ВІДГУК

офіційного опонента

на дисертаційну роботу Семак Світлани Ігорівни

"Оптико-фізичні властивості просторово модульованих і низькорозмірних фероїків з комплексами іонів перехідних металів",

представлену до захисту на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.10 – фізика напівпровідників та діелектриків

Актуальність цієї роботи пов'язана з широким застосуванням кристалічних фероїків, що є об'єктами досліджень у цій роботі, в різних областях функціональної електроніки і комп'ютерної техніки. Особливо перспективними є мультифероїки, у яких одночасно можуть співіснувати два типи впорядкування, наприклад, сегнетоелектричне і магнітне.

Фероїки і мультифероїки є унікальними об'єктами для фундаментальних фізичних досліджень складних нелінійних процесів і явищ, що відбуваються в цих речовинах у мікро- і наномасштабі. Завдяки можливості керування фізичними процесами у цих матеріалах через розмірні ефекти, наноматеріали на їхній основі є одними з найперспективніших для новітніх застосувань у наноелектроніці, наноелектромеханіці, інформаційних технологіях, нелінійній оптиці.

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 оптимальними властивостями. Саме завдяки наявності цілої низки властивостей, важливих з прикладної точки зору, кристалічні фероїки доволі активно вивчаються різними експериментальними методами. Зокрема, з допомогою оптико-спектральних методів можна досліджувати характерні прояви специфічних ефектів, зумовлених існуванням просторової модуляції, а також низькорозмірним характером структури кристалів типу A_2MeCl_4 з алкіламін-катіоном, що знаходять своє відображення у фізичних властивостях відповідних кристалів цієї групи. Більшість досліджуваних кристалів містять у своїй структурі комплекси іонів перехідних металів, що можуть слугувати ефективними зондами при вивченні особливостей структури і енергетичної діаграми цих матеріалів із застосуванням спектроскопічних методів.

З іншого боку, присутність у структурі досліджуваних кристалів "магнітних" іонів перехідних металів, у тому числі, впроваджених шляхом часткового заміщення "немагнітного" іона відкриває широкі можливості реалізації різних варіантів магнітного впорядкування і магнітоелектричних взаємодій. Причому особливої уваги у таких системах заслуговують різні варіанти прояву просторової модуляції структури, пов'язані, наприклад, з антиферомагнітними або антисегнетоелектричними фазами чи певним

характером розподілу іонів, що заміщують іони кристалічної матриці. Розв'язання такого роду задач має як прикладне, так і фундаментальне значення.

Загальна характеристика роботи та отриманих у ній результатів. Робота присвячена дослідженню впливу катіон-аніонного заміщення, просторової модуляції і розмірних ефектів на кристалічну структуру, діелектричну дисперсію, магнітоелектричні та оптико-спектральні властивості кристалів з алкіламонієвими катіонами і комплексами іонів перехідних металів.

Дисертація містить вступ, п'ять розділів і висновки,

Перший розділ має оглядовий характер і містить інформацію про особливості структури досліджуваних фероїків та дані про їхні фізичні властивості. У цьому ж розділі доволі детально висвітлено особливості застосування абсорбційної спектроскопії для дослідження структурних змін у кристалічних фероїках з комплексами іонів перехідних металів, квантові розмірні ефекти і перспективи застосування наноструктурованих фероїків. Також розглянуто фізичні основи магнітоелектричних взаємодій у мультифероїках.

У *другому розділі* описані особливості вирощування кристалів, підготовки зразків та методики досліджень, які проводилися у процесі виконання дисертаційної роботи. У роботі використані сучасні ефективні методики вимірювань оптичних спектрів і діелектричних параметрів, рентгеноструктурних, дилатометричних і калориметричних досліджень, а також методика стабілізації температури і встановлення температурних режимів при вимірюванні оптико-фізичних властивостей досліджуваних об'єктів.

Третій розділ присвячений дослідженню впливу ізоморфного заміщення іона металу на фазові переходи та електрофізичні властивості кристалів $NH_2(CH_3)_2Me_{1-x}Cr_x(SO_4)_2\times6H_2O$ ($DMAMe_{1-x}Cr_xS$), де Me = Al, Ga, x = 0; 0,065; 0,2. Проаналізовано вплив часткового заміщення іона металу іонами хрому на низькочастотну діелектричну дисперсію у сегнетоелектричній фазі твердих розчинів $DMAGa_{1-x}Cr_xS$, зокрема на параметри дисперсії діелектричної проникності, зумовленої рухом доменних стінок. Встановлено вплив магнітного поля на температурну залежність спонтанної поляризації кристалів $DMAAl_{1-x}Cr_xS$. Запропоновано феноменологічну модель для опису магнітоелектричного ефекту у цих твердих розчинах.

У *четвертому розділі* наведені результати дослідження магнітних властивостей, особливостей просторової модуляції структури, сегнетоелектричних та термохромних властивостей кристала $[C_2H_5NH_3]_2CuCl_4$ (EACC) та впливу магнітного поля на електрофізичні властивості твердого розчину $[N(C_2H_5)_4]_2CoClBr_3$ (TEACCB-3). Виявлено співіснування магнітного і сегнетоелектричного впорядкування у кристалі EACC, що дає підстави розглядати його як новий мультифероїк. Також виявлено магнітодіелектричний ефект у кристалі TEACCB-3. Запропоновано застосування нанокомпозитів на основі кристалів $[N(C_2H_5)_4]_2CoCl_2Br_2$ (TEACCB-2) у високочастотних п'єзоелектричних перетворювачах гігагерцового діапазону.

У *п'ятому розділі* наведені результати рентгеноструктурного аналізу та дослідження впливу катіон-аніонного заміщення на структуру і фізичні

властивості кристалів групи A_2CoCl_4 методами абсорбційної спектроскопії. Представлено результати дилатометричних досліджень для нового потенційного мультифероїка $[NH_2(C_2H_5)_2]_2CoCl_4$ (DEACC), які виявили послідовність фазових переходів у кристалі. Проведено детальне дослідження температурної еволюції спектрів поглинання, в тому числі краю оптичного поглинання, що дозволило зробити висновки про характер електрон-фононної взаємодії і структурні зміни у кристалах групи 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.

Отримані у роботі результати є оригінальними. **Наукова новизна та цінність** дисертації Семак С. І. полягає в тому, що у ній вперше:

1. Виявлено і пояснено вплив часткового заміщення іонів Ga^{3+} іонами Cr^{3+} у кристалі $DMAGa_{1-x}Cr_xS$ на низькочастотну діелектричну дисперсію, пов'язану з динамікою доменних стінок.
2. Запропоновано магнітоелектричний матеріал на основі твердих розчинів $DMAAl_{1-x}Cr_xS$, використання якого дає змогу підвищити коефіцієнт магнітоелектричної взаємодії та керувати його величиною і знаком шляхом зміни концентрації хрому на етапі вирощування кристала. При цьому запропонований феноменологічний опис магнітоелектричного ефекту у зазначених твердих розчинах.
3. Виявлено співіснування магнітного і сегнетоелектричного впорядкування у кристалі EACC, що дає підстави розглядати його як новий мультифероїк з групи метал-органічних сполук.
4. Виявлено магнітодіелектричний ефект у новому мультифероїку TEACCB-3, який проявляється у суттєвому зниженні діелектричної проникності при внесенні кристала у магнітне поле.
5. Встановлено послідовність фаз у кристалічному фероїку DEACC та характер змін в метал-галогенних комплексах кристалів DEACC та TEACCB-2 при фазових переходах.

У роботі отримано ще ряд інших 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 інноваційний аспект викладених в роботі матеріалів підтверджується двома отриманими патентами на корисні моделі на основі проведених досліджень.

Отримано патент на корисну модель, яка стосується отримання мультифероїків з керованими магнітоелектричними властивостями, що можуть бути використані для створення магнітних датчиків, постійних магнітів та пристроїв магнітної пам'яті нового покоління.

Інший патент на корисну модель – надвисокочастотний п'єзоелектричний перетворювач принципово нового типу, який в ролі п'єзоелемента містить нанокомпозит ТЕАССВ-2+РММА, і може бути використаний для генерації і реєстрації механічних коливань в гігагерцовому діапазоні частот. Його резонансною робочою частотою можна керувати на етапі виготовлення п'єзоелемента шляхом варіації розмірів нанокристалів.

Практична цінність роботи також пов'язана з виявленими фізичними властивостями досліджуваних кристалічних фероїків – термохромним і магнітодіелектричним ефектом, можливістю цілеспрямованого впливу на електрофізичні властивості кристалів шляхом ізоморфного заміщення іона металу, що передбачає перспективність прикладного застосування таких матеріалів.

Зокрема, виявлено новий мультифероїк класу метал-органічних сполук – ЕАСС, що дасть поштовх до пошуку нових матеріалів із магнітоелектричною взаємодією серед сполук цього класу. Застосування матеріалів такого типу відкриває нові можливості для створення енергоефективної пам'яті, принцип дії якої ґрунтується на магнітоелектричному ефекті. Водночас такі матеріали можна застосувати як основу для ефективного сенсора магнітних полів.

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 матеріалів.

Дисертаційна робота пройшла хорошу **апробацію** на вітчизняних і міжнародних наукових конференціях та семінарах. Основний зміст дисертації викладено у 8-ми наукових статтях у виданнях, які входять до наукометричної бази даних "Scopus": двох статтях у журналі "Phase Transitions" та по одній у "Acta Physica Polonica A", "Journal of Physical Studies", "Journal of Applied Spectroscopy", "Low Temperature Physics", "Physical Review B" і "Proceedings of 2019 IEEE XI-th Scientific and Practical International Conference ELIT", 2 патентах на корисну модель та 16 тезах і матеріалах конференцій. Опубліковані праці цілковито відображають матеріал дисертації.

Робота написана грамотно і добре оформлена. 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. При дослідженні твердих розчинів, особливо з низьким вмістом взаємозаміщуючих компонентів, важливо знати їх хімічний склад. Однак, з тексту дисертації незрозуміло, чи проводився хімічний аналіз досліджуваних кристалів з метою встановлення відповідності хімічного складу досліджуваних матеріалів їх хімічній формулі.

2. У роботі встановлено послідовність цілої низки фазових переходів у кристалах $[NH_2(C_2H_5)_2]_2CoCl_4$ (DEACC). Природа цих фазових переходів вивчалася переважно на основі даних дилатометрії та абсорбційної спектроскопії і відповідні висновки зроблені стосовно змін насамперед у метал-галогенних комплексах, однак тільки високотемпературний фазовий перехід чітко інтерпретований як сегнетоеластичний. Водночас, бракує відповідних висновків про природу низькотемпературних фаз, зокрема можливі параметри порядку, точкову групу симетрії тощо.

3. У дисертації вивчався вплив ізоморфного заміщення іона металу на фізичні властивості твердих розчинів $NH_2(CH_3)_2Me_{1-x}Cr_x(SO_4)_2\times 6H_2O$, де Me = Al, Ga, x = 0; 0,065; 0,2 ($DMAMe_{1-x}Cr_xS$). Водночас, на відміну від інших об'єктів досліджень, дисертантка не приводить даних структурного аналізу для перелічених твердих розчинів. Вони могли б бути дуже корисними для додаткового підтвердження коректності отриманих у роботі результатів.

4.Дуже цікаві результати отримано при дослідженні краю поглинання в області фазових переходів. Однак, в роботі відсутні дані про товщину кристалів, а тому важко пояснити дещо низькі значення величини коефіцієнта поглинання в точці збіжності урбахівського "віяла". Крім того, при поясненні відхилення від правила Урбаха у низькотемпературній фазі потрібна більш доказова аргументація, наприклад, з точки зору наявності різних типів розупорядкування кристалічної гратки, температурна поведінка яких може до цього привести.

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

Дисертаційна робота Семак С. І. 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 "**Оптико-фізичні властивості просторово модульованих і низькорозмірних фероїків з комплексами іонів перехідних металів**" за актуальністю, обсягом виконаних досліджень, науковим рівнем, новизною та практичним значенням, а також публікацією і апробацією основних результатів цілком задовольняє вимоги атестаційної колегії МОН України, що ставляться до кандидатських дисертацій, а її авторка, Семак Світлана Ігорівна, заслуговує

присудження їй наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

Офіційний опонент, доктор
фізико-математичних наук,
професор, проректор з наукової роботи ДВНЗ
«Ужгородський національний університет»: І.П. Студеняк

Підпис Ігоря Петровича Студеняка засвідчую.

Вчений секретар УжНУ О.О. Мельник