

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Байбари Олексія Євгеновича** “Мікроструктура та властивості феромагнітних нанокompозитів  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Co}/\text{SiO}_2$ ”, яку подано на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Важливе місце серед завдань сучасної прикладної фізики твердого тіла займає пошук нових перспективних матеріалів для різноманітного призначення. З розвитком нанofізики значні зусилля дослідників спрямовані на реалізацію приладів на основі наноструктурованих композитних матеріалів. У класі нанокристалічних магнітних матеріалів значне місце займають феромагнітні нанокompозити (ФМНК), які складаються з магнітних наночастинок (НЧ), розподілених у діамагнітних матрицях. Фундаментальний та прикладний інтересом до них обумовлений фізичними властивостями, що дозволяють використання ФМНК для запису інформації, у якості матеріалів спінової електроніки та сенсорів магнітних полів з великою коерцитивною силою та високою температурною стабільністю магніторезистивного ефекту при екстремальних температурах.

Незважаючи на значні обсяги робіт та поступ у дослідженні феромагнітних нанокompозитів, велика кількість питань залишається без відповіді. Передусім, це стосується розуміння процесів електропереносу у середовищах метал-діелектрик, термоелектричних властивостей ФМНК та температурної стабільності магнітного стану НЧ як можливих носіїв інформації. Вирішення цих питань вимагає наявності інформації про структуру та властивості ФМНК. Тому тема дисертаційної роботи Байбари О.Є., пов'язана з експериментальним визначенням мікроструктури та властивостей феромагнітних нанокompозитів  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Co}/\text{SiO}_2$ , які сприятимуть підвищенню стабільності характеристик приладів на їх основі, є, безумовно, актуальною.

На актуальність обраної теми вказує і те, що дисертаційна робота Байбари О.Є. виконувалася у рамках бюджетних тем та науково-технічних проектів відділу № 35 фізики і технології фотоелектронних та магнітоактивних матеріалів Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича Національної академії наук України: «Дослідження процесів росту наночастинок  $\text{Co}$  в магнітному полі та ефекту гігантської магнітотермоерс в феромагнітних нанокompозитах» (№ держреєстрації 0115U001457), 2015-2019 р.р; “Магнітоактивні гранульовані плівки на основі феромагнітних металів та оксидів РЗМ, алюмінію і кремнію” (№ держреєстрації 0111U002315), 2016-2018 р.р.

Дисертація складається зі вступу, шести розділів, висновків та списку використаних джерел, що містить 114 найменувань. Результати дисертації викладено на 113 сторінках.

У вступі дана загальна характеристика роботи. Обґрунтована актуальність теми дисертації, сформульована мета роботи та задачі, які потрібно вирішити для її досягнення, вказано на зв'язок роботи з плановими завданнями відділу фізики і технології фотоелектронних та магнітоактивних матеріалів Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України. Описані мета дисертаційної роботи, об'єкти, предмет та методи досліджень, наукова новизна та практичне значення отриманих результатів. Зазначено особистий внесок здобувача, перелік конференцій, на яких було апробовано результати роботи та стисло викладена структура дисертації.

У першому розділі представлено огляд літератури, де розглянуто та проведено порівняння методів отримання, фізичних явищ, притаманним феромагнітним нанокompозитам, та характеристик ФМНК на основі діелектричних матриць  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ . Основна увага приділена роботам по ФМНК на основі матриць  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{SiO}_2$  з включеннями НЧ феромагнітних металів.

У другому розділі основну увагу приділено опису технології отримання ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  і методів їх дослідження, застосованих у роботі. Показано, що метод двотигельного електронно-променевого випаровування дозволяє вирощувати феромагнітні нанокompозити, які складаються з розподілених у діелектричних матрицях  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{SiO}_2$  наночастинок  $\text{Co}$  у широкому діапазоні їхніх концентрацій. Наведено інформацію про технічні засоби для вирощування ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  під дією зовнішнього технологічного магнітного поля. З зображень просвітлюючої електронної мікроскопії (ПЕМ) було визначено, що структура зразків  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  має вигляд фрагментованих включень металевого  $\text{Co}$  у діелектричній матриці  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Електронна дифракція міжплощинних відстаней у наночастинках  $\text{Co}$  для ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  засвідчила їхню гексагональну структуру. Застосування сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) показало, що на відміну від матриці  $\text{Al}_2\text{O}_3$  наночастинки  $\text{Co}$  у матриці  $\text{SiO}_2$  мають менший розподіл за розмірами.

Третій розділ присвячено визначенню електричних характеристик ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Co}/\text{SiO}_2$ , вирощених у паралельному та перпендикулярному до площини підкладки технологічному магнітному полі. Показано, що основним механізмом переносу носіїв заряду у таких структурах є механізм Мотта зі змінною довжиною стрибка по локалізованим станам. Знайдено, що технологічні умови формування ФМНК з температурою підкладки включно визначають величину від'ємного тунельного магнітоопору.

У четвертому розділі представлено результати вимірювань магнітних властивостей феромагнітних нанокompозитів  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Co}/\text{SiO}_2$ . Детально проаналізовано температурні та магнітопольові залежності намагніченості нанокompозитів з концентрацією  $\text{Co}$  нижче та вище порога перколяції. Виявлено, що температура блокування  $T_B$  для матриці  $\text{SiO}_2$  є вищою, ніж для матриці  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а для ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  температура блокування є нижчою для плівок, вирощених у зовнішньому магнітному полі. Це пов'язується з виникненням порядку у розташуванні довгих осей легкого намагнічування НЧ

Co і зі збільшенням внутрішнього магнітного поля ФМНК у площині легкого намагнічування зразка. Запропоновано метод оцінки розмірів наночастинок кобальту ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Co}/\text{SiO}_2$ , які знаходяться в суперпарамагнітному стані, за допомогою дослідження температурної залежності намагнічення. Повідомляється також про виявлення невеликого магнітного обмінного зсуву (58 E), який пов'язується з магнітною взаємодією феромагнітного ядра НЧ Co з його оболонкою у вигляді антиферомагнітного шару CoO.

П'ятий розділ присвячено термоелектричним властивостям феромагнітних наноконкомпозитів  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Co}/\text{SiO}_2$ . Повідомляється про перше спостереження Байбарою О.Є. зі співавторами гігантського збільшення термоерс у магнітному полі для ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  в умовах стрибкового типу провідності електронів по центрах локалізації. Це явище пояснено зменшенням залежного від спіну процесу розсіювання електронів магнітними центрами, що містять атоми Co, при включенні магнітного поля. Водночас, для ФМНК  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  виявлено зменшення термоерс у магнітному полі. Цей ефект пояснено хімічною взаємодією Co з Si та  $\text{O}_2$ , в результаті чого на поверхні НЧ Co у  $\text{SiO}_2$  утворюється суміш феромагнітних CoSi та  $\text{Co}_3\text{Si}$  і антиферомагнітного CoO, які можуть створювати значні просторові флуктуації намагніченості, що спричиняє збільшення розсіювання.

У шостому розділі представлено результати магніторезонансних вимірювань на спектрометрі електронного парамагнітного резонансу (ЕПР). Температурні залежності спектрів продемонстрували як спільні так і відмінні риси магніторезонансних відгуків для феромагнітних наноконкомпозитів  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  з вмістом Co нижче (16 ат.%) та поблизу (41 ат.%) порога перколяції. Аналіз спектрів значно ускладнюється появою в останньому випадку при температурах вище за 80К широкої асиметричної лінії у високих полях, яку було пов'язано з суперпарамагнітним резонансом.

Дисертаційна робота завершується висновками, які узагальнюють результати проведених досліджень.

Наукова новизна дисертаційної роботи визначається сучасним рівнем отриманих результатів. На мій погляд, серед них найбільш важливими є такі:

1. Вперше для феромагнітних наноконкомпозитів  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  спостережено гігантське збільшення термоерс у магнітному полі, яке пояснено зменшенням залежного від спіну процесу розсіювання електронів магнітними центрами, що містять атоми Co, при включенні магнітного поля.
2. Виявлено зменшення термоерс у магнітному полі для ФМНК  $\text{Co}/\text{SiO}_2$ , яке пояснено хімічною взаємодією атомів Co з Si та  $\text{O}_2$ , в результаті чого на поверхні НЧ Co в  $\text{SiO}_2$  утворюється суміш фаз феромагнітних CoSi та  $\text{Co}_3\text{Si}$  і антиферомагнітного CoO. Вони можуть створювати значні просторові флуктуації намагніченості, що зумовлює збільшення розсіювання.
3. Для зразків ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , вирощених у магнітному полі, виявлено зменшення порога перколяції до 27 ат.% Co, що пов'язано зі зниженням тунельних бар'єрів між наночастинками Co.

4. Для вирощених методом двотигельного електронно-променевого розпилення зразків ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  з вмістом  $\text{Co}$  в інтервалі  $12 \div 43$  ат.% вперше виявлено невеликий магнітний обмінний зсув 58 Е.

Більшість висновків, наведених у дисертаційній роботі, є ретельно обґрунтованими, отже, їх достовірність не викликає сумнівів. Вони підтверджені численними вимірюваннями, всебічним аналізом експериментальних результатів, а також їх апробацією на конференціях і публікаціями у фахових журналах.

Отримані у дисертації результати мають практичну цінність. Зокрема, запропонований метод формування феромагнітних нанокompatитів  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  може бути використаний для отримання матеріалів сенсорів магнітних полів з високою температурною стабільністю магніторезистивного ефекту при екстремальних температурах.

Ці результати можна рекомендувати для використання на підприємствах електронної галузі та у технологічних підрозділах наукових установ: в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, Інституті фізики НАН України, у Чернівецькому державному університеті, НТУУ “КПІ” тощо.

Загалом, дисертаційна робота Байбари О.Є. містить багато нових фізичних результатів, добре ілюстрована, хоча до неї можна зробити і певні зауваження:

1. У огляді літератури досить повно висвітлено основні результати стосовно ФМНК на основі матриць  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{SiO}_2$  з включеннями НЧ феромагнітних металів. Наприкінці огляду здобувачеві варто було б окреслити ті питання, які залишилися не вирішеними і потребують подальших досліджень.

2. У тексті дисертації не вказано похибки у визначенні експериментальних значень величин, що зумовлює низку питань стосовно наведених даних та інтерпретації залежностей (наприклад, Табл. 2.3, с. 37; Рис. 3.13, с. 60).

3. Інтерпретація спектрів магнітного резонансу, розділ 6, фактично базується на температурних залежностях для двох зразків феромагнітних нанокompatитів  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  з вмістом  $\text{Co}$  нижче (16 ат.%) та поблизу (41 ат.%) порога перколяції, чого недостатньо навіть для ідентифікації спостережених ліній. Здобувачеві доводиться робити багато припущень, які не є переконливими. Наприклад, “послідовність з двох гладких піків (Рис. 6.7), яка не залежить від орієнтації магнітного поля”, с. 96, розглядається як “антиферомагнітний резонанс на двох магнітних підґратках оболонки  $\text{CoO}$ ”, хоча це можуть бути лінії надтонкої структури інтенсивної лінії ЕПР з  $g$ -фактором поблизу  $g \sim 4.0$ . Варто також звернути увагу на кореляцію у появі вище 100К широкої асиметричної лінії у полі близько 5.5 кЕ (рис. 6.4) та у зростанні провідності зразків (рис. 3.6).

4. Текст дисертації не позбавлений неточних висловлювань.

- Здобувач часто вживає слово “призводити”, яке в українській мові означає доведення до певного, переважно негативного, стану. Натомість, у разі

інших наслідків (с. 1, с. 20, с. 28, с. 35, с. 73, с. 75, с. 77 тощо) варто було б вживати дієслова “зумовлювати” або “спричиняти”.

- У вступі та при формулюванні мети роботи та завдань (с. 11) автор вживає термін “дослідити” замість “визначити” властивості досліджуваних об’єктів.

- У тексті дисертації часто вживається вислів на кшталт “виміри” замість “вимірювання” (с. 24, с. 42, с. 79).

- При введенні скорочень для термінів українською мовою автор чомусь вживає еквівалент англійською: “Магнітний обмінний зсув (МОВ)” (с. 24).

Зазначені зауваження не зачіпають основних результатів дисертаційної роботи і не знижують її цінності, у цілому дисертація заслуговує на високу оцінку. Отримані результати є новими або суттєво доповнюють відомі раніше дані стосовно властивостей феромагнітних нанокompatитів  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Co}/\text{SiO}_2$ . Основний зміст дисертації достатньо повно викладено у чотирьох статтях у реферованих фахових журналах.

Автореферат дисертації повністю відповідає її змісту, а сама дисертація відповідає встановленим вимогам до її оформлення.

У підсумку можна зробити висновок, що дисертація Байбари О.Є. є завершеною науково-дослідною роботою, яка робить істотний внесок у фізику феромагнітних нанокompatитів  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Co}/\text{SiO}_2$ . За обсягом виконаних досліджень, їх рівнем, новизною та науковою значимістю робота Байбари Олексія Євгеновича задовольняє всім вимогам МОН України та “Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника”, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 №567 щодо кандидатських дисертацій, а її автор заслуговує на присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент  
доктор фіз.-мат. наук, с.н.с.,  
завідувач лабораторії радіоспектроскопії  
Інституту фізики напівпровідників  
ім. В.Є. Лашкарьова НАНУ



Братусь В.Я.

15 квітня 2021 р.

Підпис В.Я. Братуся засвідчую:

В.о. ученого секретаря Інституту фізики  
напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАНУ,  
к.ф.-м.н., с.н.с., доцент

Редько Р.А.