



ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Сідака Василя Михайловича «Релаксаційні явища та структурні дефекти у кристалах натрій-бісмутового титанату», представлену на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

Актуальність теми. Дисертаційна робота В. М. Сідака присвячена комплексному дослідженню фізичних явищ у кристалах натрій-бісмутового титанату $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ (NBT), обумовлених різними типами дефектів. Актуальність даної тематики обумовлена активним пошуком нових ефективних безсвинцевих матеріалів для різних застосувань у електроніці, зокрема в якості п'єзоелектричного матеріалу. NBT є одним із найперспективніших безсвинцевих сегнетоелектриків-релаксорів, здатних замінити PZT у промисловості. Водночас його властивості істотно залежать від дефектної структури, яка визначає електрофізичні властивості, зокрема механізми поляризації та переносу заряду. Впровадження кристалів NBT та кераміки на їх основі потребує вирішення низки проблем, зокрема встановлення характеру взаємозв'язку фізичних явищ з дефектами структури, що має як фундаментальне, так і прикладне значення.

Відомо, що дефекти кристалічної ґратки та домішки особливо суттєво впливають на фізичні властивості кристалів із структурними фазовими переходами. Зокрема саме цим зумовлений вплив режимів вирощування та післяростової обробки на фізичні характеристики таких кристалів. Тому одним із головних завдань даної дисертаційної роботи було всебічне вивчення дефектної структури кристалів типу NBT, умов утворення дефектів різного типу, а також ефективних методів її контролю, що визначає безсумнівну **актуальність** дослідження.

Метою роботи було вивчення механізмів релаксаційних явищ та встановлення природи дефектів у кристалах NBT та твердих розчинах NBT-VT шляхом дослідження їх електричних (електропровідність, комплексний імпеданс) та оптичних (поглинання, фотолюмінесценція) властивостей.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертація виконувалася в рамках низки державних програм та затверджених проєктів науково-дослідних досліджень в період з 2012 по 2025 рр. на кафедрі фізики твердого тіла та оптоелектроніки та у Науково-дослідному інституті енергоефективних технологій і матеріалознавства Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара (ДНУ).

Загальна характеристика дисертаційної роботи. За об'ємом та структурою текст роботи відповідає типовим вимогам до кандидатських дисертацій. Вона складається із вступу, п'яти розділів, висновків, списку цитованої літератури та додатку. Загальний обсяг дисертації складає 152 сторінки тексту, містить 54 ілюстрації, 3 таблиці та 124 найменування цитованої літератури.

У вступі сформульовано обґрунтування доцільності виконання досліджень та актуальності роботи, мету та основні її задачі, наукову новизну та практичну значущість отриманих результатів, а також наведено відомості про зв'язок дослідження з науковими темами, публікації за темою роботи, апробацію результатів та особистий внесок автора.

В першому розділі дисертації автор виклав ґрунтовний аналіз сучасного стану проблеми пошуку екологічно безпечних п'єзоматеріалів. Особливу увагу приділено системі NBT-VT та ролі морфотропної фазової межі у формуванні високих п'єзоелектричних характеристик. Важливим є акцент на впливі кисневих вакансій та супутніх дефектів на електричні та оптичні властивості. Огляд літератури інформативний та добре структурований, проте місцями бракує критичного порівняння результатів різних авторів.

У другому розділі дисертації детально описано технологію вирощування монокристалів NBT і NBT-VT методом Чохральського та виготовлення кераміки NBT методом твердофазного синтезу. Автор детально пояснює умови термообробки, що дозволяють контролювати вміст дефектів. Використані методи (рентгенофазовий аналіз, діелектрична та імпедансна спектроскопія, оптичні вимірювання) та їх реалізація відповідають сучасному рівню експериментів з фізики твердого тіла.

У третьому розділі дисертації викладено результати експериментальних досліджень електрофізичних властивостей досліджуваних матеріалів. Автор дослідив спектри діелектричної проникності, електропровідності та імпедансу у широкому діапазоні температур. На основі експериментальних даних запропоновано механізм, який пояснює інтенсивну діелектричну високотемпературну аномалію зміною концентрації кисневих вакансій, і яка в основному зумовлена локальною поляризацією на межах нанодоменів. Запропонована модель, що поєднує співвідношення Коула-Коула з кінетичним рівнянням, що дозволяє апроксимувати експериментальні криві.

У четвертому розділі представлені результати дослідження переносу заряду у кристалах NBT і твердих розчинах, зокрема вплив термообробки на температурно-частотні залежності електропровідності. Результати аналізуються у рамках методу еквівалентних схем. Запропоновано модель переносу заряду та показано різні внески об'єму та приповерхневого шару. Показано, що термообробка у вакуумі та на повітрі дозволяє змінювати механізм переносу заряду та характер провідності у монокристалах NBT, що відкриває можливості для цілеспрямованого керування властивостями матеріалу.

У п'ятому розділі проведено дослідження спектрів оптичного поглинання та фотолюмінесценції кристалів. Для пояснення спостережуваних особливостей запропонована модель електронних процесів, що визначаються електронними переходами в іонах титану, розташованих у спотворених кисневих октаедрах. Встановлено кореляцію між оптичними та діелектричними властивостями, а також ступінню дефектності, яка може контролюватися шляхом відпалу. Висновки узагальнюють основні результати, чітко відображають наукову новизну та практичне значення роботи. Усі результати є новими та оригінальними.

До **найбільш вагомих результатів** дисертаційної роботи, на мою думку, можна віднести наступні:

1. Показано, що високотемпературна діелектрична аномалія в кристалах NBT і твердих розчинах NBT-BT обумовлена об'ємно-зарядовою поляризацією, яка імовірно виникає на границях полярних нанодоменів у області релаксаторного стану.

2. Для опису діелектричних аномалій у досліджуваних матеріалах запропоновано модель, що поєднує релаксаційний відгук типу Коула-Коула та кінетичне рівняння, яке відповідає нерівноважному характеру поляризаційних явищ.

3. Показано, що термічна обробка у різних середовищах дозволяє змінювати механізм переносу заряду в монокристалах NBT.

Отримані в процесі виконання дисертаційної роботи результати мають також важливе **практичне значення**, зокрема на її основі можуть бути розроблені технологічні методи контролю дефектності кристалів типу NBT і NBT-BT, які дозволяють оптимізувати їх електричні та оптичні властивості.

Зауваження до дисертації.

1. Одним з мотивів даної роботи, сформульованим у вступі, є вдосконалення кристалів, твердих розчинів та керамік на основі NBT як перспективних п'єзоелектричних матеріалів. Водночас у тексті, обговоренні та висновках немає даних не лише про п'єзоелектричні властивості, а й про вплив досліджених характеристик і можливостей їх варіювання на потенційні параметри п'єзоелектричної якості.

2. При дослідженні електропровідності використовувалася модель заміщення типу послідовних конденсаторів, що відповідає наявності зміненого в результаті термообробки приповерхневого шару кристалу. Однак при моделюванні діелектричних спектрів така модель не використовувалася. Було б доцільно пояснити цю відмінність при моделюванні спектрів діелектричної проникності та електропровідності.

3. Наявність зміненого в результаті відпалу приповерхневого шару мала б приводити до залежності спектрів діелектричної проникності та електропровідності від товщини зразка (тобто співвідношення товщин приповерхневого та «внутрішнього» шарів), а також змінюватися в результаті механічного шліфування поверхні, що було б переконливим доказом його впливу на вимірювані параметри.

4. Не заперечуючи логічність та реалістичність запропонованої моделі локального центру за участю іона титану та кисневої вакансії, яка використана при інтерпретації більшості отриманих результатів, її підтвердження можливе лише на основі використання більш прямих експериментальних методик, які дають інформацію про локальні зарядові стани іонів та дефектів.

Водночас є очевидним, що ці зауваження не мають принципового характеру, і не впливають на загальне позитивне враження від дисертаційної роботи.

Дисертація оформлена з дотриманням усіх вимог. Виклад матеріалу чіткий і послідовний, текст якісно ілюстрований. Автореферат повною мірою відповідає тексту дисертації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковані у

міжнародних та вітчизняних наукових журналах, та були представлені на багатьох наукових конференціях. Достовірність отриманих в дисертації результатів забезпечена використанням сучасних експериментальних методів дослідження, використанням теоретичних моделей та порівнянням результатів з найновішими літературними даними, несуперечністю отриманих результатів, та їх відповідністю сучасним уявленням з даної області науки. Зроблені в роботі висновки логічно випливають з викладеного в дисертації матеріалу.

Загальний висновок. Вважаю, що за актуальністю теми, обсягом, науковою новизною, практичною цінністю отриманих результатів і висновків, дисертаційна робота Сідака Василя Михайловича «Релаксаційні явища та структурні дефекти у кристалах натрій-бісмутового титанату» відповідає усім вимогам МОН України до кандидатських дисертацій, а її автор заслуговує присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Професор кафедри фізики напівпровідників
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»
доктор фіз.-мат. наук, професор



Олександр ГРАБАР

Підпис О.О. Грабара засвідчую
вчений секретар ДВНЗ «УжНУ»



Олена МЕЛЬНИК