

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Кайли Маріанни Іванівни
"Структура, електричні та оптичні властивості кристалів
 $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ та композитів на їх основі"
поданої на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних
наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Досліджувані матеріали – аргіродити $\text{Cu}_5\text{MS}_5\text{I}$ ($\text{M} = \text{P}, \text{As}$) та тверді розчини на їх основі є цікавими, як з точки зору фундаментальної, так і прикладної фізики, оскільки являються суперіонними провідниками і характеризуються високими значеннями іонної провідності. Це, в свою чергу, робить їх перспективними матеріалами для розробки новітніх електрохімічних сенсорів, конденсаторів великої ємності, твердоелектролітичних джерел енергії тощо. Крім того, як у фундаментальному, так і у прикладному аспектах актуальним є вивчення природи фазових переходів та процесів порядок-безпорядок в кристалах твердих розчинів та композитах на їх основі, а також можливих напрямків їх практичного застосування. Тому дослідження структурних, електричних та оптичних властивостей твердих розчинів суперіонних провідників $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$, а також розробка нових методик їхнього одержання є мотивованим та цілеспрямованим завданням, а тема дисертаційної роботи Кайли Маріанни Іванівни "Структура, електричні та оптичні властивості кристалів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ та композитів на їх основі" є важливою та актуальною.

Аналіз дисертаційної роботи свідчить, що завдання, поставлене перед дисертанткою, в цілому співзвучне з фундаментальними дослідженнями, що проводяться не лише в ДВНЗ "Ужгородський національний університет", але й актуальне у міжнародному масштабі, оскільки для виконання програмних завдань були залучені наукові установи в рамках міжнародного співробітництва.

Дисертаційна робота виконувалася на кафедрі прикладної фізики та в науково-дослідному інституті фізики і хімії твердого тіла ДВНЗ "Ужгородський національний університет" і складається зі вступу, п'яти розділів, висновків та списку використаних джерел. Роботу викладено на 154 сторінках, вона містить 71 рисунок, 8 таблиць та бібліографічний список із 123 найменувань.

Слід відзначити, що дисертанткою фізичні явища та процеси композиційного розупорядкування в кристалах, твердих розчинах та композитах суперіонних сполук зі структурою аргіродиту обрано за об'єкт дослідження. Предметом досліджень є одержання, фазові переходи, структурні, електричні та оптичні властивості кристалів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ та композитів на їх основі.

Зазначимо, що при виконанні дисертаційної роботи використано апробовані методи досліджень і надійне обладнання:

1. Рентгеноструктурні дослідження проведено при кімнатній температурі з використанням дифрактометра ДРОН-3. При цьому використовувався звичайний θ - 2θ метод сканування (кут Бреґґа складав $2\theta \cong 10$ - 60° ; випромінювання CuK_α).

2. Спектри раманівського розсіювання світла отримано при кімнатній температурі з використанням спектрометра Horiba LabRAM HR800, обладнаного CCD-камерою. Збудження забезпечувалося твердотільним лазером Cobolt Fandango з довжиною хвилі $\lambda_{\text{exc}} = 514.7$ нм

3. Оптичні дослідження спектрів поглинання проведено з використанням дифракційного монохроматора МДР-3 з криостатом "УТРЕКС".

4. Дослідження імпедансу суперіонних кристалів проведено методом, що ґрунтується на вимірюванні амплітуди і фази коефіцієнта пропускання в коаксіальному хвилеводі із зразком, який включає визначення імпедансу, електропровідності, діелектричної проникності та електричного модуля.

Таким чином, достовірність результатів, які представлені у дисертації, забезпечено використанням апробованих експериментальних методик і теоретичних підходів, надійної сучасної вимірювальної апаратури, а також порівнянням отриманих даних з відповідними теоретичними й експериментальними результатами інших науковців. У формулюванні основних результатів та висновків авторка не задовольняється тільки констатацією експериментальних результатів, але й долучає відповідну інтерпретацію виявлених ефектів

Переходячи до конкретних результатів дисертаційної роботи, можна відзначити, що отримані у роботі результати є оригінальними. Наукова новизна та цінність дисертації М.І. Кайли, на нашу думку, полягає в тому, що у ній вперше:

1. За результатами досліджень спектрів раманівського розсіювання світла встановлено змішаний характер композиційної перебудови фононних спектрів при катіонному заміщенні $P \rightarrow As$ в кристалах твердих розчинів $Cu_6(P_{1-x}As_x)S_5I$. У моделі природних надґраток проведено розрахунки дисперсії фононних гілок кристалів Cu_6PS_5I та Cu_6AsS_5I вздовж ліній $\Gamma - X - M - R - \Gamma - M$.

2. Виявлено фазові переходи (ФП) в кристалі Cu_6AsS_5I : ФП I роду при $T_I = (154 \pm 1)$ К та ФП II роду при $T_{II} = (272 \pm 2)$ К. Встановлено, що для ФП I роду характерні температурний гістерезис, стрибкоподібна зміна ширини псевдозабороненої зони, аномальна поведінка електричної провідності та діелектричної проникності. Для ФП II роду температурний гістерезис не зафіксовано, тоді як спостерігається зміна енергії активації електричної провідності та зміна нахилу на температурній залежності ширини псевдозабороненої зони.

3. Визначено температури ФП I та II роду в кристалах твердих розчинів $Cu_6(P_{1-x}As_x)S_5I$, вивчено їх концентраційну поведінку та побудовано фазову x, T -діаграму. Встановлено, що зі збільшенням вмісту атомів As в кристалах твердих розчинів $Cu_6(P_{1-x}As_x)S_5I$ відбувається монотонне зростання температур ФП I та II роду з однією невеликою особливістю для $Cu_6(P_{0.2}As_{0.8})S_5I$.

У дисертації представлено й інші результати, але, на нашу думку, вищезазначених достатньо, щоб дати високу оцінку новизні та значимості роботи. Отримані в рамках дисертаційного дослідження результати мають певне практичне значення, оскільки, виявлені високі значення електричної провідності кристалів $Cu_6(P_{1-x}As_x)S_5I$ та композитів на їх основі свідчать про

можливість їх практичного застосування у ролі матеріалів твердих електролітів для створення нових джерел енергії, що оформлено відповідним авторським патентом на винахід відповідно до законодавства України.

Водночас слід зазначити, що дисертаційна робота М.І. Кайли не позбавлена й окремих недоліків, серед яких варто виділити такі:

1. Важливі результати отримано при дослідженні раманівського розсіювання світла в кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$. Так, авторкою було встановлено, що внутрішні коливання тетраєдрів PS_4^{3-} та AsS_4^{3-} характеризуються двомодовим типом композиційної перебудови, а більш низькочастотні зовнішні коливання – одномодовим. На мою думку, варто було провести низькотемпературні дослідження раманівського розсіювання світла в цих об'єктах і з'ясувати температурну перебудову коливних мод на основі проаналізованих температурних залежностей їх частот, півширин та інтегральних інтенсивностей, що дозволило б отримати додаткову інформацію про природу фазових переходів.

2. Цікавим експериментальним фактом, наведеним у дисертаційній роботі, є виявлення екситонної смуги на краю фундаментального поглинання в кристалі $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$. Однак, на жаль, у роботі не представлено такі важливі параметри екситона як енергія зв'язку та радіус.

3. У дисертаційній роботі зроблено висновок, що катіонне заміщення атомів Р атомами As веде до зменшення внеску структурного та композиційного розупорядкування в урбахівську енергію у три рази. Однак, як слідує з тексту дисертації, пояснення способу визначення внесків різних типів розупорядкування в урбахівську енергію не знайшло належного пояснення у роботі.

Однак, ці зауваження жодним чином не зменшують наукової цінності даної роботи. У цілому дисертація є завершеним науковим дослідженням, результати якого суттєво доповнюють і розвивають фундаментальні знання про суперіонні провідники. Авторкою виконано комплекс експериментальних досліджень та запропоновано нові підходи до вирішення поставлених задач.

Сформульовані наукові положення та висновки, які зроблені в роботі, вказують на перспективність використаних авторкою напрямків досліджень. Результати роботи можуть бути рекомендовані для впровадження в НВО «Інститут монокристалів» (м. Харків), НВО «Карат» (м. Львів), Інститут фізики НАНУ (м. Київ), Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАНУ (м. Київ), Інститут електронної фізики НАНУ (м. Ужгород), ЗВО Міністерства освіти і науки України.

Слід відзначити, що результати, які узагальнені у дисертації, доповідалися на вітчизняних і міжнародних наукових форумах і відображені в одинадцяти тезах і матеріалах конференцій. Основний зміст дисертації викладено у шести наукових статтях, три з яких у виданнях, які входять до наукометричної бази даних "Scopus": двох статтях у журналі "Solid State Ionics" та одній у "Journal of Physics and Chemistry of Solids". Отримано один патент України.

Автореферат достатньою мірою відображає матеріал, викладений в дисертації.

На основі сказаного вище, можна зробити висновок, що дисертаційна робота "Структура, електричні та оптичні властивості кристалів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ та композитів на їх основі" за актуальністю, обсягом виконаних досліджень, науковим рівнем, новизною та практичним значенням, а також апробацією основних результатів цілком задовольняє затвердженням Постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 року вимогам атестаційної колегії МОН України, що ставляться до кандидатських дисертацій, а її авторка, Кайла Маріанна Іванівна, заслуговує присудження їй наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

Офіційний опонент:

доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник,
завідувач відділу матеріалів
функціональної електроніки
Інституту електронної фізики НАН України

Гомоннай О.В.

Підпис Гомонная Олександра Васильовича засвідчую:

Вчений секретар
Інституту електронної фізики НАН України
кандидат хімічних наук



Романова Л.Г.