

**ВІДГУК
офіційного опонента**

на дисертаційну роботу *Карпі Івана Васильовича*
**„Розмірні ефекти в діелектричних кристалах $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ ($Me = Cu, Zn, Co$)
 з неспівмірною фазою”**,
 представлена на здобуття наукового ступеня
 кандидата фізико-математичних наук
 за спеціальністю 01.04.10 – фізики напівпровідників і діелектриків

Стратегічний напрям розвитку матеріалознавства полягає у створенні просторово неоднорідних, багатофазних середовищ. Статичні або динамічні неоднорідності можуть створюватися технологічною обробкою, прикладенням зовнішніх полів, або супроводжувати специфічні фазові стани. Серед неоднорідних систем особливе місце займають кристали із періодично модульованою структурою, у тому числі з малими просторовими періодами модуляції від мікро- до нанометрового діапазону. Розділи фізики, присвячені вивченю анізотропних матеріалів і надструктур, переважно, розвиваються окремо. Поєднання цих напрямів, дослідження розмірних ефектів в анізотропних середовищах з просторовою модуляцією, є актуальним завданням фізики напівпровідників та діелектриків.

Популярними об'єктами дослідження модульованих структур є кристали групи $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$. За свою природу вони поєднують властивості органічного і неорганічного компонентів. Зміна умов вирощування, створення твердих розчинів, використання розмірних ефектів дозволяють цілеспрямовано варіювати властивості кристалів. Ураховуючи, що період неспівмірної (НС) модуляції становить $10^2 \div 10^3$ параметрів елементарної комірки, розмірні ефекти для модульованих структур слід очікувати при товщинах мікрометрового діапазону. Дисертацію присвячено дослідженню розмірних ефектів в кристалах $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$, що є **актуальною** задачею фундаментальної та прикладної фізики напівпровідників і діелектриків.

Робота виконана в лабораторії складних систем кафедри оптоелектроніки та інформаційних технологій Львівського національного університету імені Івана Франка в рамках робіт за проектами Со-107Ф “Еволюція модульованої структури у фероїках і споріднених матеріалах” (номер держреєстрації 0107U002057), Со-70Ф “Просторово-модульовані стани у фероїках” (номер держреєстрації 0104U002133), і М/116-2007 “Динаміка модульованої структури в діелектричних кристалах в умовах сильного пінінгу” (номер держреєстрації 0107U009709), “Багатохвильовий стан модульованої надструктури діелектричних кристалів” (номер держреєстрації 0110U001377), “Розмірні ефекти в кристалах з просторово модульованою наноперіодичністю” (номер держреєстрації 0113U005357).

Основні результати роботи, їхня новизна і значимість.

Дисертаційна робота складається з вступу, п'яти розділів, висновків та списку використаних джерел.

У *вступі* обґрутовано вибір тематики досліджень, сформульовано мету та визначено предмет дослідження, висвітлено наукову новизну та практичне значення роботи, описано її структуру.

У *першому розділі* дається огляд феноменологічної теорії для тонкошарових кристалів, коли НС модуляція виникає внаслідок симетрійних причин або через “випадкове” пом’якшення фононної моди в довільній точці зони Бріллюена. Показано, що температура фазових переходів з вихідної у НС фазу (T_i) залежить від товщини тонкошарового кристала. Проаналізовано причини і наслідки неадекватності наближення постійної амплітуди.

Розглянуто основні оптико-фізичні властивості кристалів групи $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ ($Me = Cu, Zn, Co$).

Другий розділ присвячений методиці отримання мікрокристалів $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ ($Me = Cu, Zn, Co$), підготовці тонкошарових зразків. Описана методика вимірювання температурних залежностей оптичного двозаломлення та спектрів поглинання у видимій області спектру. Представлено принципи опису температурних досліджень оптичного двозаломлення в мікророзмірних зразках кристалів. Проаналізовано чинники, які впливають на точність експериментальних методик.

У *третьому розділі* представлено результати дослідження впливу іонного заміщення ($Me = Cu^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}$) та лінійних розмірів кристала на спектри оптичного поглинання кристалів $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$.

Показано, що введення домішки типу заміщення в кристалах $[N(CH_3)_4]_2Me_{1-x}Zn_xCl_4$, та зменшення їх лінійних розмірів спричиняє зміну ступеня тетрагонального спотворення метал-галогенного поліедра.

Четвертий розділ містить результати досліджень впливу лінійних розмірів тонкошарових кристалів на температурну поведінку оптичного двозаломлення.

Проаналізовано вплив лінійних розмірів кристала на фазові діаграми, що включають переходи до НС та співмірних сегнетоелектричних фаз. Показано, що при певних умовах можлива поява нових співмірних довгоперіодичних фаз.

У *п'ятому розділі* розглянуто результати експериментальних досліджень впливу лінійних розмірів кристала на еволюцію НС надструктурі. Спостерігалися такі розмірні ефекти:

- збільшення гістерезису температур фазових переходів внаслідок змін ефективного електрострикційного параметра;
- зникнення глобального температурного гістерезису в НС фазі, зумовлене збільшенням неоднорідної деформації структури;
- зміна періоду та амплітуди параметра порядку НС модуляції.

Отримані в дисертації результати є **достовірними**, що забезпечується використанням сучасних експериментальних і теоретичних підходів, узгодженням експериментальних даних з результатами розрахунків. Висновки роботи добре **обґрунтовані** співставленням з результатами інших авторів, використанням сучасних моделей, теоретичним описом виявлених закономірностей.

До **найважливіших результатів**, одержаних в дисертації, можна віднести:

- розробку технології й отримання мікрокристалів групи $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$;
- результати дослідження впливу заміщення катіонів Me на оптичні спектри;
- результати дослідження впливу розміру мікрокристалів на фазові діаграми сполук групи $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$, включаючи ефекти, пов'язані з кратністю довжини НС модуляції і розміру зразка;
- результати експериментального дослідження впливу розміру кристала на температурну еволюцію хвилі НС модуляції.

Отримані результати дисертації, а також зроблені висновки є **новими**, володіють **науковою і практичною цінністю**. Вони вносять вагомий вклад у фізику тонкошарових кристалів та розуміння природи фізичних процесів у кристалах з НС надструктурою. На їх основі можлива розробка нових підходів щодо отримання тонкошарових кристалів, вдосконалення методів модифікації властивостей даних матеріалів, розширення спектру їх практичного використання.

Знайомство з роботою дозволяє висловити такі **зауваження та побажання**:

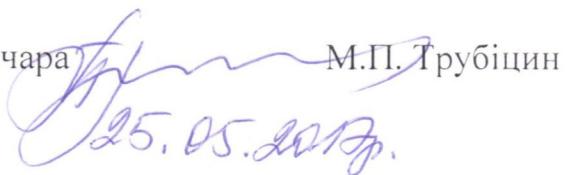
- досліджуваним кристалам притаманні складні фазові діаграми. Став актуальним комплексний підхід з використанням різних експериментальних методів. Так, побудову та обговорення фазових діаграм лише на основі оптичних даних варто було б підкріпити використанням структурних методів;
- при вивчені фазових діаграм кристалів $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ з заміщенням в катіонній підгратці Me , треба було б показати, що досліджувані кристали є саме твердими розчинами, тобто відсутні блоки з різними хімічним складом і структурою;
- можливо, при обговоренні розмірних явищ було б корисно застосувати симетрійні аргументи. Так, при зменшенні розміру кристалів підвищується доля приповерхневого шару, структура якого володіє симетрією, нижчою у порівнянні з об'ємом. Тому поблизу поверхні можуть змінюватися симетрійні умови виникнення НС модуляції, виникати явища, заборонені в об'ємі;
- у роботі є незначні технічні огріхи, друкарські помилки, зокрема: стор.8 «...в повному термодинамічній потенціал...», стор.27 «...1 – сегнетоелектричних плівка ...», стор.163 «...19. Ю. А. Фазовые переходы...» та ін.

Перераховані зауваження та побажання жодним чином не применшують значення отриманих результатів та висновків дисертаційної роботи в цілому.

Оформлення дисертації відповідає існуючим вимогам, робота написана доступною мовою, інтерпретація результатів свідчить про глибоке розуміння та високу кваліфікацію автора. Результати роботи детально опубліковані в українських та закордонних фахових виданнях, апробовані на конференціях. Автореферат повністю відображає зміст дисертації.

Враховуючи високий науковий рівень досліджень, фундаментальну та прикладну цінність отриманих результатів, можна зробити висновок, що дисертаційна робота Карпи І.В. є завершеним науковим дослідженням. Вона відкриває нові перспективи у дослідженні матеріалів з неспівмірною надструктурою та робить суттєвий внесок у фізику діелектричних кристалів. Вважаю, що дисертаційна робота Карпи Івана Васильовича повністю відповідає вимогам МОН України, а її автор цілком заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізики напівпровідників і діелектриків.

Офіційний опонент,
доктор фізико-математичних наук,
професор, завідувач кафедри фізики твердого тіла
та оптоелектроніки Дніпропетровського
національного університету імені Олеся Гончара



М.П. Трубіцин
25.05.2012р.

Підпис: д.ф.-м. н., проф. Трубіцина М.П. завіряю.

Вчений секретар Дніпропетровського
національного університету імені Олеся Гончара



Т.В. Коракха

