

Голові разової спеціалізованої вченої ради
Київського національного університету імені
Тараса Шевченка доктору фізико-математичних
наук, професору, професору кафедри фізики
функціональних матеріалів
Дмитренко Оксані Петрівні

РЕЦЕНЗІЯ

рецензента **Оліха Олега Ярославовича**
на дисертаційну роботу **Шпильки Дениса Олександровича**
«Магнітні та магнітотранспортні властивості низькорозмірних форм
карбону, модифікованих металами»,
поданої на здобуття ступеня доктора філософії
в галузі знань 10 – Природничі науки
за спеціальністю 104 – Фізика та астрономія

1. Актуальність обраної теми

Сучасна наука особливу увагу приділяє вивченню низькорозмірних карбонових структур — таких як графен, вуглецеві нанотрубки, фулерени тощо — завдяки їхнім винятковим фізико-хімічним властивостям. Поєднання цих наноструктур з металами відкриває нові горизонти у створенні функціональних матеріалів з підвищеною ефективністю для використання в електроніці, енергетиці, каталітичних процесах та нанотехнологіях. Гібридизація вуглецевих форм з металевими компонентами призводить до появи синергічних ефектів, завдяки яким новоутворені матеріали демонструють характеристики, недосяжні для кожного з компонентів окремо.

Зокрема, нанокомпозити на основі карбонових матриць і металевих домішок характеризуються покращеною електропровідністю, що є критично важливим для створення високошвидкісних електронних пристроїв та елементів енергетичних систем. Крім того, модифіковані вуглецеві структури виявляють значний потенціал у каталітичних застосуваннях, оскільки нанорозмірні частинки металів надають їм високу реакційну здатність та велику питому площу поверхні. Такий ефект активно використовується в задачах екологічної хімії, зокрема в процесах очищення середовища та утилізації забруднень.

Окремої уваги заслуговує дослідження магнітних і магнітотранспортних характеристик вуглецевих наноструктур, легованих перехідними металами (зокрема Fe, Co, Ni). Такі матеріали є перспективними для застосування у високотехнологічних сферах — зокрема, у пристроях пам'яті нового покоління, сенсорах, спінтроніці, а також у медичних технологіях, зокрема для цілеспрямованої доставки ліків чи магнітної гіпертермії.

Таким чином, вивчення взаємозв'язку між структурою, електронною

конфігурацією та магнітними властивостями низькорозмірних карбонових форм, модифікованих металами, є актуальним як з точки зору фундаментальної науки, так і з позицій інженерних застосувань. Такий міждисциплінарний підхід дозволяє розробляти нові матеріали з наперед заданими характеристиками, що відповідають вимогам сучасної технологічної інфраструктури.

Зважаючи на актуальність розробки такого напрямку, в роботі Шпильки Д.О. були поставлені наступні завдання дослідження:

- Синтез наноструктурованих карбонових матеріалів (вуглецевих нанотрубок та графітових нанопластин), модифікованих магнітними домішками;
- Морфологічна та структурна характеристика одержаних композитів, включаючи вивчення просторового розподілу, розміру та фазового складу магнітних частинок у карбоновій матриці;
- Дослідження та аналіз магнітної сприйнятливості модифікованих матеріалів із застосуванням відповідних експериментальних методів з метою виявлення ролі домішок і наноструктури;
- Вимірювання електропровідності в присутності зовнішнього магнітного поля та визначення характеру магнітного впливу на електротранспортні властивості досліджуваних систем.
- Аналіз механізмів магнітоопору, що зумовлюють спостережувані зміни електропровідності в магнітному полі, з урахуванням структурних особливостей та магнітної поведінки нанокомпозитів;
- Пошук кореляцій між структурними параметрами, характеристиками магнітної фази та величиною/знаком магнітоопору, з метою встановлення фізичних механізмів, що лежать в основі експериментальних результатів.

Усі ці задачі є актуальними та своєчасними як з фундаментальної точки зору, так і з точки зору практичного використання результатів дослідження.

2. Зв'язок роботи з державними програмами, планами, темами

Дисертаційне дослідження Шпильки Д.О. проводилося в рамках науково-дослідницької тематики лабораторії «Фізичне матеріалознавство твердого тіла» кафедри загальної фізики фізичного факультету. Робота була виконана в рамках держбюджетної теми: №21БФ051-02 «Абсорбційні матеріали на основі карбонвмісних оболонкових структур для мікрохвильового діапазону електромагнітного випромінювання» (№ держ. реєстрації 0121U112085, 2021-2023 рр.).

3. Структура дисертації, основні наукові результати, їх новизна, ступінь обґрунтованості та достовірності

Дисертація об'ємом 177 сторінки, у тому числі 134 сторінок основного тексту, складається зі вступу, п'яти розділів, загальних висновків, переліку умовних позначень та скорочень, переліку літературних посилань зі 117 найменувань та одного додатку. Дисертація містить 8 таблиць та 68 рисунків.

У *вступі* представлено обґрунтування актуальності обраної теми, сформульовано мету та основні завдання дослідження, визначено об'єкт і предмет роботи. Наведено перелік методів, застосованих під час виконання дослідження, окреслено наукову новизну отриманих результатів і зазначено особистий внесок автора. Окремий акцент зроблено на практичному значенні виконаної роботи та її зв'язку з відповідними науковими програмами й дослідницькими темами, апробації результатів.

У *першому розділі* подано огляд літератури, присвяченої актуальним аспектам дослідження. Розглянуто сучасні підходи до модифікації вуглецевих нанотрубок і графенових нанопластинок, а також проаналізовано, як структурні зміни впливають на їх фізичні властивості. Окрема увага приділена вивченню магнітних і магнітотransпортних характеристик нанокарбонових матеріалів, що містять металеві домішки.

У *другому розділі* описано експериментальні методи, використані для одержання, модифікації та комплексного аналізу низькорозмірних карбонових структур. Наведено технології синтезу багатостінних і одностінних вуглецевих нанотрубок та графітових нанопластинок, модифікованих магнітними металами різної концентрації, а також їх комбінаціями. Особливу увагу приділено структурно-морфологічному аналізу одержаних матеріалів з використанням електронної мікроскопії та дифракційних методів. Висвітлено підходи до оцінки параметрів магнітної фази шляхом вимірювання магнітної сприйнятливості. Окрім того, подано методики виготовлення об'ємних зразків для електрофізичних досліджень і наведено процедури вимірювання електроопору та магнітоопору в широкому температурному та магнітному діапазонах.

У *третьому розділі* проаналізовано електричні та магнітотransпортні властивості об'ємних зразків багатостінних вуглецевих нанотрубок (БВНТ) з різним ступенем структурної досконалості. Досліджено температурні залежності питомого опору та вплив магнітного поля на магнітоопір. Встановлено, що для структурно недосконалих БВНТ зі зниженням температури проявляється ефект слабкої локалізації носіїв заряду, що зумовлює зміну знаку магнітоопору. Натомість для нанотрубок з високою впорядкованістю основним механізмом формування магнітоопору є взаємодія носіїв заряду, що проявляється у характерній логарифмічній залежності від магнітного поля при низьких температурах.

Розділ четвертий присвячений результатам дослідження електро- та магнітотransпортних властивостей нанокарбонових структур, модифікованих різними магнітними домішками. Досліджено серії зразків багатостінних вуглецевих нанотрубок (БВНТ), модифікованих окремо залізом, нікелем, кобальтом у різних концентраціях, а також комбінованими домішками (Ni-Fe, Co-Fe, Ni-Co), а також графітових нанопластинок, декорованих двома металами. Проаналізовано різні типи магнітоопору, які проявляються в залежності від фізичних характеристик зразків. Зокрема, описано механізми, зумовлені наявністю магнітної фази — анізотропний, гігантський та анізотропний магнітоопір, що виникають внаслідок взаємодії магнітних

моментів металевих частинок з носіями заряду у вуглецевій матриці. Встановлено, що характер магнітоопору істотно змінюється залежно від концентрації магнітного металу та його просторового розподілу. У зразках з низьким вмістом металу переважають ефекти, подібні до тих, що спостерігаються у немодифікованих ВНТ. Натомість при високій концентрації магнітної фази фіксується адитивний внесок кількох механізмів, включно з ефектами, властивими самим металевим компонентам. Особливої уваги надано аналізу гігантського магнітоопору, для прояву якого важливу роль відіграють відстані між частинками, їх розмір, орієнтація магнітних осей та співвідношення феромагнітних фаз. Також описано ефекти гістерезису та зміну знака магнітоопору за певних умов.

У *п'ятому розділі* подано результати дослідження магнітних і магнітотранспортних властивостей масиву орієнтованих БВНТ, заповнених у внутрішній порожнині наночастинками заліза. Проведено вимірювання магнітоопору вздовж і перпендикулярно до осі нанотрубок. Встановлено, що поздовжній магнітоопір приблизно в 250 разів перевищує поперечний, що зумовлено високою анізотропією провідності масиву. На основі аналізу температурної залежності намагнічування та петель гістерезису виявлено перехід металевих частинок із феромагнітного в суперпарамагнітний стан при зниженні температури. Показано, що гігантський магнітоопір зумовлений взаємодією носіїв заряду з магнітними моментами частинок заліза в обох магнітних станах, причому при температурах нижче температури блокування домінує внесок суперпарамагнітної фази.

Висновки дисертаційної роботи відповідають її змісту та поставленій меті.

Додаток містить перелік публікацій з представленими основними науковими результатами.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у наступному:

- встановлено, що в системах на основі одностінних ВНТ, модифікованих магнітною фазою з розмірами частинок, співмірними з товщиною стінок, спостерігається ефект асиметричного магнітоопору, виникнення якого зумовлене наявністю поздовжньої компоненти холівської напруги;
- виявлено, що у випадку, коли магнітна домішка у внутрішній порожнині багатостінних вуглецевих нанотрубок перебуває в суперпарамагнітному стані, домінуючими механізмами формування магнітоопору є асиметричний та анізотропний магнітоопір;
- показано, що внутрішня структура масиву орієнтованих БВНТ, заповнених магнітною фазою, створює умови для прояву як повздовжнього, так і поперечного гігантського магнітоопору, причому величина першого у приблизно 250 разів більша, що зумовлено низькою поперечною електропровідністю масиву;
- експериментально встановлено, що в БВНТ, модифікованих кількома феромагнітними домішками, ефект гігантського магнітоопору спостерігається за різних орієнтацій магнітного поля та струму, причому антипаралельна орієнтація магнітних моментів феромагнітних фаз досягається за рахунок їх різної коерцитивної сили;

- встановлено, що для багатостінних вуглецевих нанотрубок, модифікованих одночасно феромагнітними та антиферомагнітними домішками, ефект гігантського магнітоопору може спостерігатися тільки нижче температури Нееля для антиферомагнітної фази, при цьому антипаралельна орієнтації магнітних моментів феромагнітної та антиферомагнітної фаз зумовлена обмінною анізотропією;

Достовірність наукових результатів та обґрунтованість висновків дисертаційної роботи Шпильки Д.О. не викликає сумнівів, адже у ході роботи використані сучасні методики та комплекси дослідження структурно-морфологічного і фазового складу, магнітних, електро- та магнітотранспортних властивостей, а при аналізі отриманих результатів застосовані загальноприйняті підходи. Крім того, результати дисертації було широко висвітлено та апробовано міжнародних та вітчизняних конференціях.

4. Практична значимість отриманих результатів

Практична значущість результатів, отриманих у дисертаційній роботі, полягає в тому, що вони можуть слугувати науковою основою для подальшої розробки та оптимізації елементів спінтроніки. Зокрема, результати досліджень можуть бути використані при створенні спінових транзисторів, магніточутливих фільтрів, елементів енергонезалежної пам'яті, а також сенсорних пристроїв, функціонування яких базується на магніторезистивних ефектах.

5. Повнота викладення наукових положень, висновків і результатів в опублікованих працях.

За результатами дисертаційного дослідження опубліковано 7 наукових статей, які проіндексовані в базах даних Web of Science та/або Scopus. Одна з цих робіт надрукована у журналі з квантилем Q1. Результати дисертаційного дослідження доповідалися на 12 міжнародних конференціях. Публікації містять повноцінне викладення основних положень дисертації. Особистий внесок автора є виокремленим та вагомим.

6. Дискусійні положення та зауваження до дисертаційної роботи.

Головні ідеї рукописи викладено зрозуміло, присутня чітка та логічно виправдана структуризація тексту. Водночас, під час ознайомлення з дисертацією виникли деякі зауваження.

1. Пункт 2.1 включає сім підпунктів, більшість з яких складаються лише з одного абзацу. Доцільним виглядає їх укрупнення, можливо — шляхом інтеграції в один узагальнений підпункт.

2. В тексті дисертаційної роботи зустрічаються не поодинокі випадки, коли не наведено розмірність числових параметрів. Наприклад, для температури (ст.98) чи індукції магнітного поля (ст.96, двічі; ст.97).

3. На рис. 2.7. (ст. 61) наведено фрагменти дифрактограм зразків БВНТ модифікованих кобальтом та залізом. Впадає у вічі суттєва відмінність у співвідношенні інтенсивностей ліній, які відповідають графіту та модифікуючому металу (його сполукам). При обговоренні наведений на

рисунку даних згадується, що зразки містили високу концентрацію металу без згадки абсолютних значень масових відсотків. Було б бажано обговорити виявлені особливості структурно-фазового складу модифікованих БВНТ та навести більш точні характеристики зразків.

4. Доцільним видається більш чітке формулювання різниці між анізотропним та асиметричним магнітоопором.

5. З рис.4.3, 4.4, 4.6 не зрозуміло, яка гілка залежності відповідає намагніченню зразка, а яка – розмагніченню; на вставках на рис.4.7 не наведено розмірність коефіцієнта γ .

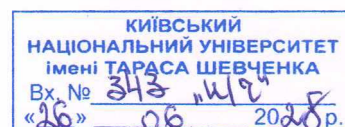
6. Не у всіх випадках вказано точність отриманих параметрів (наприклад, Табл.4.2, 4.3, загальний висновок 2).

7. В роботі декілька разів (ст.83, 84) згадується про різні варіанти розташування осей нанотрубок відносно осей макроскопічного зразка. Проте залишається незрозумілим звідки отримана ця інформація.

Варто зазначити, що згадані недоліки не стосуються наукових результатів, отриманих у роботі та не впливають на загальне на позитивне враження.

7. Загальний висновок

Дисертаційна робота Шпильки Дениса Олександровича «Магнітні та магнітотранспортні властивості низькорозмірних форм карбону, модифікованих металами», є завершеним і самостійним науковим дослідженням, яке за актуальністю теми, її новизною та обґрунтованістю наукових результатів, що мають теоретичне та практичне значення, відповідає вимогам Порядку підготовки здобувачів вищої освіти ступеня доктора філософії та доктора наук у вищих навчальних закладах (наукових установах), затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 23 березня 2016 р. №261 (зі змінами) та вимогам Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії, затвердженому Постановою КМУ від 12 січня 2022 р. № 44 «Про затвердження Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії» (зі змінами, внесеними згідно з Постановою КМУ № 341 від 21.03.2022 р.), а її автор Шпилька Денис Олександрович заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії у галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 104 Фізика та астрономія.



Доктор фізико-математичних наук, професор,
завідувач кафедри загальної фізики
фізичного факультету

Київського національного університету
імені Тараса Шевченка

ПІДПИС ЗАСВІАЧУЮ
ВЧЕНИЙ СЕКРЕТАР НАЧ
КАРАУЛЬНА Н.В.
26.06.2025р.

