

**ВІДГУК**  
**офіційного опонента на дисертаційну роботу**  
**Заморського Владіслава Олексійовича**

на тему «Керування магнітними характеристиками та контроль гістерезисних втрат у феритових наночастинках та нанокompозитах»,  
представлену на здобуття ступеня доктора філософії  
в галузі знань 10 Природничі науки  
за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали

**Актуальність теми дисертації.**

Дисертаційне дослідження В.О. Заморського присвячене створенню наукових основ керування магнітними властивостями магнітних нанорозмірних частинок на основі оксидів заліза. Магнітні нанорозмірні матеріали знайшли широке використання у численних галузях науки і технологій. Зокрема, феромагнітні нанорозмірні частинки мають перспективу застосування у біомедичних цілях – наприклад, для магнітної гіпертермії. Функціональні характеристики таких матеріалів напряду залежать від їхніх магнітних властивостей, які визначаються структурно-фазовими характеристиками. Тому дослідження магнітних властивостей магнітних наночастинок в залежності від їхнього хімічного складу, структури, параметрів отримання та обробки, а також поглиблення фундаментального розуміння природи фізичних процесів, які впливають на ці залежності, є вкрай важливими для розробки новітніх функціональних матеріалів. Саме тому **актуальність** даної дисертаційної роботи **не викликає жодних сумнівів**.

**Оцінка обґрунтованості наукових результатів дисертації, їхньої достовірності та новизни.**

Наукова новизна результатів дисертаційного дослідження полягає в наступному:

1. Вперше проведено систематичні дослідження магнітних і калориметричних властивостей нанопорошків нікель-цинкових феритів  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  з середнім розміром наночастинок  $\sim 55$  нм в широкому діапазоні концентрацій  $0 \leq x \leq 0,8$ . Показано, що немонотонний характер концентраційної залежності намагніченості є результатом комплексної трансформації обмінних взаємодій, спричиненої різним розміром та спіновим станом іонів  $Ni^{2+}$  і  $Zn^{2+}$ , у відповідності з висновками теорії Яфета–Кіттеля.

2. На прикладі нікель-цинкових наноферитів різних концентрацій експериментально підтверджено, що за умов дії змінного магнітного поля

ефективність нагріву магнітних наночастинок суттєво зменшується за наближення їх температури до точки Кюрі, що дозволяє розробити системи, які унеможливають їх нагрів вище заданої температури. Визначена область концентрацій, в межах якої параметри магнітних наночастинок задовольняють вимогам для їх використання в якості індукторів нагріву в самоконтрольованій магнітній гіпертермії.

3. Для ансамблів суперпарамагнітних наночастинок  $AFe_2O_4$  ( $A = Ni, Zn, Co$ ) виконано порівняння двох різних підходів для розрахунку функцій розподілу наночастинок за розмірами. На додаток до традиційного підходу, який полягає в отриманні таких функцій з даних просвічуючої електронної мікроскопії, запропоновано використовувати процедуру, яка ґрунтується на отриманні цих функцій з аналізу результатів магнітометрії. Зроблено висновок, що запропонований підхід є достатньо ефективним для аналізу ступеня неоднорідності магнітних параметрів ансамблю наночастинок та прогнозування його поведінки під дією електромагнітних полів.

4. Експериментально показано, що синтез композитних наночастинок ядро/оболонка, які включають в себе комбінацію магнітно-твердих  $CoFe_2O_3$  і магнітно-м'яких  $Fe_3O_4$  матеріалів, дозволяє в широких межах варіювати магнітні параметри, зокрема коерцитивну силу і ефективну константу анізотропії. Для двох типів композитних магнітних наночастинок,  $CoFe_2O_4/Fe_3O_4$  і  $Fe_3O_4/CoFe_2O_4$ , вперше отримані кількісні дані щодо впливу товщини оболонки на величину ефективної константи анізотропії. Показано, що нанесення  $CoFe_2O_4$  оболонки товщиною 2,5 нм на наночастинки  $Fe_3O_4$  призводить до майже трикратного збільшення ефективної константи анізотропії (з  $1,8 \times 10^5$  до  $5,3 \times 10^5$  Дж/м<sup>3</sup>), а нанесення  $Fe_3O_4$  оболонки такої ж товщини на наночастинки  $CoFe_2O_4$  – до майже п'ятикратного її зменшення (з  $9,7 \times 10^5$  до  $1,9 \times 10^5$  Дж/м<sup>3</sup>), що пов'язано з набуванням наночастинками комбінованих властивостей ядра та оболонки, але не просто їх суми.

5. Для композитних наночастинок  $Fe_3O_4/CoFe_2O_4$  з різною товщиною оболонки виконано дослідження енергетичних втрат за умов дії змінного магнітного поля. Для аналізу впливу товщини оболонки на параметри енергетичних втрат виконано порівняння двох підходів: визначення питомих втрат потужності із калориметричних вимірювань і їх розрахунок, виходячи з обчислень площі петлі гістерезису. Показано, що нанесення оболонки дозволяє керувати параметрами енергетичних втрат і може приводити до суттєвого збільшення питомих втрат потужності. Зроблено висновок, що архітектура

ядро/оболонка може слугувати ефективним інструментом для керування статичною та динамічною поведінкою магнітних наночастинок.

6. Вперше показано, що наночастинок  $\text{NaFeO}_2$  відразу після їх виготовлення знаходяться в метастабільному стані, та при довготривалій витримці за кімнатної температури мають тенденцію переходити в рівноважний стан. Енергія, що виділяється при знятті мікродеформації кристалічної ґратки, достатня для зміни структури кристалічної фази наночастинок. Еволюція параметрів кристалічної структури та магнітних особливостей вказує на процеси релаксації при старінні і призводить до сильної трансформації магнітних параметрів наночастинок.

7. Вперше експериментально показано, що ферити натрію  $\text{NaFeO}_2$ , які є неколінеарними антиферромагнетиками в об'ємному стані, демонструють відносно велику результуючу намагніченість при переході до нанометрових масштабів (~32 нм). Експериментально підтверджено, що за умов дії змінного магнітного поля рідина на основі наночастинок  $\text{NaFeO}_2$  починає ефективно нагріватись, якщо амплітуда змінного магнітного поля перевищує порогову величину, яка визначається значенням коерцитивної сили  $\text{NaFeO}_2$  (5 мТл).

Всі викладені положення наукової новизни є **переконливо обґрунтованими**, базуються, зокрема, на експериментальних результатах, отриманих за допомогою сучасних методів дослідження високої роздільної здатності, тому їх достовірність не викликає сумнівів. Високий науковий рівень даної роботи також переконливо підтверджується тим, що її результати оприлюднено в 6 наукових статтях, всі з яких опубліковано в журналах, що індексуються міжнародними наукометричними базами даних Scopus та Web of Science. Більше того, 4 з цих статей опубліковано в журналах, що відносяться до першого та другого кuartилів (Q1–Q2) відповідно до Scimago Journal & Country Rank.

В той самий час, не піддаючи сумніву наукову значимість та достовірність пунктів новизни, що представляється до захисту, варто відзначити, що, на мою думку, інколи їх *сформульовано не зовсім вдало*. Наприклад, «...архітектура ядро/оболонка може слугувати ефективним інструментом для керування статичною та динамічною поведінкою магнітних наночастинок» – вважаю, що в даному контексті не коректно використовувати термін «архітектура». Чи може «архітектура» бути «інструментом»? «Статичною і динамічною поведінкою» – що мається на увазі під «поведінкою» і що відноситься до її статичного та динамічного варіантів? «Вперше показано, що наночастинок  $\text{NaFeO}_2$  відразу після їх виготовлення» – який час підпадає під визначення «відразу після

виготовлення»? Можливо, більш доречно було б використання терміну «у вихідному стані». Тощо.

**Задачі дослідження**, поставлені задля досягнення мети дисертаційної роботи, сформульовані за результатами критичного аналізу наукової літератури, опублікованої у престижних фахових журналах, і **виконані повною мірою**.

#### **Дотримання принципів академічної доброчесності.**

Аналіз наданого звіту подібності дисертаційної роботи на текстові співпадіння (6,29%) засвідчує, що дисертаційна робота Заморського В.О. є **оригінальною науковою працею**, підготовленою за результатами власних наукових досліджень. Ознак недотримання принципів академічної доброчесності – плагіату чи фальсифікацій – не виявлено.

#### **Мова та стиль викладення результатів.**

Дисертаційна робота написана українською мовою, витриманою у науковому стилі. Подекуди трапляються граматичні помилки, одруківки та вживання некоректних термінів, *що в цілому не впливає на якість дисертації*. Матеріал викладено послідовно та логічно.

Дисертація складається з анотації, викладеної державною та англійською мовами, вступу, 5 розділів, висновків, списку використаної літератури та додатку А, в якому наведено інформацію щодо наукових праць, в яких опубліковано основні результати дослідження. Загальний обсяг дисертаційної роботи складає 118 сторінок, з них 92 сторінка – основного тексту.

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету та задачі дослідження. Зазначено зв'язок роботи з держбюджетними роботами, що виконувалися у відділі фізики плівок Інституту магнетизму НАН України та МОН України (№№ 0114U000092, 0119U100469, 0120U100457, 0121U109049). Надано інформацію щодо об'єкту та предмету дослідження, а також використаних методів експериментальних досліджень. Сформульовано положення наукової новизни, окреслено практичне значення отриманих результатів, а також їх апробацію на 8 міжнародних конференціях та висвітлення у 6 статтях, опублікованих у престижних фахових виданнях, що індексуються наукометричними базами даних Scopus та Web of Science.

У **першому розділі** представлено результати критичного аналізу публікацій за тематикою фізики магнітних нанорозмірних частинок. Зокрема, окреслено вимоги до магнітних характеристик нанорозмірних частинок,

необхідних для їх практичного застосування у біомедичній галузі. Розглянуто механізми нагріву частинок під дією зовнішнього магнітного поля. Окреслено задачі, які залишаються на теперішній час невирішеними і обумовлюють актуальність даного дисертаційного дослідження.

У **другому розділі** описано методику отримання нанорозмірних частинок нікель-цинкових феритів, частинок зі структурою ядро/оболонка, феритів натрію. Надано інформацію щодо використаних у роботі експериментальних методів дослідження – рентгеноструктурного фазового аналізу, електронної мікроскопії з мікрорентгеноспектральним аналізом, вібраційної магнітометрії, калориметрії.

У **третьому розділі** представлено результати структурних і магнітних досліджень нанорозмірних порошоків нікель-цинкових феритів в залежності від концентрації в них Ni і Zn. Визначено концентраційний інтервал, який обумовлює температуру Кюрі порошку, близьку до температури гіпертермічної терапії, і показано, що ефективність нагріву нанорозмірного матеріалу в околі цієї температури суттєво знижується, відкриваючи перспективу використання даних магнітних наночастинок для біомедичних застосувань.

У підрозділі 3.1 наведено загальну інформацію щодо магнітних властивостей нікелевого і цинкового феритів у масивному стані та обґрунтовано ідею, що часткове заміщення нікелю цинком у фериті та синтез на основі такого матеріалу нанорозмірних частинок дозволить здійснювати контроль намагніченості та температури Кюрі порошку.

У підрозділі 3.1.1 наведено результати дослідження структури та хімічного складу синтезованих наночастинок. Показано, що у всьому дослідженому концентраційному інтервалі частинки є кристалічними, мають структуру шпінелі, суттєвої їх агломерації не спостерігається. Параметр решітки збільшується зі збільшенням концентрації Zn, в той час як концентраційна залежність розміру частинок не є монотонною і характеризується максимумом за концентрації  $x=0,75$  у сполуці  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ .

У підрозділі 3.1.2 показано, що варіювання концентрацій Ni і Zn у шпінелі  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  дозволяє контролювати намагніченість насичення та температуру Кюрі нанорозмірних частинок. Визначено концентраційний інтервал, який дозволяє отримати температуру Кюрі нанорозмірного матеріалу, близьку до температури гіпертермічної терапії.

У підрозділі 3.1.3 представлено результати калориметричних досліджень магнітних рідин на основі наночастинок  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ . Визначено концентраційний інтервал хімічного складу даної шпінелі, який визначає

характеристики нагріву рідини, придатні для практичного використання у гіпертермії.

У **четвертому розділі** представлено результати експериментальних та розрахункових досліджень впливу розмірних ефектів на магнітні характеристики нанорозмірних частинок.

У підрозділі 4.1 запропоновано підхід до аналізу розкиду наночастинок за розмірами, що базується на даних, отриманих з польових залежностей намагніченості шпінелей  $A\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $A = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Co}$ ). Даний підхід має задовільне узгодження з прямими експериментальними результатами, отриманими «класичним» для даної задачі методом трансмісійної електронної мікроскопії.

У підрозділі 4.2 показано, що синтез композитних наноструктур зі структурою ядро/оболонка із варіюванням їхніх параметрів (інверсія магнітно-твердих і магнітно-м'яких шарів в якості матеріалів ядра і оболонки, зміна їхньої товщини) є ефективним методом впливу на магнітні характеристики наноструктур – коерцитивну силу, намагніченість насичення, ефективну анізотропію.

У підрозділі 4.3 шляхом калориметричних досліджень і розрахунків на основі даних магнітометрії показано немонотонний характер залежності теплових втрат потужності композиту з ядром  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  і оболонкою  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  в залежності від товщини оболонки.

У **п'ятому розділі** представлено результати структурних і магнітних досліджень нанорозмірних частинок  $\text{NaFeO}_2$ , які у масивному стані проявляють антиферомагнітні властивості, однак за переходу до нанорозмірного масштабу можуть характеризуватися вираженою результируючою намагніченістю.

У підрозділі 5.1 показано, що нанорозмірні частинки  $\text{NaFeO}_2$  у вихідному стані характеризуються метастабільною структурою. Природнє старіння упродовж 10000 годин обумовлює структурну модифікацію, рушійною силою якої є вивільнення енергії в процесі релаксації мікродеформацій кристалічної ґратки. Структурні зміни мають істотний вплив на магнітні характеристики нанорозмірних частинок.

У підрозділі 5.2 представлено результати дослідження магнітних характеристик нанорозмірних частинок  $\text{NaFeO}_2$ , підданих природньому старінню. Досліджено температурні залежності коерцитивної сили та намагнічування насичення даних порошків та визначено їхню температуру блокування, яка виявилася достатньо вищою за кімнатну. Останній результат дозволив зробити висновок, що за кімнатної температури переважаючий

механізм енергетичних втрат частинок  $\text{NaFeO}_2$  буде обумовлений гістерезисним перемагнічуванням.

У підрозділі 5.3 висвітлено результати калориметричних досліджень магнітних рідин на основі частинок  $\text{NaFeO}_2$ . Зокрема, визначено, що залежність питомих втрат потужності даних рідин від амплітуди прикладеного змінного магнітного поля практично не зазнає впливу концентрації частинок у рідині та має пороговий характер.

### **Оприлюднення результатів дисертаційної роботи.**

Наукові результати дисертації висвітлені у **6** наукових публікаціях здобувача, всі з яких опубліковано у журналах, що індексуються міжнародними наукометричними базами даних Web of Science та Scopus. Також необхідно зазначити, що **4** з цих статей опубліковано у виданнях, віднесених до першого і другого кuartилів (Q1–Q2) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank або Journal Citation Reports. Також результати дисертації апробовано на **8** наукових міжнародних конференціях. У дисертації здобувача не виявлено елементів плагіату чи фальсифікації, а схожість тексту з відкритими джерелами є мінімальною. Всі основні наукові результати, представлені в дисертаційній роботі здобувача, повністю відображено в його наукових публікаціях.

До дисертації, на мою думку, слід зробити наступні **зауваження та рекомендації**:

- 1) У підсумках до розділу 1 зазначено, що «Наночастинки феритів-шпінелей  $\text{AFe}_2\text{O}_4$  (A – зазвичай це Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) одними з перших знайшли використання у якості індукторів тепла». Хоча в самому розділі 1 конкретні матеріали не обговорюються.
- 2) На початку підрозділу 3.1 наведено загальну інформацію щодо магнітних властивостей нікелевого і цинкового феритів у масивному стані та обґрунтовано ідею, що часткове заміщення нікелю цинком у фериті та синтез на основі такого матеріалу нанорозмірних частинок дозволить здійснювати контроль намагніченості та температури Кюрі порошку. Вважаю, що дану інформацію доцільніше було б викласти у першому розділі дисертації – літературному огляді. При цьому, не зрозуміло, чому підрозділи розділу 3 мають триступеневу нумерацію. На мою думку доцільнішою була б нумерація підрозділів 3.1, 3.2, 3.3 замість 3.1.1, 3.1.2, 3.1.3.

- 3) Таблиця 3.1 (стор. 47) містить числові значення коефіцієнта Брега та форм-фактору відповідності для нікель-цинкових феритів різної концентрації, однак обговорення даних параметрів в тексті дисертації відсутнє. Для наведених у цій та аналогічних таблицях значень параметра кристалічної ґратки та розміру частинок доцільно було б зазначити довірчі інтервали.
- 4) В підписі до рис. 3.5 (стор. 51) зазначено «Залежність намагніченості насичення від вмісту цинку для наночастинок  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , отримана за температури **140 К.** ... Вимірювання виконані за температури **5 К.**», що дещо спантеличує.
- 5) На Дифрактограмах, представлених на рис. 4.5, відсутнє індиціювання рефлексів. Більше того, в роботі не наведено інформації щодо зміни параметрів кристалічної будови композитних частинок зі структурою ядро/оболонка в залежності від матеріалу ядра та товщини оболонки, хоча неозброєним оком спостерігається зміна кутового положення дифракційних максимумів. Доцільно було б проаналізувати взаємозв'язок між параметрами кристалічної будови композитів та їхніми магнітними властивостям.
- 6) В підрозділі 4.1 показано, що апроксимація польових залежностей намагніченості шпінелей  $A\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $A = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Co}$ ) функцією Ланжевена в монодисперсному наближенні забезпечує гірше узгодження з експериментальними результатами порівняно з апроксимацією функцією Ланжевена, зваженою на функцію розподілу за величиною магнітних моментів. Доцільно було б навести певні чисельні оцінки ефективності апроксимації цими функціями.
- 7) У підрозділі 4.3 показано, що зниження значення питомої втрати потужності композиту з ядром  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  і оболонкою  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  товщиною 2,5 нм зумовлено тим, що максимального прикладеного поля недостатньо для подолання коерцитивної сили композиту. Доцільно було б провести аналогічні дослідження у більших полях з метою отримання додаткової інформації щодо залежності теплових втрат потужності від товщини оболонки.
- 8) В підрозділі 5.2 показано, що наночастинки  $\text{NaFeO}_2$  у вихідному стані та після витримки за кімнатної температури упродовж 10000 годин характеризуються відмінними структурою та магнітними властивостями, що обумовлено вивільненням енергії в процесі зняття мікрореформації кристалічної ґратки. Однак, чи є отримана структура



стабільною чи за подальшої витримки спостерігатиметься її наступна модифікація? Адаже за даними структурного аналізу після витримки все ще спостерігається деформація кристалічної ґратки на рівні 0,41%. Доцільно було б провести термічну обробку даних порошоків з метою активації процесу штучного старіння для отримання інформації щодо стабільності сформованої структури.

9) Зауваження щодо формулювання пунктів наукової новизни наведено на стор. 3 даного відгуку.

10) У тексті дисертації, як і в будь-якій іншій роботі, трапляються помилки, одруківки, неточності оформлення, інколи вживаються некоректні терміни. Приклади:

- стор. 25, речення «Виявляється, що» обривається рисунком 1.3;
- в роботі використовуються різні одиниці виміру температури – К, °С, °С (К);
- стор. 40, речення «Параметри кристалографічної решітки однофазного продукту розраховували методом Рітвельда» – решітка є кристалічною, а що є «однофазним продуктом» незрозуміло;
- на рис. 4.10 відсутнє посилання в тексті дисертації;
- певні посилання у списку використаної літератури оформлені не за вимогами та містять зайві символи. Наприклад, [69] С. ANTONIAK and M. FARLE, “MAGNETISM AT THE NANOSCALE: THE CASE OF  $\text{FePt}$ ,” Mod. Phys. Lett. B, vol. 21, no. 18, pp. 1111–1131, 2007, doi: 10.1142/S0217984907013821.

Зроблені зауваження мають **рекомендаційний характер і ніяк не знижують загальну високу оцінку** дисертаційної роботи О.В. Заморського.

### **Висновок про дисертаційну роботу.**

Вважаю, що дисертаційна робота здобувача ступеня доктора філософії Заморського Владіслава Олексійовича на тему «Керування магнітними характеристиками та контроль гістерезисних втрат у феритових наночастинках та нанокомпозитах» виконана на достатньо високому науковому та методичному рівні, не порушує принципів академічної доброчесності та є завершеним науковим дослідженням, результати якого мають істотне значення для розвитку уявлень щодо фізики технічно-актуальних магнітних наноматеріалів.

Дисертаційна робота за актуальністю, практичною цінністю та науковою новизною повністю відповідає вимогам чинного законодавства України, що

передбачені пунктами 6–9 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44.

Здобувач **Заморський Владіслав Олексійович** **заслуговує на присудження ступеня доктора філософії** в галузі знань «10 Природничі науки» за спеціальністю «105 Прикладна фізика та наноматеріали».

**Офіційний опонент:**

Директор навчально-наукового інституту матеріалознавства та зварювання імені Є.О. Патона  
КПІ ім. Ігоря Сікорського,  
доктор фізико-математичних наук,  
старший дослідник

Ігор ВЛАДИМИРСЬКИЙ

«22» серпня 2023 року

Підпис

І.А. Владимирського засвідчую

Учений секретар  
КПІ ім. Ігоря Сікорського,  
кандидат технічних наук, доцент

Валерія ХОЛЯВКО