

## Відгук

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Бушкової Віри Степанівни «Золь-гель синтез, структура та властивості заміщених феритів нікелю»**, подану на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні

### Актуальність теми дисертації

Характеристики нанорозмірних матеріалів суттєво відрізняються від об'ємних внаслідок переважання впливу поверхневих властивостей над об'ємними. Причому чим менші розміри нанокластерів чи нанозерен, тим цей вплив істотніший. Зокрема, поверхня може впливати не тільки на властивості кристалічних ґраток, але й на спектр стану електронів у зерні, у тому числі через порушення взаємодії спінових і орбітальних моментів електронів на поверхні кристалів істотно змінюються й фундаментальні магнітні властивості речовин, а особливо феро-, антиферо- і феримагнітних матеріалів. У магнітних матеріалах, сформованих із нанозерен, з'являються нові й важливі для технічного застосування властивості.

Сучасний рівень нанотехнологій, до яких слід віднести золь-гель метод синтезу за участі автогоріння, дозволяє забезпечити умови для створення нанорозмірних матеріалів з необхідними властивостями шляхом «керування» розміром і складом нанозерен. Водночас, наявність поверхневого шару з інакшою магнітною структурою та його вплив на властивості феритів є ключовими при виготовленні з магнітних порошків осердь для котушок індуктивності. Тому встановлення умов отримання фериту нікелю, заміщення його елементів іонами  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , дослідження структури приповерхневих шарів нанорозмірних частинок феритів та її зв'язку з магнітними, електричними і механічними властивостями, становлять актуальні завданнями, які були вирішені у дисертації Бушкової В.С. Актуальність даної роботи підтверджується також тим, що дослідження проводились у рамках науково-дослідних тем Міністерства освіти і науки України, а також за підтримки міжнародного проекту «Наноматеріали в пристроях генерації та накопичення енергії» (№ 0109U007767, МОН України, UKX 2-9200-IF-08 CRDF/USAID США).

До найбільш істотних **наукових результатів**, одержаних у дисертації, слід віднести наступні:

- Встановлено вплив кислотності колоїдного розчину на процеси формування структури та морфології частинок феритів  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  під час їх синтезу ЗГА-методом із використанням лимонної кислоти, зокрема показано, що з ростом рН колоїдного розчину знижується температура початку автогоріння ксерогелю від 530 К за рН = 5 до 490 К за рН = 7;

розмір синтезованих частинок фериту нікелю зменшується від 47 нм до 40 нм, причому незалежно від рН, порошки містять найбільшу кількість пор з радіусом близько 2 нм.

- Встановлено, що під час відпалу порошків, отриманих ЗГА-методом з використанням лимонної кислоти, у інтервалі температур 300 – 900 К розмір часток збільшується на величину, що не перевищує 15 %, а в температурному інтервалі 900 – 1400 К їх розмір зростає до 80 нм.
- Встановлено, що для відпалених за температури  $\approx 1570$  К спресованих порошків феритів збільшення концентрації йонів заміщення веде до утворення зерен із розмірами 0,5 – 1,5 мкм. При цьому відпал феритів, на відміну від традиційної керамічної технології, не призводить до значного росту кристалітів ( $< 80$  нм), що пов'язано з наявністю у порошкових наночастинках поверхневого шару із відмінними від об'єму механічними властивостями та хімічним складом.
- Показано, що для Ni-Cd зразків феритів за  $x > 0,2$  характерний відкольний механізм руйнування, що свідчить про те, що міцність границі є більшою за міцність зерна. Для Ni-Co та Ni-Cr феритів притаманний міжзеренний механізм руйнування.
- Встановлено, що синтезовані ЗГА-методом та відпалені за температури  $\approx 1570$  К ферити з дрібними зернами мають практично на порядок вищу мікротвердість за їх аналоги, отримані керамічним способом за цієї ж температури.
- Встановлено, що синтезовані ЗГА-методом та відпалені за температури  $\approx 1570$  К ферити, у зв'язку з дрібнодисперсністю їх кристалітів, мають меншу на 15 – 20 К величину температури Кюрі, у порівнянні зі зразками, отриманими за керамічною технологією, що пов'язано з наявністю поверхневого шару товщиною до 2 нм з порушеною магнітною структурою.
- Встановлено зміну магнітних параметрів у залежності від концентрації та типу йонів заміщення, причому ферит кобальту має найменші середні розміри кристалітів (40 – 45 нм), які перебувають в однодомному стані, та найвищу питому намагніченість насичення.

**Обґрунтування і достовірність** наукових висновків дисертації Бушкової В.С. забезпечена поєднанням комплексу взаємодоповнюючих сучасних методів X-променевої дифрактометрії, месбауерівської спектроскопії, оптичної спектроскопії ультрафіолетового, видимого та інфрачервоного діапазонів, скануючої та трансмісійної електронної мікроскопії, елементного аналізу, диференціально-термічного та

термогравіметричного аналізу, інфрачервоної спектроскопії, адсорбційної порометрії, імпедансної спектроскопії. Під час вивчення магнітних властивостей заміщених феритів нікелю застосовано загальноприйняті експериментальні методи вимірювання магнітних характеристик. Добра узгодженість результатів між собою та даними наукових публікацій інших авторів за цією тематикою є підтвердженням надійності отриманих автором результатів та зроблених на основі їх аналізу висновків.

**Значення для науки і практики отриманих авторкою результатів** полягають у тому, що авторкою застосований у роботі комплексний підхід до вивчення властивостей нікель-хромових, нікель-кадмієвих та нікель-кобальтових феритів дозволяє встановити експлуатаційні параметри котушок індуктивності в залежності від температури та частоти. Результати роботи можуть бути використані у наукових дослідженнях та при розробці котушок індуктивності, в НВЧ-техніці, а також при створенні спеціальних магнітних наночастинок у біомедичних цілях. Одержані в дисертації результати доцільно використати в установах, що займаються фізикою і хімією поверхні та матеріалами функціональної електроніки: Національному університеті «Львівська політехніка», Донецькому національному технічному університеті, Інституті металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Інституті магнетизму НАН України та інших установах. Крім того, отримані результати варто використовувати у навчальному процесі при підготовці бакалаврів, магістрів та аспірантів фізичних, хімічних та матеріалознавчих спеціальностей, під час викладання спецкурсів “Фізика магнітних матеріалів і приладів”, “Фізика і хімія поверхні”, “Наноматеріали”, “Прикладне матеріалознавство” тощо.

**Повнота викладення наукових положень та висновків в опублікованих працях.** Основні результати дисертації у повному обсязі опубліковані у провідних фахових наукових журналах, а саме в 1 монографії, 28 статтях у фахових наукових журналах, зокрема 19 з них опубліковано у журналах, які внесені до реєстру міжнародної наукометричної бази Scopus та/або Web of Science, серед них 4 – у наукових періодичних виданнях іноземних держав. Матеріали дисертації доповідались на багатьох міжнародних конференціях. Обсяг друкованих робіт та їх кількість відповідають вимогам МОН України щодо публікації основного змісту дисертації на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук.

Структура автореферату в повній мірі відображає основний зміст дисертації.

До змісту та оформлення дисертації Бушкової В.С. є наступні **пропозиції та зауваження**:

1. Відомо, що ферити на основі нікелевої шпінелі характеризуються значною кристалографічною анізотропією. Чи володіють досліджені зразки текстурованістю? Крім того, нікелеві ферити мають від'ємну константу магнітної кристалографічної анізотропії. Процеси заміщення іонами Cr, Cd, Co здатні змінити цю константу як по величині, так і по знаку. Чи враховано вплив магнітної кристалографічної анізотропії заміщених феритів нікелю у проведених дослідженнях? Як поєднуються анізотропія деформацій та магнітна кристалографічна анізотропія?
2. Варто було провести детальнішу статистичну обробку зображень, отриманих з використанням електронної мікроскопії, що дало б можливість отримати крім якісної, ще й кількісну інформацію про морфологію поверхні матеріалу та характер міжзеренних границь.
3. Аналіз експериментальних X-променевих дифрактограм та їх моделювання здійснювались з врахуванням кристалографічної структури, розмірів та деформацій зерен. Чи дало б краще узгодження експерименту з розрахунком врахування дефектної підсистеми та порушення стехіометричного складу отриманих зразків? Чи впливатимуть дефекти (в-основному, точкові та їх скупчення), на отримані залежності електро-магнітних характеристик?
4. Розвинута пориста структура, притаманна порошкам фериту нікелю, зазвичай володіє хорошими адсорбційними властивостями. Чи це не погіршує магнітні властивості досліджуваних зразків з часом або зі збільшенням температури?
5. При отриманні різних числових значень при аналітичній обробці експериментальних результатів авторка використовує метод екстраполяцій. Оскільки розв'язувались багатопараметричні задачі, то значно ефективніше було б використовувати методи підгонки змодельованих спектрів до експериментальних на основі алгоритмів мінімізації.
6. Багато результатів дисертації стосуються методів синтезу та формування оптимальних експлуатаційних параметрів у заміщених феритів нікелю для використання їх в катушках індуктивності. Проте жодний з цих результатів не запатентований.

Проте, зроблені зауваження і побажання не впливають на загальний високий науковий рівень дисертації, не піддаються сумніву основні наукові результати, отримані авторкою, та їх практичне значення.

Отже, дисертація Бушкової Віри Степанівни «Золь-гель синтез, структура та властивості заміщених феритів нікелю» є завершеною науковою роботою в рамках поставлених мети і задач, зроблені висновки в достатній мірі аргументовані і підтверджуються теоретичними та експериментальними даними. Вважаю, що дисертація Бушкової В.С. за своїм науковим рівнем, актуальністю виконаних досліджень, об'ємом та практичним значенням отриманих в ній результатів повністю відповідає вимогам МОН України до дисертацій, представлених на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук, п. 10-15 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24.07.2013 р. (зі змінами згідно з НКМУ № 656 від 19.08.2015 р.), а її автор, Бушкова Віра Степанівна, заслуговує присудження їй наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні.

Офіційний опонент,  
доктор фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник,  
завідувач кафедри інформаційних технологій  
та комп'ютерної фізики  
Чернівецького національного університету  
імені Юрія Федьковича МОН України



М.Д. Борча

Підпис М.Д. Борчі – «Засвідчую»

Вчений секретар Чернівецького  
національного університету  
імені Юрія Федьковича



Якубовська Н.О

