

ВІДГУК ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА

на дисертаційну роботу Боднарука Андрія Васильовича
«Критичні та нелінійні властивості магнітних нанопорошків та
магнітоактивних еластомерів»,

подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук
за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

Актуальність теми роботи. Дисертаційна робота присвячена дослідженню процесів перемагнічування ансамблю магнітних наночастинок $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ поблизу точки Кюрі T_C та встановлення впливу еластичності матриці та магнітоіндукованої анізотропії на магнітні властивості магнітоактивних еластомерів.

На сьогодні нанопорошки використовують в різних сферах життєдіяльності людини, зокрема в медицині – це цільова доставка ліків в клітини, як контраст в магніто-резонансній томографії (МРТ), та інше. Також наночастинок манганітів типу $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, що досліджувалися у дисертації, використовують у медичній гіпертермії. Але особливості та умови таких використань залежать від поведінки цих магнітних матеріалів в області поблизу точки Кюрі, тому основним питанням подальших досліджень у цих напрямках є забезпечення надійного контролю та передбачення поведінки неоднорідних магнітних середовищ. Зважаючи на те, що на даний час вже накопичена величезна кількість інформації щодо поведінки таких матеріалів в магнітних полях, опис поведінки не зовсім однорідних ансамблів магнітних наночастинок в області точки Кюрі залишається нетривіальним і значною мірою невирішеним завданням.

Композити на основі магнітоактивних еластомерів є цікавими не тільки з фундаментальної точки зору розуміння їх властивостей у магнітних полях, але й з точки зору їх практичного застосування у промислових та біологічних технологіях. Серед цікавих властивостей магнітоактивних еластомерів є величина вимушеної стрикції у магнітному полі, зміна пружних модулів на кілька порядків тощо. Дослідження магнітних властивостей магнітоактивних еластомерів проводили, зазвичай, за кімнатної температури. В дисертаційному дослідженні запропоновано прямий експеримент, де для одного і того ж зразка, можна отримати криві перемагнічування за різних температур. А також показано, що охолодження в ненульовому полі магнітоактивного еластомеру, призводить до виникнення одновісної анізотропії (так званої магнітоіндукованої).

Отже, дослідження, які виконані у цій дисертації, є на часі та актуальні, оскільки актуальність досліджень підтверджена публікаціями у високо рейтингових журналах облікованих базами Scopus і Web of Science (**Phys. Chem. Chem. Phys., J. Appl. Phys., J. Magn. Magn. Mater., Polymer**) та її відповідністю науково-дослідним тематикам: Планова бюджетна тема НАН України 1.4. В/169 Дослідження магніто-статичних, магніто-резонансних і магніто-транспортних властивостей магнітних кристалів і квантових розмірних структур на їх основі. Цільова комплексна програма

фундаментальних досліджень НАН України “Фундаментальні проблеми створення нових наноматеріалів і нанотехнологій”. (2015 – 2019 рр.) проекти 7/Н-15 – 7/Н-19. “Дослідження суцільних і гранулярних магнітних наноплівки і двовимірних структур, актуальних для задач спінтроники”.

Структура та зміст дисертації. Дисертація складається з анотації, вступу, п’яти розділів, висновків і списку використаних джерел.

У вступній частині окреслено актуальність, мету, задачі та наукову новизну дисертації. У **першому розділі** проведено аналіз літературних джерел та розглянуто основні питання, які є ключовими у розв’язанні проблем поведінки та практичного застосування магнітних наночастинок та магнітоактивних еластомерів.

У **другому розділі** наведені результати дослідження магнітостатичних властивостей та низькочастотної сприйнятливості ансамблю магнітних наночастинок $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ з $x=0.23$ отриманого золь-гель методом.

Третій розділ присвячено дослідженню поведінки ансамблю магнітних наночастинок поблизу точки Кюрі, та введено процедуру, яка дозволяє розділити внески в намагніченість, від суперпарамагнітних та парамагнітних наночастинок.

У **четвертому розділі** розглянуто властивості магнітоактивних еластомерів (МАНЕ), що містять магніто-м’які, багатодоменні феромагнітні частинки (мікронного розміру) та показано вплив блокування зміщення частинок наповнювача на магнітні та механічні властивості магнітоактивних еластомерів внаслідок затвердіння матриці під час пониження температури.

Останній, тобто **п’ятий розділ** дисертації присвячено дослідженню магнітоіндукованої анізотропії, яка виникає у спочатку ізотропному магнітоактивному еластомері, під час його охолодження у магнітному полі. Ця анізотропія є одновісною, а легка вісь спрямована вздовж магнітного поля, в якому охолоджують магнітоактивний еластомер. Показано, що константа такої магнітоіндукованої анізотропії перевищує пружну константу матриці еластомеру. У **висновках** сформульовано найважливіші результати дисертаційного дослідження.

Наукова новизна полягає в наступному:

1. Завдяки використанню статичних та динамічних методів дослідження магнітних властивостей магнітних наночасток $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ авторами роботи було показано, що в магнітному сенсі такі частинки можна розглядати як двофазні (ідеальний суперпарамагнетик + феромагнітна фаза), що і обумовлює особливості польових та температурних залежностей їх магнітних властивостей. Автором роботи вперше запропонована процедура,

яка дозволяє виділити внески в польові залежності намагніченості від суперпарапроцесу та справжнього парапроцесу.

2. При розгляді властивостей МНЧ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, корисних для застосувань в медицині, було показано, що гіпертермічний ефект досягається саме завдяки гістерезисному характеру магнітних втрат при перемагнічуванні МНЧ.

3. Показано, що з підвищенням температури МАЕ з феромагнітним поповнювачем від $T = 150$ К матриця розм'якшується в діапазоні температур 220 К – 225 К. Це пом'якшення супроводжується зміною температурних та польових властивостей зразків: зростанням намагніченості, появою гістерезису на петлях перемагнічування, форма яких практично не змінюється під час подальшого нагрівання МАЕ до кімнатної температури.

4. Вперше показано, що в зразку під час охолодження в магнітному полі виникає анізотропія, яка є одновісною, а легка вісь намагніченості спрямована вздовж намагнічуючого магнітного поля.

Практичне значення отриманих результатів.

Результати досліджень, які були отримані в дисертації, а саме процесів, що відбуваються в ансамблях $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ в області поблизу точки Кюрі T_C , тобто поблизу переходу до ПМ стану, дають можливість розробити методику контролю параметрів неоднорідних магнітних середовищ, необхідну для їх практичного використання в медичних цілях, зокрема для магнітної гіпертермії із самообмеженням максимального нагріву.

Дослідження магнітоактивних еластомерів, насамперед мають практичну цінність для виготовлення нових пристроїв робототехніки, демпферів, або ж для їх застосування в біологічних або медичних цілях. Дослідження магнітоіндукованої анізотропії, виконані в дисертації, мають фундаментальний характер, зокрема для знаходження фізичних закономірностей поведінки нових композитів у магнітних полях і для створення нових пристроїв на основі МАЕ.

У дисертації достатньо добре узгоджені експериментальні та теоретичні результати. Автореферат та загальні висновки досить повно відображають зміст роботи.

Основні результати та висновки дисертації опубліковано у 6 статтях у міжнародних журналах, облікованих базами Scopus і Web of Science, а також у 7 збірниках тез міжнародних конференцій. Крім того, результати систематично доповідалися автором на семінарах відділу фізики магнітних явищ Інституту фізики НАН України. Доповідалися на підсумкових наукових конференціях Інституту фізики НАН України.

Зауваження та недоліки.

В розділі 2 та 3 згадується про те, що в роботі були досліджені зразки $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ з $x = 0.23$ з різним ступенем агломерації (через різну величину рН розчину при їх виготовленні). Показано, що в результаті їх відпалу структура порошків може змінюватися від аморфної до кристалічної. Але далі в тексті нічого не говориться про те, які саме зразки були використані для досліджень магнітних властивостей. Можна припустити, що ті, які були відпалені при $T = 800^\circ\text{C}$. Також важко зрозуміти які саме зразки досліджувались в розділі 2 та 3. Підписи до рисунків в розділах 2 та 3 не містять інформацію про склад та ступінь агломерації зразків, обмежуючись лише абrevіаторою МНЧ. Для зразків, які досліджувались в Розділі 3 наведені параметри кристалічної ґратки, а для досліджених в Розділі 2 – ні, їх порівняння дозволило б оцінити стехіометрію цих зразків.

Крім того в тексті нічого не сказано про те, як готувалися зразки МНЧ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ до магнітних вимірювань. Наприклад, чи компактувалися вони під значним тиском з наступним відпалом? Можливість рухатися або обертатися частинкам під час експерименту [як про це говориться в підписах до Рис. 2.6 (б)] може маскувати фізичні процеси, які характерні саме для МНЧ.

Один з висновків Розділу 2 стверджує, що порошки МНЧ в магнітному сенсі є двофазними, що мабуть обумовлено особливостями їх структури (ядро+оболонка). В цьому сенсі було б цікаво провести дослідження магнітних властивостей зразків, наприклад, відпалених при температурі $T = 600^\circ\text{C}$, тобто таких, які містять крім кристалічної також і аморфну фазу. Це, на мою думку, дало б додаткову інформацію для обґрунтування вищезгаданого висновку.

Залишкова намагніченість МАЕ дорівнює нулеві через «практичну безгістерезисність кривих намагнічування частинок карбонільного заліза». Варто було б навести $M(H)$ залежності для чистого карбонільного заліза, яке має дуже малу ($\approx 3 - 6$ А/м), але не нульову коерцитивність.

Зауваження до дисертації в цілому:

Дисертацію досить важко читати, вона переобтяжена несуттєвими деталями, повторами, в той же час в підписах до рисунків відсутня важлива інформація про зразки, що досліджувались. З тексту Розділу 2.4 не є зрозумілим деталі проведення магнітних вимірювань – чи були вони проведені на «сухих» порошках, чи досліджувались магнітні властивості «магнітних рідин»? Назви вісей на багатьох рисунках англійською мовою. Стор 37-43 – занадто детальний опис технології приготування еластомерів.

Також в тексті зустрічаються «русизми»:

Стор. 54 – «мають щезати» - *зникати*

Підписи до рисунків: «кружечки» - *кола*

Стор. 95 – «зразок **поміщали** в кювету»

Стор. 17 «**на сотні разів змінюватися величини**»

Стор. 20. «середнього часу релаксації наночастинок» - *релаксації намагніченості наночастинок.*

Вище сказані зауваження суттєво не впливають на якість отриманих результатів.

Загальна характеристика роботи

Дисертація Боднарука Андрія Васильовича є завершеною науково-дослідницькою роботою, в якій отримано нові результати в рамках нового напрямку фізики твердого тіла – наноструктуровані матеріали з унікальними магнітними, електричними та оптичними властивостями, які придатні для практичного використання в мікро- та нанoeлектроніці та медицині. Робота оформлена відповідно до діючих вимог МОН України.

Таким чином, за актуальністю тематики, за новизною отриманих результатів, їх обсягом, достовірністю та обґрунтованістю, науковим і практичним значенням одержаних результатів дисертаційна робота «Критичні та нелінійні властивості магнітних нанопорошків та магнітоактивних еластомерів» відповідає вимогам АК України щодо кандидатських дисертацій, а її автор, Боднарук Андрій Васильович, заслуговує на присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Доктор фізико-математичних наук,
професор,
провідний науковий співробітник
відділу спектроскопії твердого тіла №20
Інституту металофізики
ім. Г. В. Курдюмова НАН України

Ю. В. Кудрявцев

Підпис Ю. В. Кудрявцева засвідчую:

вчений секретар
Інституту металофізики
ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
кандидат фіз.-мат. наук

М.І. Савчук