

Відгук офіційного опонента

на дисертацію **Кайкан Лариси Степанівни “Синтез, структура та фізичні властивості нанорозмірних заміщених літієвих феритів”**,

представлену на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Наноструктурне матеріалознавство багато в чому визначає динаміку та рівень технологічного розвитку найближчих десятиліть. Серед важливих завдань сучасного матеріалознавства є синтез феритів нанометрового розміру із заданими властивостями, при цьому розмір наночастинок має бути оптимальним для їх використання в конкретній галузі наукоємного виробництва.

Літієві ферити шпінельного типу (AB_2O_4), $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4 / LiFe_5O_8$ є магнітними матеріалами, що викликають науковий і технологічний інтерес внаслідок їх відносно високої температури Кюрі (T_C), високої намагніченості насичення (M_S), низькими магнітними втратами, достатньою хімічною стабільністю і високим опором.

Магнітні властивості, такі як намагніченість насичення (M_S), залишкову намагніченість (M_R), коерцитивну силу (H_C) і температуру Кюрі таких матеріалів можна змінювати в доволі широких межах, шляхом заміщення іонів заліза в тетраедричних А- чи октаедричних В-позиціях на іони Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Al^{3+} , та іони рідкісноземельних елементів.

На сьогодні для використання в різних областях енергетики, системах зв'язку існує необхідність у створенні магнітних матеріалів із спеціальними властивостями, серед яких важливе місце займають ферити. Досягнення результатів у галузі отримання наноматеріалів з наперед заданими стабільними характеристиками вимагає комплексних досліджень, спрямованих на вивчення впливу умов синтезу на фізико-хімічні властивості матеріалів наноферитів:

Для синтезу наночастинок літієвого фериту використовується ряд методів. Однак, порівняно з іншими, метод золь-гель автоспалювання, використаний в даній роботі має ряд переваг, такі як: низька температура процесу, однорідний розподіл реагентів, придатність до отримання нанорозмірних частинок і адаптивність до синтезу нанокристалічних порошків.

Оскільки в роботі досліджуються нанорозмірні заміщені літієві ферити, отримані методом золь-гель автоспалювання, а також здійснені спроби оптимізувати умови синтезу для покращення характеристик досліджуваного матеріалу, то **тема дослідження безперечно є актуальною.**

Важливим моментом даного дослідження є встановлення взаємозв'язків між умовами отримання та морфологією, електричними та магнітними властивостями нанорозмірних літій-залізних феритів зі структурою шпінелі, а також цілеспрямованої зміни характеристик отриманого продукту шляхом оптимізації процесу синтезу та заміщення ряду елементів в структурі.

Дослідження впливу заміщення на структуру і властивості синтезованого матеріалу є центральною ідеєю роботи. В цьому аспекті **актуальність роботи** Кайкан Л. С., метою якої стало встановлення впливу умов синтезу і заміщення іонів Co^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} і Mg^{2+} на структуру, морфологію, електричні та магнітні властивості нанорозмірних чистих і заміщених літій-залізних феритів не викликає сумніву.

Значимість і актуальність роботи підтверджується тим фактом, що отримані і викладені в ній результати були одержані в рамках наукових програм МОН та НАН України, що виконуються в наукових лабораторіях кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”: “Синтез, структура та електрохімічні властивості поліфункціональних наноматеріалів на основі оксидів заліза” (№ 0112U001659, МОН України), “Дослідження особливостей електронно-йонних процесів в нанодисперсних і нанокompозитних матеріалах на основі оксидів металів і металоїдів» (№ 0104U002441), що відповідає пріоритетному тематичному напрямку наукових досліджень, зазначеному у постанові Кабінету Міністрів України від 07 вересня 2011 р. № 942 – створення та застосування технологій наноматеріалів. **Актуальність даної роботи** підтверджується також тим, що деякі дослідження проводились за підтримки міжнародного проекту «Наноматеріали в пристроях генерації та накопичення енергії» (№ 0109U007767, МОН України, UKX 2-9200-IF-08 CRDF/USAID США).

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та завдання роботи, визначено наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів в рамках предмету досліджень – встановлення загальних закономірностей між умовами синтезу нанорозмірних заміщених літєвих феритів зі структурою шпінелі та їх морфологією та електричними та магнітними властивостями.

У **першому розділі** «Отримання і властивості нанорозмірних феритів. Вплив розмірного фактору на основні характеристики феритів зі структурою шпінелі» розглянуто переваги використання методу золь-гель автоспалювання для синтезу нанорозмірних феритів порівняно з традиційними способами. Проаналізовані фактори, що впливають на перебіг реакції формування фериту. Особлива увага приділена впливу розмірного фактору на структуру, морфологію електричні та магнітні властивості отриманих феритів та методам синтезу для отримання літєвих чи літійвмісних феритів.

Другий розділ «Об’єкти і методи дослідження» описано структуру шпінелі, її можливі структурні модифікації та умови їх існування. Представлено методику отримання літєвого фериту шпінелі методом золь-гель авто спалювання. Також описано модифікації стандартного процесу, що полягають у зміні співвідношення метал/паливо, вибору хелатуючого компонента а також відповідний вибір рН реакційного середовища, що дають більш повний та інтенсивний перебіг реакції.

Розглянуто фізичні основи основних методів дослідження, особливо тих їх аспектів, що стосуються особливостей дослідження матеріалів нанорозмірного діапазону, здійснено аналіз методів Шеррера і Вільямсона-Холла для визначення областей когерентного розсіювання X-променів, та розглянуто межі їх застосувань. Проаналізовано можливості застосування імпедансного та температурного імпедансного аналізів для дослідження діелектричних та транспортних властивостей синтезованих матеріалів. Описано методику магнітних досліджень порошкових феритів за допомогою вібраційного магнетометра зразків і отримання на базі кривих перемагнічування основних магнітних характеристик.

У **третьому розділі** «Оптимізація способів отримання ультрадисперсних літєвих ферит-шпінелей методом золь-гель автогоріння» представлені результати досліджень незаміщеної літій-залізної шпінелі $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, отриманої двома спосо-

бами: традиційним керамічним способом подвійного спікання та методом золь-гель автоспалювання. Показано переваги методу авто горіння порівняно з традиційним, керамічним. Зокрема, у випадку використання золь-гель методу, отримані порошки володіють високою дисперсністю, значно вищою хімічною однорідністю та збільшену у 20 разів площу питомої поверхні речовини, порівняно з традиційним методом. Використання методу автоспалювання має високу повторюваність і запропоновано одну з можливих сфер застосування одержуваного фериту – використання його як катоду в літієвих джерелах струму.

Проведено електричні і магнітні дослідження виявили ряд особливостей даного матеріалу: аномальна поведінка дійсної частини діелектричної проникності в околі температур 450 К, поява третьої магнітовпорядкованої компоненти на месбауєрівських спектрах та показана зміна намагніченості, що є наслідком комплексної взаємодії між іонами літію і заліза, з перевертанням спінів в літієвих феритах.

Отримана інформація має принципове значення при дослідженні впливу заміщення на морфологію, електричні та магнітні властивості наноферитів.

У **четвертому розділі «Заміщення іонами кобальту»** наведено результати дослідження впливу заміщення іонів кобальту на структуру, електричні та магнітні властивості літієвого фериту, отриманого методом золь-гель авто спалювання. В розділі також показана роль рН реакційного середовища під час синтезу на морфологію і властивості нанорозмірних літієвих феритів, заміщених іонами кобальту.

В даному розділі проаналізована структура синтезованого матеріалу. Показано, що заміщення призводить до збільшення сталої ґратки, і співіснування поряд з впорядкованою фазою літієвої шпінелі її роз впорядкованого різновиду.

Месбауєрівські спектри виявили присутність трьох магнітовпорядкованих компонент, що дозволило автору встановити роль поверхні в зміні властивостей синтезованої структури, а також запропонувати оригінальну методику оцінки розмірів частинок при врахуванні параметрів месбауєрівської «поверхневої» компоненти.

Проведені магнітні вимірювання показали, що при збільшенні вмісту іонів Co^{2+} в складі фериту ширина петлі гістерезису зростає, що вказує на те, що магнітом'який матеріал змінюється до магнітожорсткого при даному заміщенні. Отримано ряд залежностей, які показують вплив заміщення як на структурно-морфологічні характеристики, так і на фізичні властивості синтезованого фериту.

Порівняння отриманих результатів з літературними даними свідчить про ефективність використаних методичних підходів для оцінки впливу заміщення на основні характеристики феритових систем.

У **п'ятому розділі «Заміщення іонами нікелю»** представлено результати дослідження структури, морфології, електричних та магнітних властивостей системи зразків складу $\text{Li}_{0.5-x/2}\text{Fe}_{2.5-x/2}\text{Ni}_x\text{O}_4$, де $x=0,0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$ і $1,0$, отриманих методом золь-гель автоспалювання.

Значення сталої ґратки поступово зростає із збільшенням вмісту іонів нікелю. Автор пов'язує таку залежність більшим значенням іонного радіуса іона, що впроваджується ($0,69 \text{ \AA}$), порівняно із радіусом тривалентного заліза ($0,64 \text{ \AA}$). Зменшення X-променевої густини і питомої площі поверхні для зразка $x=1,0$, відбувається за рахунок зменшення розмірів октапорожнин, викликаних відсутністю

іонів літію з великим іонним радіусом, і, відповідно, зменшенням міжграткових надобмінних відстаней.

Розмір кристалітів синтезованих зразків знаходиться в межах 25-45 нм, що дозволяє віднести їх до розряду нанокристалічних структур. Мессбауерівські спектри також, як і у випадку заміщення іонами кобальту, показали три магнітовпорядковані компоненти, що свідчить про суттєвий вплив поверхні при дослідженні частинок розмірами до 100 нм, і парамагнітний дублет, параметри яких змінюються при зміні вмісту іонів нікелю.

Показано, що впровадження іонів Ni^{2+} замість Fe^{3+} призводить до зміни механізму провідності (від *n*- до *p*-типу).

У шостому розділі «Заміщення іонами алюмінію» представлено результати дослідження $Li_{0.5}Al_xFe_{2.5-x}O_4$ фериту, синтезованого методом золь-гель автоспалювання, в якому рН реакційного середовища =7. Показано, що всі склади, отримані методом золь-гель автоспалювання виявляють однофазну кубічну шпінельну структуру просторової групи $Fd\bar{3}m$ і вказують на відсутність інших фаз. Середній розмір кристалітів змінюється від 38 до 41 нм. Із заміщенням алюмінію інтенсивність центрального максимуму збільшується а інтенсивність інших піків зменшується. Це є наслідком зменшення розмірів кристалітів феритових частинок.

Показано, що зміна магнітних параметрів при збільшенні вмісту алюмінію змінюється немонотонно, що автор пов'язує з особливостями процесів поляризації, що має місце при такому заміщенні.

Дослідження електричних властивостей показали, що всі склади виявляють діелектричну дисперсію, де і дійсна і уявна частини діелектричної проникності швидко зменшуються зі збільшенням частоти в низькочастотній області і майже не залежить від частоти у високочастотній області. Зменшення уявної частини діелектричної сталої явно більше порівняно з дійсною частиною. Така поведінка діелектричної проникності пояснюється на основі моделі Вагнера-Купса, згідно якої діелектрична структура матеріалу розглядається як композиція подвійних шарів.

Перший шар є в деякій мірі добре провідний матеріал, який розділений другим тонким шаром (границею зерна) з відносно низькою провідністю. Границі зерен чинять більший вплив при низьких частотах тоді як феритові зерна чинять більший вплив на високих частотах. Існування переважаючої кількості іонів тривалентного заліза і меншої кількості іонів двовалентного заліза роблять феритовий матеріал дипольним. У випадку наночастинок границі зерен і зерна складають більшу кількість порівняно з об'ємним матеріалом. В наноматеріалах створюються додаткові умови отримання високих значень діелектричної сталої внаслідок значної поверхневої поляризації за рахунок великої площі поверхні окремих зерен. В низькочастотній області поверхнева поляризація відіграє домінуючу роль порівняно з електронною чи іонною і визначає діелектричні властивості феритового матеріалу.

Температурна залежність провідності і дійсної частини діелектричної проникності в області температур 350-400К носить аномальний характер, що дає підставу стверджувати про прояв сегнетоелектричних властивостей в даному околі температур. З вимірювань і отриманих даних можна зробити висновок, що заміщення Al^{3+} відіграє важливу роль в модифікації магнітних і електричних властивостей літієвих феритів.

В розділі 7 «Заміщення іонами магнію» здійснено комплексне дослідження структури, морфології, електричних та магнітних властивостей літій-залізних шпінелей, заміщених іонами магнію та встановлено, що всі магній-заміщені системи є однофазними шпінелями просторової групи $Fd\bar{3}m$. Отримані системи відносяться до нанометрового діапазону з розмірами $\sim 14-30$ нм. Із збільшенням концентрації магнію (x) тетраедричні радіуси поступово збільшуються, в той час, як октаедричні зменшуються. Загальний іонний радіус також збільшується, що відображено у збільшенні сталої ґратки. Показано, що заміщення в тетраедричну позицію відіграє домінуючу роль у залежності зміни сталої ґратки від складу. Показано, що катіони літію займають тільки В-позиції, тоді як іони заліза і магнію займають як А- так і В-підґратку. Іони заліза перерозподіляються по А і В-підґратках у співвідношенні приблизно 4:6 а іони магнію 8:2, відповідно.

Показано, що реакційне середовище значною мірою впливає на морфологію отриманого продукту. Так, розмір кристалітів, отриманих при $pH=7$ знаходиться в межах ~ 20 нм, тоді як при $pH=3$ і $pH=9$ кристаліти порівняно більш укрупнені і рівні $\sim 25-35$ нм. Це пояснюється впливом аміаку, який збільшує хелатування катіонів металу з цитратами і сприяє утворенню пористої тривимірної (3D) структури в нітрат-цитратних ксерогелях. Підвищення температури і швидкості екзотермічної реакції при $pH=7$ попереджує агломерацію кристалітів.

Показано, що основний вклад в діелектричну дисперсію синтезованої системи вносять дипольна і міжгранична поляризації. Високі значення діелектричної проникності в області малих частот при кімнатній температурі виникають внаслідок обміну електронами між іонами заліза за механізмом $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ і значним впливом міжзеренних границь. Збільшення низькочастотної діелектричної сталої спричинено впливом електронного обміну $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$, що виникає у фериті в результаті локального зміщення електронів в напрямку прикладеного електричного поля.

Провідність 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 суттєво відрізняються між собою і складають значення 2,46 еВ для активаційного механізму і 1,42 еВ для стрибкового. Міграція електронів при стрибковому механізмі переносу здійснюється по октапозиціях з довжиною стрибка $2,950 \pm 0,002$ Å. Отримані результати дають інформацію про зміну властивостей матеріалу, викликану заміщенням, що також представляє науковий та практичний інтерес.

Достовірність та ступінь обґрунтування наукових положень.

Достовірність та обґрунтованість отриманих результатів дисертаційного дослідження забезпечена: використанням комплексу взаємодоповнюючих методик експериментального дослідження; узгодженістю отриманих результатів, отриманих різними методами як між собою, так і подібними результатами наведеними з в авторитетних міжнародних журналах, що відносяться до науково метричної бази SCOPUS: апробацією результатів роботи на конференціях та наукових семінарах різного рівня – міжнародних, Вітчизняних та ін.; відтворюваністю отриманих експериментальних результатів та їх поясненням на основі сучасних досягнень та уявлень фізикохімії наноматеріалів.

Інтерпретація експериментальних результатів відбувалася комплексно, із залу-

ченням загально визнаних та самостійно створених моделей. З огляду на сказане вище, можна зробити висновок, що представлені у дисертаційній роботі результати є **достовірними**.

Основні результати в роботі викладені авторкою в 26 статтях у фахових журналах (з них 13 статей, що індексуються в Scopus та 3 – у Web of Science), 2 патентах та апробовані на 18 конференціях різного рівня – міжнародних, Вітчизняних.

Підсумовуючи, вважаю, що основні результати та висновки дисертаційної роботи Кайкан Лариси Степанівни є **науково-обґрунтованими**.

Наукова новизна.

Опираючись на аналіз усіх розділів дисертації Кайкан Л.С. можна стверджувати, що вона містить як окремі, так і загальні наукові положення і здобутки, що дозволили авторці прийти до ряду важливих та вагомих висновків.

Зокрема, авторкою дисертаційної роботи встановлено найбільш оптимальні умови проведення синтезу методом золь-гель автоспалювання, зокрема вказано, що відхилення від традиційного співвідношення метал/паливо в бік збільшення останнього призводить до більш інтенсивного і повного перебігу реакцій, що в результаті забезпечує більшу дисперсність і меншу агломерованість отриманої сполуки.

Встановлено вплив рН реакційного середовища на морфологію отриманого продукту. Важливо відзначити висновки, в яких проаналізовано трансформацію магнітних (у випадку заміщення іонами кобальту) і електричних (заміщення іонами нікелю) властивостей а також пояснена причина таких трансформацій.

Практична цінність.

Результати проведених досліджень дозволяють поглибити розуміння процесів, що мають місце при формування структури і морфології синтезованих систем а також враховувати їх вплив на процеси електропровідності і магнітні властивості нанорозмірних феритів.

Оскільки сфера застосувань нанорозмірних феритів дуже широка, кожна галузь їх застосування вимагає особливих підходів до формування необхідних властивостей. Результати, отримані в даній роботі дозволяють модифікувати синтезований матеріал в необхідному напрямку, забезпечуючи бажані вимоги.

Встановлені в роботі взаємозв'язки між способом отримання, структурою і властивостями дозволяють цілеспрямовано формувати оптимальні функціональні параметри, залежно від подальшого застосування нанорозмірних феритів.

Запитання та зауваження.

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

1. Багато методів синтезу, в тому числі і запропонований в даній роботі метод золь-гель автоспалювання передбачає процедуру відпалу, як завершальний етап синтезу. У вашій же роботі нічого не сказано про те, які режими відпалу були застосовані? (кінетика відпалу, температура, час, і кінцеву якість наноферитів тощо)

2. Чи проводився контроль температури і як вона змінювалась у процесі синтезу методом автогоріння та як це впливало на пористість і розмір наноферитів?

3. Розміри синтезованих частинок ви оцінюєте на підставі даних X-променевої дифракції та даних скануючої електронної мікроскопії. Оскільки ці методи дають

результати, що сильно відрізняються один від одного, чи не варто було б доповнити їх іншими, привівши статистичну обробку результатів?

4. Чим зумовлені сильні відмінності у мессбауерівських спектрах систем, зщених іонами алюмінію, отриманих методом автоспалювання і твердофазним методом (рис.6,4). Чи пов'язано це тільки з присутністю домішкових фаз у системі отриманій твердофазним методом?

5. Чому при збільшенні вмісту заміщених іонів магнію значення сталої гра зростає. Іонні радіуси магнію і заліза майже однакові (0.64 Å)?

6. В роботі при визначенні розмірів ОКР використовується метод Шерр (ст.110), Дебая-Шеррера (ст. 112) і Селякова-Шеррера (ст. 263). Чим ці методи відрізняються і чи не можна було б використати якийсь один?

Вказані вище зауваження мають рекомендаційний характер і не стосуються висновків та наукових положень, що формують наукову новизну отриманих результатів, ніяким чином не зменшуючи їх наукову та практичну цінність.

Висновки про відповідність дисертації встановленим вимогам.

Оцінюючи дисертаційну роботу Кайкан Лариси Степанівни в цілому, необхідно відзначити, що вона є об'ємною, завершеною, ґрунтовною експериментальною науковою працею, в якій у повній мірі викладено всі етапи отримання наукових результатів – від критичного аналізу літературних джерел та повноцінному опрацюванню методів і процедур виконання експерименту та детального аналізу усієї сукупності отриманих експериментальних характеристик досліджуваних явищ та побудови несуперечливих моделей перебігу фізико-хімічних процесів. Текст автореферату узгоджений з текстом дисертації, чітко відображає її основні наукові результати та положення.

Дисертаційна робота Кайкан Лариси Степанівни на тему «Синтез, структура та фізичні властивості нанорозмірних заміщених літєвих феритів» повністю відповідає вимогам МОН України до дисертаційних робіт (п.п. 9, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України №567 від 24.07.2013 р., зі змінами, внесеними згідно з постановами Кабінету Міністрів України №656 від 19.08.2015 р., №1159 від 30.12.2015 р. та №567 від 27.07.2016 р.), а її автор, – Кайкан Лариса Степанівна, заслуговує на присвоєння їй наукового ступеня доктора фізико-математичних наук зі спеціальності 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

Вчений секретар Львівського національного університету імені Івана Франка, доцент



27 03.04-30/09 24 01