

ВІДГУК

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

Актуальність цієї дисертаційної роботи пов'язана з широким застосуванням кристалічних фероїків, які є об'єктами її дослідження, в різних областях функціональної електроніки і комп'ютерної техніки. Яскравим прикладом успішних досліджень сегнетоактивних матеріалів, які входять до класу фероїків, являє собою історія вивчення сегнетоелектриків з родини KN_2PO_4 та сегнетової солі. Варто відзначити, що важливі здобутки у цьому напрямі були отримані науковцями м. Львова, зокрема Інституту фізики конденсованих систем НАНУ. Важливим елементом успіху цих досліджень було порівняння теоретичних результатів з експериментальними даними, отриманими науковцями різних установ. Саме у Львові було пройдено дуже важливіші етапи цих досліджень, починаючи з простих моделей аж до сучасних мікроскопічних теорій в рамках моделей деформованих кристалів.

В останні роки можна спостерігати бурхливе зростання зацікавлення науковців проблемами фізики фероїків, і фізики сегнетоелектриків зокрема, у зв'язку з низкою технологічних проривів і відкриттям нових ефектів у вказаних матеріалах. Серед найважливіших напрямів такого зацікавлення можна назвати дослідження принципово нових явищ та ефектів у наноструктурованих фероїках, магнітоелектричних взаємодій у магнітних мультифероїках, а також фотовольтаїчних ефектів у сегнетоелектриках. Дослідження у цих напрямках є багатообіцяючими, оскільки відкривають можливості істотного розширення ареалу застосування фероїків загалом, та сегнетоелектриків зокрема, у пристроях нанoeлектроніки, принципово нових пристроях для запису інформації і, звичайно, для створення технологічно простих елементів сонячних батарей.

На перший погляд може здатися, що дисертаційна робота Вдовича А.С. не має прямого стосунку до цих новітніх напрямів у фізиці фероїків. Однак варто звернути увагу на те, що при дослідженні нанофероїків, магнітних мультифероїків чи фотовольтаїчних матеріалів на основі сегнетоелектриків ключовим моментом є, з одного боку, глибоке розуміння на мікроскопічному рівні різних типів впорядкування, притаманних фероїкам, а з іншого – експериментальне і теоретичне дослідження параметричних ефектів у таких матеріалах, які виникають при прикладенні різних варіантів зовнішніх полів – електричного, магнітного, а також механічних напруг.

Саме тому дисертаційна робота Вдовича А.С., присвячена розробці мікроскопічних теорій польових і деформаційних ефектів у модельних кристалах фосфіту гліцину (GPI), кристалах родини KN_2PO_4 та сегнетової солі,

а також інших споріднених кристалах на основі відповідних псевдоспінових моделей деформованих кристалів, без сумніву, є актуальною. Основною метою цих досліджень є систематизація і ґрунтовний аналіз експериментальних даних для досліджуваних кристалів і належний їхній опис в рамках запропонованих теорій.

Вибір об'єктів дослідження є цілком обґрунтованим, оскільки йдеться про кристали, які активно досліджують як із застосуванням експериментальних, так і теоретичних методів. Насамперед це стосується модельних кристалів родини KDP, сегнетової солі і GPI, на яких науковці традиційно апробують нові теоретичні моделі. З іншого боку, для таких кристалів є максимально повний набір експериментально визначених характеристик, необхідних як для забезпечення максимальної точності розрахунків, так і для перевірки їхньої адекватності. Особливістю таких кристалів, як GPI, є також притаманне їм специфічне розташування водневих зв'язків, впорядкування яких і приводить до виникнення спонтанної поляризації. Це розташування надзвичайно чутливе до впливу прикладених електричних полів і механічних навантажень, унаслідок чого кристалам GPI притаманні дуже значні за величиною параметричні ефекти. Розв'язання такого роду задач має як прикладне, так і фундаментальне значення.

Загальна характеристика роботи та отриманих у ній результатів.

Дисертація містить вступ, шість розділів, у яких висвітлені основні результати, висновки, список цитованої літератури, який налічує 275 джерел, та три додатки.

У *вступі* висвітлено актуальність теми дисертації, її зв'язок з тематикою науково-дослідних робіт Інституту фізики конденсованих систем НАН України, мета і завдання дослідження, наукова новизна отриманих результатів та їхнє практичне значення, особистий внесок здобувача, наведено дані про апробацію результатів дисертації і публікації автора за темою досліджень.

Перші три розділи дисертації присвячені розробці псевдоспінової моделі деформованого сегнетоелектрика фосфіту гліцину (GPI), яка враховує зв'язок псевдоспінової підсистеми з деформаціями ґратки, а також дослідженню на її основі впливу гідростатичного тиску, механічних напружень та зовнішніх електричних полів різної симетрії на фазові переходи, термодинамічні, діелектричні, п'єзоелектричні, пружні і теплові властивості цих кристалів. Вперше в рамках запропонованої моделі досліджено поздовжній та поперечний електрокалоричні ефекти в кристалі GPI. При цьому проведено ґрунтовний аналіз публікацій інших авторів стосовно сегнетоелектриків GPI. Отримано добре узгодження розрахованих характеристик з наявними експериментальними даними. Детально описані у перших трьох розділах методи розрахунку використані у наступних розділах для визначення найважливіших параметрів інших кристалів, які зазнають фазових переходів типу впорядкування.

У *четвертому розділі* запропоновано псевдоспінові моделі деформованих кристалів CsH_2PO_4 і RbD_2PO_4 . Вони також мають

квазіодновимірну ланцюжкову структуру водневих зв'язків з двомінімумним потенціалом. В наближенні двочастинкового кластера записані термодинамічні потенціали, а на їхній основі розраховано поведінку поляризації, поздовжньої діелектричної проникності, п'єзоелектричних коефіцієнтів, ентропії та теплоємності, зокрема, вивчено вплив поздовжнього електричного поля та тисків різної симетрії на поляризацію, поздовжню діелектричну проникність та п'єзоелектричні коефіцієнти. Зокрема, було пояснено виявлений в експерименті фазовий перехід в CsH_2PO_4 в антисегнетоелектричну фазу, який виникає під впливом гідростатичного тиску.

У *п'ятому розділі* запропоновано дві модифікації псевдоспінової моделі для деформованих кристалів родини KH_2PO_4 з використанням наближення чотиричастинкового кластера. У першій з них крім зсувної деформації ґратки враховано також діагональні деформації. На основі аналізу отриманої системи рівнянь і розрахованих фізичних характеристик кристалів та порівняння цих результатів з наявними експериментальними даними було визначено оптимальний набір модельних параметрів для цього типу кристалів і отримано добре кількісне узгодження теоретичних результатів з експериментальними даними.

В другій модифікації вважається, що ефективний дипольний момент з розрахунку на один псевдоспін є залежним від параметра порядку. Це забезпечило неперервну температурну залежність фізичних характеристик в сильному поздовжньому електричному полі. Розраховано електрокалоричну зміну температури при адіабатичному прикладанні поздовжнього поля E_3 та п'єзокалоричну зміну температури при адіабатичному прикладанні зсувної напруги σ_6 . Модель передбачає зміну температури більше, ніж на 5 К в сильних полях.

Шостий розділ присвячений вивченню кристалів сегнетової солі і RbHSO_4 , у яких, на відміну від попередніх кристалів, протони не відіграють такої важливої ролі у механізмі фазового переходу. При фазовому переході впорядковуються іонні групи, які можуть займати одне з двох асиметричних положень рівноваги. Для обох кристалів запропоновано чотирипідґраткову псевдоспінову модель, де в ролі псевдоспінів виступають зміщення іонів. Модель враховує п'єзоелектричний зв'язок псевдоспінової підсистеми зі зсувними деформаціями. Для сегнетової солі досліджено вплив поперечних полів E_2 і E_3 на діелектричні, п'єзоелектричні, пружні і теплові характеристики. Числові розрахунки показали, що поперечне поле E_2 звужує температурний діапазон існування сегнетоелектричної фази, аж до повного її зникнення. Поле E_3 , навпаки, розширює цей діапазон.

В наближенні середнього поля записано термодинамічний потенціал, на основі якого отримано аналітичні вирази для цілої низки фізичних характеристик кристала RbHSO_4 , а також передбачено поведінку цих характеристик під впливом гідростатичного та одновісних тисків, зсувних напружень та поздовжнього електричного поля.

Результати та висновки дисертації є достатньо **обґрунтованими**. Це зумовлено різносторонністю проведених теоретичних досліджень. У формулюванні основних результатів та висновків автор не обмежився тільки констатацією теоретично отриманих результатів, але приділив багато уваги їхньому порівнянню з експериментальними даними, а також використав ці дані для інтерпретації виявлених ефектів. **Достовірність** результатів дисертації забезпечена використанням сучасних теоретичних моделей, задовільним збігом отриманих автором теоретичних результатів з експериментальними даними, а також їхнім співставленням з результатами теоретичних розрахунків, проведених іншими науковцями із застосуванням інших теоретичних моделей.

Отримані у роботі результати є оригінальними. Серед них є чимало таких, які визначають **наукову новизну та цінність** дисертації Вдовича А. С. З них насамперед варто виокремити такі:

1. На основі запропонованої псевдоспінової моделі деформованого сегнетоелектрика GPI, яка враховує лінійну залежність параметрів взаємодії між структурними елементами, які впорядковуються в цих кристалах, з деформаціями ґратки, в наближенні двочастинкового кластера, розроблена кількісна мікроскопічна теорія, яка дала змогу вперше розрахувати величезний масив даних стосовно впливу гідростатичного тиску та інших механічних напружень, а також зовнішніх електричних полів різної симетрії на фазові переходи, термодинамічні, діелектричні, п'єзоелектричні, пружні і теплові властивостей цих кристалів. При цьому отримано задовільне узгодження розрахованих характеристик з експериментальними даними.

2. В рамках модифікованої псевдоспінової моделі сегнетоелектриків типу KN_2PO_4 з врахуванням лінійного за деформаціями внеску в енергію псевдоспінової підсистеми в наближенні чотиричастинкового кластера вивчено вплив гідростатичного та одновісного тисків на фазовий перехід та фізичні характеристики сегнетоелектриків родини KDP.

3. Запропоновано модифіковану чотиріпідґраткову псевдоспінову модель для кристалів сегнетової солі і RbHSO_4 . Для сегнетової солі досліджено вплив електричного поля на діелектричні, п'єзоелектричні, пружні і теплові характеристики, а для RbHSO_4 передбачено поведінку відповідних характеристик під впливом гідростатичного та одновісних тисків, зсувних напружень та поздовжнього електричного поля.

4. Вперше в рамках запропонованих моделей досліджено електрокалоричний ефект в кристалах KN_2PO_4 , GPI і RbHSO_4 , а також п'єзокалоричний ефект в KN_2PO_4 .

5. На основі псевдоспінової моделі пояснено вплив гідростатичного тиску на послідовність фаз у кристалах CsH_2PO_4 та електричного поля на послідовність фаз у кристалах сегнетової солі.

Заслугове на увагу і **практична цінність** дисертаційної роботи. Важливою її перевагою є те, що отримані теоретичні результати стосовно

фізичних характеристик досліджуваних сегнетоелектриків були використані для опису та пояснення відповідних експериментальних даних. При цьому ґрунтовний числовий аналіз розрахованих залежностей фізичних характеристик цих матеріалів від модельних параметрів дозволив отримати оптимальні їхні значення, які забезпечили адекватний кількісний опис наявних для них експериментальних даних. Автором дисертації запропонований, по суті, конкретний план експериментальних досліджень впливу різних зовнішніх полів на фазові переходи і відповідні фізичні характеристики не тільки для об'єктів дослідження у цій дисертації, але й для цілої низки споріднених сегнетоелектриків, які зазнають фазових переходів типу впорядкування.

Доволі цікавими з практичної точки зору є проведені дослідження електрокалоричного та п'єзокалоричного ефектів у низці кристалів, які можуть бути корисними для пошуку нових матеріалів для електрокалоричного чи п'єзокалоричного охолодження та піроелектричного перетворення енергії.

Дисертаційна робота пройшла хорошу **апробацію** на вітчизняних і міжнародних наукових конференціях та семінарах. За матеріалами дисертації підготовлено 42 публікації, в тому числі, 22 статті у фахових журналах, 4 препринти та 16 тез доповідей на конференціях. Опубліковані праці цілкоміто відображають отримані в дисертації результати. **Автореферат** відповідає змістові дисертації й у лаконічній формі відображає усі найважливіші результати, положення та висновки роботи. Аналіз засвідчує, що дисертаційна робота і опубліковані за її результатами наукові праці відповідають вимогам академічної доброчесності.

Дисертація не позбавлена **певних недоліків**.

1. У перших трьох розділах дисертації наведені детальні результати дослідження комплексу фізичних характеристик кристалів GPI та впливу на їхню поведінку гідростатичного та одновісного тисків, зовнішнього електричного поля та зсувних механічних напружень. Параметри теорії були отримані з умови узгодження теоретичних та експериментальних результатів. Водночас, не усі експериментальні дані для цього кристала є відомими – наприклад, є лише інформація щодо двох поздовжніх п'єзомодулів з чотирьох, хоча стосовно інших фізичних характеристик було достатньо надійних даних. Подібна ситуація мала місце і при аналізі впливу гідростатичного тиску на фазові переходи і температурні залежності діелектричної проникності для кристалів $Rb_2D_2PO_4$, для яких як затравочні вибрані пружні константи для CsH_2PO_4 . У дисертаційній роботі варто було б детальніше висвітлити, наскільки критичною є відсутність достатнього набору експериментальних даних і невизначеність у виборі затравочних параметрів для адекватності проведених розрахунків.

2. З інформації, наведеної у вступі до четвертого розділу, випливає, що крім антисегнетоелектричної фази, яка виникає в кристалі CsH_2PO_4 при

порівняно низьких значеннях гідростатичного тиску, при дуже високих тисках спостерігається ще один фазовий перехід в антисегнетоелектричну фазу іншого типу. У цій дисертаційній роботі описано вплив гідростатичного тиску тільки на один з цих переходів. Про інший варіант антисегнетоелектричного впорядкування у роботі не згадується. Чи можна було цю проблему вирішити в рамках запропонованої модифікованої теорії? Аналіз цієї проблеми був би досить цікавим.

3. Оцінка адекватності проведених розрахунків в рамках застосованих автором моделей ґрунтується на порівнянні теоретичних і експериментальних даних. З цієї точки зору істотне значення має оцінка внеску в експериментально виміряну діелектричну проникність динаміки доменних стінок. Саме неможливістю врахування цього ефекту у використаних моделях у роботі пояснені виявлені істотні розбіжності між теорією і експериментом для низки досліджуваних кристалів. Очевидно, що за таких обставин для порівняння варто використовувати не дані щодо статичної діелектричної проникності ($\omega=0$), а відповідні залежності цього параметра, на тих частотах змінного електричного поля, для яких внесок доменної динаміки є мінімальним. По відношенню до області частот, в якій спостерігається фундаментальна сегнетоелектрична дисперсія, їх цілком можна вважати такими, що відповідають граничному випадку, коли $\omega \rightarrow 0$. В окремих випадках, зокрема при описі залежностей для кристала GPI, наведених на рис.1.5, автор, по суті, користується таким підходом, тоді як для інших кристалів, наприклад для CsH_2PO_4 , тільки констатує наявність розбіжності. Однак, детальніший аналіз цієї проблеми був би доволі корисним.

4. Ще одне зауваження стосується термінології. З одного боку, не зовсім коректним є вживання словосполучення «сполуки типу лад-безлад», адже насправді мова іде про фазові переходи відповідного типу. З іншого боку, терміни «лад» і «безлад», хоча і доволі часто зустрічаються у подібному контексті, швидше годяться для сфери соціальних відносин. Більше того, термін «безлад» стосується параелектричної фази, яка зазвичай має вищу симетрію, ніж низькотемпературна впорядкована фаза, тому зовсім не відповідає реальній ситуації. Більш доречним є вживання терміну «фазові переходи типу впорядкування». Також не зовсім коректно називати кристали типу CsH_2PO_4 квазіодномірними. У цьому випадку краще вказувати, що мова йде про квазіодномірний характер розташування водневих зв'язків або псевдоспінів.

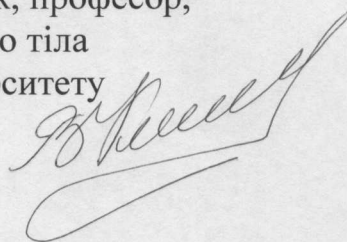
5. Робота не позбавлена і певних жаргонних виразів типу: «поперечні» чи «поздовжні» часи релаксації, «поперечна» і «поздовжня» дисперсія, «сегнетофаза» або «антисегнетофаза» тощо. І, хоча у більшості випадків, спеціалісти розуміють, про що йде мова, варто уникати вживання таких термінів. Трапляються в роботі окремі граматичні помилки і стилістичні огріхи.

Наведені зауваження, однак, не ставлять під сумнів основні результати та висновки дисертаційної роботи і тому не знижують її загальної високої

оцінки. Дисертаційна робота Вдовича А. С. є завершеним науковим дослідженням, що забезпечує розв'язання наукової проблеми у галузі фізики твердого тіла, яка полягала у розробці мікроскопічних теорій для опису сегнетоелектриків з фазовими переходами типу впорядкування та дослідження на їхні основі впливу електричних полів та механічних напружень на фізичні характеристики цих сполук.

Дисертаційна робота «Вплив електричних полів і механічних напруг на фізичні властивості сегнетоактивних сполук типу лад-безлад» за рівнем та об'ємом проведених досліджень, значенням і новизною отриманих результатів задовільняє вимоги ДАК ВК МОН України, які ставляться до докторських дисертацій, а її автор, Вдович Андрій Степанович, безсумнівно, заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Доктор фізико-математичних наук, професор,
завідувач кафедри фізики твердого тіла
Львівського національного університету
імені Івана Франка



В.Б. Капустяник

