

ВІДЗИВ офіційного опонента
на дисертаційну роботу
Вдовича Андрія Степановича
**«Вплив електричних полів і механічних напруг
на фізичні властивості сегнетоактивних сполук типу лад-безлад»,**
подану на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук
за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

Фероелектрики, які були відкриті 100 років тому, завдяки високій чутливості своїх фізичних властивостей до зміни температури, впливу пружних та електричного поля знайшли надзвичайно широке використання в багатьох традиційних і нових технологіях та мають всі перспективи для застосування в майбутніх, які ще тільки створюються, або ж ще існують лише в уяві. Вони інтенсивно досліджуються в наукових центрах багатьох країн. Лише в пошуковій системі Google за 4 місяці цього року вже з'явилося більше 3000 наукових статей і патентів, що стосуються фероелектриків.

Дисертаційна робота Андрія Степановича Вдовича є дослідженням, спрямованим на вирішення важливої проблеми фізики фероелектриків – проблеми впливу зовнішніх фізичних чинників на властивості фероелектричних кристалів типу «лад – безлад», електричні диполі в яких створюються певними групами іонів за участі водневих зв'язків. Фероелектрики з водневими зв'язками мають ускладнені структури ефективних електричних дипольних моментів, що не рідко створюють неколінеарні підгратки. Як ефективні дипольні моменти, так і їх мережі в кристалах особливо чутливі до впливу зовнішніх чинників, зокрема пружних (особливо зсувних) напруг і електричного поля. та до їх сумісної дії.

Метою дисертаційної роботи було створення мікроскопічних теорій статичних і динамічних фізичних властивостей кристалів фероелектриків типу «лад-безлад» в рамках псевдоспінових моделей деформованих кристалів з врахуванням дії на кристал зовнішніх чинників – температури, всебічного і одновісного стиску, зсувних напружень, електричного поля та виявлення нових ефектів їх впливу на фізичні характеристики цих фероелектриків.

Головним завданням дисертаційних досліджень було розробити псевдоспінові моделі фероелектричних кристалів гліцин-фосфіту, дигідрофосфатів калію, рубідію, цезію, гідросульфату рубідію та сегнетової солі, які враховують зв'язок дипольних моментів псевдоспінів з деформацією ґратки і з параметрами впорядкування, та розрахувати діелектричні, п'єзоелектричні, пружні та теплові характеристики цих кристалів в залежності від температури, механічних напружень і величини електричного поля та порівняти їх з існуючими експериментальними даними.

Актуальність дисертації незаперечна. Вона пов'язана, перш за все, з потребою створення більш точних теоретичних методів опису властивостей фероелектриків, які потрібні для виявлення нових можливостей їх застосування та для пошуків шляхів покращення властивостей фероелектричних матеріалів шляхом застосування зовнішніх чинників – тиску і електричного поля.

Структура дисертації традиційна. Робота складається із Вступу, 6 розділів, Висновків, Списку використаних джерел та Додатків. Дисертація містить 324 сторінки, 198 рисунків, 5 таблиць і 275 бібліографічних посилань. Вона ґрунтується на 22 наукових статтях, опублікованих в міжнародних іноземних та українських журналах: *Condens. Matter. Phys.*, *Ferroelectrics*, *Physica B: Condensed Matter*, *J. Phys. Stud.*, *Phase Transitions*, *Math. Model. Comput*, Фізика і хімія твердого тіла, та в 4 препринтах. Результати, що ввійшли до дисертаційної роботи, доповідались на 9 міжнародних наукових конференціях і опубліковані в 16 тезах доповідей.

В першому розділі представлено результати, що стосуються кристала гліцин-фосфіту. Наявність великої кількості експериментальних даних про властивості цього представника фероелектриків типу «лад – безлад», одержаних в наукових центрах різних країн, дало можливість автору надійно визначити потрібні параметри для розробленої ним псевдоспінової моделі деформованого кристала, що врахувала зв'язки структурних елементів, які впорядковуються з деформаціями ґратки в наближенні двочастинкового кластера і розрахувати термодинамічний потенціал. З умови його мінімуму було отримано систему рівнянь для параметрів впорядкування і деформацій та отримано їх розв'язки.

Детально описано методи одержання параметрів моделі для числових розрахунків. В перших трьох розділах представлено результати розрахунків температурних залежностей величин спонтанної поляризації, статичної діелектричної проникності недейтерованих та дейтерованих кристалів гліцин-фосфіту, коефіцієнтів та сталих п'єзоелектричної напруги та деформації, пружних сталих та податливостей, теплоємності. В першому розділі представлено результати розрахунків впливу всебічного та одновісного тиску і зсувних напруг на деформації кристалу, на температуру переходу в фероелектричний стан, зміни параметрів взаємодії між псевдоспінами та зміни їх внесків в термодинамічні параметри.

В другому розділі представлено результати розрахунків поздовжніх і поперечних динамічних характеристик кристалів гліцин-фосфітів, виконаних на основі псевдоспінової моделі, а саме: температурні залежності часу релаксації, дійсної і уявної частин діелектричної проникності для різних температур і частот при відсутності механічних напруг та в умовах всебічного і одновісного тиску та температурні залежності часу релаксації динамічної діелектричної проникності кристалу. Було отримано добру узгодженість розрахованих характеристик з наявними експериментальними даними.

У третьому розділі дисертації представлено результати досліджень впливу поздовжнього та поперечних електричних полів, а також одночасної дії поперечних електричних полів і зсувних напруг на компоненти вектора поляризації, тензора діелектричної проникності, п'єзоелектричні коефіцієнти та теплоємність. Досліджено поздовжній та поперечний електрокалоричні ефекти і показано, що поперечний електрокалоричний ефект завдяки розупорядкуванням одної з підґраток під дією поперечного електричного поля може бути від'ємним.

В четвертому розділі в наближенні двочастинкових кластерів було розраховано термодинамічний потенціал квазіодновимірних кристалів CsH_2PO_4 і RbD_2PO_4 та досліджено вплив поздовжнього електричного поля та тисків на поляризацію, діелектричну проникність, теплоємність та п'єзоелектричні коефіцієнти CsH_2PO_4 , а також вплив всебічного тиску на діелектричну проникність RbD_2PO_4 .

В п'ятому розділі представлено дві розроблені модифікації псевдоспінової моделі деформованих кристалів сім'ї KN_2PO_4 . В першій модифікації враховано внесок, лінійний за лінійними деформаціями ґратки. В другій модифікації враховано п'єзоелектричний зв'язок псевдоспінової підсистеми з зсувною деформацією, а також залежність ефективного дипольного моменту псевдоспіна від параметра порядку системи. В наближенні чотиричастинкового кластера було розраховано поляризацію, поздовжню діелектричну проникність механічно вільного та затиснутого кристалів, а також п'єзоелектричні коефіцієнти та теплоємність.

В шостому розділі представлено модифіковану чотиріпідґраткову псевдоспінову модель деформованих кристалів сегнетової солі з асиметричним подвійним потенціалом для псевдоспінових іонних груп, з врахуванням п'єзоелектричного зв'язку псевдоспінової підсистеми з деформаціями ґратки. Вперше ґрунтовно досліджено вплив поперечних електричних полів на фізичні характеристики сегнетової солі. Встановлено, що поле E_2 звужує температурний діапазон фероелектричної фази, тоді як поле E_3 , навпаки, розширює його. Крім того, поперечні компоненти поля можуть на кілька порядків змінити поперечні компоненти діелектричної проникності поблизу температури Кюрі. В цьому ж розділі також представлено модифіковану чотиріпідґраткову псевдоспінову модель деформованого фероелектрика RbHSO_4 , яка враховує п'єзоелектричний зв'язок структурних елементів, що впорядковуються в кристалі, з деформаціями ґратки $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \epsilon_4, \epsilon_5, \epsilon_6$ та пониження симетрії кристала під впливом зсувних напруг σ_4 і σ_6 . В наближенні середнього поля розраховано вплив механічних напруг різної симетрії та поздовжнього електричного поля на діелектричні, п'єзоелектричні, пружні та теплові характеристики кристала. Результати розрахунків добре узгоджуються з існуючими експериментальними даними.

В додаток включено додаткові формули, які потрібні для повноти сприйняття поданого в дисертації матеріалу

Деякі з важливих результатів. Серед дуже великої кількості результатів, що представлені в дисертації звертають на себе увагу наступні.

(1) Вперше для фероелектричних деформованих кристалів типу «лад-безлад» з різних сімейств (гліцин-фосфіту, дигідрофосфати калію, рубідію і цезію, гідросульфат рубідію, сегнетова сіль) розроблено мікроскопічні теорії, що ґрунтуються на псевдоспінових двочастинкових та чотиричастинкових кластерних моделях, які враховують взаємодію структурних елементів, що створюють електричні диполі, між собою, з електричними полями, з всебічними, одновісними і зсувними напругами.

(2) Вперше в рамках розроблених теорій розраховано фероелектричні, діелектричні, п'єзоелектричні, електрокалоричні характеристики досліджених фероелектричних кристалів в залежності від величини механічних напруг та електричного поля при різних експериментальних геометріях.

(3) Вперше теоретично виявлено, що температуру переходу кристала гліцин-фосфіту до фероелектричного стану мають підвищувати зсувні напруги, що в цьому кристалі може спостерігатись від'ємний електрокалоричний ефект

(4) Показано, що в кристалі сегнетової солі електричне поле може збільшувати, або зменшувати інтервал температур, де існує фероелектрична фаза, в залежності від орієнтації поля.

(4) Теоретично пояснено, яким чином в кристалі дигідрофосфату цезію всебічний тиск, більший за критичний, має спричинити створення проміжної антифероелектричної фази в певному інтервалі температур.

Наукова новизна та наукове значення дисертаційної роботи Вдовича А.С. полягає в тому, що в ній створено і застосовано мікроскопічну теорію фізичних властивостей фероелектричних деформованих кристалів типу «лад-безлад», що ґрунтується на псевдоспіновій кластерній та середньопольовій моделях, яка враховує взаємодію структурних елементів, що впорядковуються, з деформованою граткою.

Наукова та практична цінність одержаних в дисертаційній роботі результатів висока і визначається тим, що розвинуті теоретичні методи опису властивостей фероелектриків типу «лад-безлад», які широко застосовуються на практиці в умовах дії зовнішніх чинників, та теоретичне виявлення нових властивостей феро- та антифероелектриків цього типу створюють нові можливості модифікацій фероелектричних матеріалів та розширюють можливості їх застосувань. Робота А.С.Вдовича суттєво доповнює попередні роботи, в яких досліджувались фероелектрики типу лад-безлад.

Достовірність результатів, обґрунтованість висновків та зроблених рекомендацій безсумнівна. Вона забезпечена надійністю використаних добре апробованих теоретичних методів і підтверджена несуперечністю одержаних результатів, та узгодженістю їх між собою та з результатами базових експериментальних та теоретичних досліджень інших авторів.

Дисертація написана доброю мовою, результати викладено чітко і зрозуміло, хоча в роботі і зустрічаються незначні описки. Текст дисертації добре проілюстровано графічним матеріалом, Як недолік оформлення можна вважати надзвичайно велика кількість графіків в дисертації. Велику їх частину можна було б включити до додатків.

Щодо зауважень до дисертації, то суттєвих зауважень в мене немає. Є запитання:

(1) Розроблена теорія для кристалів з водневими зв'язками не враховує ефекти тунелювання протонів. Що можна було б сказати про їх внесок в розглянуті ефекти ?

(2) В дисертації не обговорюються конкретні можливості практичного використання результатів дослідження електрокалоричного ефекту. Добре було б коротко прокоментувати ситуацію щодо цього питання.

Основні результати дисертаційної роботи А.С. Вдовича повністю викладено в своєчасно опублікованих в авторитетних міжнародних і вітчизняних наукових журналах, що входять до наукометричних баз Scopus та Web of Science, представлялись на міжнародних та всеукраїнських наукових конференціях. Автореферат вірно і повно відповідає змісту і основним положенням дисертації. Він відображає всі основні результати роботи і дозволяє оцінити наукові здобутки проведених досліджень. Дисертація повною мірою задовольняє вимогам п.п. 9, 10 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженому постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567. Необхідно відмітити високий науковий рівень роботи, добрий виклад матеріалу та високу кваліфікацію її автора.

Автор дисертації, **Вдович Андрій Степанович**, є визнаний науковою громадськістю фахівець в галузі фізики фероелектриків і заслуговує присудження йому вченого ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07– фізика твердого тіла

Офіційний опонент, доктор фіз.-мат. наук, професор,
академік НАН України, головний науковий співробітник
Фізико-технічного інституту низьких температур
ім. Б. І. Веркіна НАН України

М. Ф. Харченко

Підпис доктора фіз.-мат. наук академіка НАНУ М.Ф. Харченка засвідчую.
Вчений секретар ФІНТ НАН України ім. Б.І.Веркіна
кандидат фіз.-мат.-наук



Калиненко О.М.