Відгук офіційного опонента
на дисертацію Йонака Павла Казимировича
" Модифікація структури та оптико-фізичних властивостей кристалів з метал-галогенними комплексами шляхом катіон-аніонного заміщення ",
подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Серед різноманітних задач сучасного матеріалознавства важливими є розробка нових нелінійних матеріалів, чутливих до дії різних зовнішніх полів, а також дослідження можливостей їх використання, зокрема розробки нових принципів їх застосування в електроніці. В останні роки надзвичайно привабливими об'єктами є фероїки різного типу, і особливо мультифероїки, які дозволяють комбінувати вплив полів різного типу. Монокристали сегнето-електриків з органічними катіонами, зокрема, кристали груп A_2BX_4 і ABXз, де катіоном А є алкіламонієва група, є зручними модельними об'єктами для вивчення фізичних явищ, зокрема фазових перетворень, особливості яких можна цілеспрямовано варіювати шляхом ізоморфного заміщення катіонів і аніонів. Можливість введення іонів перехідних металів створюють додаткові можливості вивчення локальних кристалічних полів спектроскопічними методами.

Незважаючи на значне число теоретичних та експериментальних досліджень, виконаних раніше в цьому напрямку, такі роботи і надалі залишаються цікавими та перспективними. Саме таким дослідженням у сполуках типу $[(CH_3)_2CHNH_3]_4Cd_3Cl_{10}$ (IPACC) та їх аналогах присвячена дана дисертаційна робота. Основна увага була приділена вивченню впливу ізоморфних заміщень у катіонній та аніонній підгратках на структуру, магнітні, електрофізичні та оптичні властивості кристалів, зокрема з комплексами іонів перехідних металів. Важливою частиною роботи було також розробка програмного забезпечення для інтерпретації оптичних спектрів.

Загалом робота поєднує методичну частину, де описано широкий набір використаних експериментальних методик, експериментальну, в якій описано нові одержані результати щодо впливу ізоморфних заміщень на структуру, фазові переходи, термодинамічні, діелектричні, магнітні та оптичні характеристики досліджуваних кристалів, та розрахункову, яка включає аналіз оптичних спектрів з урахуванням впливу кристалічного поля на основі

розробленого програмного продукту. Важливою частиною роботи також є результати дослідження поверхні кристалів IPACCC методом атомно-силової мікроскопії, де було виявлено доменну структуру в околі температури фазового переходу. Усі ці результати є важливими для подальшого розвитку фізичних моделей, глибшого розуміння природи фазових перетворень та оптичних властивостей складних кристалів, а також їх використання, що визначає **актуальність** даного дисертаційного дослідження.

Робота складається з вступу, п'яти розділів, висновків та переліку літературних джерел. В оглядовій частині роботи (перший розділ) описано особливості використання методів оптичної спектроскопії для аналізу структурних змін у кристалічних фероїках, а також особливості структури досліджуваних кристалів та літературні дані про їх основні фізичні властивості. У другому розділі описані особливості вирощування кристалів з водних розчинів та підготовки зразків, а також методики експериментального дослідження оптико-спектральних, електрофізичних і магнітних властивостей, морфології поверхні та хімічного складу. Третій розділ присвячений детальному дослідженню впливу ізоморфного заміщення на структуру і фазові переходи у кристалах IPACCC і TEACCB, а також доменної структури, магнітної сприйнятливості, спонтанної поляризації, діелектричної проникності та інших характеристик. У четвертому розділі описані дослідження впливу ізоморфного заміщення іонів металу на оптико-спектральні властивості кристалів IPACCC у видимій та ближній інфрачервоній ділянках спектру, а також результати аналізу спектральних параметрів з використанням розробленої автором програми. П'ятий розділ присвячений аналізу впливу катіон-аніонного заміщення на структуру і оптико-спектральні властивості кристалів групи A_2CoX_4, які пов'язані внутрішніми електронними переходами іонів кобальту, котрі знаходяться у тетраедричному оточенні. У висновках сформульовано основні результати роботи.

До **найважливіших результатів** даної дисертаційної роботи можна віднести наступні.

1. Шляхом використання методу атомно-силової мікроскопії виявлено сегнето-еластоелектричну фазу в кристалах IPACCC та вперше виявлена та візуалізована доменна структура такої фази.

2. Виявлено та детально досліджено вплив легування іонами міді на електрон-фононну взаємодію та температурну еволюцію краю оптичного поглинання у кристалах IPACC.

3. Встановлено співіснування спонтанної електричної поляризації і магнітного впорядкування (нижче 8 K) у кристалах TEACCB, що дозволяє віднести їх до класу мультифероїків.

Практична значимість результатів роботи визначається тим, що в роботі отримано низку результатів, які мають важливе фундаментальне, прикладне та методологічне значення. Насамперед це одержані нові дані щодо спектрів, структури і фазових перетворень, діелектричних та оптичних параметрів досліджуваних нових складів кристалів.

Експериментальні результати, отримані у дисертації, виконані з використанням досить широкого арсеналу добре апробованих класичних методик, підтверджені аналітичними та модельними комп'ютерними розрахунками, порівняннями з наявними в літературі даними, тому не виникає сумнівів у їхній **достовірності**.

З**ауваження** до роботи.

1. При аналізі роду фазового перетворення в кристалі IPACCC на с. 71 висновок про перший рід переходу, що загалом не викликає заперечень, поряд з іншими наявними даними робиться на основі одержаного значення ~0.35 для показника степеню температурного ходу параметра порядку, який визначався з температурної залежності двозаломлення в низькотемпературній фазі. Однак, такий аналіз, тобто за температурною залежністю параметра порядку в несиметричній фазі, не є коректним для випадку переходу першого роду, і значення відповідного показника степеню не може слугувати критерієм для встановлення роду відповідного фазового переходу.

2. Одержані експериментально відхилення від лінійності на подвійній логарифмічній залежності двозаломлення від температури (рис. 3.10) пояснені як прояв "флуктуацій параметра порядку", що, на мою думку, не є коректним.

3. У приведених даних щодо спостереження доменної структури методом АСМ у кристалах IPACCC (рис. 3.5, 3.6) не приводяться дані щодо кристало-графічної орієнтації дослідженої поверхні, що загалом є важливим для визначення характеру спостережуваного двійникування.

4. У формулах (2.1), (2.3) та (2.4) очевидно допущені технічні помилки.

Втім, зроблені зауваження не знижують високої загальної оцінки даної роботи.

В цілому, дисертаційна робота П. К. Йонака є завершеним науковим дослідженням, яке складає суттєвий внесок в дослідження фазових переходів та фізичних властивостей складних фероїків та мультифероїків, і містить нові вагомі фундаментальні результати. Текст роботи та її оформлення свідчить про високу кваліфікацію автора, який успішно освоїв і реалізував методи одержання монокристалів, експериментального дослідження їх параметрів, а також теоретичного аналізу результатів та комп'ютерного моделювання.

Дослідження, результати яких представлені у дисертації, проводилися в рамках трьох держбюджетних наукових тем, що виконувалися в ЛНУ ім. Івана Франка. Вони опубліковані у п'яти наукових статтях (усі міжнародні), кількість та якість яких цілком відповідає вимогам для кандидатських дисертацій. Матеріали дисертаційної роботи також були апробовані на п'яти наукових конференціях. Дисертація добре оформлена, викладена зрозуміло і послідовно, якісно ілюстрована. Автореферат повністю відображає основні результати дисертації та відповідає її змісту.

Все вищезгадане дозволяє зробити висновок, що за сукупністю та якістю отриманих теоретичних та експериментальних результатів, за науковими публікаціями, за змістом та текстом представленого до захисту рукопису, дисертаційна робота П. К. Йонака повністю відповідає вимогам до кандидатських дисертацій, а її автор заслуговує присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

Офіційний опонент:
професор кафедри фізики напівпровідників
Ужгородського національного університету,
доктор фіз.-мат. наук, професор О. О. Грабар

Підпис О.О.Грабара підтверджую:
Вчений секретар УжНУ О. О. Мельник