідникам у даній області фізики. Сегнетоелектричні сполуки з фізичних лабораторій давно перейшли у виробництво, техніку й побут, але їх експериментальне й теоретичне вивчення продовжується і з метою вдосконалення відомих сполук, і для розробки нових типів сегнетоелектриків з розширенням області їх застосування. Зокрема, дана дисертаційна робота є гарним прикладом експериментальних і теоретичних досліджень властивостей халькогенідів, що мають об'ємну та шарувату структуру та є сегнетоелектриками. Такі сполуки застосовні при виготовленні низькорозмірних фероїків з метою інтеграції в гетероструктури з графеноподібними матеріалами, що потенційно веде до принципово нових бістабільних функціональних елементів електроніки з надвисокими щільністю та швидкодією.

Дану роботу присвячено вивченню шаруватих двомірних матеріалів сімейства $CuInP_2S_6$, які є вузькозонними напівпровідниками з іонною провідністю та численними фероїчними властивостями. У таких матеріалах можуть проявлятися явища надпровідності, магнетизму та сегнетоелектричності. Шарувата структура надає тривимірним матеріалам двовимірних рис (сильна просторова анізотропія, що веде до закону дисперсії Фіваза; гібридна густина станів, яка поєднує дво- і тривимірні риси; та ін.). Такі квазідвовимірні шаруваті кристали у поєднанні з гетероструктурами Ван дер Ваальса слугуватимуть для високоінтегрованих логічних пристроїв з низьким енергоспоживанням.

Таким чином, поставлено складну, актуальну й амбітну задачу щодо дослідження фізичних властивостей і термодинаміки сегнетоелектричних сполук зі складною структурою, а, зокрема, й вивчення ролі внутрішніх електрон-фононних та фонон-фононних процесів у поширенні тепла в цих кристалах.

Щодо формальних рамок виконання роботи, то дуже приємно відзначити, що вона є чудовим зразком міжнародної наукової співпраці й виконувалася не лише на кафедрі фізики напівпровідників і в Інституті фізики і хімії твердого тіла Ужгородського національного університету, а також на кафедрі прикладної фізики університету Країни Басків за підтримки об'єднаної PhD-програми між Україною (Ужгородський національний університет, м. Ужгород) та Іспанією (університет Країни Басків, Більбао) й була забезпечена грантом наданим Європейським Союзом через програму ERASMUS MUNDUS ACTIVE та грантом Університету Країни Басків, і підтримана іспанською програмою фінансування UPV/EHU (GIU16/93).

В рамках виконання даної роботи вперше отримано ряд важливих результатів як експериментального, так і теоретичного плану. Виявлено, що теплопровідність двомірних шаруватих кристалів $(Cu,Ag)(In,Bi)P_2(S,Se)_6$ сильно залежить від катіонної підсистеми. Виявлено значну анізотропію теплових властивостей. Встановлено, що досліджені кристали володіють низькою теплопровідністю. Досліджено можливі механізми ангармонізму кристалічної ґратки (сильна фонон-фононна взаємодія, релаксація неподіленої електронної пари, реалізація механізму вторинного ефекта Яна-Теллера) та їхній вплив на термодинамічні властивості шаруватих фосфорвмісних

халькогенідів. Експериментально підтверджено зміну роду сегнетоелектричного фазового переходу з другого на перший при концентрації свинцю більшій від $y = 0.2$ для твердих розчинів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.2}\text{S}_{0.8})_6$. Показано, що введення германію у катіонну підґратку змішаних кристалів $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.25}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.25}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ сприяє утворенню стану дипольного скла в області квантових флуктуацій (при $T < 50$ К).

На основі даних експерименту побудовано T - x - y фазову діаграму для $(\text{Pb},\text{Sn})_2\text{P}_2(\text{Se},\text{S})_6$, де лінії трикритичних точок та точок Ліфшиця сходяться в трикритичній точці Ліфшиця. Розраховано також фазову діаграму в рамках комбінованої моделі БЕГ-ANNNI та співставлено її топологію з вищезгаданою експериментально отриманою діаграмою. Показано, що критична поведінка для оберненої теплової дифузії в околі неперервного фазового переходу у кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ може бути описана як кросовер між класами універсальності моделі Ізинга та двокомпонентної моделі Гейзенберга.

Дана дисертаційна робота має стандартну структуру, складаючись з вступу, огляду сучасних методів дослідження теплофізичних властивостей твердих тіл, і трьох розділів, де викладено отримані здобувачем результати, й займає 171 сторінку включно зі списком 230 використаних джерел.

Для шаруватих монокристалів $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{InP}_2(\text{S},\text{Se})_6$ з $x = 0, 0.1$, та 1 , $\text{AgBiP}_2(\text{S},\text{Se})_6$ та $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ досліджено теплову дифузію у широкій температурній області 30–350 К. Виявлено істотну теплову анізотропію у всіх шаруватих кристалах, а також фазові переходи у деяких сполуках, що підтверджує різний вплив на систему при заміщенні атомів у катіонній чи аніонній підґратках. Визначено молярну теплоємність з еволюції фононних спектрів для кожного кристалу, поєднавши яку з експериментально отриманими даними теплової дифузії, отримано температурну еволюцію теплопровідності, що підтверджує ефективне перенесення тепла фононами. Відповідно до отриманих результатів розглянуто різноманітні механізми, відповідальні за низькі значення теплопровідності (сильний ангармонізм ґратки, розупорядкування, стереоактивність неподіленої пари, гібридизація електронних орбіталей), а також наявність або відсутність вторинного ефекту Яна-Теллера.

Еволюцію фазових переходів при заміщенні хімічних елементів у катіонній та аніонній підґратках проілюстровано на прикладі діаграм для $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ і $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Для вивчення мультикритичних точок, які залежать від хімічного складу або тиску, використано класичну теорію Ландау з врахуванням відхилення від неї в сегнетоелектриках (зокрема, через флуктуаційні ефекти та вплив дефектів). Також проведено ренормгруповий аналіз з передбаченими заздалегідь відповідними класами універсальності для тих випадків, де класична теорія не працює належним чином. Зокрема, досліджено вплив введення свинцю у катіонну підґратку у кристалах $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ із концентраціями селену нижчих та вищих концентрації Ліфшиця. Передбачено, що при прикладанні тиску (хімічне легування може мати еквівалентну дію) трикритична точка з'являється в області 210–240 К. Зазвичай, підвищення концентрації свинцю у катіонній підґратці має тенденцію до руйнування сегнетоелектричного переходу, зниженню критичної температури, оскільки воно послаблює гібридизацію електронних орбіталей, які лежать в основі стереоактивності цих систем. У випадку $x = 0.2$, перехід змінює свій характер з другого роду на перший у концентраціях $y = 0.1$ – 0.2 , виконуючи передбачення для моделі Блюма-Емері-Гріффітса (БЕГ) з урахуванням дефектів типу «випадкове поле».

Роботу завершено вивченням статичної та динамічної критичної поведінки кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ у рамках комбінованої моделі БЕГ-ANNNI з трикритичною точкою та точкою Ліфшиця. У рамках такої об'єднаної моделі

пояснено отримання мультикритичної точки вищого порядку — трикритичної точки Ліфшиця (ТКТЛ), яка виникає при одночасному заміщенні хімічних елементів у катіонній та аніонній підгратках. У рамках об'єднаної моделі Блюма–Капеля – ANNNI отримано t - λ - Δ діаграму (параметр λ пов'язаний із зміною форми локального триянного потенціалу, Δ отримується з відношення взаємодій найближчих перших $J_1 > 0$ та других $J_2 < 0$ сусідів, $t - T/J_1$). Отримані в рамках цієї моделі результати порівняно з експериментально отриманою діаграмою температура-концентрація для змішаних сегнетоелектричних кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$. Показано, що нижче температури ТКТЛ, яка може розглядатись як кінцева точка лінії Ліфшиця стає можливим утворення так званого хаотичного стану, у якому можливе співіснування сегнетоелектричної (С), метастабільної параелектричної (П') та модульованої фаз (М').

Крім фрустрації полярних коливань поблизу центру зони Бріллюена, в кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ також сильно розвиваються антиполярні коливання в параелектричній фазі при охолодженні до температури ФП II роду. Окрім можливості одночасного розвитку полярних та антиполярних флуктуацій у параелектричній фазі при охолодженні до T_0 , можливе співіснування антиполярних та полярних флуктуацій у кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ нижче T_0 . При такому переході критичну поведінку аномалії оберненої теплової дифузії можна описати як кросовер між класами універсальності Ізинга та Гейзенберга XY, який очікується біля бікритичної точки з взаємодіючими полярним та антиполярним параметрами порядку.

Введення германію викликає кілька важливих явищ: підвищує температуру фазового переходу і покращує спонтанну поляризацію в кристалі, а також викликає появу фазового переходу в квантовому параелектрику $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та неоднорідне полярне упорядкування в кристалах $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.25}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.25}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2\text{Se}_6$. У змішаних кристалах квантові флуктуації руйнуються, що впливає із порівняння низькотемпературної поведінки теплової дифузії та комплексної діелектричної сприйнятливості на різних частотах.

Роботу багато та якісно ілюстровано, наведено висновки як до кожного розділу, так і загальні. Згадану в роботі літературу належно процитовано. Більшість представлених у роботі результатів є абсолютно новими результатами експериментальних досліджень, а теоретична частина — творчим застосуванням відомих моделей до даних сполук для фізичної основи процесів, що відбуваються у них. Окремо слід відзначити як чудове володіння технікою експерименту, так і високий рівень теоретичного опису досліджуваних систем.

На фоні загального високого рівня роботи виникло ряд запитань.

1. При описі феноменологічної теорії Ландау згадано критерій (Леванюка)–Гінзбурга (с. 99). Однак далі не вдалось знайти числових оцінок даного критерію для досліджуваних систем. А вони є важливими, бо при розрахунку критичних характеристик в околі фазового переходу другого роду варто би враховувати лише експериментальні дані, що задовольняють цей критерій.
2. Використання феноменологічної теорії Ландау поряд зі застосуванням квантово-статистичних моделей БЕГ–ANNNI та Блюма–Капеля – ANNNI виглядає певним «анахронізмом», оскільки з розкладів за параметром порядку для даних моделей можна отримати те ж саме, тільки краще. Хоча саме по собі використання розкладу Ландау як простого методу аналізу термодинаміки є цілком допустимим і так могло «історично скластися»...
3. Хоча робити зауваження щодо граматики є поганим тоном, але якраз висока мовна культура роботи провокує до цього. Зокрема, засилля дієприкметників у якості присудків замість безособових речень (наприклад, «на рисунку наведена залежність» → «на рисунку наведено залежність»). Є чимало невдалих

переносів (особливо в індексах формулах, та ще й у авторефераті). Окремо слід згадати транскрипцію прізвища Blume. Хоча воно — німецького походження, та оскільки Мартін Блюм народився і працює в США, то в англійському варіанті маємо радше «Блюм» (з німим «е» наприкінці). Мабуть, ліпше дотримуватися стандартного написання?

Однак, зроблені зауваження не слід розглядати як недоліки, вони жодним чином не знижують наукової цінності роботи.

Результати дисертації висвітлено у п'яти наукових публікаціях у провідних міжнародних журналах за її профілем. Вони пройшли апробацію на всеукраїнських і міжнародних конференціях. Автореферат дисертації у повній мірі відображає зміст роботи та викладає її основні положення. Слід звернути увагу, що згідно Наказу МОН України № 1220 від 23 вересня 2019 р. «Про опублікування результатів дисертацій на здобуття наукових ступенів доктора і кандидата наук» вищезгадані публікації прирівняно до еквіваленту чотирнадцяти наукових публікацій (чотири у журналах другого квартиля з кратністю три й одна у журналі третього квартиля з кратністю два), що становить майже три чверті числа публікацій, необхідних для докторської дисертації.

Вважаю, що за своїм високим науковим рівнем, актуальністю тематики та цінністю і новизною отриманих результатів дисертаційна робота Любачка Віталія Юрійовича «Тепловий транспорт та фазові переходи у фосфорвмісних халькогенідах $MM'P_2(S,Se)_6$ ($M, M' = Cu, Ag, In, Bi, Sn, Pb$)» відповідає вимогам постанови Кабінету Міністрів України «Порядок присудження наукових ступенів» щодо кандидатських дисертацій, а її автор заслуговує присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

Старший науковий співробітник
відділу квантової статистики
ІФКС НАН України
кандидат фіз.-мат. наук



О.В. Величко

Підпис О.В. Величка засвідчую:

В.о. вченого секретаря ІФКС НАН України
кандидат фіз.-мат. наук



І.С. Бзовська