

**ВІДГУК**  
**офіційного опонента**  
**на дисертаційну роботу Чорнія Юрія Володимировича**  
**«Вплив модифікації метал-галогенних комплексів та катіонного**  
**заміщення на природу фазових переходів в органічно-неорганічних**  
**фероїках», представлену на здобуття наукового ступеня доктора**  
**філософії за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали,**  
**галузі знань 10 Природничі науки**

Дисертаційна робота Ю. В. Чорнія присвячена дослідженням нових складних кристалічних матеріалів, зокрема модифікованих шляхом заміщення неорганічних аніонів та алкіламонієвих катіонів. Особливістю досліджуваних матеріалів є наявність магнітного та дипольного впорядкування, що дозволяє віднести дані матеріали до класу мультифероїків. Проведені в дисертаційній роботі дослідження спрямовані як на всебічне вивчення їх основних характеристик, так і на практичне використання оптимізованих матеріалів. Протягом останнього десятиліття кристалічні та композитні мультифероїки інтенсивно досліджуються науковцями, у першу чергу в якості принципово нових та потенційно вискоефективних середовищ для запису інформації, а також сенсорів різного типу, і на даний час цей науковий напрямок є одним з провідних у фізиці твердого тіла та фазових переходів. Саме це робить тематику даного дисертаційного дослідження без сумніву **актуальною**.

Активні роботи у даній області стимулюють подальший розвиток технології отримання нових функціональних кристалічних матеріалів з контрольованими параметрами, а також визначають прогрес у розвитку як сучасної теорії фазових переходів, так і нових експериментальних результатів.

Об'єктом досліджень у даній роботі були складні водорозчинні кристали з алкіламонієвими комплексами у кристалічній структурі, зокрема модифіковані новими типами заміщень у катіонній та аніонній підгратках, та композити на їх основі. Завдяки технологічності отримання та широким можливостям структурного модифікування кристали цього типу вже довгий час залишаються невичерпними модельними матеріалами. Імовірно, вони також можуть бути і перспективними технологічними матеріалами для різноманітних застосувань, у першу чергу як складова частина композитних середовищ. Саме в цьому напрямку виконувалося дисертаційне дослідження, і обидва його аспекти - прикладний та фундаментальний - представлені у даній роботі.

Слід відзначити, що дисертаційна робота виконувалася в рамках затверджених тем держбюджетних науково-дослідних робіт, а саме: «Нове покоління мультифероїків, композитних і наноструктурованих матеріалів для функціональної електроніки і фотоніки» (0118U003608), «Новітні монокристалічні, композитні і низькорозмірні матеріали на основі фероїків, широкозонних напівпровідників і діелектриків» (0121U109624), а також гранту Національного фонду досліджень України 2020.02/0130 «Багатофункціональні органічно-неорганічні магнітоелектричні, фотовольтаїчні і сцинтиляційні матеріали» (0120U104913), за якими автор працював як виконавець.

Дисертаційна робота викладена на 190 сторінках, і складається з анотації, вступу, п'яти розділів, висновків, списку літературних джерел та додатку.

У вступі обґрунтовано вибір теми роботи, визначено об'єкт, предмет та мету дослідження, основні завдання та методи їх вирішення, а також сформульовані автором наукову новизну і практичне значення, особистий внесок, наукові публікації, та інші формальні дані, згідно стандартних вимог до структури дисертаційної роботи.

У першому (оглядовому) розділі дисертації коротко описано основи теоретичних моделей, які застосовуються для розрахунків електронних спектрів та опису оптичних властивостей, подано інформацію щодо структурних особливостей та основних параметрів кристалів, фазові переходи, зокрема їх особливості у різних фероїках та мультифероїках.

Другий розділ дисертації присвячено опису методики вирощування монокристалів, підготовки зразків, а також методів експериментальних досліджень. Коротко описані дослідження структури, оптико-спектральних, електрофізичних та магнітних властивостей кристалів, морфології їх поверхні. Також розглянуті методики комп'ютерного моделювання енергетичної структури кристалів фероїків.

У третьому розділі описано результати вивчення фазових переходів та магнітних властивостей кристалів  $\text{TrMAMnCl}$  та  $\text{TEACCB-2}$ , а також рентгеноструктурних досліджень кристала  $\text{TrMAMnCl}$  з метою визначення основних параметрів структури та хімічного складу. Також проведено дослідження температурної залежності спонтанної поляризації  $\text{TEACCB-2}$ , які підтвердили існування невласної сегнетоелектричної фази в цих кристалах. Виявлено також аномалії магнітної сприйнятливості, що свідчить як про феромагнітні взаємодії у певному діапазоні температур, так і про спонтанний магнітоелектричний ефект у фазі, яка є одночасно невласною сегнетоелектричною та парамагнітною. Запропоновано механізм взаємодії між сегнетое-

лектричним та магнітним впорядкуванням. Розроблено модель ємнісного датчика магнітного поля на основі кристала ТЕАССВ-3 з магнітодіелектричним ефектом.

В четвертому розділі наведені результати порівняльних досліджень кристалів ІРАСС нелегованих та легованих атомами міді. Методом атомно-силової мікроскопії вивчені особливості сегнетоеластоелектричної доменної структури цих кристалів. Досліджено ріст нанокристалів та нанострижнів на вільній поверхні монокристалів ІРАСС. Також проведено порівняльний аналіз оптичних молекулярних спектрів кристалів ІРАСС та ІРАСС+Cu, зроблено висновки про структурні зміни при фазових переходах та про зміни параметрів електрон-фононої взаємодії.

У п'ятому розділі описано результати досліджень краю оптичного поглинання при зміні температури у кристалі  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , а також впливу сегнетоеластоелектричного фазового переходу і доменної структури на спектри кристалічного поля та на урбахівські параметри. Проведено розрахунки електронних спектрів та оптичних характеристик цих кристалів у рамках теорії функціоналу густини, на цій основі отримано ідентифікацію смуг у спектрах поглинання, а також інтерпретацію відповідних електронних переходів. Крім того, проведено дослідження прояву розмірних ефектів у оптичних спектрах нано- та мікрокристалів ДЕАСС, впроваджених у полімерні матриці різних типів. При цьому в мікрокристалах ДЕАСС виявлено термохромний фазовий перехід, що супроводжується різкою зміною забарвлення зразка. Запропоновано застосування полімерних мікрокомполімерів на основі цих кристалів.

Висновки до роботи підсумовують основні результати.

У додатку приведено список публікацій за темою дисертації та сформульовано авторський внесок до кожної роботи.

До **найбільш важливих результатів** дисертаційної роботи, на мою думку, слід віднести наступні.

1. У кристалі ТЕАССВ-2 виявлено існування невластної сегнетоелектричної фази. Показано, що спонтанна поляризація існує принаймні до температури рідкого азоту; наявність аномалії оберненої магнітної сприйнятливості підтверджує як феромагнітні взаємодії у вузькому температурному околі, так і спонтанний обернений магнітоелектричний ефект у фазі, яка одночасно є невластною сегнетоелектричною та парамагнітною. Запропоновано механізм магнітодіелектричної взаємодії та віднесено кристали ТЕАССВ-2 до магнітних мультифероїків.

2. Показано, що кристали ІРАСС володіють сегнетоеластоелектричною доменною структурою, причому що нелегованим кристалом притаманний тільки один тип доменів на відміну від легованих атомами міді кристалів ІРАССС, у яких спостерігалися два різні типи доменів. Таким чином показано, що легування Cu приводить до суттєвої зміни параметрів доменної структури.

3. На основі дослідження абсорбційних спектрів з використанням теорії кристалічного поля проаналізовані температурні зміни форми і симетрії структурного октаедра навколо іона  $\text{Cu}^{2+}$  в кристалах  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , і показано, що сегнетоеластоелектричний фазовий перехід супроводжується зміною ступеня тетрагонального і ромбічного спотворення октаедрів.

Отримані в процесі виконання дисертаційної роботи результати мають і важливе **практичне значення**, в першу чергу для розробки нових матеріалів для задач сенсорики. Серед таких найважливіших результатів можна виділити наступні.

1. Запропоновано модель ємнісного датчика магнітного поля на основі кристала ТЕАССВ-3 з магнітодіелектричним ефектом, який можна використовувати в широкому діапазоні температур, зокрема нижчих за кімнатну.

2. Розроблено технологію отримання нано- і мікрокомполімерів на основі кристалів ДЕАСС з використанням різних типів полімерних матриць. Показано, що нанокомполімери володіють неперервним термохромним фазовим переходом, тоді як у мікрокомполімерах спостерігається стрибкоподібний термохромний ефект, зумовлений різкою зміною конфігурації оточення. Виявлено вплив полімерної матриці на фізико-хімічні властивості і температури фазових переходів у мікрокристалах ДЕАСС.

Таким чином, особливість даної дисертаційної роботи полягає в тому, що вона поєднує фізичні дослідження з практичною спрямованістю на вдосконалення характеристик фероїків та їх застосуванням для актуальних задач оптики та сенсорики. При її виконанні дисертантом отримано низку нових і важливих результатів, наукова новизна, цінність та достовірність яких не викликає сумніву.

До дисертаційної роботи можна зробити наступні **зауваження**.

1. У роботі детально описані результати дослідження впливу сегнетоеластоелектричного фазового переходу на параметри спектрів кристалічного поля та поведінку оптичного краю поглинання кристала  $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , і також проаналізоване явище розсіяння світла на доменах. Водночас, на відміну від іншого представника класу фероїків другого порядку – ІРАССС – прямі дослідження відповідної доменної структури не проводилися. Доцільно

було б або навести такі дані, можливо й отримані іншими дослідниками, або пояснити їхню відсутність.

2. Дослідження температурної залежності спонтанної поляризації засвідчили існування невласної сегнетоелектричної фази в кристалах  $[N(C_2H_5)_4]_2CoCl_2Br_2$  нижче від температури  $T_2$ , а наявність аномалій магнітної сприйнятливості підтвердила як феромагнітні взаємодії, так і спонтанний обернений магнітоелектричний ефект в околі  $T_2$ , що дало підстави віднести ці кристали до магнітних мультифероїків. Однак у роботі рентгеноструктурні дані для цієї сполуки наведені лише для кімнатної температури. Для додаткового підтвердження зроблених висновків доцільно було б навести дані рентгеноструктурних досліджень в області низькотемпературних фазових переходів, або принаймні проаналізувати кореляцію висновків з даними, отриманими іншими методами, насамперед тими, які можуть підтвердити відсутність центра симетрії в сегнетоелектричній фазі.

3. Як правило, необхідним етапом розгляду та аналізу нових матеріалів з фазовими переходами, як класичних фероїків, так і мультифероїків, є побудова феноменологічної моделі в рамках теорії Ландау. Було б корисно проаналізувати у роботі принаймні загальний вираз для густини термодинамічного потенціалу з врахуванням взаємодії різних параметрів порядку.

Звичайно ж, ці зауваження не мають принципового характеру, жодним чином не стосуються наукового доробку автора, і не впливають на загальне позитивне враження від дисертаційної роботи.

Загалом, текст дисертації написаний логічно і послідовно, якісно ілюстрований. При викладі матеріалу в кожному розділі описано як мотивацію до проведення відповідних досліджень, так і їх детальне обговорення, а також проаналізовано співвідношення результатів з іншими власними та літературними даними.

Достовірність викладених у дисертації результатів забезпечувалась використанням комплексу сучасних експериментальних методів дослідження та їх аналізу на основі наявних теоретичних моделей, а також несуперечністю отриманих результатів з опублікованими у світовій науковій періодиці даними.

За темою дисертації у співавторстві опубліковано 9 наукових статей, з яких 8 у фахових наукових журналах, що індексуються у наукометричних базах Scopus та WoS; отримано також два патенти. Широку апробацію результатів засвідчують десять тезів доповідей у збірках матеріалів наукових конференцій. На основі аналізу обсягу і змісту публікацій можна

стверджувати, що вони повністю відображають результати дисертації. Висновки до роботи підтверджують, що поставлені наукові завдання виконані. Дисертаційна робота і опубліковані за її результатами наукові праці повністю відповідають вимогам академічної доброчесності.

Вважаю, що за актуальністю теми, обсягом, науковою новизною, практичною цінністю отриманих результатів і висновків, а також кількістю та якістю наукових публікацій дисертаційна робота Чорнія Юрія Володимировича «Вплив модифікації метал-галогенних комплексів та катіонного заміщення на природу фазових переходів в органічно-неорганічних фероїках» відповідає усім вимогам, які ставляться до дисертацій на здобуття ступеня доктора філософії, а її автор повністю заслуговує присудження відповідного ступеня.

Професор кафедри фізики напівпровідників  
Ужгородського національного університету,  
доктор фіз.-мат. наук, професор

О. О. Грабар

Підпис О. О. Грабара підтверджую:  
Вчений секретар УжНУ

О. О. Мельник