

**Голові спеціалізованій
вченої ради ДФ 35.051.063
Львівського національного
університету імені Івана Франка
доктору фізико-математичних наук,
професору Болесті Івану Михайловичу**

ВІДГУК

**офіційного опонента, доктора технічних наук, професора, завідувача
кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства Інституту
прикладної математики та фундаментальних наук
Національного університету «Львівська політехніка»
Андрущака Анатолія Степановича на дисертаційну роботу
Чорнія Юрія Володимировича «Вплив модифікації метал-галогенних
комплексів та катіонного заміщення на природу фазових переходів в
органічно-неорганічних фероїках», подану до захисту у
спеціалізовану вчену раду ДФ 35.051.063 Львівського національного
університету імені Івана Франка на здобуття ступеня доктора
філософії за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали
(галузь знань 10 «Природничі науки»)**

Актуальність обраної теми дослідження.

Кристалічні фероїки широко використовують у пристроях функціональної електроніки, зокрема, в різних датчиках, модуляторах, перетворювачах тощо. Зокрема, в різних областях діяльності людини, в тім числі у військовій і медичній сфері, активно застосовують п'єзоелектричні перетворювачі на основі сегнетоелектриків. Водночас, особливо перспективними багатофункціональними матеріалами можна вважати мультифероїки, у яких співіснують два типи впорядкування, наприклад, сегнетоелектричне і магнітне. Для їхнього практичного застосування, зокрема, у сенсорній і комп'ютерній техніці, важливо, щоб ці матеріали виявляли якомога вищі значення намагніченості та електричної поляризації. Пошуки таких матеріалів останнім часом охоплюють усе ширший діапазон сполук, і включають металоорганічні системи. До магнітних мультифероїків можуть також належати фероїки другого порядку, до яких відносяться сегнетоеластоелектрики.

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.

Важливим напрямом сучасної фізики фероїків є розробка нових матеріалів та методів поліпшення властивостей уже існуючих. Для вирішення цієї технічної проблеми використовують технології створення мікро- і нанокомпозитів на основі монокристалів фероїків, які можуть забезпечити реалізацію принципово нових ефектів, не притаманних вихідним матеріалам.

Зважаючи на те, що об'єктами дослідження дисертаційної роботи є кристали з комплексами іонів перехідних металів і різними варіантами органічних катіонів, які є потенційними магнітними мультифероїками, детальне вивчення магнітних, електрофізичних та оптико-спектральних властивостей таких сполук є важливою науковою і прикладною проблемою.

Про актуальність дисертаційної роботи свідчить також її відповідність держбюджетним темам 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.), в рамках яких здобувач працював як виконавець.

Загальна характеристика роботи та отриманих у ній результатів.

Робота присвячена дослідженню впливу модифікації неорганічних аніонів та ізоморфного заміщення алкіламонієвих катіонів на структуру, фазові переходи, оптико-фізичні і магнітні властивості кристалічних фероїків, які містять у своїй структурі комплекси іонів перехідних металів.

Перший розділ висвітлює теоретичні основи та особливості застосування оптичної спектроскопії та методів комп'ютерного моделювання для дослідження кристалічних фероїків. У ньому подано інформацію про структуру та базові 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.

Третій розділ містить результати досліджень фазових переходів і магнітних властивостей кристалів $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{MnCl}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$ (TrMAMnCl) та $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CoCl}_2\text{Br}_2$ (TEACCB-2). Магнітні дослідження кристалів TrMAMnCl підтвердили парамагнітну поведінку при температурах, вищих за температуру Нейля $T_N = 0,98 \text{ K}$, а також виявлене існування прихованого нахилу спінів у цьому кристалі.

Проведені дослідження спонтанної поляризації підтвердили гіпотезу про існування невласної сегнетоелектричної фази в кристалах ТЕАССВ-2 нижче від температури T_2 . Водночас, аномалії магнітної сприйнятливості при T_2 засвідчили існування як феромагнітних взаємодій, так і спонтанного магнітоелектричного ефекту в околі цієї точки. 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 $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CoClBr}_3$ (ТЕАССВ-3), який володіє магнітодіелектричним ефектом.

У четвертому розділі наведені результати дослідження кристалів $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}$ (ІРАСС) та кристалів, легованих міддю – ІРАССС. За допомогою атомно-силової мікроскопії вперше візуалізована сегнетоеластоелектрична доменна структура кристала ІРАСС та визначені її характеристики. Проведено порівняльний аналіз молекулярних спектрів кристалів ІРАСС та ІРАССС. Показано, що структура ІРАССС близька до структури вихідного кристала ІРАСС. Іон Cu^{2+} статистично заміщує іон Cd^{2+} у кристалі ІРАССС. 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.

П'ятий розділ представляє результати дослідження температурної еволюції краю оптичного поглинання в кристалі $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$. Проведено вивчення спектрів кристалічного поля і параметрів емпіричного правила Урбаха. Досліджено електронні спектри та оптичні властивості кристалів $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ в рамках теорії функціоналу густини.

Крім цього наведено результати дослідження оптико-спектральних властивостей нано- та мікрокристалів $[\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{CuCl}_4$ (ДЕАСС), впроваджених у полімерні матриці різних типів (латекс та полістирол). У мікрокристалах ДЕАСС виявлено термохромний фазовий першого роду, який проявляється різкою зміною забарвлення зразка. Продемонстровано перспективність застосування цих полімерних мікрокомполімерів у сенсорній техніці та термографії.

Результати та висновки дисертації є достатньо **обґрунтованими**. Це зумовлено різносторонністю проведених досліджень, а також різноманітністю вдало підібраних експериментальних методик і теоретичних 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, а також використовує методи комп'ютерного моделювання. **Достовірність** результатів дисертації забезпечена використанням сучасних експериментальних методик і

теоретичних підходів, надійного сучасного наукового і технологічного обладнання, порівнянням даних автора з відповідними теоретичними і експериментальними результатами інших науковців. Отримані результати є достатньо переконливими, науково обґрунтованими, а їхній аналіз проведений з урахуванням останніх даних фахової наукової літератури. Рукопис дисертації написаний з використанням адекватної фахової термінології.

Не викликає жодних сумнівів **наукова новизна** опонованої дисертації, яка полягає насамперед у тому, що вперше:

- 1) Виявлені антиферромагнітне впорядкування при низьких температурах і парамагнітна поведінка у широкому діапазоні значно вищих температур у кристалі TlMAMnCl .
- 2) Продемонстровано, що кристали TEACCB-2 відносяться до магнітних мультифероїків і володіють спонтанним оберненим магнітоелектричним ефектом у парамагнітній фазі.
- 3) Спостерігалась сегнетоеластоелектрична доменна структура та досліджена морфологія поверхні кристала IPACC.
- 4) На основі аналізу ІЧ-спектрів та спектрів КРС кристалів IPACC та IPACCS проведено дослідження впливу часткового заміщення іона металу на структуру і природу фазових переходів у цих кристалах.
- 5) 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 комп'ютерного моделювання в рамках теорії функціоналу густини проведена адекватна ідентифікація смуг поглинання та відповідних електронних переходів у цих кристалах.
- 6) Отримано нано- та мікрокомпозиції на основі кристалів DEACC у різних полімерних матрицях та досліджено їхні термохромні властивості.

Повнота викладу основних результатів дисертації в публікованих працях. За темою дисертації підготовлено 21 публікацію: 9 статей, з яких 8 опубліковані у фахових наукових журналах, що індексуються у наукових базах Scopus та Web of Science, 1 патент та 1 заявка на патент на корисну модель та 10 тез доповідей у збірках матеріалів наукових конференцій. На основі аналізу обсягу і змісту публікацій Чорнія Ю.В. можна стверджувати, що вони цілковито відображають результати дисертації. В розділах детально описані усі результати проведених досліджень, необхідні для розкриття теми дисертації, досягнення її мети й обґрунтування наукової новизни. Загальні висновки роботи підтверджують, що всі поставлені в дослідженні завдання виконані.

Значущість дослідження для науки і практики. Отримані результати мають важливе наукове значення для фундаментальної науки та прикладного застосування у пристроях функціональної електроніки, сенсорної і комп'ютерної техніки. Практична цінність роботи також пов'язана з виявленими фізичними властивостями досліджуваних кристалічних фероїків – термохромним і магнітодіелектричним ефектом, продемонстрованою можливістю цілеспрямованого впливу на електрофізичні властивості кристалів шляхом ізоморфного заміщення іона металу, що передбачає перспективність прикладного застосування таких матеріалів.

Наведені в дисертації результати закладають науковий фундамент для майбутніх досліджень в напрямі ефективної модифікації та інженерії магнітних мультифероїків та наноструктурованих фероїків. Результати цієї роботи використовують у навчальному процесі при підготовці фахівців за спеціальностями 105 «Прикладна фізика і наноматеріали» і 104 «Фізика та астрономія» при вивченні навчальних дисциплін «Наноматеріали і нанотехнології», «Фізика нанорозмірних об'єктів», «Прикладна спектроскопія», «Фізика фероїків».

Дискусійні положення та зауваження до дисертації. Водночас до дисертаційної роботи можна зробити такі зауваження:

1. Запропоновані дисертантом технології отримання нано- і мікрокомполімерів на основі термохромних кристалів DEACC мають очевидний потенціал для застосування, насамперед у сенсорній техніці. Водночас, у роботі занадто лаконічно описані методики визначення розмірів нанокристалів, і особливо, дисперсії цього параметра. Зважаючи на те, що квантові розмірні ефекти визначаються розмірами елементів наноструктур, детальне обговорення цього питання в дисертації було б доцільним.
2. Зважаючи на те, що одним з важливих завдань дисертаційної роботи був пошук нових магнітних мультифероїків, виникає питання стосовно віднесення до цієї групи матеріалів кристалів TrMAMnCl . Дійсно, існування в них антиферомагнітного типу впорядкування передбачає пошук інших можливих фазових переходів, наприклад, у сегнетоелектричну фазу, яке це було продемонстровано дисертантом на прикладі твердих розчинів TEACCB-2 і TEACCB-3. Для повноти картини було б доцільно подати інформацію про те, чи були спроби виявлення інших типів фазових переходів у цих кристалах або міркування стосовно можливості існування сегнето- чи антисегнетоелектричного типів впорядкування в TrMAMnCl .

Але зазначені недоліки, чи швидше, побажання, у жодному разі не впливають на високу оцінку дисертації Ю.В. Чорнія, не знижують її наукової і практичної цінності. Висловлені побажання і зауваження спрямовані на активізацію подальшого наукового пошуку автора.

Відсутність порушень академічної доброчесності. У дисертаційній роботі Чорнія Ю. В. і його наукових публікаціях не виявлено порушень академічної доброчесності.

Загальний висновок та оцінка дисертації. В цілому дисертаційна робота Чорнія Юрія Володимировича «Вплив модифікації метал-галогенних комплексів та катіонного заміщення на природу фазових переходів в органічно-неорганічних фероїках» є завершеною науковою працею в межах поставлених завдань, у якій розв'язана наукова проблема щодо встановлення впливу модифікації неорганічних аніонів та ізоморфного заміщення алкіламонієвих катіонів на структуру, фазові переходи, оптико-фізичні і магнітні властивості кристалічних фероїків, які містять у своїй структурі комплекси іонів перехідних металів.

Дисертаційна робота Чорнія Юрія Володимировича на тему «Вплив модифікації метал-галогенних комплексів та катіонного заміщення на природу фазових переходів в органічно-неорганічних фероїках» відповідає галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали» та вимогам МОН України № 40 від 12.01.2017 р. «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації» та п. 6 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження доктора філософії», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 року № 44, а Чорній Юрій Володимирович заслуговує на присудження ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 «Прикладна фізика і наноматеріали».

Офіційний опонент:

завідувач кафедри прикладної фізики
і наноматеріалознавства Інституту
прикладної математики та
фундаментальних наук Національного
університету «Львівська політехніка»
доктор технічних наук, професор

Анатолій АНДРУЩАК