

## 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 фізики-математичних наук  
за спеціальністю 01.04.07 – фізики твердого тіла

Дослідження поведінки сегнетоактивних матеріалів під дією зовнішніх тисків та електричних полів є однією з актуальних проблем фізики конденсованих систем. Переважну частину цих матеріалів становлять сегнетоактивні сполуки, в яких відбуваються фазові переходи типу лад - безлад. Їх поведінка часто описується квантово-статистичними моделями. Найбільш відомими представниками серед цього типу сполук є сегнетоактивні матеріали з водневими зв'язками. Саме в таких матеріалах зовнішні тиски є ефективним засобом зміни геометричних параметрів водневих зв'язків. Прикладання електричних полів та зсувних механічних напружень є важливим інструментом дослідження сегнетоактивних кристалів зі складною структурою ефективних дипольних моментів та з наявністю кількох підграток ефективних дипольних моментів, які не завжди є паралельними. При цьому з'являється можливість дослідити роль електромеханічних взаємодій при фазових переходах та в формуванні п'єзоелектричних, діелектричних і пружних характеристик кристалів.

В останні роки найбільш успішними були дослідження сегнетоактивних сполук з водневими зв'язками сім'ї  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  та сегнетової солі в рамках моделей деформованих кристалів. Перші такі дослідження виконані на прикладі сегнетоелектриків сім'ї  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Вдович А.С. продовжив і суттєво розвинув такі дослідження. Публікація експериментальних даних про нові кристали з фазовими переходами типу лад – безлад, в тому числі з водневими зв'язками, актуалізувала необхідність створення мікрокопічної модельної теорії для таких сегнетоактивних сполук.

Дисертаційна робота А.С. Вдовича присвячена розробці теорії польових та деформаційних ефектів у кристалах фосфіту гліцину (GPI),  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{RbHSO}_4$  та сегнетової солі в рамках псевдоспінових моделей деформованих кристалів. Такий підхід допоміг систематизувати наявні експериментальні дані для цих матеріалів, описати їх на належному рівні, а також поставив перед експериментальною фізикую ряд нових задач, вирішення яких приведе до значного прогресу в побудові послідовної мікрокопічної теорії для цих матеріалів.

Структура дисертації включає вступ, основну частину (шість розділів), висновки, список цитованої літератури, який налічує 275 джерел, та 3 додатки. Загальний об'єм дисертації нараховує 324 сторінки. Робота містить 198 рисунків та 5 таблиць. За матеріалами дисертації опубліковано 42 роботи, в тому числі 22 статті, видані у фахових журналах, 4 препринти та 16 тез конференцій.

У вступі висвітлені актуальність теми дисертації та її зв'язок з науковими темами і планами ІФКС НАНУ, мета і завдання дослідження, наукова новизна одержаних результатів та їх практичне значення, особистий внесок здобувача; апробація результатів дисертації, публікації автора за темою досліджень.

В першому розділі представлено детальний огляд публікацій та ґрунтовний аналіз отриманих результатів стосовно сегнетоелектрика GPI. Відзначено, що для цього кристалу є достатньо експериментальних даних, однак не побудовано мікрокопічну теорію.

Представлені в проаналізованих роботах пояснення деяких даних експерименту, зокрема впливу поперечного поля на діелектричні характеристики GPI, не були достатньо обґрунтованими. В дисертації А.С. Вдовича проаналізовано симетрію кристалічної структури, що дало можливість побудувати псевдоспінову модель деформованого кристалу GPI. В рамках цієї моделі з врахуванням зв'язку з деформаціями гратки структурних елементів, які впорядковуються, при наявності зовнішніх електричних полів та механічних напруг, в наближенні двочастинкового кластера розраховано термодинамічний потенціал, з умовою мінімуму якого було отримано і розв'язано систему рівнянь для параметрів порядку та деформацій. Також розраховано компоненти вектора поляризації та тензора діелектричної проникності, п'єзоелектричні, пружні та теплові характеристики. В результаті цих досліджень було знайдено оптимальні параметри теорії для GPI.

В другому розділі на основі стохастичної моделі Глаубера в рамках запропонованої в першому розділі моделі в наближенні двочастинкового кластера вивчались динамічні діелектричні властивості GPI. Отримано систему рівнянь для залежних від часу псевдоспінів. Цю систему розв'язано для випадку малих відхилень досліджуваної системи від рівноважного стану і отримано компоненти тензора динамічної діелектричної проникності та часи релаксації спонтанної поляризації. З використанням визначених в першому розділі оптимальних параметрів теорії розраховано частотні, температурні та баричні залежності дійсної і уявної частин компонент тензора динамічної діелектричної проникності та температурні залежності часів релаксації GPI. Розраховані характеристики добре узгоджуються з наявними експериментальними даними. Показано, що певні компоненти тензора механічних напружень збільшують час релаксації та зсувають область дисперсії до нижчих частот, при цьому гідростатичний тиск помітніше, ніж одновісні, впливає на динамічні характеристики GPI.

В третьому розділі ґрунтовно вивчено польові та деформаційно-польові ефекти в кристалі GPI. Досліджено вплив поздовжнього та поперечних електричних полів, а також одночасний вплив зсувних механічних напружень та поперечних електричних полів на фазовий перехід і фізичні характеристики GPI. Показано, що спостережуване на експерименті розмиття фазового переходу в кристалі GPI при прикладанні поперечного електричного поля  $E_3$  може бути пов'язано з наявністю при умовах експерименту і слабкого поздовжнього електричного поля  $E_2$ . Таке розмиття фазового переходу в GPI також має місце при одночасній дії поперечного поля  $E_1$  або  $E_3$  і зсувної механічної напруги  $\sigma_4$  або  $\sigma_6$  внаслідок зниження симетрії кристалу до триклінної. Вперше в рамках запропонованої моделі вивчено поздовжній та поперечний електрокалоричні ефекти в кристалі GPI, що представляє практичну цінність результатів виконаних досліджень.

Цікавими є результати досліджень квазіодновимірних сегнетоелектриків  $CsH_2PO_4$  і  $RbD_2PO_4$ , які представлені в четвертому розділі. Фізичні характеристики цих кристалів суттєво визначаються водневими зв'язками, що з'єднують групи  $PO_4$  в ланцюжки вздовж  $b$ -осі. В рамках запропонованих псевдоспінових моделей деформованих кристалів з врахуванням взаємодії впорядкованих структурних елементів з деформаціями гратки, в наближенні двочастинкового кластера розраховано термодинамічний потенціал, з умовою мінімуму яких отримано систему рівнянь для параметрів порядку та деформацій. Також отримано вирази для поляризації, поздовжньої діелектричної проникності, поздовжніх п'єзоелектрических коефіцієнтів, пружних сталих, ентропії та теплоємності. На основі співставлення результатів числових розрахунків з наявними експериментальними

даними, отримано оптимальні параметри теоретичних моделей. Це дозволило розрахувати температурні залежності фізичних характеристик кристалу  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ , які добре узгоджуються з експериментальними даними. Вивчено вплив нормальних та тангенціальних механічних напружень та поздовжнього електричного поля на поляризацію, діелектричну проникність та п'єзоелектричні коефіцієнти. Дисертант описав спостережуваний експериментально фазовий перехід в  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  в антисегнетоелектричну фазу при високих гідростатичних тисках, а також зменшення температурного та баричного діапазону антисегнетоелектричної фази під дією поздовжнього поля. Отримано добре узгодження результатів розрахунку поздовжньої діелектричної проникності  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  при різних тисках і температурах з експериментальними даними.

В п'ятому розділі дисертації модифіковано псевдоспінову модель кристалів типу  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , враховавши залежність параметрів між псевдоспінової взаємодії від деформацій гратки. Для цієї моделі в наближенні чотиричастинкового кластера розраховано термодинамічний потенціал, на основі якого розраховано поляризацію, поздовжню діелектричну проникність механічно вільного і затиснутого кристалу, а також поздовжні п'єзоелектричні коефіцієнти. Досліджено вплив на ці характеристики гідростатичного та одновісного тиску. При модифікації псевдоспінової моделі  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  врахуванням залежності ефективних дипольних моментів псевдоспінів від параметра порядку узгоджені різні значення ефективних дипольних моментів у сегнетоелектричній і параелектричній фазах, та коректно описаний вплив поздовжнього електричного поля на діелектричні, п'єзоелектричні, пружні та теплові характеристики. Проведено детальне дослідження електрокалоричного, п'єзокалоричного, а також сумарного електро- і п'єзокалоричного ефектів в кристалах типу  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .

Шостий розділ дисертації присвячений дослідженням кристалів сегнетової солі та  $\text{RbHSO}_4$ , які належать до класу сегнетоактивних сполук з подвійним асиметричним потенціалом. Цікавими є дослідження впливу поперечних електричних полів на фізичні характеристики сегнетової солі. Для вирішення даної проблеми модель Міцуї узагальнено на чотирипідгратковий тривимірний випадок, а також враховано п'єзоелектричний зв'язок псевдоспінової підсистеми зі зсуvinimi деформаціями  $\varepsilon_4$ ,  $\varepsilon_5$ ,  $\varepsilon_6$ . В наближенні молекулярного поля досліджено вплив поперечних компонент електричного поля  $E_2$  і  $E_3$  на діелектричні, п'єзоелектричні та пружні характеристики сегнетової солі. На основі цієї моделі передбачено звуження температурного діапазону сегнетоелектричної фази полем  $E_2$  та розширення його під дією поля  $E_3$ .

Запропоновано модифіковану чотирипідграткову псевдоспінову модель сегнетоелектрика  $\text{RbHSO}_4$ , яка враховує лінійну за деформаціями  $\varepsilon_j$ , ( $j = 1, \dots, 6$ ) залежність параметрів взаємодії між псевдоспінами. Це дозволило дослідити в наближенні молекулярного поля вплив поздовжнього електричного поля, а також різних компонент механічних напружень на фазовий перехід, діелектричні, п'єзоелектричні, пружні та теплові характеристики  $\text{RbHSO}_4$ , а також електрокалоричний ефект в цьому кристалі.

Дисертація не позбавлена і деяких недоліків.

1. При розгляді кристалів з центрросиметричною структурою в параелектричній фазі доцільно аналізувати квадратичну по напруженості електричного поля електромеханічну взаємодію, тобто електрострикцію, а п'єзоелектричний ефект в ацентричній сегнетоелектричній фазі розглядувати як лінеаризовану електрострикцію. При такому підході очевидно можливий більш повний опис властивостей кристалічних структур.

2. Для кристалу фосфіту гліцину (GPI) зростання напруженості прикладеного поперечного електричного поля знижує температуру сегнетоелектричного фазового переходу другого роду і при напруженостях вищих за трикритичну  $E_{tr} \approx 5.9$  МВ/м та при температурах менших  $T_{tr} \approx 175$  К передбачається наявність лінії фазових переходів першого роду. Розрахований вплив гідростатичного тиску також показує зменшення температури фазового переходу другого роду, однак в дисертації приведена тискова залежність лише в межах до 5 кбар. Цікаво, чи буде досягатися трикритична точка на фазовій діаграмі кристалу GPI при вищих тисках?

3. На розрахованій фазовій діаграмі температура – гідростатичний тиск для кристалу  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  передбачається наявність при  $p_c \approx 0.3$  ГПа бікритичної точки, в якій сходяться лінії фазових переходів другого роду з параелектричної фази в сегнетоелектричну та в антисегнетоелектричну фазу з лінією фазових переходів першого роду між сегнетоелектричною та антисегнетоелектричною фазами. При цьому стверджується, що при  $p \approx p_c$  можлива послідовність переходів з параелектричної фази в антисегнетоелектричну фазу, і з подальшим охолодженням – в сегнетоелектричну фазу. Автору дисертації доцільно наголосити, що така послідовність фазових переходів можлива при  $p > p_c$ .

4. Серед незначних зауважень можна вказати на деяку нечіткість формулювань. Зокрема, в тексті зустрічається вираз «механічні напруги різної симетрії». Очевидно йдеться про різні елементи тензора механічних напружень, що відповідають певним незвідним представленням точкової групи симетрії кристалу. Ще один приклад – «вплив повздовжнього електричного поля зводиться до розмиття фазового переходу». Точніше можна стверджувати, що фазовий переход другого роду зникає при накладанні повздовжнього електричного поля.

Проте зроблені зауваження не впливають на загальне позитивне враження від дисертації А.С. Вдовича і, звичайно, не понижують її наукової і практичної цінності.

Отримані дисертантом результати опубліковані в провідних фахових міжнародних та вітчизняних журналах і неодноразово доповідались на міжнародних конференціях. Автореферат дисертації повністю відображає її зміст та оформленний у відповідності до вимог ДАК України.

Загалом, дисертаційна робота Андрія Степановича Вдовича за рівнем та об'ємом проведених досліджень, значенням і новизною отриманих результатів задовольняє вимогам ДАК України, які ставляться до докторських дисертацій, а сам автор, безсумнівно, заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 - фізики твердого тіла.

Член – кореспондент НАН України,  
доктор фізики – математичних наук,  
професор

Височанський Ю.М.

Підпис Височанського Ю.М. завірюю:  
вчений секретар Ужгородського  
національного університету

доц. Мельник О.О.

