

ВИСНОВОК

**про наукову новизну, теоретичне та практичне значення результатів
дисертації здобувача наукового ступеня доктора філософії,
за спеціальністю 104 – «Фізика та астрономія»,
аспіранта 4-го року денної форми навчання
кафедри фізики напівпровідників
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»
Гриця Вячеслава Юрійовича на тему: «Морфотропні фазові переходи та
релаксаційні стани в халькогенідних кристалах»
07.05.2024**

1. Виконання освітньо-наукової програми

Аспірант 4-го року денної форми навчання, Гриць Вячеслав Юрійович у повному обсязі виконав індивідуальний навчальний план відповідно до освітньо-наукової програми аспірантури ДВНЗ «Ужгородський національний університет», що повністю відповідає вимогам Національної рамки кваліфікацій та вимогам Порядку підготовки здобувачів вищої освіти ступеня доктора філософії та доктора наук у закладах вищої освіти (наукових установах), затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 23.03.2016 №261 (зі змінами).

Аспірант 4-го року денної форми навчання, Гриць Вячеслав Юрійович виконав освітню (індивідуальний навчальний план) та наукову (індивідуальний план наукової роботи) складову. Сумлінне виконання поставлених науковим керівником завдань дозволило виконати всі поставлені завдання, розкрити проблематику дослідження, зібрати значну джерельну базу, здійснити її глибокий аналіз, узагальнення та систематизацію.

Під час дослідження автор опублікував основні наукові результати дисертації в наукових публікаціях, які розкривають основний зміст роботи.

Гриць Вячеслав Юрійович успішно склав заліки та іспити з дисциплін загальної підготовки, дисциплін професійної підготовки, дисциплін за вибором аспіранта та педагогічну (асистентську) практику.

2. Виконання індивідуального плану наукової роботи (наукова складова освітньо-наукової програми)

Індивідуальний план наукової роботи Гриця Вячеслава Юрійовича затверджений рішенням Вченої ради фізичного факультету Державного вищого навчального закладу «Ужгородський національний університет» (протокол № 2 від 2.11.2020 року).

Науковий керівник – академік НАН України, завідувач кафедри фізики напівпровідників ДВНЗ «Ужгородський національний університет», доктор фізико-математичних наук, професор Височанський Юліан Миронович.

Термін виконання роботи: 2020–2024 роки.

Усі розділи індивідуального плану наукової роботи здобувача ступеня доктора філософії, аспіранта 4-го року денної форми навчання Гриця В.Ю. виконано в чітко встановлені терміни, що підтверджено результатами піврічної, проміжної, підсумкової (річної) атестації та заключного звітування.

Дослідження проведено своєчасно і в повному обсязі з використанням сучасних методів аналізу.

3. Актуальність теми дослідження та її зв'язок з планами наукових робіт

Дисертаційна робота присвячена вивченню ангармонізму динаміки кристалічної ґратки кристалів типу CuInP_2S_6 методами раманівської та бриллюєнівської спектроскопії розсіювання світла, дослідженню залежності фононних спектрів таких кристалів від температури та одновісного стиснення, встановленню механізмів релаксаційного впорядкування в катіонних підґратках кристалічних структур у взаємозв'язку зі змінами особливостей сегнетоелектричного дипольного впорядкування і характеру структурних фазових переходів на фазових діаграмах температура – тиск та температура – хімічний склад твердих розчинів.

Через труднощі у вирощуванні та дослідженні малих за розмірами шаруватих кристалів, сполуки типу $\text{MM}'\text{P}_2\text{X}_6$ ($\text{M}, \text{M}' = \text{Cu}, \text{In}; \text{X} = \text{S}, \text{Se}$) почали вивчатись не так давно. Температурні зміни у їх структурі, просторовому розподілі густині ймовірності розміщення катіонів міді, складні аномалії температурної залежності в околі фазових переходів за даними діелектричних та ультразвукових досліджень, наявність декількох послідовних фазових переходів та стану дипольного скла з релаксаційною поведінкою в кристалах твердих розчинів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ вказують на складні механізми виникнення спонтанної поляризації, що в сегнетоелектричній фазі визначається сумою антипаралельних внесків від дипольного впорядкування в підґратках катіонів міді та індію. Спонтанне дипольне впорядкування, що визначається зміщеннями катіонів в межах структурних шарів, також супроводжується іонною провідністю, яка виникає внаслідок переміщення катіонів міді через структурні шари та міжшарові ван-дер-ваальсівські проміжки.

Завданням дисертанта було дослідити температурну, тискову та концентраційну залежність акустичних і оптичних фононів для кристалів CuInP_2S_6 та $\text{Ag}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{InP}_2\text{S}_6$, застосовуючи спектроскопію розсіювання світла, в околі фазових переходів, поєднати еволюцію фононних спектрів з характером фазових переходів та топологією фазових діаграм температура – тиск та температура – хімічний склад, дослідити механізми дипольного впорядкування, що відбуваються у цих кристалах.

4. Наукові положення, розроблені особисто дисертантом, та їх новизна

У дисертаційній роботі Гриця Вячеслава Юрійовича одержано такі основні наукові результати:

Уперше для сегнетоелектрика CuInP_2S_6 досліджена температурна залежність повздовжньої швидкості гіперзвуку за допомогою бриллюєнівської спектроскопії для акустичних фононів, які поширюються вздовж шарів кристалу. Виявлено зм'якшення дисперсійної гілки акустичних фононів у параелектричній фазі, нижче 330 К при охолодженні до температури фазового переходу першого роду $T_c = 315 \text{ K}$ в сегнетоелектричну фазу. При зниженні

температури в сегнетоелектричній фазі зростання швидкості гіперзвуку корелює з підвищенням спонтанної поляризації.

Уперше досліджено зміни спектрів брилюєнівського розсіювання світла в сегнетоелектричній та параелектричній фазах кристалу CuInP_2S_6 при дії одновісного тиску, виявлена тискова залежність спектрів акустичних фонових погоджується з від'ємним значенням коефіцієнтів електрострикції цього шаруватого сегнетоелектрика.

Досліджені спектри раманівського розсіювання світла шаруватого сегнетоелектрика CuInP_2S_6 в широкому інтервалі температур, а також під дією одновісного тиску вздовж нормалі до структурних шарів. Встановлені прояви ангармонізму в фонових спектрах для різних температурних інтервалів сегнетоелектричної фази та в околі фазового переходу, які пов'язані з формою багатоямних локальних потенціалів для катіонів індію та міді, що зумовлені вторинним ефектом Яна-Теллера. Вивчені термічно активовані релаксаційні процеси, що визначають зростання іонної провідності і зміни величини спонтанної поляризації при нагріванні до сегнетоелектричного переходу.

Уперше для кристалу $\text{Ag}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{InP}_2\text{S}_6$ досліджена температурна залежність раманівського розсіювання світла. Встановлені особливості температурної поведінки спектральних ліній, що виникають внаслідок часткового заміщення ацентрично позиціонованих катіонів міді на розміщені в центрі структурних шарів катіони срібла. На основі аналізу температурних та композиційних змін раманівських спектрів проаналізована трансформація наявного для CuInP_2S_6 сегнетоелектричного переходу першого роду у послідовні параелектрично - сегнетоелектричний перехід другого роду та ізоструктурний перехід першого роду між двома сегнетоелектричними станами в $\text{Ag}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{InP}_2\text{S}_6$.

5. Обґрунтованість і достовірність наукових положень висновків і рекомендацій, які захищаються

Наукові положення, висновки та практичні рекомендації, викладені в дисертації Гриця В.Ю. є достовірними та обґрунтованими. Для реалізації поставленої мети та завдань дисертаційної роботи було поєднано теоретичні методи дослідження з експериментальними методиками брилюєнівської та раманівської спектроскопії.

6. Наукове та практичне значення дисертаційної роботи

Активне дослідження кристалічних структур типу $\text{MM}'\text{P}_2\text{X}_6$ ($\text{M}, \text{M}' = \text{Cu}, \text{In}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) зумовлене можливістю перемикання спонтанної поляризації при зменшенні товщини шаруватих кристалів до одиниць нанометрів. Це надає можливість створення нанорозмірних гетероструктур з залученням монокристалічних шарів сполук типу CuInP_2S_6 для застосування при створенні діодів, польових транзисторів, транзисторів на ефекті негативної ємності, мемристорів та інших функціональних елементів нанометрового масштабу необхідних для надшвидкої та надщільної комп'ютерної пам'яті.

7. Оцінка мови та стилю

Дисертацію написано з правильним вживанням фахової термінології. Стил ь викладення матеріалів – науковий, між послідовними частинами дисертації наявний чіткий причинно-наслідковий зв'язок. Спосіб подання

матеріалів дослідження, наукових положень дисертації, висновків та рекомендацій забезпечує доступність їх сприйняття.

8. Відповідність діючим вимогам щодо оформлення дисертації

Дисертація Гриця В.Ю. на тему: «Морфотропні фазові переходи та релаксаційні стани в халькогенідних кристалах» є завершеною працею за глибиною дослідження, актуальністю, новизною, теоретичним та практичним значенням отриманих результатів, змістом, обсягом та оформленням, установленим до дисертацій на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю за спеціальністю 104 – «Фізика та астрономія».

Структура та обсяг дисертації визначаються метою, завданнями та предметом дослідження і складаються із вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних джерел. Загальний обсяг роботи становить 145 сторінок, з яких 114 становлять основний текст дисертації. Робота містить 72 рисунки (вмонтовано в текст), 1 таблицю і 16 формул та список літературних джерел (113 найменувань).

За формальними ознаками робота відповідає чинним вимогам, які висуваються до оформлення дисертації Міністерством освіти і науки України.

9. Відповідність змісту дисертації спеціальності, з якої вона подається до захисту

Дисертація повністю відповідає паспорту спеціальності галузі знань 10 – «Природничі науки» за спеціальністю 104 – «Фізика та астрономія».

10. Зауваження та рекомендації:

Зазначимо, що здобувачем було враховано основні зауваження та рекомендації, надані членами кафедри у процесі обговорення роботи. Зауваження і побажання членів кафедри не впливають на загальну позитивну оцінку роботи та не зменшують її наукової новизни і практичної значимості, тому не є перешкодою для її представлення у спеціалізовану вчену раду для офіційного захисту.

Відповідність дисертації вимогам, передбаченим Наказом Міністерства освіти і науки України «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації» № 40 від 12.01.2017 р. (зі змінами та доповненнями)

Дисертаційна робота Гриця В.Ю. на тему: «Морфотропні фазові переходи та релаксаційні стани в халькогенідних кристалах» повністю відповідає вимогам Наказу Міністерства освіти і науки України «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації» № 40 від 12.01.2017 р. (зі змінами та доповненнями).

11. Кількість наукових публікацій, повнота опублікування результатів дисертації та особистий внесок здобувачки до всіх наукових публікацій, опублікованих співавторами та зарахованих за темою дисертації

Основні результати дослідження опубліковано у 21 наукових працях, з них: 3 статті у наукових журналах, що входять до наукометричних баз даних Web of Science і Scopus, апробацію результатів дисертації проведено на конференціях різного рівня (18 матеріалів, тез і доповідей).

1. A. Kohutych, V. Liubachko, V. Hryts, Yu. Shiposh, M. Kundria, M. Medulych, K. Glukhov, R. Yevych, Yu. Vysochanskii. Phonon spectra and phase transitions in van der Waals ferroics $MM'P_2X_6$. *Molecular crystals and Liquid Crystals*. 2022, Vol. 747, No. 1, p. 14 – 22. Doi.org/10.1080/15421406.2022.2066787
2. Yu. Vysochanskii, V. Liubachko, K. Glukhov, R. Yevych, A. Kohutych, V. Hryts, A. Dziaugys, Ju. Banys. Ordering/displacive ferrielectricity in 2D $CuInP_2S_6$. *Ferroelectrics*. 2024, Vol. 618, No. 4, p. 906-915. Doi.org/10.1080/00150193.2023.2300600

3. R. Yevych, V. Liubachko, V. Hryts, A. Kohutych, Yu. Vysochanskii. Description of $CuInP_2S_6$ ferrielectrics in a mixed Ising model. *Condensed Matter Physics*. 2024, Vol. 27, No. 1, p. 14701-1 – 14701-6. Doi.org/10.5488/cmp.27.14701

Наукові праці, що засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

4. Yu. Vysochanskii, V. Liubachko, R. Yevych, K. Glukhov, A. Kohutych, V. Hryts, A. Dziaugys, Ju. Banys. Joint Influence of Indium and Copper Cation Sublattices on the Origin of Ferrielectricity in 2D $CuInP_2S_6$. *IEEE*, 23-27 July 2023, p. 1 – 4.
5. V. Hryts, Yu. Shiposh, M. Kundria, M. Medulych, A. Kohutych, K. Glukhov, R. Yevych, Yu. Vysochanskii. Raman scattering investigations of layered ferrielectric $CuInP_2S_6$ crystals. Properties of ferroelectric and superionic systems, IX International seminar. Programme and abstracts, Uzhhorod, Ukraine. 27-28 October 2020, p. 117 – 118.
6. Ю. Височанський, К. Глухов, В. Гриць, А. Когутич, М. Кундря, В. Любачко, М. Медулич, Ю. Шипош, Р. Євич. Мультифероїки фосфорвмісних халькогенідів металів для надщільних та надшвидких систем обробки інформації. Школа-конференція молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: Фізика, хімія, технології» (СМФХТ), Ужгород – Водограй. 4 - 8 жовтня 2021, с. 32 – 33.
7. Yu. Vysochanskii, K. Glukhov, V. Hryts, Yu. Shiposh, M. Kundria, M. Medulych, A. Kohutych, R. Yevych. Phase transitions in van der Waals ferroics $CuInP_2S(Se)_6$ and their applications. International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO), Lviv, Ukraine. 25-27 August 2021, p. 209.
8. K. Glukhov, R. Yevych, A. Kohutych, V. Liubachko, M. Medulych, V. Hryts, Yu. Shiposh, M. Kundria, Yu. Vysochanskii. Phonon Spectra and Phase Transitions in van der Waals Ferroics $MM'P_2X_6$ ($M - Cu, Ag$; $M' - In, Bi$; $X - S, Se$). XXV Galyna Puchkovska International School-Seminar “Spectroscopy of molecules and crystals”, Kyiv, Ukraine. 21-24 September 2021, p. 25.
9. K. Glukhov, R. Yevych, A. Kohutych, K. Medulych, V. Hryts, Yu. Shiposh, M. Kundria, Yu. Vysochanskii. Raman Scattering and Theoretical Investigations of $CuInP_2S_6$ Layered Ferrielectric Crystal. II International Advanced Study Conference “Condensed Matter and Low Temperature Physics - 2021”, Kharkiv, Ukraine. 6-12 June 2021, p. 219.
10. A. Kohutych, V. Gryts, Yu. Shyposh, M. Kundra, M. Medulych, K. Glukhov, R. Yevych, Yu. Vysochanskii. Brillouin scattering and dipole ordering in $CuInP_2S_6$

ferrielectrics. X International seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems", Uzhhorod, Ukraine. 26-27 October 2021, p. 18 – 21.

11. V. Liubachko, A. Kohutych, V. Hryts, K. Glukhov, R. Yevych, Yu. Vysochanskii. The appearance of the flexoelectric coupling near the ferrielectric phase transition in CuInP_2S_6 layered crystals. Joint International Conference. Functional Materials and Nanotechnologies and Nanotechnology and Innovation in the Baltic Sea Region (FM&NT – NIBS), Riga, Latvia. 3–6 July 2022, p. 167.

12. V. Liubachko, A. Kohutych, V. Hryts, K. Glukhov, R. Yevych, A. Dziaugys, Ju. Banys, Yu. Vysochanskii. On the origin of the relaxor behavior in 3D and 2D $\text{MM}'\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ ferroics. The 7th International Workshop on Relaxor Ferroelectrics, Vilnius, Lithuania. 7–12 August 2022, p. 15.

13. Yu. Vysochanskii, V. Liubachko, R. Yevych, V. Hryts, M. Medulych, A. Kohutych, K. Glukhov. Pseudospin modelling and mean field analysis of ferrielectricity in CuInP_2S_6 van der Waals crystals. 10th jubilee International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials", Lviv, Ukraine. 25–27 August 2022, p. 208.

14. Yu. Vysochanskii, V. Liubachko, R. Yevych, V. Hryts, M. Medulych, A. Kohutych, K. Glukhov. Flexoelectric coupling of the soft polar mode with acoustic branches in 2D ferrielectric CuInP_2S_6 . 2nd International Research and Practice Conference "Nanoobjects & Nanostructuring", Lviv, Ukraine. 25–28 September 2022, p. 50-51.

15. Yu. Vysochanskii, K. Glukhov, R. Yevych, A. Kohutych, V. Liubachko, V. Hryts, M. Medulych, A. Dziaugys, Ju. Banys. Relaxor state and a dipole glass origin in the case of $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$ ferrielectric system. XI International seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems", Uzhhorod, Ukraine. 28 October 2022, p. 18-19.

16. Yu. Vysochanskii, V. Liubachko, K. Glukhov, A. Kohutych, R. Yevych, V. Hryts, A. Dziaugys, J. Banys. Ordering/displacive ferrielectricity in 2D CuInP_2S_6 . The 15th International Meeting on Ferroelctricity, Tel Aviv, Israel. 26-30 March 2023.

17. V. Liubachko, K. Glukhov, R. Yevych, A. Kohutych, V. Hryts, A. Dziaugys, Ju. Banys, Yu. Vysochanskii. Contribution of cationic sublattices into $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$ ferrielectricity. XII International seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems", Uzhhorod, Ukraine. 20 April 2023, p. 23.

18. R. Yevych, M. Medulych, A. Kohutych, V. Hryts, V. Liubachko, I. Batyn, M. Sentipal, Yu. Vysochanskii. Quantum anharmonic oscillators model of CuInP_2S_6 ferrielectrics. XII International seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems", Uzhhorod, Ukraine. 20 April 2023, p. 75-76.

19. Yu. Vysochanskii, V. Liubachko, K. Glukhov, A. Kohutych, R. Yevych, V. Hryts, A. Dziaugys, Ju. Banys. Joint Influence of the Indium and Cooper Cation Sublattices on the Origin of Ferrielectricity in 2D CuInP_2S_6 . ISAF-ISIF-PFM Joint Conference, Cleveland, Ohio, USA. 23-27 July 2023, p. 4277.

20. Yu. Vysochanskii, R. Yevych, V. Liubachko, V. Hryts, M. Medulych, A. Kohutych. Pseudospin modeling of ferrielectricity in the van der Waals crystal

CuInP₂S₆. Sixth Polish – Lithuanian - Ukrainian Meeting on Physics of Ferroelectrics (PLU VI), Czestochowa, Poland. 11-15 September 2023, p. 85.

21. V. Liubachko, R. Yevych, K. Glukhov, V. Hryts, M. Medulych, A. Kohutych, Yu. Vysochanskii. Polarization and conductivity in CuInP₂S(Se)₆ ferroionics. IX Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН-9), Ужгород, Україна. 22-26 травня 2023, с. 93-94.

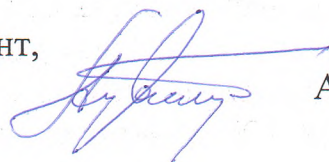
Результати перевірки роботи на академічний плагіат

Перевірка проводилася сертифікованою програмою «Unicheck». Виявлені за допомогою програми текстові збіги (цитування) мають посилання на першоджерела, внесені до списку використаної літератури. Запозичення (збіги) в тексті не мають ознак плагіату. Робота визнається самостійною та рекомендується бути допущеною до захисту.

Результати дисертації апробовано на засіданні фахового семінару протокол №9 від 7.05.2024 р. за результатами засідання фахового семінару ухвалено затвердити позитивний висновок про наукову новизну, теоретичне та практичне значення результатів дисертації здобувача наукового ступеня доктора філософії та дати рекомендацію до захисту в разовій спеціалізованій вченій раді дисертаційної роботи Гриця Вячеслава Юрійовича на тему: «Морфотропні фазові переходи та релаксаційні стани в халькогенідних кристалах», поданої на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – «Природничі науки» за спеціальністю 104 – «Фізика та астрономія».

Дисертаційну роботу **рекомендовано до захисту** у разовій спеціалізованій вченій раді за спеціальністю 104 – «Фізика та астрономія».

Головуючий на засіданні,
кандидат фізико-математичних наук, доцент,
ДВНЗ «УжНУ»



Андрій ГОРВАТ

Підпис
кандидата фізико-математичних наук, доцента,
ДВНЗ «УжНУ» Горвата А.А.,
засвідчую

Начальник юридичного відділу ДВНЗ «УжНУ»



Василь ТИМЧАК