ВІДГУК

офіційного опонента
на дисертаційну роботу Карпи Івана Васильовича
"**Розмірні ефекти в діелектричних кристалах $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ (*Me* = Cu, Zn, Co) з неспівмірною фазою**", представлену до захисту на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Актуальність роботи полягає у важливості вирішення проблем впливу поверхні на фізичні властивості кристалів. Пов'язано це як з важливістю розуміння властивостей поверхні, так і з необхідністю експериментального вивчення впливу такого "дефекту", як поверхня, на фізичні властивості поверхневого та приповерхневого шару кристала. Особливий інтерес становлять процеси на поверхні, що супроводжують такі фундаментальні явища в об'ємі кристала, як фазові переходи.

У фізиці кристалів поверхню трактують як двовимірний дефект, зокрема, як особливий стан кристала, кристалографія й енергетична структура якого відрізняється від об'ємної частини кристала. Обрив хімічних зв'язків на поверхні спричиняє зміни координаційної сфери поверхневих атомів. Порушена структура поверхні не може стрибком перейти до впорядкованої структури об'ємної частини кристала, тому існує деяка перехідна просторова область. Отже, поверхню треба розглядати не як геометричну площину, а як поверхневу фазу, фізико-хімічні властивості якої відмінні від об'ємної частини кристала. Така поверхня (розвинена поверхня) впливає на ґраткові та електронні підсистеми часток. За умови зміни лінійних розмірів кристала вплив поверхневого дефектного шару зростатиме внаслідок зменшення вкладу об'ємної частини кристала.

Оскільки період модульованої надструктури в неспівмірній фазі є порядку 100 елементарних комірок, тобто 1500–800 Å, то в кристалах з неспівмірною надструктурою за умови зменшення лінійних розмірів треба очікувати розмірні ефекти, які пов'язані з співмірністю розміру кристала періодові надструктури та розмірам елементарної комірки (9–15 Å). Анізотропія фізичних властивостей, зумовлена існуванням в одному кристалофізичному напрямі неспівмірної модуляції, а в іншому – просторової модуляції спонтанної поляризації, відіграватиме ключову роль у мезомеханіці поверхневого шару.

У першому наближенні можна припустити, що товщина поверхневого дефектного шару рівна довжині хвилі неспівмірності. Спотворення хвилі неспівмірності в дефектному шарі, у залежності від сили взаємодії між солітонами буде впливати і на об'ємну частину кристала.

Тому дисертаційна робота Карпи Івана Васильовича є **актуальною** як у науковому, так і в прикладному плані. Дисертаційне дослідження відповідає тематиці держбюджетних науково-дослідних робіт: "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), які виконувались на кафедрі оптоелектроніки та інформаційних технологій Львівського національного університету імені Івана Франка

Загальна характеристика роботи

Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, загальних висновків та списку використаних джерел. Загальний обсяг дисертації складає 180 стор., включаючи основний текст на 143 стор., 63 рисунки, 8 таблиць і список використаних джерел із 177 найменувань. Усі розділи роботи містять оригінальні результати, а огляд стану проблеми типово подано на початку кожного розділу.

В **першому розділі** приведена інформація оглядового характеру про структуру і фізичні властивості кристалів $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ (Me = Cu, Zn, Co), представлені сучасні уявлення про вплив лінійних розмірів на властивості діелектричних кристалів. У дисертаційній роботі висвітлено феноменологічну теорію неспівмірних структур для тонкошарових кристалів. Розглянуто випадки, коли неспівмірна структура виникає як наслідок симетрії (тобто увипадку наявності інваріанта Ліфшиця), так і через "випадкові" причини, пов'язані з пом'якшенням фононної моди в довільній точці зони Бріллюена. З'ясовано, що проблема фазового переходу в неспівмірну фазу зводиться до граничної задачі, яка з математичного погляду аналогічна проблемі сегнетоелектричного фазового переходу в тонкій плівці (тобто температура фазового переходу з вихідної у неспівмірну фазу (T_i) знижується зі зменшенням товщини плівки при додатних значень довжини екстраполяції δ і дорівнює нулю за деякої критичної товщини). Визначено, що розмірні ефекти в тонких плівках помітні, коли довжина екстраполяції співмірна з товщиною плівки.

Встановлено, що для тонкошарових кристалів розгляд модульованих структур в обмежених за розміром зразках потребує відмови від наближення постійної амплітуди, оскільки неможливо в загальному випадку задовольнити граничні умови. Розглянуто випадок зміни амплітуди і фази параметра порядку за умови незмінності періоду надструктури.

У **другому розділі** описана технологія вирощування мікророзмірних домішкових та бездомішкових монокристалів $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ (Me = Cu, Zn, Co). Наведена методика підготовки зразків тонкошарових монокристалів, надано інформацію про експериментальні методики вимірювання температурних залежностей оптичного двозаломлення від лінійного розміру кристала. Розглянуто методику дослідження спектрів оптичного поглинання у видимому діапазоні спектра.

У **третьому розділі** наведено результати дослідження впливу іонного заміщення (Cu^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}) та лінійних розмірів кристала на деформацію тетраедричного комплексу $MeCl_4$.

Заміщення іона металу у кристалах $[N(CH_3)_4]_2Mn_{1-x}Zn_xCl_4$, $[N(CH_3)_4]_2Cu_{1-x}Zn_xCl_4$, $[N(CH_3)_4]_2Co_xZn_{1-x}Cl_4$, так і зменшення їх лінійних розмірів супроводжується збільшенням спотворення тетраедричного комплексу $MeCl_4$.

Механічні напруження в тонкошарових кристалах, спричинені невідповідністю коефіцієнтів теплового розширення параметрів елементарної комірки кристала і підкладки, спричиняють зміну ступеня тетрагонального спотворення метал-галогенного поліедра внаслідок зменшення відстані між металом і лігандом. Спостережуване на експерименті підвищення енергетичного положення максимуму смуг поглинання кристала за умови зменшення його лінійних розмірів пов'язане з наявністю розмірного ефекту.

У **четвертому розділі** розглянуто вплив лінійних розмірів тонкошарових кристалів на температурну еволюцію оптичного двозаломлення та фазовий стан кристала.

Залежність фазового переходу від об'єму монокристалів свідчить про наявність двох конкурентних ефектів: виникнення в кристалі механічних напружень, які зумовлені невідповідністю параметрів елементарної комірки кристала та підкладки і відмінністю їхніх коефіцієнтів лінійного розширення ("оманливий" розмірний ефект) та впливом поверхневої енергії на об'ємну частину кристала або розмірний ефект.

На підставі температурної залежності двопроменезаломлення для тонкошарових кристалів $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ з'ясовано, що зменшення лінійних розмірів кристала вздовж осі спонтанної поляризації супроводжується наявністю низки ефектів:

- зсув температури фазового переходу вихідна–неспівмірна фаза в область вищих температур;
- збільшення температурного інтервалу існування неспівмірної та сегнетоелектричної фаз;
- збільшення температурного інтервалу існування метастабільних станів неспівмірної структури;
- виникнення нових довгоперіодичних співмірних фаз;
- збільшення гістерезису температур фазового переходу.

Наближення поверхневої енергії кристала до енергії неспівмірної надструктури (за умови зменшення лінійних розмірів тонкошарових кристалів вздовж осі неспівмірної модуляції) супроводжується наступними ефектами:

- зсув температур фазового переходу в область нижчих температур;
- зменшення температурного інтервалу існування неспівмірної та сегнетоелектричної фаз;

Виконано теоретичні розрахунки впливу лінійних розмірів тонкошарових кристалів на просторовий розподіл параметра порядку в неспівмірній фазі кристалів $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$. Встановлено, що анізотропна взаємодія, яка описується інваріантом Дзялошинського, приводить до порушення

просторової періодичності з появою амплітудної і частотної модуляції надструктури.

У **п'ятому розділі** наведено результати експериментальних досліджень впливу лінійних розмірів кристала на динаміку неспівмірної надструктури.

За умови зменшення лінійних розмірів тонкошарових кристалів $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ (*Me* = Cu, Co, Zn) вздовж осі неспівмірної модуляції виявлено розмірні ефекти:

✓ збільшення гістерезису температур фазового переходу T_c і T_3, спричинене зміною ефективного електрострикційного параметра;

✓ зникнення глобального температурного гістерезису в неспівмірній фазі, зумовлене збільшенням неоднорідної деформації неспівмірної надструктури;

✓ зміна періоду та амплітуди параметра порядку неспівмірної модуляції.

✓ ефект проковзування фази, зумовлений деформацією неспівмірної надструктури.

Можна стверджувати, що дисертаційна робота відзначається хорошою **обґрунтованістю** результатів і висновків. Це пов'язано зі значним обсягом досліджень, що передують висновкам, а також різносторонністю використаних підходів. Треба зазначити, що у формулюванні основних результатів і висновків автор переважно не задовольняється тільки експериментами для кількох різних об'єктів, але також широко залучає феноменологічний аналіз і кількісні оцінки. **Достовірність** результатів дисертації забезпечена: використанням сучасних експериментальних і теоретичних підходів, надійною вимірювальною апаратурою, апробацією методик і апаратури на модельних об'єктах, узгодженням результатів автора з результатами теоретичних розрахунків та даними аналогічних вимірювань, проведених в інших наукових лабораторіях.

Наукова цінність і новизна дисертації Карпи Івана Васильовича полягає в тому, що в роботі:

- вперше оптичними методами в кристалах з неспівмірною фазою виявлено розмірні ефекти, зумовлені співмірністю одного з лінійних розмірів кристала з періодом надструктури;
- з'ясовано, що зменшення лінійних розмірів мікрокристалів $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ (*Me* = Cu, Zn, Co) супроводжується як підвищенням температур фазового переходу унаслідок появи механічних напружень, так і їхнім зниженням завдяки співмірності поверхневої енергії з енергією неспівмірної надструктури (розмірному ефекту);
- експериментально показано, що зі зменшенням товщини кристала відбувається зміна не лише величини амплітуди параметра порядку, а й періоду неспівмірної модуляції;
- у кристалах $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$, що мають неспівмірну фазу, виявлено ефект проковзування фази, зумовлений деформацією неспівмірної надструктури.

Практична цінність результатів досліджень полягає в тому, що ці кристали можна використати як чутливі елементи датчиків іонізуючого випромінювання, вони мають перспективи застосувань у мікроелектроніці. Виявлені особливості фізичних властивостей кристалічних структур з надструктурою відкривають нові можливості їхнього практичного застосування у багатофункціональних приладах оптоелектроніки, зокрема, як високочутливих датчиків стану (тиску, температури, радіаційного забруднення) навколишнього середовища, так і для створення дифракційних ґраток з керованим періодом.

Проведені дослідження дають інформацію про зміну фазового стану кристалів, що мають неспівмірну надструктуру, залежно від їхніх лінійних розмірів. Виявлення розмірних ефектів в тонкошарових кристалах $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$, зумовлених співмірністю періоду надструктури лінійному розміру кристала, демонструє придатність досліджуваних об'єктів для створення дифракційних ґраток з керованим періодом. Одержані результати дослідження діелектричних тонкошарових кристалів $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ з неспівмірними фазами показують, що зміна лінійних розмірів тонкошарових кристалів вздовж напрямку існування спонтанної поляризації дозволяє керувати їхніми сегнетоелектричними властивостями в широких межах.

Робота пройшла **апробацію** на вітчизняних і міжнародних конференціях. За матеріалами дисертації опубліковано 28 наукових праць, серед яких 12 статей у вітчизняних і міжнародних реферованих журналах, 16 тез доповідей на конференціях.

Загалом дисертаційна робота грамотно написана та добре оформлена. Текст дисертації добре проілюстровано графічним матеріалом.

Автореферат повністю відповідає змістові дисертації й у стислій, лаконічній формі відображає всі основні результати роботи.

Оцінюючи дисертаційну роботу критично, треба наголосити на її дискусійних моментах і можна зробити наступні **зауваження**:

1. У роботі не конкретизовано: які розмірні ефекти зумовлені зміною амплітуди, фази та періоду параметра порядку під впливом поверхневої енергії;
2. Немає опису якості зразків, хоча б за формальними ознаками.
3. Подекуди у дисертаційній роботі трапляються дрібні описки.

Перераховані зауваження, однак, стосуються окремих, часткових питань. Вони не ставлять під сумнів основні результати, не впливають на висновки дисертаційної роботи і тому не знижують її високої загальної оцінки.

Загальна оцінка роботи

Робота Карпи Івана Васильовича за актуальністю проблеми, обсягом виконаних досліджень, новизною одержаних результатів та практичною

цінністю відповідає вимогам до кандидатських дисертацій. Зміст автореферату ідентичний основним положенням і структурі дисертаційної роботи. Сформульовані наукові положення та висновки, зроблені в дисертаційній роботі, вказують на перспективність наукового напрямку фізики сегнетоелектричних систем з неспівмірною надструктурою. Результати роботи забезпечують розв'язання наукової проблеми встановлення механізмів появи розмірних ефектів, зумовлених існуванням неспівмірної надструктури в тонкошарових кристалах.

На підставі вищезгаданого, вважаю, що дисертаційна робота "**Розмірні ефекти в діелектричних кристалах $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ (*Me* = Cu, Zn, Co) з неспівмірною фазою**" є завершеним науковим дослідженням. Вона повністю відповідає вимогам ДАК ВК МОН України, а її автор заслуговує на присвоєння наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

Офіційний опонент,
доктор фізико-математичних наук, професор
Сливка Олександр Георгійович,
перший проректор ДВНЗ "Ужгородський національний університет" Сливка О.Г.

Підпис: докт.ф.-м. наук., професора Сливки Олександра Георгійовича
з а в і р я ю.

Учений секретар ДВНЗ "Ужгородський національний університет" Мельник О.О.