

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу магістра Семак Світлани Ігорівни “Оптико-фізичні властивості просторово модульованих і низькорозмірних фероїків з комплексами іонів перехідних металів”, представлену на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.10 – фізики напівпровідників і діелектриків (10 – природничі науки).

Даний відгук підготований за матеріалами кандидатської дисертації, які включають рукопис дисертаційної роботи обсягом 162 сторінки та автореферат обсягом 20 сторінок.

Актуальність теми. Кристалічні фероїки є перспективними матеріалами для різноманітних застосувань у пристроях сучасної функціональної електроніки, комп’ютерної техніки, нелінійної оптики тощо. З наукової точки зору фероїки, а особливо мультифераїки, які характеризуються двома типами впорядкування, сегнетоелектричним і магнітним, також є дуже цікавими об’єктами для фундаментальних досліджень складних нелінійних процесів і явищ, що відбуваються в цих матеріалах на мікро- іnanoструктурному рівнях. Композитні матеріали, які містять нанокристали фераїків, є надзвичайно перспективними для сучасної наноелектроніки, інформаційних технологій мехатроніки та нелінійної оптики завдяки можливості зміни фізичних властивостей цих матеріалів за допомогою розмірних ефектів. Особливе місце серед кристалічних фераїків займають кристали з органічними катіонами, бо вони є добрими модельними об’єктами для дослідження впливу ізоморфного заміщення катіонів і аніонів на їхні фізичні властивості, що дозволяє отримати матеріали із наперед заданими параметрами для різних застосувань.

У зв’язку з можливістю широкого застосування в сучасній техніці кристали фераїків інтенсивно вивчаються різними експериментальними методами, включаючи оптико-спектроскопічні методи, оскільки у структурі більшості досліджуваних кристалів містяться комплекси іонів перехідних металів, які є ефективними спектроскопічним зондами для встановлення

особливостей локальної кристалічної та енергетичної структури. Крім цього, часткове ізоморфне заміщення немагнітних іонів іонами перехідних металів, які мають магнітні моменти, створює широкі можливості для реалізації різних фаз і ефектів, зумовлених магнітним впорядкування та магнітоелектричними взаємодіями у кристалічній структурі мультифероїків.

Отже, тема дисертаційної роботи магістра Світлани Семак є актуальною, оскільки вирішення описаних вище проблем має фундаментальне значення для фізики діелектриків і прикладне значення для сучасного матеріалознавства.

Зв'язок роботи з науковими програмами та темами науково-дослідних робіт. Напрямок досліджень в дисертаційній роботі обраний у відповідності з науковим напрямком роботи лабораторії Кафедри фізики твердого тіла Фізичного факультету, Науково-навчального центру “Фрактал” та Науково-технічного і навчального центру низькотемпературних досліджень Львівського національного університету (ЛНУ) ім. Івана Франка. Дисертація магістра Світлани Семак містить значну частину результатів, отриманих при виконанні науково-дослідних робіт ЛНУ ім. Івана Франка в період 2015 – 2020 рр., в яких вона приймала безпосередню участь як виконавець. Серед цих науково-дослідних робіт варто відзначити 3 основні держбюджетні теми: Нт-10П (номер державної реєстрації №0115U003254, 2015 – 2016 рр.), Нт-31П (№0116U001540, 2016 – 2017 рр.) та Нт-72П (№0118U003608, 2018 – 2020 рр.).

Структура та обсяг роботи. Рукопис дисертації містить Вступ, п'ять Розділів, Висновки, Список використаних джерел та Додаток А. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 162 сторінки, які крім тексту, містять 57 рисунків, 12 таблиць, Список використаних джерел (125 бібліографічних посилань) та Додаток А на 6 сторінках, який включає Список публікацій автора за темою дисертації та відомості про апробацію результатів роботи.

Дисертація побудована таким чином, що в ній після загального **Вступу** у **Розділі 1** описано і проаналізовано сучасний стан досліджуваних проблем у фероїках та мультифероїках (структурна, фазові переходи, фізичні властивості, квантові розмірні ефекти і магнітоелектричні взаємодії) з використанням

відповідних опублікованих даних та теоретичні основи оптичної абсорбційної спектроскопії, включаючи основи теорії кристалічного поля, діаграми Танабе-Сугано і температурну еволюцію краю оптичного поглинання, яка може бути описана емпіричним правилом Урбаха. У **Розділі 2** детально описані досліджувані матеріали (вирощування кристалів і підготовка зразків) та використані методики і установки для оптичних (поглинання), діелектричних (дисперсія, спонтанна поляризація), магнітних (сприйнятливість), калориметричних, дилатометричних і рентгеноструктурних вимірювань, а також апаратура для високоточної стабілізації температури для цих досліджень. В **Розділах 3 – 5** викладені та проаналізовані оригінальні результати, отримані в роботі. Зокрема, у **Розділі 3** приведені результати досліджень впливу ізоморфного заміщення іонів металу іонами Cr^{3+} на фазові переходи та електрофізичні властивості кристалів $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Me}(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me} = \text{Al}, \text{Ga}$ (DMAMeS) і проаналізовано вплив часткового заміщення іонів металу (Me^{3+}) іонами Cr^{3+} на фазові переходи у кристалах $\text{DMA}\text{Me}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ та низькочастотну діелектричну дисперсію у сегнетоелектричній фазі твердих кристалічних розчинів $\text{DMA}\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$. У **Розділі 4** описані дослідження особливостей просторової модуляції структури та магнітних, сегнетоелектричних і термохромних властивостей кристалів $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ (EACC), а також вплив магнітного поля на електрофізичні властивості твердого розчину $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CoClBr}_3$ (TEACCB-3). У **Розділі 5** приведені результати дослідження впливу катіон-аніонного заміщення на структуру і фізичні властивості кристалів групи A_2CoCl_4 ($\text{A} = \text{DEA}, \text{TEA}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) методами рентгеноструктурного аналізу та оптичної абсорбційної спектроскопії. Описані також дилатометричні дослідження нового мультифероїка $[\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{CoCl}_4$ (DEACC), які виявили послідовність фазових переходів у ньому та приведені результати дослідження температурної еволюції спектрів і краю оптичного поглинання для встановлення характеру електрон-фононної взаємодії і структурних змін у кристалах групи A_2CoCl_4 .

В кінці кожного розділу дисертації (крім Розділу 2) подані висновки, що стосуються відповідних результатів описаних в них, а в кінці рукопису дисертації та в авторефераті подані загальні підсумкові Висновки дисертаційної роботи і Список використаних літературних джерел.

Наукова новизна отриманих результатів. Характерною особливістю даної дисертаційної роботи є вирішення важливої та актуальної наукової задачі: дослідження впливу катіон-аніонного заміщення, просторової модуляції і розмірних ефектів на кристалічну структуру, діелектричну дисперсію, магнітоелектричні та оптико-спектроскопічні властивості кристалів з алкіламонієвими катіонами і комплексами іонів перехідних металів з метою отримання ефективних сегнетоелектричних і магнітоелектричних матеріалів для функціональної електроніки, сенсорів та комп’ютерної техніки.

До найважливіших положень, які визначають основні результати і наукову новизну дисертаційної роботи, на мою думку, слід віднести наступні:

- виявлення впливу ізоморфного заміщення частини іонів Ga^{3+} іонами Cr^{3+} у твердому розчині $DMAGa_{1-x}Cr_xS$ на параметри низькочастотної дисперсії діелектричної проникності релаксаційного типу, пов’язаної з динамікою доменних стінок, що приводить до збільшення часу релаксації, енергії активації, підвищенню функції розподілу Гауса часів релаксації та суттєвого зменшення температури заморожування доменних стінок;
- виявлення нелінійних залежностей температури сегнетоелектричного фазового переходу і величини поляризації від прикладеного магнітного поля у кристалах $DMAAl_{1-x}Cr_xS$ та їх інтерпретація в рамках моделі, яка враховує вплив локальних деформацій гратки, зумовлених ізоморфним заміщенням $Al^{3+} \rightarrow Cr^{3+}$ та обмінну взаємодію $Cr^{3+} - Cr^{3+}$;
- виявлення і дослідження нового мультифероїка ЕАСС з групи метал-органічних сполук, у якому співіснує сегнетоелектричне і магнітне впорядкування;
- виявлення і вивчення магнітодіелектричного ефекту у кристалах ТЕАССВ-3, який проявляється в суттєвому зменшенні спонтанної поляризації та

діелектричної проникності в околі сегнетоелектричного фазового переходу під впливом магнітного поля і зумовлений гальмуванням переорієнтації Со-галогенних комплексів у зовнішньому магнітному полі за рахунок магнітної взаємодії між іонами Co^{2+} ;

- встановлення послідовності і термохромного характеру фазових переходів у кристалі DEACC при температурах $T_1 = 326$ К і $T_2 = 255$ К та аналіз внутрішньоконфігураційних смуг поглинання і обчислення параметрів Рака (B і C) та сили кристалічного поля (Dq) для іонів Co^{2+} , який показав, що симетрія комплексів $[\text{CoX}_4]^{2-}$ в кристалах A_2CoX_4 ($\text{A} = \text{DEA, TEA; X} = \text{Cl, Br}$) є нижчою від тетраедричної.

Практична цінність роботи. Практична цінність дисертаційної роботи магістра Світлани Семак полягає в тому, що її результати можуть бути використані для:

- створення магнітних датчиків і пристройів магнітної пам'яті на основі твердих розчинів $\text{DMAAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ з підвищеним коефіцієнтом магнітоелектричної взаємодії, величиною і знаком якого можна керувати при зміні концентрації хрому в процесі вирошуання кристалів (отримано патент України на корисну модель);
- розробки п'єзоелектричних перетворювачів на основі нанокомпозиту TEACCB-2 + PMMA ($[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CoCl}_2\text{Br}_2$ + поліметилметакрилат) для генерації і реєстрації механічних коливань у широкому мікрохвильовому (гігагерцовому) діапазоні шляхом зміни розмірів нанокристалів (отримано патент України на корисну модель);
- отримання магнітоелектричних елементів енергоефективної пам'яті та чутливих сенсорів магнітного поля на основі нового метал-органічного мультифероїка $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ (EACC) і подібних до нього сполук цього класу.

Рівень обґрутованості наукових положень, висновків і рекомендацій, їх достовірність та новизна. Сформульовані у дисертаційній роботі наукові положення, висновки та рекомендації всебічно проаналізовані та обґрутовані.

Отримані в дисертації результати узгоджуються з основними принципами фізики кристалічних діелектриків, а використані експериментальні методи і підходи для дослідження структури і фізичних властивостей фероїків є адекватними і коректними. Обґрунтованість одержаних експериментальних результатів забезпечується теоретичними обчисленнями і оцінками, а також порівняльним аналізом з відповідними результатами попередніх робіт інших авторів. Експериментальні дослідження базуються на ретельному проведенні вимірювань та обробці отриманих результатів із врахуванням похибок використаних експериментальних установок і приладів. Добре узгодження отриманих експериментальних результатів з теоретичними оцінками також підтверджує їх достовірність.

Особливо слід відзначити ретельний аналіз досить складних спектрів внутрішньоіонного поглинання іонів Co^{2+} у наближенні тетраедричної симетрії для комплексу $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ та порівняльний аналіз температурної еволюції краю поглинання і параметрів електрон-фононної взаємодії з використанням правила Урбаха у кристалах DEACC і TEACCB-2.

Повнота викладу отриманих результатів в опублікованих працях та їх апробація. Основні наукові та практичні результати дисертації, а також зроблені на їх основі висновки і рекомендації достатньо добре викладені у 26 опублікованих працях, серед яких є 8 статей у фахових журналах і виданнях, які внесені до міжнародних наукометричних баз даних (“Scopus” та “Web of Science”) та 2 патенти України на корисну модель.

Результати, приведені в дисертації, пройшли досить добру апробацію на 16 всеукраїнських та міжнародних наукових і науково-практичних конференціях, семінарах та інших форумах. Варто відзначити, що на 9 конференціях результати дисертаційної роботи були представлені безпосередньо її автором у 6 усних та 3 стендових доповідях.

Зміст дисертації викладено послідовно, коректно і зрозуміло, а її рукопис оформлений з дотриманням діючих вимог до дисертаційних робіт. Автореферат добре відображає основні положеннями та результати дисертаційної роботи.

Зауваження до рукопису дисертації і автореферату. Поряд із відзначеними вище вагомими результатами, отриманими в дисертації, у мене є також декілька наступних критичних зауважень до рукопису дисертаційної роботи і автореферату.

- 1) В дисертації приведені і детально описані дослідження кристалів фероїків і мультифераїків, які містять у своїй структурі іони перехідних елементів (Cr^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+}) різними експериментальними методами, включаючи спектроскопію оптичного поглинання. Однак в огляді літератури і в оригінальній частині роботи практично відсутні (за винятком цитування статті [91]) дані спектроскопії електронного парамагнітного (спінового) резонансу, яка є надзвичайно чутливою до локальної структури кристалічного поля в позиціях парамагнітних іонів, а також до магнітних (дипольної і обмінної) взаємодій між ними в кристалічних структурах.
- 2) Практично всі досліджувані кристали фераїків і мультифераїків містять ядра магнітних ізотопів, зокрема ^1H (ядерний спін $I = 1/2$; природній вміст – 99,8%), ^{27}Al ($I = 5/2$; 100 %), ^{14}N ($I = 1$; 99,6%), ^{35}Cl ($I = 3/2$; 76%), ^{37}Cl ($I = 3/2$; 24%), ^{63}Cu ($I = 3/2$; 69,1%), ^{65}Cu ($I = 3/2$; 30,9%), ^{69}Ga ($I = 3/2$; 60,1%), ^{71}Ga ($I = 3/2$; 39,9%), які можна реєструвати сучасними методами спектроскопії ядерного магнітного резонансу (ЯМР), що традиційно використовується для вивчення природи фазових переходів (див., наприклад, роботи R. Blinc *et al.*). Але в літературному огляді і в оригінальних розділах дисертації немає жодної інформації про дослідження фераїків і мультифераїків методами ЯМР спектроскопії.
- 3) На Рис. 4.2 (стор. 96 в дисертації) і Рис. 4 (стор. 8 в авторефераті) одиниці намагніченості (M) для того самого кристалу ЕАСС подані в одиницях ($\mu_{\beta/\text{ф.о.}}$), а для оберненої намагніченості ($1/M$) – в одиницях (е.м.о./Г) $^{-1}$.
- 4) В дисертаційній роботі не проведено вимірювань залежностей магнітної сприйнятливості від напруженості (чи індукції) прикладеного зовнішнього магнітного поля, з яких можна було б встановити або підтвердити домінуючий тип магнітних взаємодій (диполь-дипольна чи обмінна) між

іонами перехідних груп (Cr^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+}) у структурі досліджуваних кристалів фероїків і мультифераїків.

5) В дисертації чітко не вказано на повторюваність результатів вимірювань температур фазових переходів та інших фізичних параметрів досліджуваних зразків з однаковим хімічним складом, отриманих в ідентичних технологічних умовах. Повторюваність результатів вимірювань фізичних параметрів в межах експериментальних похибок дозволила б використати отримані величини в таблицях фізичних властивостей нових кристалічних фераїків і мультифераїків.

Крім перерахованих вище основних зауважень, слід відзначити, що у тексті дисертації та автoreферату трапляються невдалі наукові терміни, стилістичні і граматичні помилки, наприклад: “нанокристалів (НК) кристалічних фераїків”; “інкорпорованих”; “внутрішнього поглинання іона кобальту”; в тексті дисертації на стор. 30 хвильове число позначене “ k ”, а на Рис. 1.1 (стор. 31) хвильове число позначене “ q ”; “ступеня окиснення”; “діаграми Сугано-Танабе” (у зарубіжній і вітчизняній науковій літературі зазвичай використовують назву “діаграми Танабе-Сугано”); “ $H_{\mu 0} = 6 \text{ Тл}$ ”; “ближчими розмірами”; “спектри кристалічного поля”, а також надто довгі складні речення, що утруднюють розуміння їхнього змісту.

Висновки щодо відповідності дисертації встановленим вимогам.

Вказані зауваження і недоліки не впливають на обґрунтованість викладених у дисертаційній роботі основних результатів та принципових положень і не зменшують її наукової та практичної цінності.

В цілому кандидатська дисертація магістра Семак Світлани Ігорівни “Оптико-фізичні властивості просторово модульованих і низькорозмірних фераїків з комплексами іонів перехідних металів” є завершеною науковою роботою, в якій отримані нові, науково обґрунтовані результати, що в сукупності розв’язують актуальну наукову проблему, яка полягає у вивчені структури, фазових переходів і фізичних властивостей кристалів фераїків і

мультифераїків, що має важливе значення для розвитку як фундаментальних так і прикладних напрямків сучасної фізики напівпровідників і діелектриків.

За актуальністю теми, рівнем обґрунтування основних положень та науковою і практичною цінністю отриманих результатів, розглянута дисертаційна робота відповідає вимогам “Порядку присудження наукових ступенів”, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 № 567 та МОН України, а її автор Семак Світлана Ігорівна заслуговує присудження її наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.10 – фізики напівпровідників і діелектриків (10 – природничі науки).

Офіційний опонент,
доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник,
завідувач сектору спектроскопії
Інституту фізичної оптики ім. О.Г. Влоха

Б. В. Падляк

Підпис Б. В. Падляка засвідчує,
Вчений секретар
Інституту фізичної оптики ім. О. Г. Влоха,
кандидат фізико-математичних наук



М.С. Костирко