

## Відгук офіційного опонента

на дисертацію **Бушкової Віри Степанівни “Золь-гель синтез, структура та властивості заміщених феритів нікелю”**,  
представлену на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук  
за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Розвиток такої галузі фізикохімії, як наноструктурне матеріалознавство багато в чому визначає динаміку та рівень технологічного розвитку найближчих десятиліть. Одним з провідних напрямів сучасного матеріалознавства є синтез феритів нанометрового розміру із заданими властивостями, при цьому розмір наночасток має бути оптимальним для їх використання в конкретній галузі.

На сьогодні для використання в різних областях енергетики, системах зв'язку існує необхідність у створенні магнітних матеріалів із спеціальними властивостями, серед яких особливе місце займають ферити, які використовують у багатьох галузях сучасної техніки зокрема у техніці надвисоких частот (НВЧ).

Розробка та впровадження нових технологій, що важливо для створення принципово нових приладів функціональної мікро- та наноелектроніки вимагає знань про структуру, морфологію, магнітну мікроструктуру та інші властивості наночастинок феритів, а також процесів та явищ, що мають місце на їх поверхні.

Досягнення результатів у галузі отримання наноматеріалів з наперед заданими стабільними характеристиками вимагає комплексних досліджень, спрямованих на вивчення впливу умов синтезу на фізико-хімічні властивості наноферитів. Така інформація стає передумовою для створення технологій та дозволяє одержати функціональні матеріали з наперед заданими властивостями, при цьому важливим є виявлення впливу процесів заміщення на морфологію і стан поверхні наночастинок, що безпосередньо впливає на електричні та магнітні властивості феритів.

Нанопорошки фериту нікелю  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , завдяки своїм електромагнітним характеристикам, застосовують як у техніці, так і у медицині та каталізі. Такі параметри як початкова магнітна проникність, питома електропровідність, залишкова намагніченість і коерцитивна сила, що мають найбільше технологічне значення, залежать від технології синтезу порошків феритів та температури їх відпалу.

Властивостями феритів можна керувати шляхом часткового заміщення катіонів у структурі шпінелі, в тому числі і їх розподілом за підґратками. Дослідження

поверхневих ефектів, що впливають на магнітні та електричні властивості нікель-хромових, нікель-кадмієвих та нікель-кобальтових феритів є актуальними для вивчення їх електромагнітних властивостей, зокрема для виготовлення котушок індуктивності з покращеними електромагнітними та механічними властивостями.

Однак, одержання структурно досконалих низькорозмірних матеріалів із заданими властивостями зумовлює неабияку технологічну складність. Тому дослідження впливу умов золь-гель синтезу на властивості наночастинок та проведення комплексних досліджень заміщених йонами  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  та  $\text{Co}^{2+}$  порошків феритів  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , вивчення їх структури і морфології, магнітних, механічних та електричних властивостей, а також встановлення взаємозв'язків між структурно-фазовим станом та магнітними параметрами феритів як осердь котушок індуктивності є **актуальним** науковим і прикладним завданням.

**Значимість і актуальність роботи** підтверджується тим фактом, що отримані і викладені в ній результати були одержані в рамках наукових програм МОН та НАН України, зокрема при виконанні тем “Синтез, структура та електрохімічні властивості поліфункціональних наноматеріалів на основі оксидів заліза” (МОН України, № 0112U001659), “Дослідження особливостей електронно-йонних процесів в нанодисперсних і нанокомпозитних матеріалах на основі оксидів металів і металоїдів” (№ 0104U002441), а також за підтримки міжнародного проекту “Наноматеріали в пристроях генерації та накопичення енергії” (№ 0109U007767, МОН України, UKX 2-9200-IF-08 CRDF/USAID США). що вказано у дисертації і авторефераті роботи.

**Мета і задачі дослідження:** встановлення взаємозв'язків між умовами отримання фериту нікелю та його структурно-морфологічними характеристиками; з'ясування впливу заміщення йонами  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  та  $\text{Co}^{2+}$  фериту нікелю на структуру, магнітні, електричні та механічні властивості нікель-хромових, нікель-кадмієвих та нікель-кобальтових феритів.

**До найбільш істотних здобутків, наукових результатів та нових фактів, що містяться у дисертації відповідно до її мети, необхідно віднести те, що у роботі вперше:**

– встановлено, що при синтезі порошків феритів нікелю  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  золь-гель методом за участю автогоріння (ЗГА-методом) з використанням лимонної кислоти зі збільшення рН від 5 до 7 приводить до утворення більш пористого ксерогелю та

зменшення розміру отриманих частинок від 47 нм до 40 нм;

– показано, що під час ЗГА-методу синтезу заміщених йонами  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  та  $\text{Co}^{2+}$  феритів нікелю утворюються нанорозмірні частинки, розмір яких зменшується з ростом ступеня заміщення;

– виявлено, що відпал ЗГА-порошків фериту нікелю в температурному інтервалі 300 – 900 К веде до незначного збільшення їх розміру до 80 нм;

– вперше встановлено, що відпалені за температури 1573 К ферити з дрібними зернами мають на порядок вищу мікротвердість, ніж їх аналоги, отримані керамічним способом за цієї ж температури;

– встановлено, що магнітні властивості феритів, отриманих ЗГА-методом, залежать від розмірів кристалітів та порушення магнітного впорядкування на їх границях, в той час як електричні властивості визначаються розмірами зерен та структурою їх границь;

– вперше встановлено, що переважаючим типом носіїв заряду для феритів систем  $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (за  $x > 0,3$ ) є *p*-тип провідності, в той час як у феритах систем  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  і  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (за  $x \leq 0,3$ ) реалізується *n*-тип провідності;

– виявлено два температурні інтервали з різними енергіями активації електропровідності, що свідчить про зміну типу провідності у діапазоні температур 300–400 К;

– вперше з'ясовано, що температура Кюрі досліджуваних феритів є нижчою на 15–20 К, у порівнянні з керамічними аналогами, що пов'язано з наявністю у кристалітах поверхневого шару товщиною до 2 нм з порушеною магнітною структурою;

– встановлено, що ферит кобальту має вищу питому намагніченість насичення близько  $100 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$  завдяки наявності однодоменних кристалітів з середніми розмірами 40–45 нм.

**Достовірність та обґрунтованість отриманих у дисертаційній роботі результатів та зроблених на їх основі висновків забезпечується застосуванням адекватних до поставлених завдань взаємодоповнюючих теоретико-експериментальних методів досліджень, таких як: X-променевий дифракційний структурно-фазовий аналіз, месбауерівська спектроскопія, оптична спектроскопія ультрафіолетового, видимого та інфрачервоного діапазонів, скануюча та трансмісійна електронна мікроскопія, елементний аналіз, диференціально-термічний та термогравіметричний аналіз, інфрачервона спектроскопія, адсорбційна порометрія, імпедансна спектро-**

скопія. Під час вивчення магнітних властивостей заміщених феритів нікелю застосовано загальноприйнятні експериментальні методи вимірювання магнітних характеристик та статистична обробка експериментальних даних.

### **Практичне значення одержаних результатів.**

Одержані результати можуть бути покладені в основу розробки нових прогресивних технологій і методів створення феритових нанопорошків для котушок індуктивності та спеціальної НВЧ-техніки. В дисертаційній роботі:

- результати проведених досліджень дозволяють розширити і поглибити розуміння фізики процесів перенесення електричного заряду та перемагнічування заміщених феритів нікелю;
- застосований у роботі комплексний підхід до вивчення властивостей нікель-хромових, -кадмієвих, та -кобальтових феритів дозволяє встановити експлуатаційні параметри котушок індуктивності у залежності від температури та частоти;
- синтезовані порошки феритів з використанням ЗГА-методу та відпалені за температури 1573 К володіють міцністю, на порядок вищою за їх аналоги, отримані за традиційною керамічною технологією, завдяки чому мають важливе практичне значення для створення функціональних пристроїв на їх основі.
- встановлені у роботі результати також можуть бути використані для подальшої оптимізації функціональних параметрів наночастинок заміщених феритів нікелю для інших можливих сфер застосування, зокрема, у медицині.

Узагальнюючи, необхідно визнати, що дисертанткою зроблено значний крок у напрямку вдосконалення методів науково-обґрунтованого керування структурними і, відповідно, електричними та механічними властивостями заміщених йонами  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  і  $\text{Co}^{2+}$  феритів нікелю та здійснено важливий внесок у прогнозування магнітних характеристик даних феритів як осердь котушок індуктивності.

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.

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

1. Чи проводився контроль температури і як вона змінювалась у процесі синтезу та як це впливало на пористість і розмір наночастинок при синтезі порошків феритів нікелю  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  золь-гель методом за участю автогоріння (ЗГА-методом) з використанням лимонної кислоти?
2. Який механізм впливу котрий приводить до того, що під час ЗГА-методу синтезу феритів нікелю, заміщених йонами  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  та  $\text{Co}^{2+}$ , утворюються нанорозмірні частинки, розмір яких зменшується з ростом ступеня заміщення.
3. Судячи з дисертації, нікель-хромові та нікель-кобальтові ферити руйнуються за міжзеренним механізмом, в той час як нікель-кадмієві ферити при  $x > 0,3$  – за відкольним. Яким чином це відображається на їх мікротвердості?
4. В дисертації не в повній мірі пояснено причини зміщення піку залежності  $Z''(f)$  у сторону вищих частот при підвищенні температури зразків феритів.
5. З якою метою в роботі проведено вимірювання петель магнітного гістерезису за низьких температур?
6. В авторефераті на стор. 14 (рис. 10) наведено месбауерівські спектри нікель-хромових феритів. Чим обгрунтована вибрана така кількість підспектрів під час аналізу месбауерівських спектрів?
7. Зустрічаються у роботі граматичні огріхи машинописного характеру та русизми. Підписи на рис. 6.18 та 6.25 зроблено англійською мовою.

Поставлені запитання та зроблені зауваження, як і наведені дрібні недоліки не стосуються основних результатів і висновків роботи та не впливають на її загальну позитивну, високу оцінку.

#### **Висновки про відповідність дисертації встановленим вимогам.**

Дисертація Бушкової Віри Степанівни є цілісним завершеним науковим дослідженням, виконана на належно високому рівні, в якому отримано та обгрунтовано нові наукові результати в галузі фізики і хімії поверхні.

Основні результати роботи висвітлені у 56 наукових публікаціях, серед яких 1 монографія (іноземне видання), 28 статей у фахових наукових журналах, зокрема 19 з них опубліковано у журналах, які внесені до реєстру міжнародної наукометричної бази Scopus та/або Web of Science, 4 – у наукових періодичних виданнях

іноземних держав, 2 патенти на корисну модель та 24 збірників матеріалів наукових конференцій різного рівня – Вітчизняних, Міжнародних та інших.

Важливо відмітити, що результати щодо ЗГА-методу синтезу складних оксидних систем закріплено у “Патенті України на корисну модель – Пат. 97877. Україна: МПК51: C01G 1/00. Спосіб отримання нанорозмірних складних оксидних матеріалів шпінелевого типу. / Бушкова В.С. – № у 201410967; заявл. 07.10.2014; опубл. 10.04.2015, Бюл. № 7. 4 с.” Крім цього, результати щодо нового методу нанесення електричного контакту на неметалічні поверхні закріплено у “Патенті України на корисну модель – Пат. 99554. Україна: МПК51: C23C 18/42. Спосіб покращення електричного контакту шляхом нанесення срібла на неметалічні поверхні. / Бушкова В.С., Остафійчук Б.К. – № у 201414078; заявл. 29.12.2014; опубл. 10.06.2015, Бюл. № 11. 4 с.”

Вважаю, що дисертаційна робота Бушкової Віри Степанівни “Золь-гель синтез, структура та властивості заміщених феритів нікелю” за актуальністю теми, обсягом виконаних досліджень, науковою і практичною цінністю отриманих результатів і висновків повністю відповідає вимогам ДАК МОН України, а саме пунктам 10 – 15 “Порядку присудження наукових ступенів”, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 року № 567, (зі змінами, внесеними згідно з Постановами КМУ № 656 від 19.08.2015 р., № 1159 від 30.12.2015 р. та № 567 від 27.07.2016 р.), а її автор, Бушкова Віра Степанівна, заслуговує на присудження їй наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні.

#### Офіційний опонент:

доктор фізико-математичних наук, професор кафедри сенсорної та напівпровідникової електроніки Львівського національного університету імені Івана Франка, професор

Галій П.В.

Вчений секретар Львівського національного університету імені Івана Франка, доцент

Грабовецька О.С.

