

ВІДГУК
офіційного опонента
на дисертаційну роботу Йонака Павла Казимировича
«Модифікація структури та оптико-фізичних властивостей кристалів з
метал-галогенними комплексами шляхом катіон-аніонного заміщення»,
представлену до захисту на здобуття наукового ступеня кандидата фізи-
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, перспективним є вивчення кристалів, які містять у своїй структурі комплекси іонів перехідних металів, які можуть слугувати ефективними зондами при вивченні особливостей структури і фізичних властивостей та впливу на них зовнішніх факторів із застосуванням спектроскопічних методів. Фероїки з алкіламоніевим катіоном є зручними модельними об'єктами для вивчення природи фізичних явищ, пов'язаних з ізоморфним заміщенням катіонів і аніонів. Доволі часто ці кристали володіють сегнетоеластичними і сегнетоелектричними фазами, а сполучком з перехідними металами в їхній структурі іноді притаманне ще й магнітне впорядкування. Тому їх можна розглядати як потенційні мультифероїки. Такі матеріали є особливо привабливими для створення енергоефективних комп'ютерних пристрій пам'яті і сенсорів для надточних вимірювань магнітних полів.

Тому вважаю, що дисертаційна робота Йонака П. К. є актуальною як в науковому, так і в прикладному плані. Підтвердженням актуальності є чимале число науково-дослідних робіт, які виконувались на кафедрі фізики твердого тіла та Науково-технічному і навчальному центрі низькотемпературних досліджень Львівського національного університету імені Івана Франка, за якими автор працював як виконавець, і результати виконання яких, в значній мірі, відображені у його дисертаційній роботі.

Загальна характеристика роботи та основні результати. Робота присвячена дослідженням впливу ізоморфного заміщення органічних катіонів та неорганічних аніонів на структуру, електрофізичні, магнітні та оптико-спектральні властивості кристалів, що містять комплекси іонів перехідних металів, та розробці програмного забезпечення для інтерпретації їхніх спектрів оптичного поглинання

Дисертація містить вступ, п'ять розділів і висновки,

Перший розділ носить оглядовий характер і присвячений висвітленню особливостей застосування оптичної спектроскопії для дослідження структурних змін у кристалічних фероїках. У цьому ж розділі подано інформацію про особливості структури досліджуваних фероїків та дані про їхні фізичні властивості.

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

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

У наступних трьох розділах дисертаційної роботи викладені її основні результати.

Третій розділ присвячений дослідженню впливу ізоморфного катіон-аніонного заміщення на структуру і фазові переходи у кристалах $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}:\text{Cu}$ (IPACCC) і $((\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4)_2\text{CoClBr}_3$ (TEACCB). Доменну структуру IPACCC досліджували із застосуванням атомно-силової мікроскопії. Візуалізовано доменну структуру та ідентифіковано сегнетоеластоелектричну фазу у цих кристалах. На основі аналізу температурної залежності приросту оптичного двозаломлення з використанням термодинамічної теорії Ландау зроблено висновок про рід фазового переходу в цю фазу. Крім цього наведені результати досліджень магнітних та сегнетоелектричних властивостей кристалів TEACCB. Встановлено, що кристалам TEACCB притаманне співіснування сегнетоелектричного і ферімагнітного типів впорядкування.

Четвертий розділ присвячений дослідженню впливу ізоморфного заміщення іонів металу на оптико-спектральні властивості кристалів IPACCC. Проаналізована еволюція спектру поглинання в широкому діапазоні температур. З метою аналізу структури хромофорних груп створено програмне забезпечення для інтерпретації абсорбційних спектрів. Проведено детальний порівняльний аналіз поведінки краю оптичного поглинання у кристалах IPACCC та IPACC. Встановлені закономірності впливу легування кристалів IPACC іонами міді на основні параметри електрон-фононної взаємодії.

П'ятий розділ присвячений вивченням впливу катіон-аніонного заміщення на структуру і оптико-спектральні властивості кристалів групи A_2CoX_4 . Встановлено залежність величини кристалічного поля (КрП) від молекулярної маси органічного катіона у кристалах A_2CoCl_4 .

Результати та висновки дисертації є достатньо обґрунтованими. Це зумовлено різносторонністю проведених досліджень, а також різноманітністю використаних методик і підходів. У формулюванні основних результатів та висновків автор не задовольняється тільки констатацією експериментальних результатів, але долучає відповідну кількісну, або ж принаймні, якісну інтерпретацію виявлених ефектів.

Достовірність результатів дисертації забезпечена використанням сучасних експериментальних методик і теоретичних підходів, надійної сучасної вимірювальної апаратури, порівнянням даних автора з відповідними теоретичними і експериментальними результатами інших науковців. Особливо варто звернути увагу на те, що дослідження проводились з використанням сучасного рентгенівського дифрактометра, растрового електронного та атомно-силового мікроскопів. Значна частина експериментів проводилась за температур, близьких до $T=4,2$ К, що передбачає високий рівень технічної підготовки експериментатора.

Наукова новизна та цінність дисертації Йонака П.К. полягає в тому, що у ній вперше:

1. Встановлено основні параметри структури, а також виявлено сегнетоеластоелектричну фазу в кристалах IPACCC та запропонована модель, що пояснює природу виникнення відповідного типу доменів. Цей результат можна вважати особливо цінним, оскільки в науковій літературі практично відсутні дані досліджень такого типу доменів, які вимагають використання складного обладнання, а також дотримання низки жорстких умов для реалізації експерименту.

2. Проведено порівняльний аналіз електрон-фононної взаємодії у кристалах IPACC та IPACCC та проаналізовано вплив заміщення іона металу на ЕФВ. Встановлені найважливіші закономірності такого впливу.

3. Створено програмний пакет для інтерпретації спектрів оптичного поглинання для широкого класу кристалів, що містять комплекси іонів перехідних металів. Вирішення цієї проблеми свідчить при глибокі знання дисертанта не тільки в галузі фізики діелектриків, але й добру підготовку з математики і програмування.

4. Встановлено, що кристалам TEACCB притаманне співіснування спонтанної електричної поляризації і магнітного впорядкування, що дозволило віднести їх до класу мультифероїків.

У роботі отримано ще низку важливих наукових результатів, але тільки перелічених уже достатньо для того, щоб зробити висновок про їхню неабияку наукову цінність.

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

1. У роботі наочно продемонстровано, що часткове ізоморфне заміщення іона металу Me може бути використане для цілеспрямованої модифікації структури, оптичних, магнітних і сегнетоелектричних властивостей кристалів групи A_2MeX_4 .

2. Запропонований програмний пакет для інтерпретації абсорбційних спектрів, можна використовувати як ефективну альтернативу іншим складнішим методам структурного аналізу для визначення параметрів структури хромофорних груп не тільки у кристалах родини A_2MeX_4 , але й інших сполуках з комплексами іонів перехідних металів.

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), Ужгородському національному університеті, Львівському національному університеті імені Івана Франка при отриманні і досліджені монокристалічних, наноструктурованих матеріалів.

Дисертаційна робота пройшла хорошу **апробацію** на вітчизняних і міжнародних наукових конференціях та семінарах. Основний зміст дисертації викладено в 5-ти наукових статтях, опублікованих у провідних фахових журналах («Physica Status Solidi», «Journal of Applied Spectroscopy»,

«Ferroelectrics», «Journal of Physics and Chemistry of Solids», «Acta Physica Polonica»), 5-ти тезах і матеріалах конференцій та 1-му програмному пакеті. Варто відзначити, що усі перелічені статті опубліковані у журналах з імпакт-фактором. Важливо також, що розроблений дисертантом пакет «CrysTool 2.0» розміщений на відкритому електронному ресурсі, і ним можуть скористатися для вирішення подібних задач дослідники в усьому світі. Опубліковані праці в повній мірі відображають матеріал дисертації.

Робота написана грамотно і добре оформленена. Текст дисертації добре проілюстрований графічним матеріалом. **Автореферат** цілковито відповідає змістові дисертації й у лаконічній формі відображає усі найважливіші 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. У роботі детально проаналізовані температурні залежності приростів оптичного двозаломлення з використанням термодинамічної теорії Ландау, однак варто було також зазначити, яким саме методом отримані такі залежності і з якою точністю вимірювали цю оптичну характеристику.
2. У висновках до розділу 4 стверджується, що отримані з використанням програмного пакета «CrysTool 2.0» значення метал-галогенних відстаней корелюють з рентгеноструктурними даними - вони в середньому перевищують на 1-5 % відповідні параметри вихідного кристалу. Такі відмінності пояснені статистичним заміщенням іонів кадмію у вихідних кристалах іонами міді у досліджуваних твердих розчинах. Водночас, дисертанту варто було проаналізувати й інші принципові фізичні обмеження застосованих для розрахунку відстаней «метал-ліганд» і параметрів кристалічного поля моделей кристалічного поля і нормованих сферичних гармонік.

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

Дисертаційна робота Йонака П.К. 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 з метал-галогенними комплексами шляхом катіон-аніонного заміщення з метою отримання ефективних сегнетоелектричних і магнітоелектричних матеріалів для функціональної електроніки і комп'ютерної техніки.

На основі сказаного вище, можна зробити висновок, що дисертаційна робота **«Модифікація структури та оптико-фізичних властивостей кристалів з метал-галогенними комплексами шляхом катіон-аніонного заміщення»** за актуальністю, обсягом виконаних досліджень, науковим рівнем, новизною та практичним значенням, а також публікацією і апробацією основних результатів цілком задовільняє вимоги атестаційної колегії МОН

України, що ставляться до кандидатських дисертацій, а її автор, Йонак Павло Казимирович, заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізики напівпровідників і діелектриків.

Офіційний опонент, доктор фіз.-мат. наук,
професор, завідувач кафедри фізики та
інженерної механіки, Львівського
національного аграрного університету

С. В. Мягкота

Підпис Степана Васильовича Мягкоти засвідчує:

Вчений секретар ЛНАУ,
канд. економ. наук



I. M. Lavrov