

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Тихоненко-Поліщук Юлії Олегівни

**„Статичні та динамічні магнітні властивості наночастинок
феритів-шпінелей та заміщених манганітів”**,

поданої на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.11 – магнетизм

Стрімкий поступ нанотехнологій заклав базис для переходу людської цивілізації на новий щабель розвитку. Нанорозмірні електронні елементи вже більше трьох десятиліть змінюють вигляд комп'ютерних гаджетів, з кожним поколінням зменшуючи їх розміри і збільшуючи обчислювальні потужності. Але це лише окремий приклад серед значної кількості новаторських рішень на основі сучасних нанотехнологій, які втілюються майже в усіх сферах людської діяльності. Особливу роль відіграють наночастинки різних матеріалів, які якщо ще і не використовуються, то вже на етапі впровадження в енергетиці (наприклад, для підвищення ефективності перетворення світлової енергії в сонячних елементах), біології (основа для плазмонних аналізаторів біологічних мікрооб'єктів), агросекторі (підвищення стійкості проти вірусних захворювань кореневищ), медицині (адресна доставка ліків), і т.д.

Магнітні наночастинки, окрім унікальних електричних, механічних та ін. властивостей, характеризуються додатковим ступенем свободи – магнітним моментом, що дозволяє впливати на них за допомогою зовнішнього магнітного поля. Завдяки цьому, ведеться активна робота по впровадженню магнітних наночастинок у техніці, наприклад, в системах зберігання інформації, сенсорах магнітного поля, мікрохвильових елементах і т.п. Окремо потрібно виділити застосування в медицині. На сьогодні магнітні наночастинки вже використовуються у магніторезонансній томографії для підвищення контрасту. Розвивається методика цілеспрямованої доставки ліків, де використання локальних магнітних полів дозволяє сконцентрувати частинки в проблемній області. Нагрівання наночастинок у змінному магнітному полі виступає основою методики магнітної гіпертермії для боротьби з раковими утвореннями. Щодо останнього напрямку, то в світі вже працюють реальні клініки, які намагаються лікувати пацієнтів з певними видами раку простати і мозку. Оскільки ключовим елементом терапевтичної гіпертермії є магнітні наночастинки, то саме оптимізація їх властивостей дасть змогу розширити спектр застосовності методики і підвищити її ефективність. Вирішення цієї задачі потребує глибокого розуміння фізичних механізмів магнітних втрат і знаходження способів впливу на фізичні характеристики частинок, які важливі для їх застосування.

У зв'язку з сказаним вище, тема дисертаційної роботи Тихоненко-Поліщук Ю. О., в якій сформульована важлива наукова задача щодо з'ясування особливостей та закономірностей впливу хімічних заміщень і умов синтезу на статичні та динамічні магнітні властивості наночастинок феритів-шпінелей та заміщених манганітів, є **актуальною**.

Дисертаційна робота займає об'єм в 154 сторінки, містить 40 рисунків, 8 таблиць; складається із вступу, п'яти розділів, висновків та списку літератури із 105 найменувань.

У першому розділі обговорюються загальні властивості магнітних наночастинок у контексті практичних застосувань, зокрема в терапевтичній гіпертермії.

На основі ґрунтовного опрацювання літературних джерел і систематичного аналізу відомих результатів, здобувачу вдалось сформулювати актуальність поставлених в дисертаційній роботі задач, визначити місце, яке мають зайняти отримані в роботі результати. За рахунок розгляду як експериментальної частини проблематики, так і теоретичних напрацювань, виконаний здобувачем літературний огляд в повній мірі відтворює багатогранність та комплексний характер досліджень магнітних властивостей наночастинок у контексті практичних застосувань.

У другому розділі дисертації коротко описуються виготовлені серії наночастинок феритів-шпінелей та заміщених манганітів, методи їх синтезу та основні експериментальні методики. Слід звернути увагу на те, що використані експериментальні методики дають змогу дослідити нанорозмірні системи в багатьох аспектах поставлених задач – морфологію, структурні, магнітні та теплові характеристики.

Третій розділ роботи стосується вивчення магнітних властивостей наночастинок феритів-шпінелей із загальною формулою MFe_2O_4 ($M = Mn, Co, Ni, Zn$). Використання цілого комплексу експериментальних методик, таких як рентгеноструктурний аналіз, просвітлювальна електронна мікроскопія, вібраційна і СКВІД-магнітометрія, а також магнітокалоричні вимінювання, дозволило в повній мірі охарактеризувати структурні та магнітні властивості наночастинок і дати пояснення виявленим особливостям.

Результати рентгеноструктурного аналізу та просвітлювальної електронної мікроскопії показали, що синтезовані порошки феритових наночастинок є однофазними і характеризуються структурою кубічної шпінелі, а отримані частинки – слабо агломеровані, з вузьким розподілом за розмірами. Враховуючи, що частинки феритів-шпінелей є нетоксичними і біосумісними, ці результати задовольняють низці критеріїв для застосування в медичній гіпертермії.

Для дослідження ефективності нагрівання було проведено комплексне дослідження магніто-теплових характеристик. З температурних магнітометричних вимірювань були визначені ключові магнітні параметри наночастинок (температурна зміна намагніченості насичення, температура блокування), а магнітокалоричні вимірювання дозволили охарактеризувати величину енергетичних втрат у змінному магнітному полі.

На основі отриманих з експерименту параметрів здобувачем виконано ґрунтовний порівняльний аналіз і за допомогою числових оцінок зроблено важливий висновок, що ключовими параметрами ансамблю, які суттєво впливають на його енергетичні втрати є магнітна сприйнятливність χ та температура блокування T_b . Так, для наночастинок феритів-шпінелей з підвищеною χ та квазістатичною $T_b \approx 90$ К зроблено оцінку величини втрат, яка майже на два порядки вища за отримані експериментальні значення.

У четвертому розділі описуються і обговорюються магніто-теплові характеристики наночастинок заміщених манганітів в залежності від типу (Nd або Sm) і концентрації (до 10 %) елемента заміщення. Метою досліджень було досягнення «плавного» контролю зсуву температури Кюрі (T_C) і встановлення кореляції між температурою максимального нагріву і T_C , що необхідно для реалізація ідеї «самоконтрольованого» нагріву, викладеної у розділі 1.

Описані в першій частині дослідження кристалічної структури і магнітних властивостей наночастинок заміщених Nd і Sm манганітів детально характеризують зміни кристалічних параметрів і магнітних характеристик в залежності від вмісту елемента легування. Зокрема, продемонстровано монотонне зменшення T_C із збільшенням концентрації.

Наведені результати калориметричних досліджень підтвердили досить високу ефективність нагрівання наночастинок манганітів у змінному магнітному полі. Показано, що ефективність тепловиділення дещо падає із збільшенням вмісту елемента легування, при чому цей ефект слабший для заміщень La \rightarrow Nb, порівняно із заміщеннями La \rightarrow Sm. Також основним результатом цього розділу є встановлення факту, що температура максимального нагріву не перевищує значення температури Кюрі і також проявляє тенденцію до зниження із збільшенням вмісту легуючих елементів.

У другій частині розділу обговорюється вплив температури синтезу на характер змін у параметрах наночастинок манганітів із зміною концентрації легуючих елементів. Так, за низької температури синтезу (1073 К) концентраційні залежності об'єму елементарної комірки, намагніченості насичення і температури Кюрі мають немонотонний характер, тоді як при високій температурі (1573 К) вони виявляють лінійну тенденцію до зменшення із збільшенням вмісту легуючого елемента (в розглядуваному випадку, Nb).

Серед можливих причин такої тенденції обговорюється неповне упорядкування кристалічної структури та відхилення вмісту кисню від його стехіометричного значення при зміні хімічного складу зразків.

П'ятий розділ присвячений розробці процедури аналізу експериментальних даних на основі реалістичних розрахунків польових і температурних залежностей намагніченості. Модельні розрахунки побудовані на основі моделі дворівневого наближення, яка, на відміну від моделі Стонера-Вольфарта, враховує термічно-активовану поведінку магнітного моменту. Також, в деталях обговорюється критерій однодоменності феромагнітної частинки.

Основним результатом цієї частини роботи є досить добра відповідність між експериментально отриманими польовими і температурними залежностями намагніченості та розрахованими кривими для ансамблю наночастинок легованих самарієм манганітів. У основі реалістичних розрахунків лежить припущення про співіснування двох типів наночастинок в ансамблі – ізотропних суперпарамагнітних та сильно анізотропних, які перебувають в блокованому стані. Також враховується розкид наночастинок за розмірами і магнітними параметрами. Розроблений здобувачем підхід дозволяє охарактеризувати ступінь магнітної неоднорідності ансамблю наночастинок та оцінити відносний внесок у теплову ефективність від двох типів частинок.

Викладене вище свідчить про те, що автору дисертації безсумнівно вдалось отримати **нові наукові результати**, основний зміст яких можна сформулювати наступним чином:

1. Систематично проведено експериментальне вивчення структурних, морфологічних і магнітних властивостей наночастинок феритів-шпінелей AFe_2O_4 ($A = Ni, Zn, Co, Mn$). Однозначно обґрунтовано, що основним фізичним механізмом енергетичних втрат таких частинок у змінному магнітному полі є Неелівська релаксація. Отримані результати значно покращують точність і надійність прогнозування питомої ефективності тепловиділення.

2. Експериментально продемонстрована можливість «плавного» зсуву температури Кюрі T_C для наночастинок заміщених манганітів $La_{0,7-x}(Nd, Sm)_xSr_{0,3}MnO_3$ ($x = 0 \div 0,08$) шляхом зміни вмісту легуючого елемента (Nd або Sm). Наночастинки подібної системи досліджувалися вперше. Встановлено нові і важливі особливості зміни магнітного стану наночастинок в залежності від температури, зокрема експериментально показана і теоретично обґрунтована тенденція до зменшення M і T_C із збільшенням вмісту легуючого елемента.

3. Експериментально виявлено немонотонний характер змін основних параметрів (об'єм елементарної комірки V , намагніченість M , температура Кюрі

T_C) ансамблю наночастинок $\text{La}_{0,7-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ ($x = 0 \div 0,10$), синтезованих при температурі 1073 К, тоді як наночастинок синтезованих при 1573 К виявляють монотонну тенденцію у зміні параметрів в залежності від концентрації Nd.

4. Виконано реалістичні розрахунки польових і температурних залежностей намагніченості системи наночастинок з урахуванням розкиду за фізичними параметрами частинок (розміру, магнітного моменту, і т.п.), а також у припущенні про співіснування двох типів наночастинок в ансамблі – блокованих та суперпарамагнітних. Розроблений підхід успішно апробовано для аналізу термо-магнітних характеристик реальних наночастинок $\text{La}_{0,6}\text{Sm}_{0,1}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, для яких отримано задовільну відповідність між експериментом і розрахунком.

Достовірність отриманих в дисертації результатів забезпечується: коректною методичною постановкою експериментів і розрахунків; залученням широкого спектру сучасних експериментальних методик; використанням існуючих теоретичних уявлень про природу магнетизму в однодомених наночастинках; побудовою теоретичних моделей, що за характером відповідають проведеним експериментам; взаємно узгодженою і несуперечливою системою доказів.

Практична значимість результатів полягає в можливості їх використання для прогнозування поведінки магнітних наночастинок феритів-шпінелей та заміщених манганітів у низькочастотних та високочастотних магнітних полях, а також для розробки наноматеріалів з керованими і відтворюваними магнітними параметрами, перспективних з точки зору їх застосування у різних технічних та медичних напрямках, зокрема у якості індукторів тепла в гіпертермії.

По рецензованій роботі можна зробити наступні **зауваження**:

1. У підрозділі 1.3 літературного огляду обговорюються такі моделі для опису перемагнічування наночастинок як теорія лінійного відгуку і модель дворівневого наближення, базисом для яких виступають класичні теорії релаксації Нееля-Брауна і модель Стонера-Вольфарта. Останні лише коротко згадуються, тоді як стислий опис цих моделей зміг би пришвидшити і покращити сприйняття описаних моделей.

2. Вибрані здобувачем позначення серій зразків дещо невдалі, оскільки постійно виникає потреба звертатися до таблиці 2.1 для уточнення даних про тип і склад наночастинок.

3. У розділі 4 дисертаційної роботи використовується поняття середньої температури Кюрі T_C , проте чіткого визначення цьому поняттю не дається.

4. Одним із результатів, описаним в підрозділі 5.2, є задовільна відповідність між експериментально отриманими залежностями намагніченості від магнівного поля і розрахованими кривими. Для підсилення цього твердження, автору дисертації слід було б визначити певний кількісний параметр, який би характеризував таку відповідність, а не обмежитись лише візуальним порівнянням.

Однак, наведені зауваження не зменшують загальної позитивної оцінки дисертаційної роботи.

Результати дисертаційної роботи в повній мірі відображені в публікаціях та авторефераті і можуть бути використані в організаціях, що займаються дослідженнями електронної структури матеріалів, таких як Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Інститут фізики НАН України, Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України, Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О. Галкіна НАН України та ін., та в наукових установах, що займаються проблематикою виготовлення та використання магнітних наночастинок для терапевтичної гіпертермії, зокрема в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, Інституті експериментальної патології, онкології і радіобіології ім. Р. Є. Кавецького НАН України, та ін.

Зваживши на викладене вище, вважаю, що рецензована робота представляє собою систематичне і закінчене наукове дослідження, яке містить актуальні та нові наукові результати, та повністю відповідає вимогам п.п. 9,11,12,13. «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженою постановою КМУ №567 від 24.07.2013р. (зі змінами, внесеними згідно з Постановами КМУ №656 від 19.08.2015р. та №1159 від 30.12.2015р.) до кандидатських дисертацій, а її автор, Тихоненко-Поліщук Юлія Олегівна, безсумнівно заслуговує присвоєння наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.11 – магнетизм.

Доктор фізико-математичних наук, професор,
професор кафедри фізики металів
фізичного факультету
Київського національного університету
імені Тараса Шевченка

ПІДПИС ЗАСВІДЧУЮ
ВЧЕНИЙ СЕКРЕТАР
КАРАУЛЬНА Н. В.
09.10.2017р.



М. П. Семенко