

Відгук
офіційного опонента
доктора фізико-математичних наук,
старшого наукового співробітника **Хижуна Олега Юліановича**
на дисертацію **Бушкової Віри Степанівни «Золь-гель синтез, структура та властивості заміщених феритів нікелю»**, представлену до захисту на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Актуальність теми. На сьогодні значний інтерес представляють тверді розчини складних оксидних сполук, зокрема феритів, фізичні властивості яких дозволяють поступово змінювати в широких межах характеристики приладів і пристроїв, створених на їх основі. Ферити володіють цілим комплексом унікальних властивостей, до яких, в першу чергу, слід віднести поєднання в них одночасно властивостей діелектрика, феромагнетика та напівпровідника, що відрізняє їх від металічних феромагнетиків. Слід відмітити, що завдяки такому поєднанню властивостей у одному матеріалі, ферити широко використовують в пристроях, що працюють як у техніці надвисоких частот, так і в імпульсному режимі. На сьогодні перспективним інструментом у вирішенні численних проблем, пов'язаних зі створенням надміцних матеріалів, а також у розробці ефективних та безпечних лікувально-діагностичних методик у медицині, є новітній напрям науки і техніки – нанотехнології. Наноматеріали мають унікальні фізичні, хімічні та біологічні властивості, оскільки зменшення розміру частинок приводить до суттєвих змін їх фізико-хімічних властивостей, зокрема, магнітних. Дослідження, спрямовані на підвищення міцності феритів та покращення їх магнітних властивостей є актуальними та мають значне соціальне навантаження, оскільки визначаються пріоритетними потребами всіх без винятку галузей промисловості. Властивості нанорозмірних феритів залежать від багатьох факторів, до яких слід віднести хімічний склад, тип і дефектність кристалічної ґратки, розмір і форму частинок, та характер їх взаємодії між собою чи з навколишньою матрицею. Крім того, магнітні властивості наночастинок феритів також залежать від морфології та хімічного складу їх поверхні.

В цьому сенсі, дисертація Бушкової В.С. є **актуальною** і важливою, оскільки мета роботи передбачала встановлення взаємозв'язків між умовами отримання фериту нікелю та його структурно-морфологічними характеристиками, а також з'ясування впливу заміщення йонами Cr^{3+} , Cd^{2+} та Co^{2+} фериту нікелю на кристалічну структуру, магнітні, електричні та механічні властивості нікель-хромових, нікель-кадмієвих та нікель-кобальтових феритів.

Аналізуючи сучасні літературні дані за цією проблематикою слід відзначити, що тематика даної дисертації знаходиться у фокусі актуальних проблем сучасного матеріалознавства. Кожна із задач, поставлених в роботі, є логічно побудованою, містить конкретні завдання і відображає важливі питання досліджуваної проблеми. Для їх вирішення автором було вдало підібрано взаємодоповнюючі експериментальні методики і використано сучасні наукові підходи при аналізі, інтерпретації та узагальненні експериментальних даних. Слід також зазначити важливість даної

роботи для подальшого розвитку фундаментальної науки в сфері фізики та хімії складних оксидних сполук у нанорозмірному стані.

В основному, дисертація виконана у лабораторіях кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» в рамках досліджень, пов'язаних із науковою тематикою Міністерства освіти і науки України: «Синтез, структура та електрохімічні властивості поліфункціональних наноматеріалів на основі оксидів заліза» (№ 0112U001659, МОН України), «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).

Структура та зміст дисертації. Робота складається з анотацій (українською та англійською мовами), вступу, семи оригінальних розділів, загальних висновків, списку літературних джерел (404 найменування) та додатків, в яких наведено перелік публікацій автора за темою дисертації і відомості щодо апробації отриманих в роботі результатів. Обсяг дисертації становить 368 сторінок тексту, який включає 175 рисунків і 54 таблиці. Таким чином, вимоги щодо структурування роботи та її обсягу були дотримані. Матеріали дисертації опубліковані у 56 публікаціях, з них: 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 закордонних виданнях, 2 патенти на корисну модель та 24 публікацій у матеріалах міжнародних і всеукраїнських конференцій.

У вступі обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та завдання роботи, визначено об'єкт і предмет досліджень, наукову новизну та практичну значимість результатів, подано інформацію щодо застосованих методів досліджень.

У першому розділі представлено літературний огляд, в якому послідовно викладено та критично проаналізовано сучасний стан проблеми синтезу нанопорошків феритів зі структурою шпінелі з оптимальними магнітними властивостями для створення на їх основі котушок індуктивності, а також висвітлено основні досягнення та здобутки світової науки у цій сфері. Зроблено акцент на висвітленні питань підвищення магнітних параметрів котушок індуктивності за умови зменшення їх собівартості. На основі аналізу стану проблеми були сформульовані мета і задачі роботи.

Другий розділ дисертації присвячений висвітленню результатів дослідження незаміщеного фериту нікелю, отриманого за допомогою золь-гель технології за участі автогоріння (так званий ЗГА-метод) за різних рН. Здобувачем було обрано золь-гель технологію за участі автогоріння для отримання нанопорошків феритів нікелю зі структурою шпінелі. Виявлено, що під час збільшення рН пористість ксерогелю зростає, причому для ксерогелю з рН = 7 автогоріння розпочинається за нижчих температур в порівнянні з кислим ксерогелем. Варто відмітити, що, на відміну від керамічного методу синтезу, під час отримання феритів ЗГА-методом процес

автогоріння проходить досить швидко, тому розмір синтезованих порошків є наномасштабним. У вказаному розділі з'ясовано, що розраховані за даними месбауерівської спектроскопії та X-променевої дифрактомерії катіонні розподіли добре співпадають в межах точності методів, що свідчить про коректність отриманих результатів. Виявлено, що при вищих рН велика кількість газів, що виділяється під час синтезу порошків фериту нікелю, призводить до високої пористості порошків, а отримані з кислого ксерогелю порошки мають більші розміри частинок і більш агломеровані.

В третьому розділі дисертації представлені результати X-променевих та месбауерівських досліджень порошків нікель-хромових феритів та впливу температури відпалу на їх структуру, морфологію та механічні властивості. Встановлено, що порошки нікель-хромових феритів мають розміри 24–43 нм та кубічну структуру шпінелі просторової групи $Fd3m$. Встановлено, що в порошках Ni-Cr феритів переважають мезопори з ефективним діаметром близько 4 нм, а самі частинки утворюють агломерати, які складаються з 2-3 частинок. Методом оптичної спектроскопії встановлено, що для порошків нікель-хромових феритів оптичні переходи є прямими дозволеними, при цьому природа переходу не залежить від ступеня заміщення катіонами Cr^{3+} . З'ясовано, що з ростом вмісту йонів Cr^{3+} спостерігається розширення земанівських ліній, що пояснюється незначними змінами у магнітному оточенні навколо йонів Fe^{3+} у октаедричній підґратці. Встановлено, що середній розмір кристалітів відпалених феритів спадає з ростом вмісту йонів Cr^{3+} і знаходиться в межах 65–82 нм. Мікроструктура сильно впливає на мікротвердість феритів, значення якої знижується зі збільшенням вмісту йонів Cr^{3+} і знаходиться у діапазоні 5,76–9,93 ГПа.

Для IV розділу дисертації ключовим моментом стало дослідження електричних, діелектричних та магнітних властивостей заміщених йонами хрому феритів нікелю $NiCr_xFe_{2-x}O_4$. Основним завданням, яке успішно вирішила дисертантка у цьому розділі, було визначення впливу концентрації заміщення йонами хрому феритів нікелю на величину початкової магнітної проникності та температури Кюрі, а також вплив частоти та температури на процеси перемагнічування і параметри петель магнітного гістерезису.

У п'ятому розділі дисертантка наводить результати дослідження кристалічної структури, морфології наночастинок, електромагнітних та механічних властивостей феритів системи $Ni_{1-x}Cd_xFe_2O_4$. Проведений критичний перехресний аналіз отриманих результатів дозволив здобувачці оптимізувати функціональні властивості синтезованих феритів. Показано, що порошки Ni-Cd феритів мають сферичну форму та агломеровані. Встановлено, що для всіх зразків як з ростом вмісту йонів Cd^{2+} в складі феритів, так і зі збільшенням температури синтезу зростає питома провідність, яка реалізується завдяки стрибковому механізму Вервея. З'ясовано, що поведінка намагніченості при $x \geq 0,3$ пояснюється теорією Яфета-Кіттеля про трикутне розташування спінів, при цьому кути Яфета-Кіттеля зростають зі збільшенням вмісту йонів Cd^{2+} у досліджуваному твердому розчині системи $Ni_{1-x}Cd_xFe_2O_4$.

У розділах VI та VII з'ясовано вплив вмісту йонів нікелю на фазовий склад та мікроструктуру нікель-кобальтових феритів системи $Ni_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ ($0,0 \leq x \leq 0,5$), а також вивчено їх електричні, магнітні та механічні властивості. Встановлено, що порошки нікель-кобальтових феритів після проходження процесу автогоріння є однофазними з середніми розмірами у діапазоні 25–33 нм. Виявлено, що порошок фериту $CoFe_2O_4$ має найвищу питому площу поверхні. Встановлено, що виміряна для всіх зразків Ni-Co феритів мікротвердість знаходиться у діапазоні 5,16 – 8,59 ГПа та збільшується з ростом вмісту йонів Ni^{2+} . З'ясовано, що у фериті кобальту $CoFe_2O_4$ механізми перенесення заряду відрізняються від таких механізмів для інших досліджених в даній роботі феритів, оскільки температурна залежність провідності виникає лише за рахунок збільшення рухливості, а не за рахунок збільшення кількості носіїв заряду. Встановлено, що магнітні властивості феритів залежать від впливу різних факторів на стан поверхневих шарів товщиною 2 нм з частково обірваними хімічними зв'язками.

Всі розділи належно структуровані, виклад інформації послідовний і логічний.

Висновки дисертації є добре аргументованими і ґрунтовними. Вони повністю відображають основні результати досліджень дисертантки і вказують на досягнення поставленої мети.

Достовірність та ступінь обґрунтування наукових положень. Достовірність наукових результатів і висновків, сформульованих у роботі, їх надійність і обґрунтованість забезпечена коректною постановкою експериментальних завдань та узгодженістю модельних уявлень з експериментальними даними. Переважна більшість емпіричних даних піддавалась математичній обробці. Достовірність одержаних результатів підтверджується їх узгодженням між собою при отриманні різними методами та не суперечить науковій інформації, отриманій іншими науковцями.

Про наукову обґрунтованість результатів та висновків дисертації Бушкової В.С. у повній мірі свідчить кількість і якість опублікованих наукових праць та їх презентація на міжнародних конференціях різного рівня.

Матеріали докторської дисертації не містять результатів кандидатської дисертації.

Наукова новизна. Аналізуючи усі розділи дисертації Бушкової В.С. можна констатувати, що вона містить як окремі, так і загальні наукові положення і здобутки, які дозволили авторці прийти до ряду важливих та вагомих висновків. Серед найбільш вагомих наукових результатів, вперше отриманих авторкою, слід відмітити такі:

1. Вперше встановлено, що при синтезі порошків феритів нікелю $NiFe_2O_4$ ЗГА-методом з використанням лимонної кислоти збільшення рН від 5 до 7 призводить до утворення більш пористого ксерогелю, пришвидшення процесу автогоріння, зниження його температури від 528 К до 493 К та зменшення розміру отриманих частинок від 47 нм до 40 нм.

2. Вперше виявлено, що під час відпалу ЗГА-порошків фериту нікелю в температурному інтервалі 300–900 К розмір їх частинок збільшується на величину, яка не перевищує 15 %.

3. Вперше встановлено, що синтезовані ЗГА-методом та відпалені за температури 1573 К ферити з дрібними зернами мають на порядок вищу мікротвердість за їх аналоги, отримані керамічним способом за цієї ж температури.

4. Вперше 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.

5. Вперше встановлено, що питома провідність феритів зі збільшенням температури зростає, при цьому виявлено два температурні інтервали з різними енергіями активації питомої провідності, що свідчить про зміну типу провідності у діапазоні температур 300–400 К.

6. Вперше з'ясовано, що у феритах складів $\text{NiCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, $\text{Ni}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ та $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ присутній ефект Гопкінсона, а температура Кюрі 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.

7. Вперше встановлено, що ферит кобальту має вищу питому намагніченість насичення у порівнянні з отриманим керамічним способом зразком цього ж складу завдяки наявності однодомених кристалітів з середніми розмірами 40–45 нм.

Практична цінність. Представлена здобувачем дисертація містить результати та конкретні науково-обґрунтовані висновки щодо встановлення експлуатаційних параметрів котушок індуктивності на основі нікель-хромових, нікель-кадмієвих та нікель-кобальтових феритів в залежності від температури та частоти. Отримані ферити 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 вони мають важливе практичне значення для технології створення функціональних пристроїв на їх основі.

Свідченням практичної цінності результатів дисертаційної роботи є також їх фіксація в охоронних документах – двох патентах України на корисну модель. Матеріали дисертації можуть бути використані у наукових дослідженнях, які проводяться в Інституті металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Національному університеті «Львівська політехніка», Донецькому національному технічному університеті, Інституті магнетизму НАН України та інших наукових установах, а також у навчальному процесі підготовки бакалаврів, магістрів та аспірантів фізичних, хімічних та матеріалознавчих спеціальностей під час викладання спецкурсів циклу “Фізика магнітних матеріалів і приладів”, “Фізика і хімія поверхні”, “Наноматеріали”, “Прикладне матеріалознавство”, тощо.

Разом з тим щодо змісту дисертації та автореферату необхідно висловити декілька зауважень та запитань:

1. Як відомо, у структурі феритів є два основні змінні кристалографічні параметри, а саме розподіл катіонів за підґратками шпінелі та кисневий параметр u . З тексту дисертації не зрозуміло, чи проводилося визначення цих параметрів при аналізі даних X-променевої дифрактомерії?

2. В дисертації вказано, що поверхневі шари з порушеною магнітною структурою впливають на магнітні властивості феритів. Однак, автором не аналізується можливий вплив цих шарів також на електричні властивості досліджуваних феритів.

3. В роботі виконані дослідження відпалених феритів методом імпедансної спектроскопії і отримані для них діаграми Найквіста. За результатами досліджень виникає питання про те, чим же пояснюється збільшення впливу міжзеренних границь на опір феритів з підвищенням температури.

4. З тексту дисертації не зрозуміло, чи існує можливість перенесення висновків, які стосуються впливу поверхневих шарів на магнітні властивості досліджуваних феритів, на інші типи складних оксидних матеріалів.

5. Для фериту нікелю отримані петлі гістерезису, які наближаються за формою до прямокутної. Однак, з літературних джерел відомо, що ферит нікелю є магнітном'яким матеріалом та має класичну петлю гістерезису. Чим обумовлений такий ефект у випадку матеріалів дисертаційної роботи?

6. На ЕДХ-спектрах досліджуваних феритів, котрі наведені на рис. 2.9 і 6.11, не видно ліній, котрі відповідають присутності кисню у зразках. В тексті дисертації не вказано, чим же можна пояснити відсутність сигналів, що відповідають наявності кисню, на вказаних ЕДХ-спектрах.

7. В роботі зустрічаються незначні граматичні огріхи, русизми та невдалі вирази. Наприклад, замість слова «переключателі» (стор. 32) варто вжити «перемикачі», замість виразу «вплив розташування електронів у йонах» (стор. 39) варто вжити «вплив енергетичного розподілу електронів у йонах», у підписі до рис. 2.22 (стор. 99) замість «Частотна залежність ϵ' від рівня рН» варто написати «Частотна залежність ϵ' від рівня рН фериту нікелю», вираз «з ростом йонів Cr^{3+} » (стор. 118) варто замінити на «зі збільшенням вмісту йонів Cr^{3+} ». Не зрозуміло, який зміст вкладався у вираз «різниця потенціалів, що виникає між підставами підстави» (стор. 153). Замість терміну «Вища щільність і розмір зерна» (стор. 191) варто вжити «Вища питома густина і розмір зерна», замість «У міру збільшення йонів кадмію» (стор. 235) варто використати «При збільшенні концентрації йонів кадмію», замість «площа питомої поверхні» (стор. 255) варто писати «питома площа поверхні», тощо.

Відмічені недоліки, однак, не стосуються основних результатів і висновків, та не впливають на загальну позитивну оцінку роботи. Отримані результати достатньо повно викладені в опублікованих працях, доповідалися на численних міжнародних конференціях й отримали схвальну оцінку фахівців. Основні положення дисертації відображені в авторефераті і є ідентичними до її змісту.

Таким чином, дисертація Бушкової Віри Степанівни «Золь-гель синтез, структура та властивості заміщених феритів нікелю» є завершеною науковою роботою, зроблені в ній висновки в достатній мірі аргументовані і підтверджуються теоретичними та експериментальними даними. Виходячи з вищесказаного, 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 ПКМУ № 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:

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 зав. від., д.ф.-м.н., с.н.с.  Хижун О.Ю. засвідчую:

Учений секретар Інституту проблем матеріалознавства

ім. І.М. Францевича НАН України.

кандидат фізико-математичних наук

 В.В. Картузов

