

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 на здобуття наукового ступеня

кандидата фізико-математичних наук

за спеціальністю 01.04.10 – фізики напівпровідників і діелектриків,

10 Природничі науки

Дисертація Н.А. Лободи присвячена комплексному дослідженю сегнетоактивних кристалів з органічними катіонами $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Me}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (Me = Al, Ga, Cr), деякі з яких є мультифероїками. Хоча згадані кристали є відносно новими сполуками, вони вже зарекомендували себе як вдалі модельні об'єкти для дослідження цілої низки фізичних ефектів фізики напівпровідників і діелектриків, зокрема природи структурних фазових переходів, зв'язку між сегнетоелектричними, сегнетоеластичними та магнітними властивостями кристалів. Магнітоелектричні взаємодії в кристалах є особливо цікавим та актуальним напрямком сучасних досліджень фізики напівпровідників і діелектриків, який бурхливо розвивається протягом останнього десятиріччя та який може мати важливі практичні наслідки.

Основною характерною рисою дисертаційної роботи Н.А. Лободи є поєднання широкого спектру експериментальних досліджень, як-от: діелектричних, зокрема досить складних з експериментальної точки зору низькочастотних досліджень, магнітних, спектроскопічних (дослідження спектрів поглинання та комбінаційного розсіяння світла (КРС)), дилатометричних. Позитивною особливістю роботи є використання багатого арсеналу сучасного фізичного обладнання як для вивчення морфології поверхні зразків та кількісного мікроаналізу їх поверхні (атомно-силова мікроскопія, растроvyй електронний мікроскоп з розділенням 5 нм), так і при проведенні самих фізичних досліджень (напр. SQUID магнетометр). Важливим є також проведення низки досліджень в провідних лабораторіях Європи.

Варто відзначити наступність наукової традиції цієї роботи, оскільки вона є продовженням і узагальненням цілої низки досліджень, які проводились науковим керівником дисертації та співробітниками кафедри фізики твердого тіла як на самій кафедрі, так і в різних наукових центрах світу.

Побудова і структура дисертації в цілому задовольняють вимогам щодо оформлення кандидатських дисертацій. Дисертація містить вступ, п'ять розділів (три з яких оригінальні), висновки, список цитованої літератури.

У вступі представлено мотивацію досліджень, обґрунтовано перспективність застосування об'єктів дослідження, чітко відображені наукова новизна роботи і визначено завдання дисертаційного дослідження.

У першому розділі, традиційно для таких досліджень, розглянуто особливості структури і фазових переходів в кристалах $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Me}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Cr}$), проаналізовано наявні експериментальні дані по діелектричних дослідженнях, зокрема низькочастотних, в яких проявляється значний вплив доменної структури кристалів, описано вплив ізоморфного заміщення $\text{Cr} - \text{Al}$ на електрофізичні, спектральні властивості згаданих сполук, пояснено фізичну природу магнітоелектричних взаємодій у фероїнах, розглянуті теоретичні підходи для опису спостережуваних явищ. В цілому, розділ дає достатню інформацію для подальшого розуміння матеріалу, який є предметом захисту.

В другому розділі приведено опис методик використаних експериментальних досліджень. Варто особливо відзначити широкий набір експериментальних методів, використаних в дисертації. Він охоплює низькочастотні діелектричні, дилатометричні дослідження, вимірювання спонтанної поляризації, піроелектричного струму, магнітної сприйнятливості, вивчення спектрів поглинання та КРС, багатий набір сучасних методик характеризації поверхні зразків на мікроскопічному рівні.

Третій розділ містить оригінальні результати по дослідження впливу ізоморфного заміщення йона металу на сегнетоелектричні властивості кристалів $\text{DMAAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$. При цьому, детально розглянуто особливості доменної структури згаданих кристалів, формування мікро- і нанорозмірних кристалів на поверхні $\text{DMAAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ зразків. В цьому ж розділі також представлено результати порівняльного дослідження сегнетоелектричних властивостей кристалів $\text{DMAMe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ ($\text{Me} = \text{Al}, \text{Ga}$), які виявляються в температурній залежності діелектричної проникності, досліджено спонтанну поляризацію, теплове розширення зразків,

досліджено особливості прояву магнітоелектричної взаємодії у кристалах DMAAl_{1-x}Cr_xS.

Четвертий розділ присвячений вивченю ізоморфного заміщення йона металу на низькочастотну діелектричну дисперсію і провідність у кристалах DMAAl_{1-x}Cr_xS. Варто відзначити складність експериментального виконання низькочастотних діелектричних досліджень, представлених в роботі. Дисперсія комплексної діелектричної проникності представлена при декількох температурах в сегнетоелектричній фазі. Результати аналізуються на основі моделі Курамото. В цьому ж розділі подаються дані по протонній провідності в кристалах згаданого типу. Експериментальні результати аналізуються в рамках моделі Гроттхузса.

П'ятий розділ дисертації містить результати спектроскопічних досліджень кристалів DMAAl_{1-x}Cr_xS (Me = Al, Ga), які охоплюють детальний аналіз спектрів поглинання та спектрів КРС. Особлива увага приділена спектроскопічному відгуку від октаедричних комплексів (Cr-H₂O)₆ навколо йонів Cr³⁺. Интерпретація експериментальних спектрів поглинання здійснюється на основі теорії кристалічного поля з врахуванням міжелектроної взаємодії, а спектрів КРС - на базі фактор-груповий аналіз внутрішніх коливань комплексів (Cr-H₂O)₆.

Загальний обсяг роботи – 138 сторінок, включаючи 35 рисунки та 9 таблиць, список цитованої літератури складає 103 найменувань.

За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 11 робіт, з них 5 статей у фахових журналах. Публікації, як і автореферат дисертації, повністю відображають зміст дисертаційної роботи.

Робота містить і деякі недоліки, основні з них наступні.

1. При числовому аналізі низькочастотної діелектричної дисперсії кристалів DMAAl_{1-x}Cr_xS (розділ 4) не вказані області експериментальних спектрів, в межах яких робився математичний аналіз. Оскільки модель Курамото, використана для такого аналізу, задає майже частотно незалежну поведінку дійсної частини діелектричної проникності ϵ' на низьких частотах $\nu \ll \nu_{rel}$ (ν_{rel} – центральна релаксаційна частота, оскільки модель Курамото передбачає певний розподіл часів релаксації) (для прикладу такої залежності дивіться Рис. 4.5 дисертації), то базуючись лише на моделі Курамото вкрай складно описати логарифмічну частотну залежність ϵ' на низьких частотах (на Рис. 4.2(a) $\nu < 1000$ Гц). Для пояснення низькочастотної

логарифмічної складової ϵ' необхідно залучати інші фізичні моделі, зокрема теорію пінінгу доменних стінок на домішках і дефектах кристалу.

Вважаю, що для оцінки якості числового фітування експериментальної діелектричної дисперсії варто було вказувати на одному рисунку як експериментальні точки, так і розрахункову криву, отриману на основі моделі Курамото для обох частин ϵ' та ϵ'' комплексної діелектричної проникності та для всіх концентрацій хрому в кристалі DMAAl_{1-x}Cr_xS.

2. Подібне зауваження щодо якості опису експериментальних результатів теоретичними моделями можна зробити і до температурної залежності магнітної сприйнятливості (розділ 3). Так, на стор. 78 говориться, що температурні залежності магнітної сприйнятливості задовольняють закону Кюрі-Вейса в діапазоні температур 50-300 K, проте результати числової апроксимації експериментальних даних не приводяться на Рис. 3.15. В результаті, не можна оцінити наскільки добре закон Кюрі-Вейса описує експеримент.

3. В розділі 5 не вказана орієнтація осей лабораторної ортогональної системи координат (X, Y, Z), яка використовується в експерименті по КРС до моноклінної кристалографічної системи a, b, c, γ , властивої для симетрії кристалу при кімнатній температурі. Зауважу, що в роботі використане некоректне позначення кута моноклінності β (стор. 28) замість кута γ який відповідає просторовій групі P112/n у сегнетоеластичній фазі. Така невизначеність лабораторної системи координат значно утруднює інтерпретацію результатів КРС моноклінного кристалу. До того ж, для повнішого розуміння складних спектрів КРС кристалів DMAMe_{1-x}Cr_xS (Me= Al, Ga) варто було б представити відповідні спектри, отримані для концентрації хрому x = 0,20 в кристалі DMAAl_{1-x}Cr_xS.

4. Вбачаю деяку невідповідність між позиційними симетріями октаедричного комплексу (Me-H₂O)₆, використану в параграфах 5.2 і 5.3. Так, в параграфі 5.3 (Таблиця 5.5) вказана реальна позиційна симетрія C_i такого комплексу (Me-H₂O)₆, яка задається Міжнародними кристалографічними таблицями для просторової групи P112/n. Проте, при аналізі спектрів поглинання кристалу DMAAl_{1-x}Cr_xS в кореляційній діаграмі енергетичних рівнів йона Cr³⁺ (Рис. 5.5) використана позиційна симетрія D_{4h} , яка властива цьому йону в кристалічному оточенні рубіну. В дисертації варто було вказати причини чому вища тетрагональна позиційна симетрія була використана для інтерпретації спектрів поглинання кристалу DMAAl_{1-x}Cr_xS.

5. Розміри деяких рисунків в тексті дисертації є занадто малими для адекватного сприйняття графічного матеріалу. Це стає особливо важливим при зображенні, наприклад, температурних залежностей дійсної та уявної складових комплексної діелектричної сприйнятливості, поміряних на різних частотах (рис. 3.9(а,б)) або з різними концентраціями (рис. 3.12(а)).

Незважаючи на вказані зауваження, дисертація Лободи Н.А. є завершеною науково-дослідною роботою, яка, розв'язуючи конкретні актуальні завдання фізики напівпровідників і діелектриків у кристалах $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Me}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Cr}$), вносить вагомий науковий внесок у розуміння природи складних фізичних процесів. Автореферат оформленний згідно чинних вимог і в загальному відображає зміст дисертації.

Підсумовуючи, можна констатувати, що дисертаційна робота "Вплив ізоморфного заміщення іона металу на діелектричну дисперсію, магнітоелектричні взаємодії і оптико-спектральні властивості кристалів $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Me}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Cr}$)" відповідає вимогам затвердженим Постановою № 567 від 24 липня 2013 року Кабінету Міністрів України, вимогам Департаменту атестації кадрів МОН України щодо кандидатських дисертацій, а її автор, Лобода Наталя Анатоліївна, заслуговує присудження їй наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізики напівпровідників і діелектриків.

Офіційний опонент,
провідний науковий співробітник відділу
квантової статистики
Інституту фізики конденсованих систем
НАН України,
доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник

Щур Я.Й.

Підпис Я.Й. Щура засвідчує:
Вчений секретар
Інституту фізики конденсованих систем НАН України,
кандидат фіз.-мат. наук



Мельник Р.С.