

## **Відгук**

офіційного опонента на дисертацію

**Кайкан Лариси Степанівни**

**«Синтез, структура та фізичні властивості  
нанорозмірних заміщених літєвих феритів»,**

представлену до захисту на здобуття наукового ступеня

доктора фізико-математичних наук за спеціальністю

01.04.18 – фізика і хімія поверхні

### **Актуальність тематики.**

Останнім часом нанорозмірні ферити шпінелі активно досліджуються внаслідок їх унікальних властивостей і значного числа застосувань у пристроях для високощільного запису інформації, для транспортування лікарських засобів, медичної діагностики, технології феромагнітних рідин, у пристроях електроніки, каталізаторах, сенсорній технології, а також їх застосування для передачі електромагнітних хвиль, оскільки вони характеризуються високим опором і низькими втратами. Крім того можуть мати значні технологічні застосування в широкому діапазоні частот електромагнітних хвиль, включаючи високі і надвисокі частоти. Таким чином, дослідження діелектричної поведінки синтезованих систем на різних частотах є актуальним з погляду технічного застосування.

Діелектричні властивості феритів залежать від ряду факторів, таких як метод приготування, температура обробки, умови спікання, хімічний склад, катіонний розподіл і розмір кристалітів. Приготування феритів нанорозмірного діапазону викликає особливий інтерес, оскільки розміри феритових частинок визначають, чи буде матеріал суперпарамагнітним, однодоменним чи мультидоменним. Існує багато методик, придатних для синтезу наночастинок, однак метод золь-гель автоспалювання, реалізований в даній роботі, виявився найбільш перспективним. Цей метод є простим, не вимагає високих температур або тривалого відпалу і дає можливість отримати доволі дрібні частинки.

Синтез і структурна стабільність літєвих феритів з домішками і без них залишаються на піку досліджень в області магнітних матеріалів. Деякі мультивалентні атоми можуть бути впроваджені в систему для зміни властивостей і зробити їх придатними для особливих використань. Найважливішим в дисертаційному дослідженні є встановлення взаємозв'язків між технологічними 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 стало центральною ідеєю даної роботи.

Критичний аналіз публікацій за тематикою дозволив зробити дисертантці однозначний висновок, що нанорозмірні ферити зі структурою шпінелі є таким

матеріалом, що викликає особливий науково-технічний інтерес завдяки можливості його використання не тільки в області технологій і електроніки, а також в медико-біологічній сфері. В цьому аспекті актуальність роботи Кайкан Л.С., метою якої стало встановлення впливу умов синтезу і заміщення іонів  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  на структуру, морфологію, електричні та магнітні властивості нанорозмірних чистих і заміщених літій-залізних феритів не викликає жодного сумніву. **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).

Дисертація складається зі вступу, 7 розділів, висновків, переліку використаних джерел. Повний обсяг дисертації становить 401 сторінку, з них: 67 таблиць та 154 рисунки, 408 літературних джерел на 41 сторінках. Врахувавши розмір анотацій і той факт, що ряд таблиць і рисунків повністю займають площу сторінки, можна стверджувати, що всі вимоги щодо структури роботи та її обсягу були дотримані.

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 літійєвих феритів зі структурою шпінелі і їх морфологією та електричними і магнітними властивостями.

У **першому розділі** «Отримання і властивості нанорозмірних феритів. Вплив розмірного фактору на основні характеристики феритів зі структурою шпінелі» розглянуто перспективність використання методу золь-гель автогоріння для синтезу нанорозмірних феритів порівняно з традиційними способами синтезу. В роботі ретельно проаналізовані фактори, що впливають на перебіг реакції формування фериту. Особлива увага приділена особливостям застосування дрібних і ультрадрібних порошків синтезованого продукту та відмінностями у їх властивостях порівняно з крупнозернистими «об'ємними» їх аналогами. Зокрема проведено аналіз причин незадовільності використання традиційних методів синтезу для отримання літійєвих чи літійвмісних феритів.

У **другому розділі** «Об'єкти і методи дослідження» описано структуру шпінелі, її можливі структурні модифікації та умови існування. Представлено методіку отримання літійєвого фериту-шпінелі методом золь-гель автоспалювання. Також описано модифікації стандартного процесу, 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 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  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ , отриманої двома способами: традиційним керамічним способом подвійного спікання та методом золь-гель автоспалювання. Обґрунтовано та показано переваги методу автогоріння порівняно з традиційним, керамічним. Зокрема золь-гель метод дозволив зменшити близько у 4 рази розміри кристалітів, що говорить про високу дисперсність системи Li-фериту та збільшити у 20 разів площу питомої поверхні речовини.

Дослідження електричних та магнітних властивостей нанорозмірного літєвого фериту показали, що такий ферит поводить себе як напівпровідник n-типу і його магнітні характеристики є значно високими, порівняно з об'ємними аналогами.

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 іонів кобальту на структуру, електричні та магнітні властивості літєвого фериту, отриманого методом золь-гель автоспалювання, а також показана роль рН реакційного середовища в процесі синтезу та його вплив на морфологію і властивості нанорозмірних літєвих феритів, заміщених іонами кобальту.

Проведені магнітні вимірювання показали, що при збільшенні вмісту іонів  $\text{Co}^{2+}$  в складі фериту ширина петлі гістерезису зростає, і це вказує на те, що магнітом'який матеріал змінюється до магнітожорсткого при даному заміщенні. Слід відмітити, що аналіз мессбауерівських спектрів, який показав присутність трьох магнітовпорядкованих компонент, дав можливість запропонувати оригінальну методику оцінки розмірів частинок на основі врахування площі підспектра, який відповідає атомам заліза, що перебувають на поверхні кристалітів і, відповідно, мають менше значення надобмінного поля на ядрі за рахунок обірваних зв'язків. Отримано ряд залежностей, які показують вплив заміщення як на структурно-морфологічні характеристики, так і на властивості синтезованого фериту.

В результаті синтезу методом золь-гель автоспалювання при різних значеннях рН реакційного середовища отримано однофазні шпінельні ферити просторової групи  $Fd\bar{3}m$ . Виявлено, що реакційне середовище значною мірою впливає на морфологію отриманого продукту. Так, розмір кристалітів, отриманих при рН=7 знаходиться в межах  $\sim 20$  нм, тоді як при рН=3 і рН=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 рН=7 попереджує агломерацію кристалітів.

Отримані результати дисертаційного дослідження є новими. У граничних випадках ці результати співпадають з літературними даними, що свідчить про ефективність використаних методичних підходів та їх достовірність.

**У п'ятому розділі «Заміщення іонами нікелю» представлено** комплексні структурні і діелектричні дослідження 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.

Заміщення іонів  $\text{Ni}^{2+}$  у базовий літєвий ферит впливає на його структурні і діелектричні властивості. Розмір кристалітів синтезованих зразків знаходиться в межах 25-45 нм, що дозволяє віднести їх до нанокристалічної структури. Збільшення концентрації Ni призводить до збільшення параметра ґратки і довжини стрибка електрона між А- і В позиціями, що є відповідальним за механізм провідності у шпінелях при кімнатних температурах. Мессбауерівські спектри показали три магнітовпорядковані компоненти і парамагнітний дублет, параметри яких змінюються при зміні вмісту іонів нікелю.

Діелектрична стала і діелектричний тангенс втрат зменшуються із збільшенням частоти, що вказує на напівпровідникову природу феритів. АС-провідність синтезованих зразків збільшується із збільшенням частоти. Таким чином структурно-морфологічні, мессбауерівські параметри та провідні і діелектричні властивості є чутливими до вмісту іонів нікелю, що дає можливість цілеспрямовано модифікувати матеріал у відповідності до технологічних потреб.

Показано, що впровадження іонів  $\text{Ni}^{2+}$  замість  $\text{Fe}^{3+}$  призводить до важливих модифікацій електричних властивостей зразків, а саме зміні механізму провідності (від n- до p-типу).

Зміна електричної провідності в Li-Ni феритах з температурою пояснюється на основі вузькозонного механізму провідності і формування малих поляронів.

**У шостому розділі «Заміщення іонами алюмінію» представлено** результати досліджень алюміній-заміщеного фериту отриманого методом золь-гель автоспалювання і керамічним методом. Показано, що на відміну від традиційного, керамічного, методу, що дає багатофазну систему, вміст додаткових компонент якої збільшується при збільшенні заміщення, метод автоспалювання для всіх концентрацій заміщуючого елемента дає однофазну систему. Порошки досліджувалися методом рентгенівської дифракції (XRD) та мессбауерівської спектроскопії. Електричні властивості полікристалічних матеріалів вивчалися як функції частоти і складу при кімнатній температурі з використанням діелектричної та імпедансної спектроскопії а також здійснювався аналіз температурних залежностей провідності та основних діелектричних параметрів.

Середній розмір кристалітів складав від 38 до 41 нм. Параметр ґратки, розмір кристалітів і густина зменшуються з вмістом Al, що пояснюється на основі іонного радіуса і густини іонів  $\text{Al}^{3+}$ . Діелектричні властивості показали

нормальну залежність від частоти, що пояснюється на основі теорії Купса і моделі Максвелла-Вагнера. АС-провідність спочатку зростає до  $x=0.1$ , потім зменшується із зростанням вмісту Al. Вимірювання комплексного імпедансу показали наявність двох півкіл для всіх зразків, що свідчить про те, що ємність і опір зразків пов'язані з властивостями зерен і границь зерен. 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 літєвих феритів.

**В розділі 7 «Заміщення іонами магнію»** здійснено комплексне дослідження структури, морфології, електричних та магнітних властивостей літій-залізних шпінелей, заміщених іонами магнію.

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 2.46eV для активаційного механізму і 1.42eV для стрибкового. Міграція електронів при стрибковому механізмі провідності здійснюється по октапозиціях з довжиною стрибка  $\sim 2.950 \pm 0.002 \text{ \AA}$ . Отримані дані дають ґрунтовну інформацію про зміну властивостей матеріалу, зумовлену заміщенням, що також представляє суттєвий науковий та практичний інтерес.

**Достовірність та ступінь обґрунтування наукових положень.** Аналіз отриманих експериментальних результатів дисертаційної роботи Кайкан Лариси Степанівни свідчить про високий рівень планування та реалізації експериментальних досліджень, їх інтерпретації. Це дало можливість здійснити цілісний аналіз та встановити зв'язки між складом, структурою, морфологією та електричними і магнітними властивостями отриманих нанорозмірних феритів. Слід зазначити, що великий об'єм проведених досліджень дозволив сформулювати цілісну та послідовну фізичну картину впливу заміщення на модифікацію електричних і магнітних властивостей нанорозмірних матеріалів та встановити вплив поверхні на загальні характеристики отриманих матеріалів. На мою думку, робота є завершеним дослідженням і з точки зору постановки експериментальних завдань, і з погляду застосування теоретичних моделей для інтерпретації результатів. Достовірність та обґрунтованість отриманих результатів дисертаційного дослідження Кайкан Л.С. забезпечена:

– використанням комплексу взаємодоповнюючих новітніх методик експериментального дослідження та аналізу отриманих експериментальних даних;

– відповідністю сформованих модельних уявлень з експериментально одержаними результатами;

– узгодженістю отриманих результатів з існуючими граничними випадками в науковій літературі;

– апробацією результатів роботи на конференціях та наукових семінарах;

– відтворюваністю отриманих експериментальних результатів та їх поясненням на основі сучасних досягнень хімії і фізики наноматеріалів.

Інтерпретація експериментальних результатів здійснена комплексно, з залученням загальноновизнаних та самостійно створених моделей. З огляду на сказане вище, можна зробити висновок, що представлені у дисертаційній роботі результати є **новими та достовірними**.

**Повнота викладення наукових положень та висновків в опублікованих працях.** 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 презентовані на 18 конференціях, тому пройшли необхідну апробацію.

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

**Наукова новизна.** У дисертаційній роботі Кайкан Л. С. **вперше запропоновано нову** модифіковану технологію формування нанорозмірних феритів зі структурою шпінелі та розкрито механізм взаємозв'язку між технологічними умовами та складом, структурою, морфологією, електричними і магнітними властивостями нанорозмірних феритів.

Зокрема, авторкою дисертаційної роботи **вперше:**

- встановлено оптимальні умови проведення синтезу методом золь-гель автоспалювання, зокрема доведено, 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;
- експериментально встановлено, що при синтезі методом ЗГА чистих і заміщених літєвих феритів найбільш оптимальним є досягнення рН реакційного середовища рівного сім, що призводить до формування високо пористої сітчастої структури ксерогелю, більш повного та інтенсивного процесу авто спалювання, який активізується при температурах 200 – 250<sup>0</sup>С;
- розкрито механізм трансформації структури від впорядкованої шпінелі R<sub>4</sub>32 до розвпорядкованої Fd3m, що зумовлений локалізацією частини іонів кобальту в октапідгратці та показано, що структура синтезованого матеріалу є чутливою до вмісту кобальту;

- встановлено, що впровадження іонів  $Ni^{2+}$  замість  $Fe^{3+}$  в структурі феритової шпінелі призводить до зміни механізму провідності і типу провідності від n- до p-типу;
- встановлено, що літєвий ферит, заміщений іонами алюмінію проявляє аномальну поведінку провідності і діелектричної проникності в околі температур 350-400К, зумовлену проявом сегнетоелектричних властивостей.

**Практична цінність** полягає у тому, що результати проведених досліджень дозволяють поглибити розуміння фізико-хімічних процесів, що мають місце в процесі 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 даній роботі взаємозв'язки між способом отримання, структурою і властивостями дозволяють цілеспрямовано формувати оптимальні функціональні параметри, залежно від напрямку їх подальшого застосування.

Поряд з великою кількістю цікавих нових результатів, отриманих дисертантом, виникає ряд **запитань та зауважень**, зокрема:

1. При синтезі багатокомпонентної системи, якою є досліджувані заміщені шпінелі визначення елементного і фазового складу тільки на підставі X-променевого і рентгенодисперсійного аналізів, на мою думку, є недостатньою. Варто було б доповнити його іншими незалежними методами.

2. Для аналізу впливу рН реакційного середовища вибрано тільки три значення (3, 7 і 9). Для побудови більш гладкої залежності розмірів кристалітів від рН мабуть потрібно було б вибрати більше точок.

3. На рис. 3.1 наведено схему отримання нанорозмірного матеріалу за методом золь-гель авто спалювання, однак, як впливає з опису методики синтезу розділ 2 підрозділ 2.2 в дійсності ряд етапів опущені. Це недолік опису процедури синтезу, чи реально мало місце відхилення від представленої процедури?

4. Чим Ви можете пояснити відмінності у значеннях магнітних параметрів ваших і отриманих з літератури, у випадку кобальт-заміщених літєвих феритів?

5. У роботі в ряді випадків зустрічається термін X-променева дифракція, X-променевий аналіз, тощо, а в ряді випадків – рентгенівська (наприклад, сторінки). Бажано було б дотримуватись однакової термінології.

Зазначені вище зауваження мають рекомендаційний характер і не впливають на висновки та наукові положення, 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, слід підкреслити, що вона є об'ємною, завершеною, ґрунтовною експериментальною науковою працею, в якій з необхідною повнотою викладено всі етапи отримання наукових результатів – від критичного аналізу літературних джерел та повноцінного опису методів і процедур виконання експерименту та детального аналізу усієї сукупності отриманих експериментальних характеристик досліджуваних явищ до побудови несуперечливих моделей перебігу фізико-хімічних процесів. Текст автореферату узгоджений з текстом дисертації, чітко відображає її основні наукові результати та положення.

Отже, дисертаційна робота Кайкан Лариси Степанівни «Синтез, структура та фізичні властивості нанорозмірних заміщених літійвих феритів» є завершеною науковою роботою в рамках постановки мети і задачі; зроблені висновки фізико-хімічно аргументовані і підтверджуються теоретичними та експериментальними даними. Вважаю, що дисертація Кайкан Л.С. за своїм науковим рівнем, актуальністю виконаних досліджень, об'ємом та практичним значенням отриманих в ній результатів, повністю відповідає вимогам МОН України до дисертаційних робіт (п.п. 9, 10, 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:**

Професор кафедри інформаційних систем і мереж  
Національного університету «Львівська політехніка»,  
доктор фізико-математичних наук, професор

 Р. М. Пеленяк



*Голова*  
*Всесвітній сек*

24 03.04-2011  
01 21

*Р. Брескесерський*