

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”,

представлену до захисту на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.10 – фізика напівпровідників та діелектриків

Актуальність теми. Сучасна напівпровідникова електроніка базується на широкому застосуванні нових сполук та твердих розчинів, які можуть бути використані для створення на їх основі приладів різного функціонального призначення. Вивчення твердих розчинів, придатних для практичного застосування, сьогодні ведеться як на рівні освоєння новітніх технологій їх одержання, так і на рівні всебічних досліджень їх фізичних властивостей. Дослідження суперіонних кристалів $\text{Cu}_6\text{P}(\text{As})\text{S}_5\text{X}$, є цікавими як з точки зору фундаментальної, так і прикладної фізики, а перехід до твердих розчинів відкриває нові напрямки досліджень даних матеріалів. Особливо цікавими завданнями є вивчення структури суперіонних твердих розчинів, дослідження процесів розупорядкування та встановлення взаємозв'язку між структурними, електричними та оптичними властивостями твердих розчинів на основі суперіонних сполук $\text{Cu}_6\text{P}(\text{As})\text{S}_5\text{X}$.

Це, у свою чергу, свідчить про **актуальність** теми дисертації Кайли М.І., де досліджуються методики одержання кристалів твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ та композитів на їх основі, їх структура, електричні та оптичні властивості.

Таким чином, вивчення фізичних основ одержання твердих розчинів на основі аргіродитів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$, дослідження їх фізичних властивостей є актуальним **напрямом** і становить основну суть проведених дисертанткою досліджень.

Основний зміст роботи. У *першому розділі* на основі аналізу літературних даних розглянуто загальні фізичні властивості суперіонних провідників та напрямки їх практичного застосування, проаналізовано кристалічну структуру $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ та $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$, а також електричні, діелектричні, оптичні та термодинамічні властивості кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$. *Другий розділ* містить опис методів отримання твердих розчинів та композитів на їх основі, а також опис основних методик експериментальних та теоретичних досліджень структурних, електричних та оптичних властивостей отриманих матеріалів. У *третьому розділі* викладено результати дослідження структурних, електричних, діелектричних та оптичних властивостей кристалів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$. Встановлено, що під час утворення твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ тетраедри $[\text{P}(\text{As})\text{S}_4]$, які є основою аніонного каркасу досліджуваних структур, зберігають свою симетричність. На основі структурних досліджень пояснено механізм іонного транспорту в твердих розчинах $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$. Так, визначальними за іонну провідність є атоми Cu, які знаходяться в позиціях $\text{Cu}1(24g)$ з трикутною координацією атомів $\text{S}1\text{S}2\text{S}1$, що визначає їх рухливість у кристалічній ґратці. За результатами електричних досліджень встановлено два шляхи для міграції іонів Cu^+ . Один з них відповідає швидкому іонному руху з енергією активації 0.29 eВ, а інший канал провідності, що визначається повільним рухом іонів, має вищу енергію активації. Вперше на основі результатів оптичних досліджень були виявлені фазові переходи (ФП) в кристалах $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$, визначено температури ФП I та II роду, вивчено концентраційну поведінку ФП та побудовано фазову x, T -діаграму. Встановлено, що зі збільшенням вмісту атомів As в кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ відбувається монотонне зростання температур ФП I та II роду, однак невелика особливість спостерігається для кристала твердого розчину $\text{Cu}_6(\text{P}_{0.2}\text{As}_{0.8})\text{S}_5\text{I}$. *Четвертий розділ* присвячено дослідженню електричних властивостей кристалів та композитів на основі $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$. Композити на основі твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ були одержані шляхом змішування мікрокристалічного порошку зі спиртовим розчином полівінілацетату. Загальна електрична

провідність композитів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ була виміряна в інтервалі температур 300–400 К та діапазоні частот 10 Гц – 3 ГГц. Виявлено, що загальна електрична провідність композитів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ менша, ніж відповідних кристалів. На частотних залежностях електричної провідності композитів на основі твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ виявлено дві області дисперсії: а) низькочастотна ділянка спектрів відповідає процесам, зумовленим рухом іонів Cu^+ у міжкристалітній області, б) високочастотна ділянка спектрів відноситься до релаксації іонів Cu^+ в об'ємі мікрочасток композита. Зі збільшенням температури обидві ділянки спектрів зміщуються у високочастотну область завдяки термічно активованому механізму вищезгаданих процесів. Встановлено, що зі збільшенням частоти діелектрична проникність композитів на основі твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ зменшується, причому на частотних залежностях спостерігаються дві дисперсійні області, які з підвищенням температури зміщуються у високочастотну область. Низькочастотна дисперсія зумовлена стрибковим рухом іонів міді, які забезпечують високу іонну провідність.

П'ятий розділ дисертаційної роботи присвячений вивченню оптичних властивостей та процесів розупорядкування в кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$. У цьому розділі авторкою детально вивчено вплив катіонного заміщення $\text{P} \rightarrow \text{As}$ в кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$, встановлено змішаний характер композиційної перебудови фононних спектрів, виявлено нелінійне зменшення ширини псевдозабороненої зони. При низьких температурах та високих рівнях поглинання у кристалах $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ в області прямих оптичних переходів виявлено екситонну смугу поглинання, яка з підвищенням температури зміщується у високоенергетичну область, розширюється і повністю розмивається при температурі ФП І роду.

Наукова новизна отриманих результатів. При виконанні дисертаційної роботи авторкою отримано цілу низку вперше отриманих наукових результатів, серед яких слід виокремити наступні:

1. Встановлено, що в системі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}-\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ утворюється неперервний ряд твердих розчинів, причому концентраційна залежність параметра ґратки має нелінійний характер.

2. Виявлено два ФП I та II роду в кристалі $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$. Встановлено, що для ФП I роду характерна стрибкоподібна зміна ширини псевдозабороненої зони, аномальна поведінка електричної провідності і діелектричної проникності та їх температурний гістерезис. Для ФП II роду виявлено зміну енергії активації електричної провідності та зміну нахилу на температурній залежності ширини псевдозабороненої зони.

3. Встановлено два шляхи міграції іонів Cu^+ в кристалі $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$. Один з них відповідає швидкому іонному руху з енергією активації 0,29 eV, тоді як інший канал провідності, що відповідає повільному руху іонів, має вищу енергію активації.

4. Встановлено, що при низьких температурах та високих рівнях поглинання в кристалах $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ в області прямих оптичних переходів на краю поглинання спостерігається екситонна смуга поглинання, яка з підвищенням температури зміщується у високоенергетичну область, розширюється і повністю розмивається при температурі ФП I роду. При подальшому підвищенні температури край поглинання набуває експоненціальної форми та спостерігається характерне урбахівське «віяло».

5. Показано, що при катіонному заміщенні $\text{P} \rightarrow \text{As}$ в кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ відбувається нелінійне зменшення ширини псевдозабороненої зони, тоді як урбахівська енергія має тенденцію до зменшення.

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

Достовірність результатів та обґрунтованість наукових висновків, зроблених дисертанткою у роботі, забезпечується коректною методичною постановкою експериментів, комплексним використанням теоретичних

розрахунків і таких сучасних методів експериментального дослідження, як рентгеноструктурний аналіз, спектроскопія раманівського розсіювання світла та оптичного поглинання, імпедансна спектроскопія.

Практичне значення результатів роботи визначається тим, що вони становлять основу розуміння фізичних властивостей суперіонних матеріалів, вносять вагомий внесок у розвиток фізичних уявлень про структурні, електричні та оптичні властивості твердих розчинів і є необхідними для створення сучасних матеріалів для різного роду твердоелектролітичних пристроїв. Так, високі значення електричної провідності твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$ свідчать про можливість їх практичного застосування у ролі функціональних елементів для високоефективних джерел енергії. Матеріали дисертації можуть бути корисні при викладанні таких спецкурсів, як “Фізика та технологія наноматеріалів”, “Оптичні властивості кристалічних та некристалічних матеріалів”, “Прикладне матеріалознавство” для студентів ЗВО МОН України, а також можуть бути використані у науково-дослідній роботі установ та інститутів НАН України при вивченні властивостей нових напівпровідникових матеріалів.

Оцінка оформлення дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, п’яти розділів, висновків та списку використаних джерел зі 123 назв. Обсяг дисертації – 154 сторінки, в тому числі 71 рисунок та 8 таблиць. 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.

Зауваження. Однак, у дисертаційній роботі Кайли М.І. є ряд *недоліків*, серед яких можна виокремити такі:

1. За результатами експериментальних досліджень авторкою було отримано цілу низку даних про виявлені фазові переходи в кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_6(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_5\text{I}$, а саме визначено температури фазових переходів I та II роду, вивчено їх концентраційну поведінку та побудовано фазову x, T -діаграму. Однак, дані про структурні зміни при фазових переходах у дисертаційній роботі відсутні.

2. Порівняння результатів досліджень частотних залежностей електричної провідності для кристала та композиту вказує на їх певну схожість. Чи мають бути між ними деякі відмінності і чим їх можна пояснити? Крім того, яким чином можна пояснити той факт, що в композитах провідність на порядок менша, ніж у кристалах.

3. При дослідженні краю оптичного поглинання в кристалі $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ виявлено зміщення екситонної смуги поглинання в область високих енергій з підвищенням температури? Яким чином це можна пояснити, оскільки, як правило, має місце зворотна залежність?

Однак перераховані зауваження ні в якій мірі не знижують загальної оцінки роботи. Слід зазначити, що дисертація являє собою закінчене наукове дослідження та містить вирішення актуальних наукових завдань сучасної фізики. Отримані результати є цінним вихідним матеріалом для розробки та оптимізації технологій виробництва нових сучасних матеріалів для потреб твердотільної іоніки.

Автореферат за змістом відповідає дисертації. Матеріали дисертації опубліковані у провідних вітчизняних та зарубіжних наукових виданнях і пройшли апробацію на наукових форумах високого рівня. Зазначимо, що дисертаційна робота Кайли М.І. є продовженням і розвитком досліджень аргіродитів, які ведуться на кафедрі прикладної фізики ДВНЗ “Ужгородський національний університет” протягом тривалого часу в рамках наукового напрямку “Синтез, структура і фізичні властивості суперіонних матеріалів”.

Висновок. Враховуючи вищесказане, вважаю, що за актуальністю, новизною, науковим і практичним значенням результатів, що виносяться на захист, дисертація відповідає п. 9 та 11 “Порядку присудження наукових ступенів та присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника”, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 р. № 567, які пред’являються до кандидатських дисертацій, а її авторка **Кайла Маріанна Іванівна** заслуговує присвоєння наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

Офіційний опонент,

доктор фізико-математичних наук, професор

кафедри прикладної фізики та вищої математики

Київського національного університету

технологій та дизайну МОН України



О.В. Ковальчук

Підпис Ковальчука Олександра Васильовича засвідчую:

Вчений секретар

Київського національного університету

технологій та дизайну МОН України



Н.В. Первая