

ОТЗЫВ

официального оппонента Ситникова Александра Викторовича на диссертационную работу Рыбалкиной Евгении Игоревны «Допирование катионами Ni^{2+} и 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 установлению особенностей влияния допирования двухзарядными катионами на состав, размер и магнитные свойства нанокристаллов ферритов иттрия и лантана, определению характера зависимости свойств сформированных частиц YFeO_3 и LaFeO_3 от способа синтеза (одностадийный или двухстадийный), а также сравнению результатов исследований с полученными диссертантом данными для частиц «ядро» феррит иттрия-сегнетоэлектрическая оболочка титанат(цирконат) кальция.

Исследуемые в работе объекты (ферриты иттрия и лантана) относятся к классу соединений, обладающих рядом уникальных магнитных характеристик. Особое внимание к ферритам иттрия и лантана обусловлено их улучшенными функциональными свойствами, которые достигаются в результате допирования. Возможность гибкого управления составом формируемых нанокристаллов, а также условий синтеза, дает возможность контроля структуры, размера частиц, а, следовательно, и свойств нанокристаллических порошков ферритов лантана и иттрия. Представленные в диссертации результаты отражают поиск и оптимизацию методов синтеза таких допированных ферритов, в связи с чем **актуальность** работы не вызывает сомнений.

Диссертационная работа имеет классическую структуру: введение, обзор литературы, описания использованных методик синтеза, обсуждение

результатов, выводы, заключение и список цитируемой литературы из 168 наименований. Общий объем диссертации составляет 175 страниц.

Во **введении** автор обосновывает актуальность проблемы и основные положения, формулирует цель работы и основные задачи.

В **первой главе** автор приводит сведения о структуре, свойствах и методах синтеза ферритов иттрия и лантана, а также влиянию двухзарядных допантов на их функциональные свойства. В основном тексте литературного обзора автор дает характеристику особенностей рассматриваемых соединений. Обобщая большое количество работ, посвященных допированию $Y(La)FeO_3$ различными катионами, диссертант приходит к выводу о необходимости использования в качестве допантов ферритов лантана и иттрия катионов Ni^{2+} и Cd^{2+} .

Вторая глава диссертации содержит описание различных методов, примененных автором для синтеза рассматриваемых образцов, включая гетеросистемы $YFeO_3-CaZr(Ti)O_3$. Здесь же представлено описание комплекса современных физико-химических методов анализа: рентгеновская дифрактометрия, просвечивающая электронная микроскопия, локальный рентгеноспектральный микроанализ, магнитометрия, а также обоснование необходимости и достаточности их использования.

Третья глава посвящена характеристике допированного кадмием $LaFeO_3$ в нанокристаллическом состоянии с целью дальнейшего наращивания на это «ядро» углеродной оболочки посредством двухэтапного и одноэтапного синтеза. В условиях одноэтапного синтеза: 1) методом совместного осаждения с последующим термическим отжигом при $950^\circ C$ в течении 1 часа синтезированы нанокристаллические порошки $La_{1-x}Cd_xFeO_3$ ($x=0; 0.05; 0.1; 0.15; 0.2$), характеризующиеся узкой областью гомогенности $x_{max} = 0.09$ (ЛРСМА, РФА); 2) при увеличении степени допирования феррита лантана кадмием наблюдается уменьшение параметра кристаллической

решетки и размера частиц при введении Cd^{2+} в решетку феррита лантана, что обуславливается встраиванием кадмия в положение лантана ($r(\text{Cd}^{2+}) < r(\text{La}^{3+})$).

Для образцов нанокристаллов феррита лантана, допированных кадмием, при низких температурах автором было установлено гистерезисное поведение намагниченности, свойственное образцам с наличием нескомпенсированного магнитного момента. Увеличение намагниченности нанопорошков феррита лантана, допированного кадмием, трактуется как следствие изменения зарядового состояния иона железа и искажения кристаллической решетки из-за разницы ионных радиусов La^{3+} и допанта.

В дальнейшем одностадийная методика синтеза образцов $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.05; 0.1$) была оптимизирована автором с целью нанесения углеродной «оболочки» на нанокристаллическое «ядро» феррита лантана. По мере роста концентрации допанта $\text{Cd}^{2+} > 0.15$ помимо основной фазы LaFeO_3 присутствуют рефлексы, относящиеся к оксидам CdO и La_2O_3 (РФА).

Четвертая глава посвящена обсуждению результатов синтеза нанокристаллических порошков феррита иттрия (с допированием и без него) на базе различных используемых методик: модифицированный метод Печини, глицин-нитратное горение, гидротермальная обработка и химическое соосаждение.

Значительная часть этой главы посвящена синтезу наноразмерных порошков ферритов иттрия YFeO_3 (с допированием и без него) в условиях глицин-нитратного горения, определению влияния допирования двухзарядными катионами (Ni^{2+}) на размер частиц, структуру и магнитные свойства образцов. Автором установлена четкая корреляция между соотношением гелеобразователей (глицерин/этиленгликоль) $n(\text{Fe}^{3+}):n(\text{Y}^{3+}):n(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)=1:1:2$ или $1:1:1$ и видом петли гистерезиса. Образцы, синтезированные при большей концентрации винной кислоты,

демонстрируют переключение направления намагниченности в существенно больших полях. Наблюдаемая асимметричность петель гистерезиса связывается автором с уменьшением среднего размера частиц по мере увеличения концентрации винной кислоты, установленным методом ПЭМ. Нанопорошки недопированного ортоферрита иттрия проявляют антиферромагнитное поведение магнитной восприимчивости при изменении температуры.

В случае допирования ортоферрита иттрия никелем в тех же условиях выявлено, что частицы характеризуются преимущественно сферической формой, размер которых изменяется от 24 до 31 нм (ПЭМ). На дифрактограммах исследуемых образцов $YFe_{1-x}Ni_xO_3$ ($x=0.1; 0.15; 0.2; 0.3$) помимо основной фазы $YFeO_3$ зафиксированы незначительные по интенсивности рефлексы, которые относятся к оксиду Y_2O_3 . При степени замещения 0.1 формируются магнитномягкие материалы. расчетная температура Нееля составляет около 2К, а само упорядочение существует до 100К.

Наконец, в этой же главе приводятся результаты гидротермальной обработки $YFeO_3$, где показано, что гидротермальный синтез дает возможность более точного совпадения номинального и реального состава синтезированных образцов.

Пятая глава посвящена результатам синтеза гетероструктур $YFeO_3$ – $CaVO_3$ (В-Zr, Ti) со строением типа «ядро-оболочка». Отражены главные результаты: 1) синтезированные нанопорошки $YFeO_3$ – $CaZr(Ti)O_3$ представляют собой отдельные фазы ортоферрита иттрия, цирконата (титаната) кальция; 2) методика предварительного диспергирования $YFeO_3$ в воде в течение 15 мин. в водном растворе Pluronic®P-123 способствует формированию однофазного «ядра» ($YFeO_3$) и однофазной «оболочки» ($CaZrO_3$); 3) по результатам измерения магнитных свойств установлено, что

материалы на основе $YFeO_3-CaZr(Ti)O_3$ являются магнитномягкими. Здесь же проводится сравнительное обсуждение полученных данных для частиц «ядро» феррит иттрия-сегнетоэлектрическая «оболочка» титанат(цирконат кальция) с нанокристаллами феррита иттрия .

Научная новизна работы.

Установлено, что допирование феррита лантана кадмием в положение лантана приводит к формированию нанопорошков с ферромагнитными свойствами. Показано, что допирование ферритов иттрия и лантана двухзарядными катионами (Ni^{2+} , Cd^{2+}) в зависимости от условий синтеза способствует изменению как размера частиц, так и их магнитных свойств.

Практическая значимость связана с установлением закономерности изменения размера формируемых частиц ферритов $Y(La)FeO_3$ и их магнитных характеристик от содержания вводимых катионов Ni^{2+} , Cd^{2+} .

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных методов исследования, выполненных на сертифицированном оборудовании ЦКП НО ВГУ.

По содержанию диссертации имеются следующие вопросы и замечания:

1. Не ясно в чем заключается «комплексный подход» в разделе «**Научная новизна**».
2. «Установлено встраивание допантов (ионы кадмия и никеля) в решетки феррита иттрия и лантана». В результате какого процесса?
3. **Положение 2, выносимое на защиту** «синтезированные в условиях модифицированного метода Печини с использованием гелеобразователей (этиленгликоль/глицерин) нанокристаллы феррита иттрия представляют собой орторомбическую и гексагональную модификации, магнитные характеристики которых определяются их соотношением». Из текста не ясно это смесь кристаллитов с орторомбической и гексагональной структурой

кристаллов? Это изменение решётки кристаллита в рамках одной наночастицы? Что значит выражение «их соотношение»? Это соотношение объемов нанокристаллов с различной структурой решетки?

4. *Положение 3, выносимое на защиту* «допирование ионами Ni^{2+} синтезированного методами соосаждения и глицин-нитратного горения YFeO_3 позволяет управлять магнитными характеристиками (H_c , M_s и M_r) получаемых нанокристаллов при отсутствии магнитного насыщения в сильных полях». Откуда взялось M_s если нет магнитного насыщения?

5. Использование намагничённости насыщения M_s в частных кривых намагничивания не совсем корректно.

6. Увеличение коэрцитивной силы частной петли гистерезиса объясняется механическими напряжениями со стороны оболочки магнитного ядра частицы. Но не приводится сравнения температурных коэффициентов расширения фаз данного образования, чтобы понимать направление данного напряжения.

Высказанные замечания не носят принципиального характера и не влияют на общую положительную оценку работы.

Текст автореферата, а также 7 статей, опубликованные автором в ведущих рецензируемых журналах, отражают суть проделанной работы, которая соответствует паспорту специальности 1.4.15. Химия твердого тела в разделах 1, 7. Основные результаты представлены на Всероссийских и международных конференциях.

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 оксидных соединений с перовскитоподобной структурой решена актуальная задача по установлению влияний условий синтеза, состава, структуры на свойства нанокристаллов ферритов лантана и иттрия, допированных ионами никеля и кадмия. Рыбалкина Евгения Игоревна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Ситников Александр Викторович 

Доктор физико-математических наук

(специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния)

профессор кафедры твердотельной электроники

Федерального государственного бюджетного образовательного

учреждения высшего образования «Воронежский

государственный технический университет»

394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84

тел.: +7(473) 246-66-47

e-mail: sitnikov04@mail.ru

Подпись Ситникова Александра Викторовича заверяю:

Ученый секретарь

Ученого совета ВГТУ



Профимов Валерий Павлович/

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


16.01.24.
(Ситников А.В.)