

## ОТЗЫВ

на автореферат Рыбалкиной Евгении Игоревны на тему «Допирование катионами  $Ni^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  нанокристаллов ферритов  $Y(La)FeO_3$ », представленной к защите кандидатской диссертации по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Работа Рыбалкиной Е.И. направлена на исследование процессов золь-гель синтеза соединений оксидов редкоземельных элементов и железа со структурой перовскита  $Y(La)FeO_3$ , представляющих интерес для современного материаловедения. Как справедливо отмечено, при допировании ферритов иттрия и лантана достигаются достаточно низкие значения магнитных характеристик, в частности коэрцитивной силы, поэтому они легко меняют свою намагниченность и действуют как проводники магнитных полей. Эти свойства указанных ферритов с успехом используются в электронной промышленности для изготовления эффективных магнитных сердечников для высокочастотных катушек индуктивности, трансформаторов и антенн, а также в различных микроволновых компонентах. В данном исследовании продолжен цикл работ по оптимизации функциональных магнитных свойств данного класса соединений за счет легирования их двухзарядными ионами и, в частности, ионами  $Ni^{2+}$  и  $Cd^{2+}$ .

Для реализации синтеза указанных продуктов автором выбраны хорошо зарекомендовавшие себя технологически простые и доступные методы формирования порошков ферритов  $YFeO_3$  и  $LaFeO_3$ , допированных двухзарядными катионами  $Ni^{2+}$  и  $Cd^{2+}$ , с использованием двухстадийных и одностадийных методов золь-гель, химического соосаждения, а также метода Печини (цитратный метод)/глицин-нитратного горения. Все эти методы отличаются простотой аппаратного оформления и экономичностью, и их сочетание позволило установить зависимость магнитных свойств порошковых нанокристаллических продуктов от способа синтеза.

Использование соосаждения оксидов металлов  $La_{1-x}Cd_xFeO_3$  ( $x = 0,00; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$ ), по одно- и двух стадийному процессам синтеза позволило установить, что полученные соединения характеризуются узкой областью гомогенности  $x_{max} = 0,09$ . При этом внедрение ионов кадмия в решетку феррита лантана приводит к уменьшению объема элементарной ячейки, среднего размера кристаллитов от 70 до 50 нм и росту величины удельной намагниченности от  $0,104 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$  ( $x=0$ ) до  $0,235 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$  ( $x=0,2$ ), что связано как с возможным переходом  $Fe^{3+}$  в  $Fe^{4+}$  для компенсации заряда, так и с искажением кристаллической решетки из-за большего размера ионов  $La^{3+}$ , по сравнению с размером ионов  $Cd^{2+}$ . Модифицированным методом Печини синтезированы двухфазные нанопорошки  $YFeO_3$ , содержащие орторомбическую и гексагональную фазы, при этом полученные продукты проявляют слабый ферромагнетизм.

Показано, что при совместном осаждении оксидов металлов отожженные нанокристаллические порошки феррита иттрия  $Ni^{2+}$  ( $YFe_{1-x}Ni_xO_3$ ,  $x = 0,10; 0,20; 0,30$ ) обладают увеличенным магнитным моментом и проявляют усиление парамагнитных свойств, что позволяет использовать их в более сильных магнитных полях, по сравнению с недопированным ферритом иттрия. Допирование феррита иттрия никелем глицин-нитратным методом с использованием в качестве гелеобразователя глицерина приводит к увеличению скорости фазообразования и появлению антиферромагнитного упорядочения.

Наиболее интересная часть работы связана с разработкой материалов типа «ядро – оболочка», которые содержат морфологически разделенные ферромагнетики и сегнетоэлектрики. Установлено, что эти материалы проявляют свойства магнитно-мягких материалов. Понятно, что соотношение морфологических параметров фаз, диаметр ядра и толщина оболочки открывают возможности плавного изменения магнитных свойств подобных материалов.



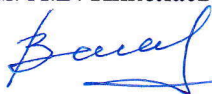
К сожалению, по тексту автореферата отмечены следующие упущения и другие недостатки.

1. В написании формул полученных соединений, например,  $YFe_{1-x}Ni_xO_3$ ,  $La_{1-x}Cd_xFeO_3$  при замещении ионов  $Fe^{3+}$  ионами  $Ni^{2+}$  и ионов  $La^{3+}$  ионами  $Cd^{2+}$  не учтена компенсация зарядов - либо изменением стехиометрии по кислороду, либо наличием заряженных вакансий. Тем более, этим эффектам вообще не уделено внимание и по тексту.
2. На стр. 5 автор пишет:  
«На основании формулы Шеррера оценен диаметр наночастиц».  
На самом деле наночастицы могут содержать несколько кристаллитов, размер которых определяется формулой Шеррера, а более корректно - по модели Холла-Вильямсона.
3. Нет объяснения необходимости получения наноразмерного слоя углерода «оболочки» (стр. 9) и его влияния на функциональные свойства материала.
4. На стр. 14 пропущено указание величины погрешности размеров кристаллитов: «... увеличивается от  $20 \pm 3$  до  $22 \pm ???$  нм».  
Если погрешность также  $\pm 3$  нм, то факт увеличения размеров остается под вопросом.
5. В подписи к рис. 3 неудачно дано написание номеров зависимости и состава:  $La_{1-x}Cd_xFeO_3$  ( $1-x=0$ ,  $2-x=0.05$ ,  $3-x=0.1$ ,  $4-x=0.15$ ,  $5-x=0.2$ ).

Несмотря на отмеченные недостатки, диссертация, в целом, является законченным исследованием процессов синтеза нанокристаллических ферритов иттрия и лантана, допированных ионами  $Ni^{2+}$  и  $Cd^{2+}$ , и гетероструктур  $YFeO_3-CaVO_3$  ( $B=Zr, Ti$ ), типа «ядро-оболочка», методами «мягкой химии» с достаточно информативной характеристикой полученных материалов и установлением влияния типа допанта, химического состава фаз и размеров наночастиц на структуру и магнитные свойства полученных материалов.

Диссертационная работа Рыбалкиной Евгении Игоревны по актуальности решаемых задач, новизне, объему проведенных исследований, уровню их обсуждения научной и практической значимости соответствует паспорту специальности 1.4.15. Химия твердого тела, отвечает требованиям п. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением № 842 Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года (в действующей редакции), а их автор Рыбалкина Евгения Игоревна заслуживает присуждения ей степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Доктор химических наук (02.00.04 Физическая химия),  
Главный научный сотрудник  
Лаборатории Синтеза и роста монокристаллов соединений РЗЭ,  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт Неорганической химии им. А.В. Николаева  
Сибирского отделения РАН



Баковец Владимир Викторович

г. Новосибирск 630090, пр. Академика М.А. Лаврентьева 3.  
8(383) 330-84- 65  
becambe@niic.nsc.ru

Согласен на включение моих персональных данных в аттестационное дело, их дальнейшую обработку и размещение в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет».

Баковец Владимир Викторович

Подпись Баковец В.В.  
заверяю Красько О.А.  
Ученый секретарь ИНХ СО РАН  
" 10 " 01 2014 г.

