

«УТВЕРЖДАЮ»



Директор ФГБУН «Институт химии  
твердого тела» УрО РАН

М.В. Кузнецов

«11» декабря 2023 г.

### ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук на диссертационную работу Рыбалкиной Евгении Игоревны на тему «Допирование катионами  $Ni^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  нанокристаллов ферритов  $Y(La)FeO_3$ », представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Диссертационная работа Рыбалкиной Е. И. посвящена исследованию «мягких» методов синтеза нанопорошков ферритов иттрия и лантана, допированных двухзарядными катионами  $Ni^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  соответственно, с целью получения новых мультиферроиков с уникальными магнитными свойствами.

**Актуальность** выбранного диссертантом исследования обусловлена широким спектром применения ферритов иттрия и лантана со структурой перовскита в связи с их оригинальными магнитными и оптическими свойствами. Допирование ферритов иттрия и лантана двухзарядными катионами ( $Ni^{2+}, Cd^{2+}$ ) позволяет целенаправленно управлять магнитными характеристиками рассматриваемых объектов.

**Практическая значимость** заключалась в разработке нового комплексного подхода в исследовании ферритов иттрия и лантана, допированных  $Ni^{2+}$  и  $Cd^{2+}$ , направленного на получение материалов как с

ферро-, так и с антиферромагнитными свойствами, которых могут быть использованы для изготовления устройств хранения информации.

**Научная новизна** работы состоит в оптимизации одно- и двухэтапных методик синтеза гетероструктур на основе ферритов иттрия и лантана с перовскитоподобной структурой различного состава с применением экономичных и сравнительно простых в исполнении методов «мягкой химии». Установлен механизм встраивания допантов в решетки ферритов иттрия и лантана. Показано влияние катионов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  на магнитные характеристики допированных структур. В том числе установлена возможность варьирования магнитных свойств недопированных ферритов при создании структур «ядро-оболочка».

Из наиболее значимых **научных результатов**, полученных Рыбалкиной Е.И., по мнению ведущей организации, следует отметить следующие:

1. На основе метода соосаждения рассмотрено два способа синтеза (одностадийный и двухстадийный) допирования кадмием нанокристаллов феррита лантана ( $\text{La}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3$ ). Синтезированные материалы проявляют свойства ферримагнетиков из-за роста удельной намагниченности от  $0.104 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$  ( $x=0$ ) до  $0.235 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$  ( $x=0.20$ ), что вызвано вероятным валентным переходом железа  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{4+}$ .

2. В условиях модифицированного метода Печини удалось получить нанокристаллы недопированного ортоферрита иттрия, содержащие орторомбическую и гексагональную модификации. Полученные образцы являются нанокристаллами с размером частиц не более 70 нм и проявляют слабые ферромагнитные свойства.

3. На основе метода совместного осаждения синтезированы образцы феррита иттрия, допированного  $\text{Ni}^{2+}$  ( $\text{YFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ), которые оказались более термически устойчивыми при температуре ниже  $1000^\circ\text{C}$ . При увеличении степени допирования от  $x=0.1$  до  $0.25$  коэрцитивная сила уменьшается от  $1332.6$  ( $x=0.1$ ) до  $887.8$  Э ( $x=0.25$ ), а значения намагниченности  $M_s$  и  $M_r$

увеличиваются от 0.67 до 1.17  $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$  и от  $1.8\cdot 10^{-1}$  до  $3.2\cdot 10^{-1}$   $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$  соответственно.

4. Допирование никелем  $\text{YFeO}_3$  глицин-нитратным методом с использованием глицерина увеличивает скорость фазообразования и способствует формированию антиферромагнитного упорядочения из-за роста удельной намагниченности от 0.092 до 0.133  $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ .

5. Методом последовательного осаждения синтезированы мультиферроики состава  $\text{YFeO}_3\text{-CaVO}_3$  ( $\text{B}=\text{Zr}, \text{Ti}$ ) со структурой «ядро-оболочка», проявляющие магнитномягкие свойства.

Экспериментальный материал, полученный автором диссертации, отражен в 7 статьях в высокорейтинговых рецензируемых журналах и представлен на Российских и Международных конференциях. Работа выполнена при поддержке двух грантов РФФИ для молодых ученых и аспирантов.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), обсуждения полученных результатов (главы 3-5), выводов и списка используемой литературы, а также приложения. Работа изложена на 175 страницах, содержит 62 таблицы, 66 рисунков, библиографический список включает 168 наименований.

Литературный обзор диссертации (**глава 1**) посвящен характеристике структур  $\text{Y(La)FeO}_3$  и позволяет глубже понять механизмы их формирования различными методами. Обзор логично систематизирован и является исчерпывающим.

**Вторая глава** работы посвящена разработке оптимальных методик синтеза и исследованию новых гетероструктур на основе ферритов  $\text{YFeO}_3$  и  $\text{LaFeO}_3$  со структурой перовскита, допированных двухзарядными катионами ( $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$ ), с использованием современных методов исследования. В частности, состав и структуру синтезированных нанокристаллов устанавливали методами рентгенофазового анализа (РФА, дифрактометр EMPYREAN и Thermo ARL X'tra), локального рентгеноспектрального

микроанализа (ЛРСМА, растровый электронный микроскоп JEOL-6580LV с системой энергодисперсионного микроанализа INCA 250) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, Tescan Vega 3 с энергодисперсионным анализатором). Измерение магнитных характеристик, удельной намагниченности (J) и коэрцитивной силы ( $H_c$ ), проводили на вибрационном магнитометре LakeShore 7404 (МГУ, кафедра магнетизма). Диаметр наночастиц был оценен по формуле Шеррера.

Раздел диссертации, посвящённый обсуждению результатов, разделён на несколько глав. Так, в главе 3 приведены и обсуждены результаты синтеза и исследования порошков феррита лантана  $Cd^{2+}$  в условиях одно- и двухэтапного синтеза. В четвертой главе диссертации приводятся результаты исследований по поиску оптимальных условий синтеза (модифицированный метод Печини, глицин-нитратное горение, метод соосаждения) ортоферрита иттрия с учетом состава, размера и магнитных свойств. Там представлен сравнительный анализ магнитных свойств ортоферрита иттрия с допированием и без него. В пятой главе работы представлен комплексный анализ гетероструктур  $YFeO_3-CaZr(Ti)O_3$  в отношении состава, размера и магнитных свойств, а также результаты определения магнитных характеристик  $YFeO_3-CaZr(Ti)O_3$ . Проведено сравнение полученных результатов с литературными данными.

По работе имеется ряд вопросов и замечаний:

1. В автореферате и диссертации встречаются опечатки и неудачные выражения. Например, стр. 7 диссертации: «... твёрдые растворы на основе нанокристаллических частиц ...». Или (стр. 25): «Таким образом, новизна и оригинальность работы заключается в установлении и обосновании замещения  $Ni^{2+}$  на состав и размер частиц феррита иттрия ...».

2. В таблицах с параметрами элементарных ячеек нет показателей точности расчета (например, стр. 61, табл. 3.1).

3. В ряде случаев в результате синтеза были получены образцы, состоящие из нескольких фаз. Каким образом в таком случае определяли магнитные свойства исследуемых фаз?

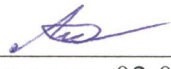
4. Не ясно, какой органический реагент был использован при синтезе, глицин или глицерин?

Указанные замечания не являются принципиальными и не снижают достоинств диссертационной работы, которая выполнена на высоком современном уровне и производит общее благоприятное впечатление. Диссертационная работа Рыбалкиной Е. И. является завершенной научно-квалификационной работой, в которой решена актуальная задача в области химии твердого тела по установлению влияния условий синтеза допированных ферритов лантана и иттрия на их состав, структуру и магнитные свойства. Полученные экспериментальные результаты могут быть использованы в спецкурсах по направлениям «Химия твердого тела» и «Материаловедение», читаемых в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургском государственном университете, Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Институте химии твердого тела УрО РАН, Казанском (Приволжском) федеральном университете, Институте химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Южном федеральном университете, Саратовском государственном университете им. Н.Г. Чернышевского, Уральском федеральном университете им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина, Бурятском государственном университете, а также в других научных и учебных организациях, работающих в области материаловедения и неорганических материалов.

Считаем, что рассматриваемая диссертационная работа соответствует специальности 1.4.15. Химия твердого тела по направлению «Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов», отвечает требованиям, установленным п. 9-11,

13-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденных постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г (в действующей редакции), предъявляемым ВАК Минобрнауки России к кандидатским диссертациям, а ее автор, Рыбалкина Евгения Игоревна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Отзыв составлен заведующим Лабораторией неорганического синтеза Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук д.х.н., г.н.с. Линниковым О.Д. Отзыв обсужден и утвержден на заседании Лаборатории неорганического синтеза Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук 07.12.2023 года, протокол № 11.

Линников Олег Дмитриевич   
доктор химических наук (специальность 02.00.04 – Физическая химия),  
главный научный сотрудник, заведующий Лабораторией неорганического синтеза  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук  
620990, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д.91  
Тел.: 8 922 612 69 19  
E-mail: linnikov@mail.ru  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии;  
620990, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д.91;  
тел.: 8 (343) 374-5219; факс: 8 (343) 374-4495;  
e-mail:server@ihim.uran.ru  
сайт: <https://www.ihim.uran.ru/>

Я, Линников Олег Дмитриевич, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.2.288.07, и их дальнейшую обработку

  
\_\_\_\_\_  
(Линников О.Д.)