

ВІДГУК

офіційного опонента

на дисертаційну роботу Лободи Наталі Анатоліївни

“Вплив ізоморфного заміщення іона металу на діелектричну дисперсію, магнітоелектричні взаємодії і оптико-спектральні властивості кристалів $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Me}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (Me=Al, Ga, Cr)”, представлену до захисту на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.10 – фізика напівпровідників та діелектриків

Актуальність цієї роботи зумовлена широким використанням фероїків у пристроях функціональної електроніки, оптоелектроніки, лазерної техніки. Водночас, кристалічні фероїки з органічними катіонами є зручними модельними об'єктами для вивчення природи фізичних явищ, пов'язаних з ізоморфним заміщенням катіонів і аніонів. Такий підхід є виправданим для вирішення прикладних задач, насамперед, для отримання матеріалів з наперед заданими властивостями. Кристали, що містять алкіламонієві катіони, активно вивчають різними експериментальними методами, насамперед, завдяки притаманним їм різноманітним структурним перетворенням, пов'язаним з динамікою органічних катіонів і неорганічних аніонів. У багатьох випадках ці кристали володіють сегнетоеластичними і сегнетоелектричними фазами. З іншого боку, сполукам з перехідними металами в їхній структурі, доволі часто притаманне магнітне впорядкування. Тому їх можна розглядати як потенційні мультифероїки. Такі матеріали є особливо привабливими для створення енергоефективних комп'ютерних пристроїв пам'яті і сенсорів для надточних вимірювань магнітних полів, принцип дії яких ґрунтується на магнітоелектричному ефекті. Тому вивчення потенційних мультифероїків, до яких можна віднести тверді розчини $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Me}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (DMAME_{1-x}Cr_xS, де Me=Al, Ga), і магнітоелектричних взаємодій у цих матеріалах безумовно можна віднести до актуальних і ключових задач сучасної науки.

Загальна характеристика роботи та основні результати. Робота присвячена вивченню особливостей доменної структури, природи електричної провідності, діелектричної дисперсії, магнітоелектричних взаємодій, магнітних та оптико-спектральних властивостей кристалів DMAME_{1-x}Cr_xS (Me= Al, Ga).

Дисертація містить вступ, п'ять розділів, висновки, список літератури з 103 джерел та один додаток.

Перший розділ присвячений висвітленню особливостей застосування оптичної спектроскопії для дослідження структурних змін у кристалічних фероїках. У цьому ж розділі доволі лаконічно подано інформацію про особливості структури досліджуваних фероїків та дані про їхні фізичні властивості, здебільшого для базових кристалів, які у цій роботі служили основою для створення твердих розчинів.

У *другому розділі* детально описані особливості вирощування кристалів, підготовки зразків, а також методики експериментального

дослідження їхніх електрофізичних, оптико-спектральних, магнітних і магнітоелектричних властивостей, морфології поверхні та хімічного елементного складу.

Третій розділ присвячений дослідженню впливу ізоморфного заміщення іона металу на фазові переходи у твердих розчинах $\text{DMAAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$, доменну структуру та особливості формування нано- і мікрокристалів на поверхні монокристалів $\text{DMAAl}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{S}$.

У *четвертому розділі* описані результати вивчення впливу ізоморфного заміщення іонів металів на діелектричну дисперсію, викликану рухом доменних стінок у кристалах $\text{DMAAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ ($x=0, 0,065, 0,2$). Для аналізу отриманих результатів аргументовано використана модель Курамото. Показано, що заміна іона металу істотно впливає на параметри діелектричної дисперсії.

П'ятий розділ присвячений вивченню комплексів іонів Cr^{3+} в кристалах $\text{DMAAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ ($\text{Me} = \text{Al}, \text{Ga}$) методами абсорбційної спектроскопії і комбінаційного розсіювання світла. Проведений аналіз змін кристалічної структури як під впливом ізоморфного заміщення іонів металу, так і при фазовому переході у сегнетоелектричну фазу.

Однозначно позитивною рисою дисертаційної роботи Н.А. Лободи є використання для вирішення поставлених перед нею задач широкого набору дуже складних та інформативних експериментальних методик, таких як температурно-частотні діелектричні дослідження, вивчення дилатометричних, сегнетоелектричних, магнітних та оптико-спектральних властивостей (спектри поглинання та комбінаційного розсіювання світла) кристалів. Особливої уваги заслуговує проведення цих досліджень у широкому діапазоні температур (починаючи з 1,6 К). Такого роду експериментальні методики доступні далеко не усім вітчизняним дослідникам. У роботі також використане сучасне обладнання для вивчення морфології поверхні зразків та локального кількісного мікроаналізу їхньої поверхні (атомно-сілова мікроскопія, растровий електронний мікроскоп).

Результати та висновки дисертації, на мою думку, є достатньо **обґрунтовані**. Це пов'язано зі значним обсягом проведених досліджень, а також різносторонністю використаних підходів, які взаємно доповнюють один одного. У формулюванні основних результатів та висновків автор не задовільняється тільки константацією експериментальних результатів, але долучає певний феноменологічний аналіз і проведення кількісної або ж принаймні якісної оцінки. **Достовірність** результатів дисертації забезпечена використанням сучасних експериментальних і теоретичних підходів, надійної сучасної вимірювальної апаратури, узгодженням даних автора з результатами теоретичних розрахунків та даними відповідних експериментальних вимірювань, проведених в інших наукових лабораторіях.

Наукова новизна та цінність дисертації Лободи Н.А. насамперед полягає в тому, що у цій роботі вперше:

1. Спостерігався магнітоелектричний ефект у парамагнітній фазі кристалів $\text{DMAAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$, величина якого співмірна з відповідним ефектом у найбільш ефективних магнітоелектричних матеріалах.

2. Створена технологія отримання нового типу мультифероїків шляхом ізоморфного заміщення іонів алюмінію іонами хрому в кристалі DMAAlS , яка дозволила не тільки генерувати значний магнітоелектричний ефект, але й впливати на його знак і величину завдяки зміні концентрації хрому.

3. Запропоновано модель, яка пояснює вплив ізоморфного заміщення іона металу на температури фазових переходів, спонтанну поляризацію і параметри діелектричної дисперсії, зумовленої динамікою доменних стінок у кристалах $\text{DMAAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$.

У дисертації представлено й інші результати, але зазначених вище достатньо, щоб дати високу оцінку значимості роботи, в якій розв'язано важливу наукову проблему. Отримані автором результати за ступенем наукової новизни, актуальністю, обсягом проведених досліджень, спектром використаних методів, які забезпечують достовірність та відтворюваність даних, переконливо засвідчують високий науковий рівень дисертації.

Заслугове на увагу і **практична цінність** дисертаційної роботи, зокрема:

1. Отримано кристали мультифероїків $\text{DMAAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$, застосування яких відкриває нові можливості для створення енергоефективної пам'яті, принцип дії якої ґрунтується на магнітоелектричному ефекті. Водночас такі матеріали можна застосувати як основу ефективного сенсора для надточних вимірювань магнітних полів.

2. З практичної точки зору важливо, що часткове ізоморфне заміщення іона металу може бути використане для зміни величини спонтанної поляризації в кристалах $\text{DMAAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$.

3. Запропонований метод аналітичного розділення внесків у низькочастотну діелектричну дисперсію, зумовлених доменною динамікою і протонною провідністю. Цей підхід може бути використаний для аналізу подібних процесів в інших діелектриках, зокрема, у кристалічних фероїках.

Результати роботи можна рекомендувати для використання в Ужгородському національному університеті, НВП "Карат" (м. Львів), Інституті фізики НАН України (м. Київ), Інституті фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України (м. Київ), Інституті електронної фізики НАН України (м. Ужгород), Львівському національному університеті імені Івана Франка при отриманні і дослідженні монокристалічних, наноструктурованих і нанокомпозитних оксидних матеріалів.

Дисертаційна робота пройшла хорошу **апробацію**. За результатами роботи підготовлено загалом 11 публікацій, у тому числі, 5 статей у наукових журналах, які входять до наукометричної бази даних «Scopus»: «Phase Transitions», «Ferroelectrics», «Scientific Reports», «Journal of Alloys and Compounds» та у «Journal of Physical Studies». Публікація статті в «Scientific

Reports» взагалі заслуговує особливої уваги, оскільки мова іде про всесвітньо відомий загальнонауковий журнал, який публікує результати досліджень, цікаві не тільки для фізиків, але й представників інших галузей науки. Опубліковані праці в повній мірі відображають матеріал дисертації.

Робота написана грамотно і добре оформлена. Текст дисертації добре проілюстрований графічним матеріалом. **Автореферат** повністю відповідає змістові дисертації й у лаконічній формі відображає усі основні результати, положення та висновки роботи.

Оцінюючи дисертаційну роботу загалом позитивно, слід відзначити і окремі її недоліки. У зв'язку з цим можна сформулювати такі **зауваження**:

1. В роботі для опису низькочастотної дисперсії, зумовленої доменною динамікою, використана модель Курамото. Однак детально аналізується тільки випадок кристалів $\text{DMAAl}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{S}$, для яких температурно-частотні залежності діелектричних параметрів відхиляються від характерної для доменної динаміки поведінки через вплив протонної провідності. Водночас для кристалів $x = 0; 0,065$ тільки констатується факт адекватності моделі Курамото і подаються відповідні параметри, розраховані на її основі. Було б доцільно представити приклади апроксимації співвідношеннями, що відповідають моделі Курамото, не тільки діаграм Коула-Коула, як це зроблено на рис.4.4, але і частотних залежностей ϵ' і ϵ'' , отриманих при різних температурах, для усіх аналізованих кристалів.

2. У роботі доволі детально проаналізовано спектри КРС кристалів $\text{DMAGa}_{0,935}\text{Cr}_{0,065}\text{S}$. Водночас значно менше уваги приділено порівняльному аналізу відповідних спектрів для усього набору досліджуваних кристалів $\text{DMA Me}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$. Детальніша інформація про вплив заміщення іона металу на симетрію і ступінь деформації метал-гідратних комплексів, без сумніву, була б корисною для вирішення задач поставлених перед дисертанткою.

Наведені зауваження, однак, не ставлять під сумнів основні результати та висновки дисертаційної роботи і тому не знижують її загальної високої оцінки.

Дисертаційна робота Лободи Н.А. є завершеним науковим дослідженням, що забезпечує розв'язання наукової проблеми у галузі фізики напівпровідників і діелектриків, яка полягала у цілеспрямованій модифікації структури, електрофізичних, магнітних і оптико-спектральних властивостей кристалів DMA MeS (де $\text{Me}=\text{Al}, \text{Ga}$) шляхом ізоморфного заміщення іонів Me хромом з метою отримання ефективних сегнетоелектричних і магнітоелектричних матеріалів для функціональної електроніки і комп'ютерної техніки.

Враховуючи вищезгадане, вважаю, що дисертаційна робота **“Вплив ізоморфного заміщення іона металу на діелектричну дисперсію, магнітоелектричні взаємодії і оптико-спектральні властивості кристалів $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Me}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{Cr}$)”** за актуальністю, обсягом виконаних досліджень, науковим рівнем, новизною та практичним значенням, а також публікацією і апробацією основних результатів цілком

задовольняє вимоги МОН України, що ставляться до кандидатських дисертацій, а її автор, Лобода Наталя Анатоліївна заслуговує присудження їй наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

Офіційний опонент,
доктор фіз.-мат. наук, професор,
перший проректор ДВНЗ «Ужгородський
національний університет»



О. Г. Сливка

Підпис Олександра Георгійовича Сливки засвідчую:

Вчений секретар УжНУ




О. О. Мельник