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

Пошук нових кристалічних фероїків є актуальним завданням сьогодення, оскільки їх можна вважати багатофункціональними матеріалами для функціональної електроніки і комп'ютерної техніки. Вивчення магнітних мультифероїків викликає особливе зацікавлення науковців через значний потенціал розвитку нових можливостей у застосуванні цих матеріалів, насамперед, для магнітного запису інформації на основі нових принципів. Пошуки таких матеріалів останнім часом охоплюють усе ширший діапазон сполук, і включають також металоорганічні системи, де може виникнути невласна електрична поляризація внаслідок структурного перетворення. Зважаючи на те, що низка кристалів з комплексами іонів перехідних металів і алкіламонієвим катіоном виявилися магнітними мультифероїками, детальне вивчення магнітних властивостей таких сполук є важливою фундаментальною і прикладною проблемою.

Зв'язок роботи з державними програмами, планами, темами

Дисертаційне дослідження виконане в лабораторіях кафедри фізики твердого тіла фізичного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка. Результати 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.) та Фт-16 П «Новітні монокристалічні, композитні і низькорозмірні матеріали на основі фероїків, широкозонних напівпровідників і діелектриків» (номер державної реєстрації №0121U109624, 2021-2022 рр.), а також 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

Дисертаційна робота Чорнія Юрія Володимировича є комплексним дослідженням фероїків з комплексами іонів перехідних металів та має безумовну наукову новизну, яка полягає в тому, що вперше:

- отримані термохромні нано- та мікрокомпозити на основі кристалів $[NH_2(C_2H_5)_2]_2CuCl_4$ і виявлено істотний вплив типу полімерної матриці на температуру термохромного фазового переходу в мікрокомпозитах;

- досліджено сегнетоеластоелектричну доменну структуру кристала $[(CH_3)_2CHNH_3]_4Cd_3Cl_{10}$ і механізми росту нанокристалів і нанотрубок на поверхні цього монокристала;

- проведений аналіз коливних спектрів кристалів $[(CH_3)_2CHNH_3]_4Cd_3Cl_{10}$ та $[(CH_3)_2CHNH_3]_4Cd_3Cl_{10}$:Cu дозволив встановити основні параметри електрон-фононної взаємодії та ідентифікувати фонони, які беруть у формуванні оптичного краю поглинання;

- досліджені магнітні властивості кристала $[(CH_3)_3NH]MnC1_3\times2H_2O$ в околі антиферомагнітного фазового переходу і в діапазоні вищих температур;

- продемонстровано, що кристали $[N(C_2H_5)_4]_2CoCl_2Br_2$ відносяться до магнітних мультифероїків і володіють спонтанним оберненим магнітоелектричним ефектом у сегнетоелектричній і одночасно парамагнітній фазі;

- досліджено вплив сегнетоеластоелектричного фазового переходу на форму і температурну залежність краю оптичного поглинання і характер та ступінь дисторсії аніонних комплексів у кристалах $(NH_4)_2CuCl_4\times2H_2O$.

Практична цінність роботи

Практичну цінність роботи підтверджено патентами на корисну модель, які стосуються способу отримання композитного матеріалу з поліпшеними термохромними властивостями та ємнісного датчика магнітного поля на основі магнітодіелектричного ефекту.

Отримані результати, технології і матеріали можуть бути використані у сенсорній техніці, термографії та пристроях запису інформації, а також у при підготовці навчально-методичних посібників і підручників для підготовки фахівців за спеціальністю «Прикладна фізика і наноматеріали».

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій

Наукові положення дисертації обґрунтовані й відображені у висновках. Найбільш суттєві результати, що були одержані здобувачем, відповідають меті

та завданням роботи і повною мірою висвітлені в опублікованих працях. Ступінь вірогідності отриманих результатів забезпечується достатньою апробаційною базою здобувача – результати дослідження оприлюднено на десяти міжнародних конференціях.

Достовірність отриманих результатів забезпечується методологічною основою дисертації, яку становлять загальнонаукові та спеціально-наукові методи. Їхнє застосування у дисертаційному дослідженні Чорнія Юрія Володимировича обумовлене системним підходом. Методи дослідження були використані комплексно. Це забезпечує високий рівень наукової обґрунтованості положень, які розроблені в дисертації.

Характеристика основних положень роботи

Дисертаційна робота складається зі вступу, п’яти розділів, висновків та списку використаних джерел.

Перший розділ є суто оглядовим і висвітлює теоретичні основи та особливості застосування оптичної спектроскопії та методів комп’ютерного моделювання для дослідження структурних змін у фероїках. Також у ньому подано інформацію про структуру, послідовність фаз та базові фізичні властивості досліджуваних кристалів, проаналізовані дані щодо магнітних властивостей і магнітоелектричних взаємодій у магнітних мультифероїках.

В другому розділі подана інформація про особливості вирощування кристалів, підготовку зразків для досліджень, а також про методи експериментального дослідження 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. На основі рентгеноструктурних досліджень кристала $[(CH_3)_3NH]MnC1_3{\times}2H_2O$ уточнені основні параметри його структури та хімічного складу. Магнітні дослідження кристалів $[(CH_3)_3NH]MnC1_3{\times}2H_2O$ підтвердили парамагнітну поведінку при температурах, вищих за температуру Нейля $T_N = 0{,}98$ K.

Дослідження температурної залежності спонтанної поляризації підтвердили існування невласної сегнетоелектричної фази в кристалах $[N(C_2H_5)_4]_2CoCl_2Br_2$ нижче T_2. Аномалії, які відповідають сегнетоелектричному фазовому переходу, також спостерігалися на температурних залежностях оберненої магнітної сприйнятливості. Вони зумовлені спонтанним оберненим магнітоелектричним ефектом. Виявлення такого ефекту свідчить про те, що

сегнетоелектричне впорядкування тісно пов'язане з магнітною взаємодією між іонами Co^{2+}.

Запропоновано модель ємнісного датчика магнітного поля на основі кристала $[N(C_2H_5)_4]_2CoClBr_3$, який володіє магнітодіелектричним ефектом.

Четвертий розділ присвячено порівняльному дослідженню номінально чистих кристалів $[(CH_3)_2CHNH_3]_4Cd_3Cl_{10}$ (IPACC) та цих же кристалів, легованих міддю – $[(CH_3)_2CHNH_3]_4Cd_3Cl_{10}$.:Cu (IPACCC). Методом атомно-силової мікроскопії візуалізована сегнетоеластоелектрична доменна структура кристала IPACC та визначені її характеристики. Пояснено механізм росту нанокристалів та наностріжнів на поверхні монокристала IPACC.

Проведено порівняльний аналіз молекулярних спектрів кристалів IPACC та IPACC. Показано, що структура IPACCC близька до структури вихідного кристала IPACC. В обох випадках аніонний комплекс має однакову симетрію і складається з трьох метал-галогенних октаедрів з різною орієнтацією їхніх осей відносно головних кристалографічних напрямів. Іон Cu^{2+} у кристалі IPACCC 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-фононної взаємодії у цих кристалах.

В п’ятому розділі представлені результати дослідження температурної еволюції краю оптичного поглинання в кристалі $(NH_4)_2CuCl_4\times2H_2O$. Проведено вивчення впливу сегнетоеластоелектричного фазового переходу і відповідної доменної структури на спектри кристалічного поля і параметри емпіричного правила Урбаха. Проведені дослідження електронних спектрів та оптичних властивостей кристалів $(NH_4)_2CuCl_4\times2H_2O$ в рамках теорії функціоналу густини методом GGA+U. 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 $[NH_2(C_2H_5)_2]_2CuCl_4$, впроваджених у полімерні матриці різних типів (латекс та полістирол). У мікрокомпозитах виявлено термохромний ФП першого роду, який супроводжується різкою зміною забарвлення зразка. Продемонстровано перспективність застосування полімерних мікрокомпозитів на основі кристалів $[NH_2(C_2H_5)_2]_2CuCl_4$ у сенсорній техніці, і зокрема, в термографії.

Повнота викладу матеріалів у роботах, які опубліковані автором

Основні наукові результати, отримані під час виконання дисертаційного дослідження Ю. В. Чорнія, достатньою мірою представлено у 21 публікації, з

яких 5 статей у наукових фахових виданнях України, 4 статті – у зарубіжних фахових наукових періодичних виданнях, 2 патенти на корисну модель та 10 тез 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.

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, яке розглядає актуальні проблеми фізики фероїків, пов'язані з пошуком нових матеріалів, зокрема, магнітних мультифероїків та фероїків другого порядку. У роботі та наукових публікаціях немає порушень академічної доброчесності.

Вважаю, що за актуальністю, новизною, практичним значенням та обсягом результатів дисертаційна робота 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 року, 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, ст. наук. співроб.,
професор кафедри оптоелектроніки та інформаційних
технологій Львівського національного
університету імені Іван Франка Сергій СВЕЛЕБА