

## ОТЗЫВ

официального оппонента Маренкина Сергея Федоровича на диссертационную работу Рыбалкиной Евгении Игоревны «Допирование катионами  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  нанокристаллов ферритов  $\text{Y}(\text{La})\text{FeO}_3$ », представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Диссертационная работа Рыбалкиной Евгении Игоревны посвящена исследованию ферритов  $\text{YFeO}_3$  и  $\text{LaFeO}_3$ , допированных  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$ . Перечисленные нанообъекты представляют интерес из-за своих уникальных магнитных свойств, проявляющих закономерную зависимость от размера их частиц.

**Актуальность** диссертационной работы не вызывает сомнений в связи с фундаментальной и практической значимостью гетероструктур ферритов иттрия и лантана. Нанокристаллические порошки состава  $\text{Y}(\text{La})\text{FeO}_3$  находят практическое применение в качестве материалов для записи и хранения информации. Актуальной проблемой является дальнейшая оптимизация методов синтеза ферритов  $\text{YFeO}_3$  и  $\text{LaFeO}_3$  путем усложнением их катионного состава, при допировании  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  с целью улучшения их функциональных свойств. Диссертационная работа традиционную структуру, характерную для диссертационных работ на соискание ученой степени кандидата химических наук. Это введение, обзор литературы, экспериментальная часть, обсуждение результатов, выводы, заключение. Список цитируемой литературы из 168 наименования. Общий объем диссертации составляет 175 страниц.

Во **введении** автор обосновывает актуальность проблемы, показывает основные задачи и цель работы, формулирует выносимые на защиту положения, показывает практическую и теоретическую значимость работы, а также ее новизну.

**Первая глава** посвящена анализу литературных данных о структуре, свойствах и методах получения феррита иттрия и лантана. Рассмотрено влияние двухзарядных допантов на свойства ферритов иттрия и лантана. Проанализировав большое количество публикаций, диссертант показывает, что на данный момент сведений по допированию  $YFeO_3$  никелем и кадмием недостаточно, и подводит к необходимости проведения дополнительных исследований для разработки более эффективных методов синтеза.

**Вторая глава** отражает основные способы получения ферритов иттрия и лантана, включая гетеросистемы  $YFeO_3-CaZr(Ti)O_3$ , с диагностикой структуры и свойств исследованных нанопорошков. В работе были использованы следующие инструментальные методы: рентгеновская дифрактометрия, просвечивающая электронная микроскопия, локальный рентгеноспектральный микроанализ и магнитометрия.

**В третьей главе** приводятся результаты влияния допанта  $Cd^{2+}$  на фазовые, структурные и магнитные характеристики образцов  $LaFeO_3$  и предложен комплексный подход к разработке одно-и двухэтапных методик синтеза нанокристаллических частиц феррита лантана на основе метода последовательного осаждения. На основе одноэтапного синтеза получены нанопорошки  $La_{1-x}Cd_xFeO_3$  ( $x = 0; 0.05; 0.1; 0.15; 0.2$ ), с использованием в качестве осадителя водного раствора гидроксида калия с последующим отжигом при  $950^\circ C$  в течение 60 минут. По данным элементного анализа (ЛРСМА)  $La_{1-x}Cd_xFeO_3$ , характеризующиеся узкой областью гомогенности ( $x_{max} = 0.09$ ). Установлено, что введение ионов кадмия в решетку феррита лантана приводит к уменьшению диаметра кристаллитов от 10-70 нм для  $x = 0$  до 5-60 нм для  $x = 0.1$  (ПЭМ). Синтезированные нанокристаллы на основе феррита лантана, допированного двухзарядным катионом  $Cd^{2+}$ , проявляют свойства ферромагнетиков. В случае оптимизации одностадийной методики синтеза образцов  $La_{1-x}Cd_xFeO_3$  ( $x = 0.05; 0.1$ ) (двухстадийная методика) с целью нанесения углеродной «оболочки» на нанокристаллическое «ядро» феррита лантана, отожженного при  $950^\circ C$  в течение 60 мин., образцы

номинального состава  $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0.05; 0.1$ ) состоят из отдельных фаз –  $\text{LaFeO}_3$  («ядро»). По мере увеличения концентрации допанта  $x = 0.15\text{--}0.2$  помимо основной фазы  $\text{LaFeO}_3$  обнаружены примеси –  $\text{CdO}$  и  $\text{La}_2\text{O}_3$  (РФА).

**В четвертой главе** диссертации, разделенной на три раздела, представлены результаты исследования нанокристаллических порошков феррита иттрия (с допированием и без него) на базе различных технологий синтеза: модифицированный метод Печини, глицин-нитратное горение, гидротермальная обработка и химическое осаждение.

Для установления характеристик двухфазных наночастиц феррита иттрия была разработана методика синтеза наночастиц  $\text{YFeO}_3$  модифицированным методом Печини с использованием таких компонентов, как комплексообразователь – винная кислота, гелеобразователи – этиленгликоль/глицерин (которые применяли при допировании), проведена идентификация и определение магнитных свойств нанопорошков  $\text{YFeO}_3$ . Установлено, что в условиях модифицированного метода они содержат как орторомбическую, так и гексагональную модификацию феррита иттрия с преобладанием первой. По результатам магнитных исследований выявлено, что синтезированные нанокристаллы являются слабыми ферромагнетиками.

В условиях глицин-нитратного горения, который является частным случаем метода Печини и отличается от него применением глицина (аминоуксусной кислоты) в роли органического топлива, происходит образование однофазного продукта ортоферрита иттрия со структурой перовскита ( $t=800^\circ\text{C}$ , 60 минут). Изменение магнитных свойств нанокристаллических порошков  $\text{YFeO}_3$ , допированных никелем, обусловлено встраиванием  $\text{Ni}^{2+}$  ( $r(\text{Ni}^{2+})=0.69\text{\AA}$ ) в положение  $\text{Fe}^{3+}$  ( $r(\text{Fe}^{3+})=0.645\text{\AA}$ ), что приводит к формированию материалов с более выраженными магнитномягкими свойствами при степени замещения 0.1. Образцы с большими степенями замещения, также демонстрируют парамагнитное поведение при температурах выше 100К. В целом же магнитные свойства

допированных наночастиц, синтезированных методом глицин-нитратного горения, весьма неоднозначны.

В качестве альтернативного варианта синтеза допированных никелем наночастиц феррита иттрия рассмотрен метод со осаждения из раствора. Исходные нитраты  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ,  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  растворяли в дистиллированной воде, затем полученный раствор кипятили при непрерывном перемешивании. Охлаждали раствор до комнатной температуры (25-30°C) и добавляли осадитель KOH (5%) в количестве, необходимом для полного осаждения катионов. Установлено, что введение  $Ni^{2+}$  в решетку  $YFeO_3$  позволяет варьировать величину коэрцитивной силы, что обеспечивает новые возможности применения допированного феррита иттрия в сильном магнитном поле.

**Пятая глава** посвящена результатам синтеза гетероструктур  $YFeO_3$ – $CaVO_3$  (V-Zr, Ti) со строением типа «ядро-оболочка», которые являются магнитномягкими ферромагнетиками. Здесь, также, как и в вышеперечисленных главах, изложение результатов сопровождается их обсуждением. Оболочка ( $CaZrO_3, CaTiO_3$ ) создает в ядре дополнительные напряжения, которые увеличивают магнитокристаллическую анизотропию, поскольку уменьшается намагниченность и увеличивается значение коэрцитивной силы частиц  $YFeO_3$ - $CaZr(Ti)O_3$ , что часто наблюдается в структурах типа «ядро-оболочка». В связи с этим исследование было направлено на установление влияния ионов  $Ni^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  на магнитные свойства нанокристаллических порошков ферритов иттрия и лантана

**Научная новизна работы** заключается в систематическом исследовании влияния двухзарядных катионов ( $Ni^{2+}$ ;  $Cd^{2+}$ ) на размер и магнитные характеристики нанопорошков ортоферрита иттрия и лантана, синтезированных в условиях «мягкой химии».

**Практическая значимость** диссертационной работы состоит в нахождении новых способов формирования нанопорошков  $Y(La)FeO_3$  и подтверждена участием диссертанта в двух научных грантах РФФИ (№ 20-33-

90048 Аспиранты и 19-33-50104 мол\_нр). Предложенные методики синтеза допированных ферритов  $Y(La)FeO_3$  и  $LaFeO_3$  со структурой перовскита могут быть применены для получения твердофазных наноматериалов, что расширяет перспективы использования таких ферритов для создания магнитных устройств.

**Достоверность полученных результатов** обеспечена применением комплекса современных физических и физико-химических методов исследования, взаимной согласованностью полученных результатов.

**Выводы** по работе вполне обоснованы, корректны и адекватно отражают суть работы.

**По работе имеются следующие замечания:**

Представляется, необходимо более четко сформулировать выбор элементов допирования ферритов лантана и иттрия Ni и Cd, показав их роль и схему замещения в катионной подрешетке и как следствие возможного изменения магнитных свойств ферритов иттрия и лантана при допировании этими примесями.

При рассмотрении распада твердых растворов  $La_{1-x}Cd_xFeO_3$  с  $x > 0,1$  непонятно какие фазы кроме CdO и  $La_2O_3$  имеют место. Аналогичное замечание можно сделать и для распада твердого раствора  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$  при  $x > 0,25$ . По-видимому, это должна быть фаза с максимальным значением  $x$  твердого раствора.

На некоторых рисунках зависимостей намагниченности образцов от магнитного поля, отсутствует размерность, что затрудняет проводить сравнения результатов различных экспериментов.

В названии работы лучше разделить  $Y(La)FeO_3$  на отдельно  $YFeO_3$  и  $LaFeO_3$ . Это лучше потому, что речь идет об отдельных соединениях. Анализируя аналогичные работы, в которых проводятся исследования влияния размерного фактора нанокристаллитов на их функциональные свойства, в образцах имеет место с нанокристаллами и аморфная фаза. Присутствие аморфной фазы трудно установить, особенно на порошках. На

рентгенограммах она проявляется только в виде изменения общей картины рентгенограммы. Такие картины наблюдаются при определенных условиях проведения РФА. Встречались ли аморфная фаза в Вашей работе?

Сделанные замечания не влияют на положительную оценку работы в целом. Автореферат полностью отражает суть диссертационной работы. Основные результаты опубликованы в семи статьях и представлены на Всероссийских и международных конференциях. Работа выполнялась при поддержке грантов РФФИ..

Содержание автореферата и диссертации соответствует разделам 1, 7 паспорта специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Считаю, что рассматриваемая диссертационная работа соответствует специальности 1.4.15. Химия твердого тела, отвечает требованиям, установленным п. 9-10, 13-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям, как научная квалификационная работа, в которой на основании выполненных автором исследований в области химии твердого тела решена актуальная задача по разработке новых методов синтеза допированных ферритов лантана и иттрия, обладающих магнитными свойствами, а ее автор, Рыбалкина Евгения Игоревна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Маренкин Сергей Федорович



доктор химических наук

(специальность 02.00.01 – Неорганическая химия)

Главный научный сотрудник

Лаборатории полупроводниковых и диэлектрических материалов

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

«Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова

Российской академии наук»



119991, Москва, Ленинский просп., 31

тел.: (495) 952-07-87

e-mail: marenkin@rambler.ru

Я, Маренкин Сергей Федорович, согласен на включение моих персональных данных в аттестационное дело, их дальнейшую обработку и размещение в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет».

  
\_\_\_\_\_ (Маренкин С.Ф.)

11.января 2024

