

РЕЦЕНЗІЯ

на дисертацію «Вплив модифікації метал-галогенних комплексів та катіонного заміщення на природу фазових переходів в органічно-неорганічних фероїках» здобувача ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали» Чорнія Юрія Володимировича

Актуальність теми дисертації

Актуальність дисертаційного дослідження Чорнія Ю. В. є беззаперечною, адже пошук нових кристалічних фероїків є важливим завданням сьогодення, оскільки такі матеріали широко використовують в пристроях функціональної електроніки. Поєднання одночасно магнітного та сегнетоелектричного типів упорядкування викликає особливе зацікавлення науковців через значний потенціал розвитку нових можливостей у застосуванні цих матеріалів. Такі функціональні можливості можуть включати керування намагніченістю за допомогою електричного поля або поляризацією за допомогою магнітного поля. Зважаючи на те, що низка кристалів з комплексами іонів перехідних металів і алкіламонієвим катіоном виявилися магнітними мультифероїками, детальне вивчення магнітних властивостей сполук цього класу є важливою фундаментальною і прикладною проблемою. В родині органічно-неорганічних фероїків можна виокремити ще одну групу кристалів, які потенційно теж можуть належати до класу магнітних мультифероїків – це фероїки другого порядку, зокрема, сегнетоеластоелектрики. Комплекси іонів перехідних металів, що є хромоформними групами, слугують своєрідними зондами, які дають змогу вивчати як зазвичай малі зміни стереохімії структурних груп в таких матеріалах з використанням методів оптичної спектроскопії.

Зв'язок роботи з державними програмами, планами, темами

Дисертаційна робота виконана в лабораторіях кафедри фізики твердого тіла фізичного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка. Більшість результатів отримано в рамках виконання робіт по держбюджетних темах Нт-72П «Нове покоління мультифероїків, композитних і наноструктурованих матеріалів для функціональної електроніки і фотоніки» (номер державної реєстрації №0118U003608, 2019-2020 рр.), Фт-16 П «Новітні монокристалічні, композитні і низькорозмірні матеріали на основі фероїків, широкозонних напівпровідників і діелектриків» (номер державної реєстрації №0121U109624, 2021-2022 рр.) та гранту Національного фонду досліджень України 2020.02/0130 «Багатофункціональні органічно-неорганічні магнітоелектричні,

фотовольтаїчні і сцинтиляційні матеріали» (номер державної реєстрації №0120U104913, 2020-2022 рр.), за якими автор працював як виконавець.

Наукова новизна

Найбільш істотними науковими результатами, які вперше представлені у дисертації, є такі:

- Отримані нано- та мікрокомпозити на основі кристалів $[\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{CuCl}_4$ в полімерних матрицях та досліджені їхні термохромні властивості. Виявлений істотний вплив типу матриці на температуру термохромного ФП в мікрокомпозитах.

- Візуалізована сегнетоеластоелектрична доменна структура в кристалі $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$ і запропонований механізм росту нанокристалів і нанотрубок на поверхні цього монокристала.

- На основі аналізу молекулярних спектрів кристалів IPACC та $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}:\text{Cu}$ проведено дослідження впливу часткового заміщення іона металу на структуру і природу фазових переходів у кристалах $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$.

- Проведений аналіз ІЧ-спектрів та спектрів КРС кристалів $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$ та $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}:\text{Cu}$ дозволив встановити основні параметри електрон-фононої взаємодії та ідентифікувати фонони, задіяні у формуванні оптичного краю поглинання.

- Виявлені антиферомагнітне впорядкування при низьких температурах і парамагнітна поведінка у широкому діапазоні значно вищих температур у кристалі $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{MnCl}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$.

- Продемонстровано, що кристали $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CoCl}_2\text{Br}_2$ відносяться до магнітних мультифероїків і володіють спонтанним оберненим магнітоелектричним ефектом у сегнетоелектричній і одночасно парамагнітній фазі.

- Виявлено вплив сегнетоеластоелектричного фазового переходу на форму і температурну залежність краю оптичного поглинання і характер та ступінь дисторсії аніонних комплексів у кристалах $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$. Із застосуванням розрахунків *ab initio* в рамках теорії функціоналу густини методом GGA+U проведена адекватна ідентифікація смуг поглинання та відповідних електронних переходів у цих кристалах.

Практична цінність роботи

Практичний аспект викладених в роботі матеріалів насамперед підтверджується отриманим патентом на корисну модель, яка стосується способу отримання композитного матеріалу з покращеними термохромними

властивостями. Крім цього, отримано позитивне рішення про видачу патенту на корисну модель – ємнісний датчик магнітного поля на основі магнітодіелектричного ефекту.

Отримані в рамках дисертаційної роботи результати, технології і матеріали можуть бути використані у сенсорній техніці, термографії та пристроях оптичного запису інформації, а також у навчальному процесі при підготовці навчально-методичних посібників і підручників.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій

Аналіз анотації та тексту дисертації, змісту публікацій Чорнія Ю. В. дають змогу зробити висновок про наукову обґрунтованість і достовірність. Найбільш суттєві результати, що були одержані здобувачем, достатньою мірою обґрунтовані, відповідають меті та завданням роботи, викладені у загальних висновках та у повній мірі висвітлені в опублікованих працях.

Обґрунтованість і достовірність отриманих результатів дослідження підтверджені їхньою широкою апробацією на міжнародних наукових конференціях та публікаціями у провідних міжнародних фахових виданнях, а також забезпечені адекватним вибором сучасних експериментальних методів, їхньою прецизійністю, доброю відтворюваністю результатів, отриманих з використанням сучасного обладнання, яке пройшло державну повірку, і їхнім узгодженням з даними, отриманими іншими науковцями.

Характеристика основних положень роботи

Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, п'яти розділів, висновків та списку використаних джерел. Логіка і послідовність викладу тексту наукової праці підпорядковуються виконанню поставлених завдань дослідження. Список використаних джерел містить 143 найменування, що свідчить про виконання роботи на високому сучасному науковому рівні.

Перший розділ висвітлює теоретичні основи та особливості застосування оптичної спектроскопії та методів комп'ютерного моделювання для дослідження структурних змін у кристалічних фероїках. Також у ньому подано інформацію про структуру, послідовність фаз та фізичні властивості досліджуваних кристалів.

В другому розділі подана інформація про особливості вирощування кристалів, підготовку зразків для досліджень, а також про методи експериментальних досліджень їхніх оптико-спектральних, електрофізичних і магнітних властивостей, морфології поверхні та структури. Розглянуті методики комп'ютерного моделювання зонно-енергетичної структури кристалічних фероїків.

У третьому розділі представлені результати досліджень фазових переходів і магнітних властивостей кристалів $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{MnCl}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$. та $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CoCl}_2\text{Br}_2$. Рентгеноструктурні дослідження кристала $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{MnCl}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ проводили для визначення основних параметрів його структури та хімічного складу. Магнітні дослідження кристалів $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{MnCl}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ підтвердили парамагнітну поведінку при температурах, вищих за температуру Нейля $T_N = 0,98 \text{ K}$.

Дослідження температурної залежності спонтанної поляризації підтвердили існування невласної сегнетоелектричної фази в кристалах $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CoCl}_2\text{Br}_2$ нижче T_2 . Аномалії, які відповідають сегнетоелектричному фазовому переходу, також спостерігалися на температурних залежностях оберненої магнітної сприйнятливості. Наявність аномалії магнітної сприйнятливості при T_2 підтвердила як феромагнітні взаємодії у дуже вузькому діапазоні температур в околі цієї точки, так і спонтанний обернений магнітоелектричний ефект, що виникає у фазі, яка одночасно є невласною сегнетоелектричною та парамагнітною. Запропоновано модель ємнісного датчика магнітного поля на основі кристала $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CoClBr}_3$, який володіє магнітодіелектричним ефектом.

Четвертий розділ присвячено порівняльному дослідженню номінально чистих кристалів $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$ та цих же кристалів, легованих міддю – $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}:\text{Cu}$. Методом атомно-силової мікроскопії візуалізована сегнетоеластоелектрична доменна структура кристала $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$ та визначені її характеристики. Пояснено механізм росту нанокристалів та нанострижнів на поверхні монокристала $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$.

Проведено порівняльний аналіз молекулярних спектрів кристалів $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$ та $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}:\text{Cu}$. Показано, що структура $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}:\text{Cu}$ близька до структури вихідного кристала. Іон Cu^{2+} у кристалі $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}:\text{Cu}$ статистично заміщує іон Cd^{2+} . На основі аналізу температурної еволюції молекулярних спектрів зроблено висновки про структурні зміни при фазових переходах та про зміни параметрів електрон-фононої взаємодії у цих кристалах.

В п'ятому розділі представлені результати дослідження температурної еволюції краю оптичного поглинання в кристалі $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, підтверджено істотний вплив електрон-фононої взаємодії на його положення та форму. Вивчено вплив сегнетоеластоелектричного фазового переходу і відповідної доменної структури на спектри кристалічного поля і параметри емпіричного правила Урбаха. Проведені дослідження електронних спектрів та оптичних властивостей кристалів $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ в рамках теорії функціоналу густини. Теоретичні розрахунки *ab initio* забезпечили

адекватну ідентифікацію смуг поглинання та відповідних електронних переходів.

Проведено детальне дослідження прояву розмірних ефектів у спектральних властивостях нано- та мікрокристалів $[\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{CuCl}_4$ (DEACC), впроваджених у полімерні матриці різних типів. У мікрокристалах DEACC виявлено термохромний ФП першого роду, який супроводжується різкою зміною забарвлення зразка. Продемонстровано перспективність застосування полімерних мікрокомполімерів на основі кристалів DEACC у сенсорній техніці, і зокрема, в термографії.

Повнота викладу матеріалів у роботах, які опубліковані автором

Основні наукові положення дисертаційного дослідження Ю. В. Чорнія, висновки та рекомендації достатньо повно представлено у: 5 статтях – у наукових фахових виданнях України, 4 статтях – у зарубіжних фахових наукових періодичних виданнях; 2 патентах на корисну модель, 10 тезах доповідей на міжнародних конференціях.

Зазначене вище дозволяє стверджувати, що представлена дисертаційна робота є самостійним, завершеним науковим дослідженням, результати якого мають значення для розвитку вітчизняної науки і практики.

Оцінюючи у цілому позитивно дослідження Чорнія Ю. В., вважаю за доцільне висловити кілька міркувань та побажань.

Зауваження до змісту та оформлення дисертації

Хоча методика досліджень представлена досить детально, є певні неоднозначності, які утруднюють розуміння поставлених експериментів. Так, у різних частинах розділу 2.8 напруженість магнітного поля наведена як в одиницях системи СГС, так і в одиницях системи SI, що робить нетривіальним процес співставлення діапазонів при аналізі результатів.

Висновок

Дисертація Чорнія Ю. В. на тему «Вплив модифікації метал-галогенних комплексів та катіонного заміщення на природу фазових переходів в органічно-неорганічних фероїках», подана на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали», є завершеним дослідженням у межах поставлених завдань. Усі наукові результати, що виносяться на захист, отримані здобувачем самостійно, жодних порушень академічної доброчесності на основі аналізу дисертації та пов'язаних із роботою наукових публікацій не виявлено.

Вважаю, що за новизною, актуальністю, обсягом, практичним значенням та повнотою опублікування результатів дисертація відповідає вимогам наказу МОН України № 40 від 12.01.2017 р. «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації» (з наступними змінами) та «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України №44 від 12 січня 2022, а її автор, Чорній Юрій Володимирович, заслуговує присудження йому ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали».

Рецензент:

доктор фізико-математичних наук, доцент,
завідувач кафедри радіофізики та
комп'ютерних технологій
Львівського національного університету
імені Івана Франка

Іван КАРБОВНИК