

## ВІДГУК

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

Ферити, як магнітні матеріали, відіграють важливу роль в багатьох сферах науки і технології. Останнім часом значну увагу привернули до себе ферити з розмірами частинок нанометрового діапазону. Стандартні методи синтезу таких магнітних матеріалів, а саме твердофазний синтез подвійного спікання, не здатен забезпечити необхідні їх гомогенність, фазову однорідність і стехіометрію. Особливо це стосується літій-вмісних феритів, які є надзвичайно цікавими матеріалами при застосуванні в приладах, котрій працюють мікрохвильовому діапазоні довжин хвиль, оскільки під час спікання при високих температурах важко технологічно забезпечити стехіометрію по вмісту літію за рахунок його високої леткості. Крім цього, традиційний метод отримання феритів є дуже енергомісткий і тривалий у часі. Тому розробка простого і ефективного методу, який не потребує високих температур і тривалого часу для отримання високоякісного продукту, є дуже важливою і актуальною задачею сучасного матеріалознавства і результат розробки такої технології неодмінно даватиме значний економічний ефект. Дослідження впливу умов синтезу і постсинтезної обробки, а також заміщення атомів одного сорту атомами іншого сорту (в даному випадку двовалентним катіоном) та вплив цього заміщення на фізичні властивості синтезованого матеріалу, яке здійснене в дисертаційній роботі Мазуренко Ю.С., є важливим і актуальним.

Дисертаційна робота Мазуренко Ю.С. виконувалась в наукових лабораторіях кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ

«Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» в рамках виконання наукової роботи №: III-24-12Ц 0112U002567 «Синтез, методи дослідження, структура та властивості металовмісних систем в сильнокорельованному та наноструктурному станах».

Метою дисертаційної роботи було дослідження впливу умов синтезу і заміщення іонами магнію на структуру, морфологію, електричні та магнітні властивості нанорозмірних літій-залізних шпінелей.

Дисертаційна робота носить оригінальний та цілісний характер. В процесі її виконання використовувалися сучасні методи досліджень, зокрема методи X-променевого структурного та фазового аналізу, скануючої електронної мікроскопії та мессбауерівської спектроскопії. Для дослідження електричної провідності та діелектричних властивостей синтезованих систем використано імпедансну спектроскопію при кімнатних і високих температурах. Автором дисертаційної роботи проведені магнітні вимірювання, зокрема були отримані петлі гістерезису досліджуваних систем. Для якісного і кількісного аналізу отриманих експериментальних результатів використано адекватні методи математичної обробки результатів експериментів, які реалізовані у відповідних програмних середовищах.

Достовірність одержаних в дисертаційній роботі результатів ґрунтується на використанні цілої низки сучасних, добре апробованих взаємодоповняльних експериментальних методик з врахуванням відповідних поправок та можливих експериментальних похибок, порівняння одержаних результатів з опублікованими даними для відповідних аналогів досліджуваних об'єктів, а також добрим узгодженням одержаних експериментальних результатів з теоретичними моделями. Представлені в дисертаційній роботі результати доповідались та обговорювались на низці всеукраїнських та міжнародних фахових наукових конференціях.

Дисертаційна робота складається зі вступу, 4-х розділів, висновків та списку використаних літературних джерел. Дисертація викладена на 164 сторінках машинописного тексту, містить 54 рисунки, 18 таблиць. Бібліографічний список включає 168 літературних джерел.

У вступі автором обґрунтовано вибір теми дисертації, її актуальність, окреслено головні завдання дослідження, описано об'єкт та предмет дослідження, основні експериментальні методики, що використовувались у роботі, а також подано дані про структуру і обсяг дисертації.

Перший розділ дисертації містить критичний та детальний огляд сучасних наукових публікацій, що стосується проблем отримання феритових матеріалів нанорозмірного діапазону, а також висвітлена роль розмірного фактору у формуванні фізико-хімічних властивостей отриманого матеріалу.

Особливу увагу приділено хімічним методам синтезу, а саме методу золь-гель автоспалювання, який ґрунтується на термообробці сумішей необхідних вихідних компонентів у легко відновлюваній формі і «палива». В якості останнього зазвичай використовують такі органічні сполуки, які легко окислюються і не вносять при цьому домішок в отримуваний продукт

Вказано на неповний та суперечливий характер інформації, що міститься в наукових публікаціях з даного питання, особливо це стосується дослідження впливу величини рН на структуру і морфологію синтезованого продукту. У ряді статей, що стосуються магній-заміщених літієвих феритів, відсутні узгодженості стосовно катіонного розподілу елементів за підґратками, а також впливу умов синтезу і морфології на фізичні властивості матеріалу. Автором підкреслюється, що актуальним наразі є комплексне дослідження впливу умов синтезу (рівень рН реакційного середовища, температура постсинтезного відпалу) і заміщення іонами магнію на структуру, морфологію, електричні та магнітні властивості нанорозмірних літієвих феритів.

У другому розділі описано процедуру отримання зразків методом золь-гель автоспалювання, а також висвітлено основні методи дослідження отриманих систем. Викладені також теоретичні основи експериментальних методів, що використовувались у роботі та особливості їх застосування до дослідження нанорозмірних феритів.

У третьому розділі представлені результати досліджень впливу заміщення іонів магнію і умов синтезу на структуру та морфологію отриманих матеріалів, а також наведено детальний аналіз структури і морфології магній-заміщених нанорозмірних літєвих феритів в залежності від вмісту іонів магнію, а також від умов синтезу.

Автором, зокрема, показано, що рівень рН активного середовища при синтезі відіграє вирішальну роль у формуванні морфології отриманих систем. На підставі результатів Х-променевого аналізу встановлено, що катіони  $\text{Li}^+$  займають тільки В-позиції, тоді як іони  $\text{Fe}^{3+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  займають вузли як у А-, так і В-підгратках. Іони заліза перерозподіляються по А і В-підгратках у співвідношенні приблизно 4:6, а іони магнію – у співвідношенні 8:2, відповідно. Переваги до В позиції вищевказаних іонів наступні:  $\text{Li}^+ > \text{Fe}^{3+} > \text{Mg}^{2+}$ . Мессбауерівські спектри  $^{57}\text{Fe}$  за кімнатної температури досліджуваних систем являють собою суперпозицію магнітовпорядкованої частини, представленої у вигляді двох секстиплетів, один з яких можна віднести до заліза в тетраедричному оточенні, а інший – у октаедричному, та парамагнітного дублету, інтенсивність якого зростає зі збільшенням ступеню заміщення. Значення ізомерного зсуву всіх досліджуваних систем знаходиться в околі 0,2–0,4 м/с, що є ознакою присутності заліза в зарядовому стані  $\text{Fe}^{3+}$ . Значення квадрупольного розщеплення для всіх систем дуже мале (майже не відрізняється від нуля), що свідчить про те, що поле на ядрі є сферично-симетричне. Із збільшенням вмісту магнію поля на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  зменшуються, причому в тетрапідгратці поле зменшується швидше, ніж в октапідгратці.

У четвертому розділі представлені результати досліджень електричних і магнітних властивостей синтезованих систем. Встановлено, що електрична провідність всіх синтезованих зразків реалізується за стрибковим механізмом. При низьких температурах характер провідності є наслідком дефектів включень і границь розділу. Ця провідність не залежить від температури, однак залежить від частоти – зі збільшенням частоти провідність зменшується. Це свідчить про те, що границі розділу нанодисперсної системи і домішки відіграють домінуючу роль провідності в області кімнатних і близьких до кімнатних температур. В околі температур 423–773 К провідність є наслідком зміни зарядового стану атомів заліза від  $Fe^{3+}$  до  $Fe^{2+}$ . Відповідальними за механізм провідності у вищевказаному околі температур є катіони заліза, локалізовані в октапідгратці.

Серед низки нових оригінальних результатів, отриманих в дисертаційній роботі Ю.С. Мазуренко, хотілося б виокремити наступні.

1. Встановлено, що рівень рН реакційного середовища відіграє вирішальну роль у формуванні мікроструктури синтезованого матеріалу. Розмір кристалітів, отриманих при рН=7, знаходиться в межах 15 нм, тоді як при рН=3 і рН=9 розміри кристалітів складають величину близько 20 нм.

2. Вперше показано, що із збільшенням концентрації магнію радіуси тетраедричних порожнин поступово збільшуються, в той час як розміри октаедричних порожнин зменшуються. При цьому, загальний іонний радіус складових атомів зростає, що відображається у збільшенні сталої елементарної комірки. Заміщення в тетраедричну позицію відіграє домінуючу роль у залежності зміни сталої елементарної комірки від складу досліджуваних сполук.

3. Електрична провідність синтезованих систем носить напівпровідниковий характер. Для них властиві два механізми провідності активаційний, котрий домінує в області високих температур, і стрибковий – в області кімнатних температур. Енергії активації обох механізмів суттєво



відрізняються між собою і складають 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  $\sim 2,950 \pm 0,002 \text{ \AA}$ .

4. Вперше показано, що при збільшенні вмісту магнію до  $x \leq 0.4$  намагніченість насичення і початкова магнітна проникність зростають, а при збільшенні концентрації магнію ( $x > 0.4$ ) магнітні параметри досліджуваних сполук зменшуються. Це обумовлене особливостями катіонного розподілу за підґратками в досліджуваних системах.

Зміст автореферату Мазуренко Ю.С. повністю відповідає матеріалу, викладеному в дисертації, в повній мірі передає її головні положення, результати, висновки та практичну цінність виконаної роботи.

В той же час, дисертація містить ряд недоліків, а саме:

1. В дисертації температурні залежності провідності та діелектричної проникності приведені тільки для системи складу  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.3}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_4$ . Що можна сказати про аналогічні температурні залежності вказаних характеристик у інших системах?

2. В роботі відсутня чітка мотивація того, чому здійснювалося заміщення саме іонами магнію кристалоструктурних позицій, котрі у вихідній шпінелі  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  заповнені іонами заліза.

3. Дані X-променевого аналізу, котрі представлені на рис. 3.2, свідчать, що положення максимумів основних рефлексів в сполуці  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_4$  суттєво зміщені в бік більших значень  $2\theta$  у порівнянні з їх положеннями у сполуках  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.3}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_4$  і  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.1}\text{Mg}_{0.4}\text{O}_4$ . Цей факт вказує на те, що параметр елементарної комірки  $a$  в сполуках  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$  ( $x = 0.2$  і  $0.4$ ) повинен бути більшим в порівнянні з його значенням у сполуці  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_4$ , що суперечить даним, представленим на рис. 3.4. Крім того, рефлекс на X-променевих кривих, що наведені на рис. 3.2, потрібно ідентифікувати.

4. На стор. 62 вказано, що одним із завдань розділу 3 є встановлення умов «при яких у синтезованому матеріалі формуються властивості, що роблять його придатним для застосування у промисловості». Тут варто уточнити, про які саме властивості йде мова.

5. Як видно із даних, що наведені в табл. 3.4, значення рентгенівської густини в сполуках  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$  ( $x = 0.2, 0.4, 0.6$  і  $0.8$ ) приблизно в два рази перевищує значення природної густини, однак причина таких розбіжностей вказаних значень у роботі не обговорюється.

6. На стор. 82, автор стверджує що «Центроїд квадрупольного дублету є більш негативним порівняно з секстиплетом і тетраедричні позиції характеризуються більшою ковалентністю, тобто 4s-гібридизацією...». В цьому випадку варто навести більш конкретний тип гібридизації, а саме гібридизація електронних станів  $\text{Fe}3d,4s\text{-O}2p$ -типу.

7. В роботі зустрічаються невдалі вислови та терміни, такі як, наприклад, «кристалографічні» властивості (стор. 61) (краще сказати «структурні» властивості), методи «Рентген» і «Мессбауер» (табл. 3.7, стор. 83) (варто використовувати терміни «методи «рентгеноструктурного (або X-променевого) аналізу» і «мессбауерівської спектроскопії»), вираз «позиція зовнішніх ліній є не сильно задітою» (стор. 80) варто перефразувати «положення зовнішніх ліній не сильно відрізняються одне від одного». На рис. 4.6 і 4.7 не вказані одиниці вимірювання величин по окремих осях координат. Варто навести дані стосовно похибок вимірювання фізичних величин, котрі зображені на рис. 3.13, 4.6, 4.11, 4.21, тощо.

Проте вищевказані зауваження не впливають на загальне позитивне враження від дисертаційної роботи, котра логічна за змістом та виконана на високому науковому рівні. Достовірність отриманих результатів визначається тим, що вони отримані на сучасному обладнанні, аналізуються із застосуванням теоретичних моделей, достатньою апробацією у вигляді наукових публікацій в

авторитетних фахових журналах та виступами на конференціях. Підсумовуючи вважаю, що за актуальністю тематики, рівнем досліджень, отриманими результатами і висновками, які з них випливають, дисертаційна робота "Синтез структура та фізико-хімічні властивості нанодисперсної магній-заміщеної літій-залізної шпінелі" повністю відповідає вимогам МОН України, яку висуваються до кандидатських дисертацій, а її автор, Мазуренко Ю.С. заслуговує присудження їй наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук з спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні.

**Офіційний опонент:**

завідувач відділу спектроскопії  
поверхні новітніх матеріалів  
Інституту проблем матеріалознавства  
ім. І.М. Францевича НАН України,  
доктор фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник

**О.Ю. Хижун**

Підпис д.ф.-м.н., зав. від. с.н.с. О.Ю. Хижун засвідчую:  
Учений секретар Інституту проблем матеріалознавства  
ім. І.М. Францевича НАН України  
кандидат фізико-математичних наук



**В.В. Картузов**

