

## Відгук офіційного опонента

на дисертацію Мазуренко Юлії Степанівни “Синтез, структура та фізико-хімічні властивості нанодисперсної магній-заміщеної літій-залізної шпінелі”,  
представлену на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук  
за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Розробка нано- і мікроелектронних технологій, створення принципово нових приладів функціональної мікроелектроніки вимагає знань про особливості електронних властивостей, процесів та явищ, що мають місце на поверхні та в приповерхневих шарах матеріалів електронної техніки.

Феритові матеріали, до яких належать нанокристалічні шпінельні ферити є перспективним і широко досліджуваним фєроелектричним матеріалом, що характеризується високою відносною магнітною проникністю, високим значенням намагніченості насичення і низькими діелектричними втратами на високих частотах. Феритові матеріали широко використовуються в мікрохвильових пристроях, магнітних записуючих пристроях, як записуючі головки та стрижневі антени та ін.

Можливість заміщення іонів перехідних металів у шпінелевмісних системах Li-(Mn/Mg)-Fe-O в різних композиціях роблять ферити дуже привабливими внаслідок того, що їхні властивості, такі як, магнітний момент, температура Нееля, ступінь оберненості і довжина надобмінних зв'язків можуть бути змінені в досить широких межах. Більше того, заміщуючи іони металу у фериті, можна отримати бажанні структурні, електричні і магнітні властивості. Особливо цікавими щодо застосування в області високих і НВЧ є літєві ферити. Однак їх використання є обмежене тим, що традиційним способом одержання, таким як керамічний, неможливо уникнути втрати літїю під час тривалого і високотемпературного спікання.

Тому актуальним є розробка нових, особливо низькотемпературних методів отримання феритів, які б забезпечували високу хімічну і морфологічну однорідність матеріалу і давали б можливість отримувати порошок з розмірами частинок 10-50 нм, що є найбільш оптимальним у багатьох застосуваннях таких феритів, оскільки такі розміри наночастинок роблять їх придатними для різноманітних застосувань, таких як електронні, оптичні, магнітні запам'ятовуючі пристрої та ін.

Варто зазначити, що одним з перспективних способів отримання феритів, який інтенсивно розвивається останнім часом є метод золь-гель автоспалювання. Однак дані, опубліковані стосовно цього методу, носять неповний і навіть суперечливий характер. Таким чином, **тема дисертаційної роботи Мазуренко Ю.С.**, що присвячена вивченню впливу умов синтезу методом золь-гель автоспалювання на структуру, морфологію, електричні і магнітні властивості магній-заміщеного літієвого фериту безперечно є актуальною.

**Значимість і актуальність роботи** підтверджується тим фактом, що отримані і викладені в ній результати були одержані в рамках наукових програм Міністерства освіти і науки та НАН України, про що вказано у дисертації і авторефераті роботи.

**До найбільш істотних здобутків, наукових результатів та нових фактів, що містяться у дисертації, на мій погляд, необхідно віднести:**

– Вперше методом золь-гель автоспалювання отримано однофазні магній-заміщені літієві ферити  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$  з розмірами частинок 15-25 нм. Показано, що катіони  $\text{Li}^+$  займають тільки В-позиції, тоді як іони  $\text{Fe}^{3+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  займають як А- так і В-підгратку. Іони магнію перерозподіляються по А і В-підгратках у співвідношенні 4:6 а іони магнію 8:2, відповідно, як свідчать результати дифрактометрії X-променів.

– Встановлено, що рівень рН реакційного середовища відіграє вирішальну роль у формуванні мікроструктури синтезованого матеріалу. Розміри кристалітів, отриманих при рН=7 знаходиться в межах 15 нм, тоді як при рН=3 і рН=9 кристаліти порівняно більш укрупнені і їх розміри мають значення ~20 нм.

– З'ясовано, що електропровідність синтезованих систем носить напівпровідниковий характер. Для них властиві два механізми провідності: активаційний – в області високих температур і стрибковий – в області кімнатних температур. Енергії активації обох механізмів відрізняються і мають значення 2,46 еВ для активаційного механізму і 1,42 еВ для стрибкового. Міграція електронів при стрибковому механізмі провідності здійснюється по октапозиціях з довжиною стрибка  $\sim 0,2950 \pm 0,0002$  нм.

– Вперше показано, що при збільшенні вмісту магнію до  $x \leq 0,4$  намагніченість насичення і початкова відносна магнітна проникність зростають, а при збільшенні

концентрації  $x \geq 0,4$  магнітні параметри зменшуються, що пов'язано з особливостями катіонного розподілу за підґратками в досліджуваних системах.

### **Наукова і практична цінність роботи**

– При виконанні роботи розроблено та використано ряд вдосконалених технологічних та експериментальних методів, які можна ефективно використовувати для діагностики електричних і магнітних властивостей феритів.

– Оптимізовано методики синтезу феритів, що дає можливість отримувати їх з високою хімічною стабільністю і надійними магнітними характеристиками при низьких температурах отримання і розмірами частинок 15-20 нм. Використання результатів досліджень дасть можливість значно зменшити затрати виробництва феритів і покращити їх експлуатаційні характеристики.

– Практичне значення результатів також полягає у тому, що автором знайдено оптимальне співвідношення між іонами металу і хелатуючого елемента та рівень рН реакційного середовища при якому отримані матеріали володіють малими значеннями розмірів частинок, низькою здатністю до агломерації та хорошою кристалічністю.

– Продемонстровано, що одним з найбільш простих і ефективних методів синтезу нанодисперсних магній заміщених феритів  $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$  є метод золь-гель автоспалювання, який дозволяє отримати чистий однорідний, гомогенний матеріал при відносно низьких, значно менших, ніж керамічний, температурах і його затратність є нижчою, порівняно з іншими методами отримання.

**Достовірність та обґрунтованість отриманих у дисертаційній роботі результатів та зроблених на їх основі висновків забезпечується:**

– застосуванням адекватних взаємодоповнюючих експериментальних методик, зокрема X-променевого структурного та фазового аналізу, скануючої електронної мікроскопії та мессбауерівської спектроскопії. Для дослідження провідних та діелектричних властивостей синтезованих систем використано імпедансну спектроскопію при кімнатних і високих температурах. Проводились магнітні вимірювання, отримані петлі гістерезису досліджуваних систем, що вказує на їх властивості феритів.

– Для якісного і кількісного аналізу отриманих експериментальних результатів

використано адекватні метод и їх математичної обробки, які реалізовані у відповідних програмних середовищах, що дало можливість встановити зв'язок між структурно-морфологічними особливостями синтезованих, як з'ясовано, напівпровідникових нанорозмірних феритів та їх електричними та магнітними властивостями.

Узагальнюючи, необхідно визнати, що дисертанткою зроблено значний крок у напрямку вдосконалення методів науково-обґрунтованого керування структурними і, відповідно, магнітними властивостями феритових матеріалів зі структурою шпінелі та здійснено важливий внесок у прогнозування їх фізичних експлуатаційних характеристик та отримання матеріалів з наперед заданими властивостями. Розроблені та апробовані оригінальні технологічні і методичні підходи можуть знайти широке практичне застосування.

Результати, подані у дисертації достатньо широко апробовані, доповідались і обговорювались на цілому ряді профільних наукових конференцій та семінарів різних рівнів, як Вітчизняних так і Міжнародних. Публікації автора у фахових наукових журналах повністю відповідають темі і змісту дисертації.

Зміст дисертації та автореферату відповідає темі роботи, поставленій меті і завданням, що у ній вирішуються, а також спеціальності, за якою вона подана до захисту – фізика і хімія поверхні.

Поряд з цікавими з наукової та прикладної точок зору результатів, до роботи є ряд **зауважень та запитань**:

1. Відомо, наприклад, що для шпінелевмісних систем Li-Mn-Fe-O, подібних до вашої досліджуваної Li-Mg-Fe-O, синтезованих при різних значеннях рН виявлена їх здатність до інтеркаляції йонами Li<sup>+</sup> у водних розчинах LiNO<sub>3</sub>, LiSO<sub>4</sub>, LiCO<sub>3</sub> при пропусканні струму і реалізація з їх участю гібридних електрохімічних конденсаторів. Чи можливе використання з цією метою систем Li-Mg-Fe-O?

2. Як часткове заміщення Mg на Fe впливає на фазову і елементну стабільність системи Li-Mg-Fe-O, одержуваних запропонованими “низькотемпературними” методами, оскільки відомо, що подібна шпінель LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> характеризується фазовою нестабільністю в процесі інтеркаляції літію?

3. При оцінці розмірів кристалітів за основу бралися розміри областей когерентного розсіяння X-променів на підставі X-променевого аналізу і не враховувалася здатність частинок до агломерації, як конкуруючого процесу. Варто було б підтвердити ці результати й іншими, експериментальними методами, що частково зроблено методом СЕМ, однак на більш ніж нанометровому розділенні.

4. В роботі представлені результати дослідження впливу рН реакційного середовища на структуру і морфологію зразка складу  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_4$ . Чи проводили аналогічні дослідження для зразків інших складів?

5. В деяких таблицях, наприклад, (таблиця 3.2, с. 67) відсутні похибки, коли йдеться про ангстремові розміри і приводяться три знаки після коми, а на рис. 3.4, с. 65, рис. 3.6, с. 70 бажано було б подати довірчі інтервали.

6. В роботі зустрічаються вирази “рентгеноструктурний”, “рентгенівська густина”, “рентгенівська дифракція”, тощо. Необхідно було б вживати усюди слова “X-променевий”, “розбіжність пучка X-променів”, “густина розсіяння чи поглинання X-променів”, замість рентгенівська густина та ін.

7. В роботі зустрічаються деякі граматичні помилки та описки, жаргонні скорочення у назві фізичних величин – неповні загальноприйняті назви фізичних величин, наприклад, – тангенс втрат, замість тангенс діелектричних втрат та ін.

Наведені недоліки та зауваження не стосуються основних результатів і висновків роботи та не впливають на її загальну позитивну оцінку.

Дисертаційна робота Мазуренко Ю.С. є закінченою науковою роботою, яка містить належний обсяг системних цілеспрямованих досліджень проведених автором та одержаних результатів, що відображено у великій кількості рисунків і таблиць.

Результати досліджень представлені у 17 наукових публікаціях, з них 7 статей опубліковано у фахових наукових журналах, 6 з яких – у фахових журналах, що внесені до реєстру міжнародних наукометричних баз, 1 – у виданнях іноземних держав; 6 матеріалів міжнародних та всеукраїнських конференцій.

Тому можна стверджувати, що робота є завершеним науковим дослідженням, наведені в ній експериментальні результати логічно пов’язані, достовірні та спрямо-

вані на практичну реалізацію у пристроях НВЧ випромінювання. Висновки і рекомендації дисертаційної роботи в сукупності демонструють її наукову цінність.

За своєю актуальністю, новизною отриманих результатів та практичною значимістю дисертаційна робота Мазуренко Ю.С. повністю задовольняє вимогам пунктів 11 та 12 "Порядку присудження наукових ступенів", затвердженого постановою Кабінету Міністрів України №567 від 24.08.2013 (зі змінами згідно з постановою КМУ України № 656 від 19.08.2015 р., п. 11-15), а її автор Мазуренко Юлія Степанівна заслуговує присудження ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.08 – фізика і хімія поверхні.

#### Офіційний опонент

професор кафедри сенсорної та напівпровідникової електроніки, доктор фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.18 – фізика і хімія поверхні, професор Львівського національного університету імені Івана Франка



П.В. Галій

Підпис док. фіз.-мат. наук, професора П.В. Галія засвідчую:

Вчений секретар Львівського національного університету імені Івана Франка, доцент



Ю.С. Грабовецька

