

ВІДГУК
офіційного опонента на дисертаційну роботу

Гламазди Олександра Юрійовича
«НИЗЬКОРОЗМІРНІ МУЛЬТИФУНКЦІОНАЛЬНІ КРИСТАЛІЧНІ МАТЕРІАЛИ: ВПЛИВ
СТРУКТУРНИХ ОСОБЛИВОСТЕЙ НА ВЗАЄМОДІЮ МІЖ ФОНОННОЮ,
ЕЛЕКТРОННОЮ ТА МАГНІТНОЮ ПІДСИСТЕМАМИ»,

яка подана на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за
спеціальністю 01.04.07 – фізики твердого тіла

Дисертаційна робота Гламазди О. Ю. присвячена експериментальним дослідженням фізичних процесів та явищ, що виникають в мультифункціональних нанорозмірних кристалічних матеріалах і встановленню особливостей пов'язаних з кореляцією між фононною, електронною та магнітною підсистемами. *Актуальність теми дисертаційної роботи* пов'язана як зі встановленням нових фізичних явищ або закономірностей, так і з практичною цінністю застосування низки низькорозмірних кристалічних систем як будівельних блоків нанорозмірних високотехнологічних пристройів для електроніки, оптики, медицини та інше.

Автор зосередився на дослідженні таких низькорозмірних вуглецевих кристалічних 0D та 1D вуглецевих матеріалів, як фулерени C_{60} та вуглецеві одностінні нанотрубки. Фулерени мають перспективу в використанні в якості елементів для сонячних батарей, антиоксидантів, лікарських засобів. Фулереної плівки можуть бути використані як мембрани для сепарації різних газів, біологічних молекул та як ємності для зберігання різних субстанцій. Вуглецеві нанотрубки мають 1D-вимірну геометрію. Їх механічні, оптичні та електронні властивості значно розширяють сферу їх використання при створенні надміцких композитних структур, унікальних електронних приладів, сенсорів тощо. Функціоналізація нанотрубок різноманітними хромофорами та біологічними сполуками розширює спектр їх використання. В дисертаційній роботі приділено увагу шаруватим 2D мультифераїкам ($LuFe_2O_4$, CuO , $Ca_3Mn_2O_7$), що мають широкий спектр практичного використання в електрооптичних приладах, п'єзоелектричних елементах, температурних сенсорах, різних датчиках тиску та інше. Дослідження нових типів шаруватих мультифераїків сприятиме вибірковому синтезу нових нанорозмірних кристалів з відповідними характеристиками. Нанесення нанорозмірних плівок на кристалічні підкладки може значно поліпшити їх фізичні властивості, але в цьому аспекті вкрай важливо, насамперед, дослідити властивості об'ємного кристалу. Фрустровані шаруваті магнетики ($LuFe_2O_4$, $PdCrO_2$, $Ba_3MSb_2O_9$ ($M=Co, Cu$), α - $RuCl_3$, β - та γ - Li_2IrO_3), в яких упорядкування спінів подавляється за рахунок конкурентної обмінної взаємодії між близькими сусідами або особливостей топології кристалічної гратки призводять до формування екзотичних магнітних станів (спінова рідинна, скірміонна фаза та інше). На основі таких матеріалів можуть бути розроблені так звані топологічні квантові комп'ютери, в яких операції базуються на значенні спінів електронів, комірок пам'яті та інше. Okрім великої обчислювальної потужності, топологічний квантовий комп'ютер характеризується високою стійкістю до відмов. Надпровідні шаруваті сполуки $FeSe$ та $IrTe_2$ мають доволі просту структуру, є надзвичай перспективні матеріали з простою хімічною формулою. Очікується, що дослідження можуть привести до розуміння природи співіснування і взаємодії магнетизму і надпровідності, а також можливої ролі електрон-фононної взаємодії в спарюванні електронів у вказаних сполуках. В дисертаційній роботі розглядаються результати дослідження кисень-дефіцитних перовскітоподібних структур $SrMO_{2.5}$ ($M=Co, Fe$), що містять одновимірні кисневі вакансійні канали. Ці дві сполуки демонструють високу провідність іонів кисню при

кімнатній температурі. За допомогою зворотного окислення, змінюючи кисневу стехіометрію, можливо отримати дві стабільні структури: браунмілерит $\text{SrMO}_{2.5}$ або перовськіт SrMO_3 . Автором досліджень переважно плівки браунмілеритів $\text{SrMO}_{2.5}$ ($M=\text{Co}, \text{Fe}$), які мають значно більші перспективи практичного використання для створення гнучких електродів, акумуляторів, сонячних панелей тощо. Про актуальність виконаних досліджень свідчить високий рівень цитування робіт виконаних за участі автора (загалом 842 з яких 448 за останні п'ять років)

Відповідність дисертаційної роботи Гламазди О. Ю. спеціальності 01.04.07 - фізики твердого тіла не викликає сумнівів, оскільки вона присвячена встановленні взаємозв'язку між структурними особливостями мультифункціональних низькорозмірних матеріалів та їх впливом на фононну, електронну та магнітну підсистеми.

Структура дисертації складається з анотації, переліку умовних позначень, шести розділів, списку використаних джерел та додатка. Основні результати дисертації викладено в 23 статтях, які опубліковано в реферованих провідних фахових видань та 13 тезах доповідей у збірниках праць міжнародних та вітчизняних конференцій. Публікації охвачують період з 2007 по 2019 рік.

В **першому розділі** дисертації обговорюються результати дослідження оптичних та мембраних властивостей фулеренових (C_{60}) плівок. В розділі також обговорюються результати дослідження впливу фотополімеризації фулеренових плівок на їх люмінесцентні властивості та раманівські спектри. Вперше в низькотемпературних спектрах світіння фотополімеризованих фулеренових плівок виявлено характеристичну високоенергетичну смугу поблизу 14434 cm^{-1} (1.786 eВ), що зникає при полімеризації та може слугувати якісним показником полімеризації плівки. В розділі приведено результати дослідження мембраних властивостей композитних фулеренових плівок щодо селективної проникності різних газів: N_2 , O_2 , CH_4 і He .

Другий розділ присвячено дослідженю впливу температури та pH на фізичні властивості одномірних кристалічних вуглецевих наноструктур - одностінних вуглецевих нанотрубок (ВОНТ). Дослідження, направлені на вивчення впливу оточення на фізичні властивості ВОНТ мають першочергове значення для визначення особливостей практичного використання ВОНТ. При об'ємному синтезі, ВОНТ утворюють джгути, в яких нівелюються фізичні властивості окремих нанотрубок, оскільки джгути містять нанотрубки з різними діаметрами та провідності. Тому розділення джгутиків та дослідження окремих ВОНТ має певний інтерес для відповідних задач. В роботі перевага віддається розділенні джгутиків в водному оточенні в присутності полімерів та/або поверхнево-активних речовин, внаслідок обробки суспензій ультразвуком. В рамках проведеної роботи були створені наногібриди ВОНТ з органічними молекулами, адсорбованими на їх поверхні. Показана значна стійкість наногібридів ВОНТ з ДНК відносно ВОНТ з поверхнево-активними речовинами до зміни оточення. В раманівських спектрах плівок наногібридів ВОНТ:ДНК виявлено різну температурну поведінку коливальних низькочастотних мод нанотрубок з металевої та напівпровідникової провідністю, що обумовлено різною електрон-фононної взаємодією. Проведена оцінка температурного коефіцієнту $\Delta\omega/T$, який визначається по температурному зрушенню смуги високочастотної G^+ смуги в плівки ВОНТ:ДНК, що дорівнює $0.01 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ та має близьке значення ($0.0083 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$) для ВОНТ в джгутах. Відповідна поведінка обумовлена значною механічною напругою, що здійснює полімер.

Третій розділ присвячено дослідженю наногібридів ВОНТ та впливу упорядкованості на їх оптичні та електричні властивості. Упорядкування ВОНТ у заданому напрямку, створення просторової сітки зв'язаних між собою нанотрубок сприятиме збільшенню ефективності переносу енергії/заряду між сусідніми нанотрубками. Результати таких досліджень мають як практичну цінність та можуть бути використані у побутових, науково-прикладних цілях так і в наукових з дослідження механізмів перенесення енергії або заряду. В рамках цього розділу показано вплив упорядкування

ВОНТ в полімерних органічних матрицях на електропровідні та оптичні властивості нанотрубок. Отримані сітки ВОНТ в полімерній оболонці зв'язаних за допомогою катіонного похідного порфіруну, що дозволило виявити екситонне перенесення електронного збудження між окремими нанотрубками різної провідності.

Четвертий розділ присвячено висвітленню результатів дослідження електронних та магнітних властивостей в низці мультифункціональних матеріалів з різним ступенем корельованості електронних підсистем. А саме в цьому розділі мова йдеється про результати досліджень п'яти з'єднань LuFe_2O_4 , CuO , $\text{IrTe}_{2-x}\text{Se}_x$, PdCrO_2 , та FeSe , кожне з яких має унікальні особливості.

З найбільш цікавих результатів слід відмітити дослідження шаруватого мультифероїку LuFe_2O_4 та виявлення тісного взаємозв'язку між магнітною, фононною і зарядовою підсистемами. В цьому з'єднанні номінальна валентність заліза +2,5 тому зрозуміло, що при зниженні температури повинно з'явитись зарядове впорядкування. За допомогою раманівської спектроскопії встановлено появу зарядового впорядкування, а також було виявлено відкриття зарядової щілини з величиною $\Delta=790 \text{ cm}^{-1}$. Температурна поведінка щілини вказує на те, що навіть при мінімальних температурах, що було досягнуто в рамках експерименту ($\sim 5 \text{ K}$), не відбувається повного зарядового упорядкування.

Ще одним цікавим результатом я вважаю виявлення за допомогою раманівської спектроскопії присутність як 1/5 так і 1/6 зарядових модуляцій в шаруватих кристалах $\text{IrTe}_{2-x}\text{Se}_x$ (з $x=0$ і 0.45) при низьких температурах. В раманівських спектрах легованого кристалу атомами Se було виявлено значне збільшення ширини фононних ліній та значний температурно-залежний гістерезис параметрів фононних ліній відносно нелегованого зразку. Що обумовлено посиленням електронної анізотропії та анізотропії зв'язків.

В розділі також представлені дослідження спектрів розсіяння світла в FeSe - структурно найпростішим надпровідником на основі Fe, що проведені вперше в інтервалі до 7000 cm^{-1} . Дослідження дозволило встановити поділ спектра на дві групи смуг з існуванням поляризаційно незалежних збуджень вище 3000 cm^{-1} . Виявлено аномально широка смуга на 531 cm^{-1} (B_{2g}) що може бути обумовлена гібридною природою магнітних збуджень та орбітальних флюктуацій.

П'ятий розділ присвячено дослідженю шаруватих кристалічних сполук, що мають перовскітну структуру. В цьому розділі наведені дослідження п'яти сполук: $\text{Sr}_2\text{Ir}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_4$, $\text{Ba}_2\text{CuTeO}_6$, $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$, $\text{SrCoO}_{2.5}$ та $\text{SrFeMO}_{2.5}$.

Вперше, за допомогою комбінування раманівської спектроскопії та розрахунку динаміки гратки кристалу було проведено ретельне дослідження невласного сегнетоелектрику $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$. Було виявлено співіснування набору конкуруючих м'яких мод обертання і нахилу октаедрів (MnO_6), що належать до параелектричної та до сегнетоелектричної фази.

В розділі наведено результати дослідження кисень-дефіцитних перовскітоподібних структур $\text{SrMO}_{2.5}$ ($M=\text{Co, Fe}$), що містять одновимірні кисневі вакансійні канали. Інтерес до цих матеріалів обумовлений можливістю зворотного окислення та їх використанням в якості елементів батарей та сонячних панелей. Вперше показано ключову роль одновимірних тетраедричних ланцюгів у визначенні структурних і електронних властивостей.

Ще одним цікавим результатом, на мою думку, слід відмітити дослідження магнітної системи типу «спінова драбина» $\text{Ba}_2\text{CuTeO}_6$. За рахунок використання низки взаємодоповнюючих та надчутливих експериментальних методик була побудована фазова діаграма та було показано, що основний стан магнітної підсистеми розташований поблизу квантової критичної точки з боку упорядкованого магнітного стану.

У шостому розділі представлено результати дослідження особливостей в кристалічних матеріалах, в яких було виявлено новий квантовий стан - спінова рідина. Серед сполук що включені до даного розділу $\text{Ba}_3\text{MSb}_2\text{O}_9$ ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Co}, \text{Cu}$), $\alpha\text{-RuCl}_3$, CrCl_3 , β - та γ -фази Li_2IrO_3 . Всього сім з'єднань.

Найбільш цікавим результатом є дослідження так званих модельних китасевських матеріалів: $\alpha\text{-RuCl}_3$ та двох поліморфних кристалічних структур (β - і $\gamma\text{-Li}_2\text{IrO}_3$). Для опису основного стану в вищезазначених матеріалах Олексій Китаєв запропонував модель, важливим висновком якої є фракціоналізація елементарних магнітних збуджень на набір особливих квазичастинок - майоранівських ферміонів. Для ідентифікації майоранівських ферміонів була використана раманівські спектроскопія, що є добре відомим та інформативним методом для ідентифікації локальних збуджень, що взаємодіють з безперервним континуумом – так званий ефект Фано. В низькочастотних раманівських спектрах було виявлено специфічне магнітне збудження, що було пов'язано з фракціоналізацією спінових збуджень та появи майоранівських ферміонів. Завдяки аналізу поляризаційних раманівських спектрів вперше була показана двовимірна природа майоранівських ферміонів в шаруватому кристалі $\alpha\text{-RuCl}_3$ та виявлено фракціоналізація в тривимірних сітчастих матеріалах (β - і $\gamma\text{-Li}_2\text{IrO}_3$).

Наприкінці кожного розділу дисертації наведено проміжні висновки. Основні результати дисертації приведено наприкінці дисертаційної роботи. Автором сформульовано та обґрунтовано висновки, узагальнення та положення всіх розділів дисертації. Загалом проведено масштабне дослідження фуллеренових плівок, вуглецевихnanoструктур на основі одностінних нанотрубок та гібридних вуглецевих nanoструктур, а також сімнадцять кристалічних сполук.

Треба зазначити, що базовим - головним методом дослідження в дисертації є вимірювання спектрів непружного розсіяння світла, проведенні особисто дисертантом. Другою складовою успіху досліджень є інтерпретація спектрів на базі обчислень енергій фононів в гамма точці зони Брилюена, що також проведена особисто здобувачем. Таким чином, особистий внесок дисертанта є визначальним.

Зауваження.

1. Автор надає зміну інтенсивності світіння лише однієї ВОНТ при зміні температури на рис. 2.3, але слід зазначити о важливості вивчення температурної еволюції всіх виявлених ВОНТ.
2. На мою думку слід порівняти еволюцію інтенсивності різних мод, приведену на рис. 3.5 з теоретичними розрахунками, що було опубліковано в Phys. Rev. B 66.-2002.-P.125404(9).
3. При дослідженні зарядового впорядкування в LuFe_2O_4 автором не проведено розрахунки динаміки гратки для впорядкованої фази з урахуванням наявності Fe^{2+} та Fe^{3+} . На мій погляд це б дозволило провести однозначну інтерпретацію появи двох ліній поблизу 630 cm^{-1} .
4. В роботі проводиться систематичне застосування програми розрахунків енергій фононів що базується на найпростішій феноменологічній моделі остовів та оболонок. Модель та її квантово-механічне обґрунтування для гомеополярних кристалів була вперше запропонована в 50 роках минулого сторіччя Кирилом Борисовичем Толпіго. Автор з успіхом застосовує цю модель для більш складних кристалів. За унікальної можливості порівняння експерименту і теорії, була би цікавим навести чисельну оцінку придатності моделі для різних типів кристалів.
5. В тексті дисертації зустрічаються описки та стилістичні помилки.

Зазначені зауваження не знижують високої наукової та практичної цінності роботи Гламазди О.Ю. на загальну позитивну оцінку даної роботи.

Загальний висновок. На мою думку, за актуальністю, новизною, науковим рівнем та об'ємом проведених досліджень дисертаційна робота Гламазди О.Ю. «Низькорозмірні мультифункціональні кристалічні матеріали: вплив структурних особливостей на взаємодію між фононною, електронною та магнітною підсистемами» повністю відповідає вимогам МОН України, що пред'являються до дисертації на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук, зокрема пп.9, 11, 12 «Порядку присудження наукових ступенів», а її автор, Гламазда Олександр Юрійович, заслуговує присудження вченого ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізики твердого тіла.

Офіційний опонент,
доктор фізико-математичних наук, професор
завідувач відділу теорії динамічних властивостей
складних систем
Донецького фізико-технічного інституту
імені О.О. Галкіна НАН України, м. Київ

Ю.Г. Пашкевич

Підпис Ю.Г. Пашкевича засвідчує:

Вчений секретар
Донецького фізико-технічного інституту
імені О. О. Галкіна НАН України, м. Київ,
кандидат технічних наук



В. Ю. Дмитренко