

## Протокол № 282

заседания диссертационного совета 24.2.288.07 по защите  
от 07.02.2024 г.

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 24 человек.  
Присутствовали на заседании 17 человек.

**Председатель:** д.хим.наук, профессор Семенов Виктор Николаевич.

**Присутствовали:**

1. д.хим.наук, профессор Семенов Виктор Николаевич
2. д.хим.наук, профессор Шихалиев Хидмет Сафарович
3. к.хим.наук, доцент Столповская Надежда Владимировна
4. д.хим.наук, профессор Бутырская Елена Васильевна
5. д.хим.наук, профессор Ермолаева Татьяна Николаевна
6. д.хим.наук Завражнов Александр Юрьевич
7. д.хим.наук, профессор Зяблов Александр Николаевич
8. д.хим.наук, доцент Кострюков Виктор Федорович
9. д.хим.наук, доцент Козадеров Олег Александрович
10. д.хим.наук Паршина Анна Валерьевна
11. д.хим.наук, доцент Потапов Андрей Юрьевич
12. д.хим.наук, профессор Рудаков Олег Борисович
13. д.хим.наук, профессор Селеменев Владимир Федорович
14. д.хим.наук, профессор Семенова Галина Владимировна
15. д.хим.наук, доцент Томина Елена Викторовна
16. д.хим.наук, доцент Тутов Евгений Анатольевич
17. д.хим.наук, профессор Шапошник Алексей Владимирович

Официальные оппоненты по диссертации:

Маренкин Сергей Федорович – доктор химических наук, профессор, академик РАН, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, лаборатория полупроводниковых и диэлектрических материалов, главный научный сотрудник - присутствует.

Ситников Александр Викторович – доктор физико-математических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный

технический университет», кафедра твердотельной электроники, профессор - присутствует.

**Ведущая организация:** федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург – положительный отзыв получен.

**Слушали:** защиту диссертационной работы Рыбалкиной Евгении Игоревны «Допирование катионами  $Ni^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  нанокристаллов ферритов  $Y(La)FeO_3$ », представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

В обсуждении диссертационной работы приняли участие: д.хим.наук, доц. Тутов Е.А., д.хим.н., проф. Шапошник А.В., д.хим.н., проф. Семенова Г.В.

Вопросы задали: д.хим.н., проф. Семенова Г.В., д.хим.н. Завражнов А.Ю., д.хим.н., проф. Шапошник А.В., д.хим.наук, доцент Козадеров О.А., д.хим.н. Паршина А.В., д.хим.н., проф. Семенов В.Н.

**Постановили:** на основании протокола № 1 счетной комиссии считать, что диссертация Рыбалкиной Евгении Игоревны отвечает всем требованиям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Результаты голосования:

«за» – 16,

«против» – нет,

«недействительных бюллетеней» – 1.

По результатам обсуждения работы принято следующее заключение:

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА  
24.2.288.07, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО  
ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО  
УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «ВОРОНЕЖСКИЙ



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ» МИНОБРНАУКИ РОССИИ ПО  
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА  
НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 07.02.2024 г. № 282

О присуждении Рыбалкиной Евгении Игоревне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Допирование катионами  $Ni^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  нанокристаллов ферритов  $Y(La)FeO_3$ » по специальности 1.4.15. Химия твердого тела принята к защите 30.10.2023 (протокол заседания № 279) диссертационным советом 24.2.288.07, созданным на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет» Минобрнауки России, 394018, Россия, г. Воронеж, Университетская площадь, д. 1, в соответствии с приказом Минобрнауки России № 105/нк от 11.04.2012 г.

Соискатель Рыбалкина Евгения Игоревна, 17 апреля 1994 года рождения, работает учителем химии муниципального бюджетного общеобразовательного учреждения Гимназия №5 Министерства просвещения Российской Федерации.

В 2018 г. окончила магистратуру химического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет».

В 2022 г. окончила очную аспирантуру химического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет».

Диссертация выполнена на кафедре материаловедения и индустрии наносистем химического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет» Минобрнауки России.

Научный руководитель – доктор химических наук, доцент, Кострюков Виктор Федорович, федеральное государственное бюджетное образовательное

учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет», химический факультет, кафедра и индустрии наносистем, доцент.

Официальные оппоненты:

1. Маренкин Сергей Федорович – доктор химических наук, профессор, академик РАН, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, лаборатория полупроводниковых и диэлектрических материалов, главный научный сотрудник.

2. Ситников Александр Викторович – доктор физико-математических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный технический университет», кафедра твердотельной электроники, профессор,

- дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, в своем положительном отзыве, подписанном Линниковым Олегом Дмитриевичем, доктором химических наук, главным научным сотрудником, заведующим Лабораторией неорганического синтеза, указала, что диссертационная работа Рыбалкиной Евгении Игоревны 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. 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, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Рыбалкина Евгения



Игоревна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Соискатель имеет 15 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 15 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 7 работ. Работы посвящены разработке способов синтеза и установлению состава, структуры и магнитных свойств нанопорошков ферритов иттрия и лантана. В диссертации отсутствуют достоверные сведения об опубликованных соискателем работах. Вклад автора 80 %, объем – 3,5 п.л.

Наиболее значительные работы:

1. Effect of Ni substitution on phase transition, crystal structure and magnetic properties of nanostructured  $\text{YFeO}_3$  perovskite / A. T. Nguyen, V. Pham, D. H. Chau, V.O. Mittova, I. Ya. Mittova, E.I. Kopeychenko (Rybalkina), L. T. Tr. Nguyen, V. X. Bui, A. T. P. Nguyen // *Journal of Molecular Structure*. – 2020. – V. 1215.– 12829.
2. Синтез, состав и магнитные свойства нанопорошков феррита лантана, допированного кадмием / Е. И. Копейченко (Рыбалкина), И. Я. Миттова, Н. С. Перов, А. Т. Нгуен, В. О. Миттова, Ю. А. Алехина, В. Фам // *Неорганические материалы*. – 2021. – Т. 57, № 4. – С. 388–392.
3. Формирование в процессе глицин-нитратного горения и магнитные свойства наночастиц  $\text{YFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  / Е. И. Лисунова (Рыбалкина), Н. С. Перов, В. О. Миттова, Х. В. Буи, А.Т. Нгуен, Б. В. Сладкопевцев, Ю. А. Алехина, В. Ф. Кострюков, И. Я. Миттова // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2023. – Т. 25, №1. – С. 61–71.

На диссертацию и автореферат поступило 4 отзыва: 1) к.х.н. Дюдюн О.А. доц. кафедры общей и биологической химии ФГБОУ ВО «Ставропольский государственный медицинский университет»; 2) д.х.н., проф. Пономарева Н.И., проф. кафедры клинической лабораторной диагностики ФГБОУ ВО «Воронежский государственный медицинский университет им. Н. Н. Бурденко»; 3) д.х.н. Баковец В.В., гл.н.с. Лаборатории синтеза и роста монокристаллов соединений РЗЭ ФГБУН Институт неорганической химии им.

А.В. Николаева Сибирского отделения РАН; 4) д.х.н., проф. Зверева И.А., проф. кафедры химической термодинамики и кинетики Института химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет».

Все отзывы положительные. Замечания носят рекомендательный характер.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается наличием публикаций в соответствующей сфере исследования и способностью определить научную и практическую ценность диссертации.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

- **разработан** новый способ формирования нанокристаллических порошков допированного кадмием ортоферрита лантана с выраженными ферромагнитными свойствами, заключающийся в двухстадийном химическом осаждении, на первой стадии которого использовались органические гелеобразователи глицерин и этиленгликоль;
- **предложены** методики синтеза допированных никелем нанопорошков феррита иттрия с магнитными свойствами, задаваемыми природой и концентрацией как допанта, так и хелатообразующего агента, а также природой гелеобразователя;
- **доказано**, что при использовании предложенных способов синтеза перовскитоподобных структур типа  $ABO_3$ , встраивание катионов кадмия в кристаллическую решетку матрицы происходит в А-положение, а в случае допирования никелем ионы допанта занимают В-положение, что подтверждается результатами, полученными методом рентгенофазового анализа;
- **введены** представления о возможности регулирования магнитных свойств ферритов не только при их допировании, но и путем создания структур «ядро» феррит иттрия – «сегнетоэлектрическая оболочка» титанат (цирконат) кальция»;



**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

- **доказано** существование закономерностей в ряду «способ синтеза – состав – структура (степень дисперсности) – свойства» для допированных нанокристаллических порошков  $\text{YFeO}_3$  и  $\text{LaFeO}_3$ , которые состоят, в частности, в уменьшении среднего размера частиц от 100 до 40 нм в результате ускоренного фазообразования и, как следствие, увеличении коэрцитивной силы более чем в 3 раза ( $H_c=115.0$  кА/м и  $H_c=385.1$  кА/м) при замене глицерина на этиленгликоль в качестве гелеобразователя;
- **применительно к проблематике диссертации результативно использован** комплекс физико-химических методов, в том числе рентгеновская дифрактометрия, локальный рентгеноспектральный микроанализ, просвечивающая электронная микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, магнитометрия;
- **изложены** особенности формирования частиц со структурой «ядро-оболочка» на основе ортоферритов в композиции с сегнетоэлектрической «оболочкой», которые основаны на трансформации растворимости компонентов в наногетероструктуру, состоящую из кристаллического наноразмерного ортоферрита иттрия («ядро») и окружающего его слоя («оболочки»), находящегося в неавтономном состоянии, то есть обладающего принципиально новыми строением и свойствами;
- **раскрыты** причины изменения магнитных свойств нанокристаллических порошков ферритов иттрия и лантана при допировании двухзарядными катионами никеля и кадмия, заключающиеся как в искажении кристаллической решетки за счет внедрения ионов с другим ионным радиусом, так и с изменением валентного состояния компонентов при гетеровалентном допировании.
- **изучено** влияние условий синтеза, а также природы и концентрации допантов ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ) на структуру, размер частиц и магнитные свойства нанопорошков ферритов иттрия и лантана;

- **проведена модернизация** метода Печини, для синтеза допированных ферритов лантана и иттрия, которая заключается в использовании винной кислоты в качестве хелатообразующего агента (комплексообразователя).

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:**

- **разработан** способ синтеза наноразмерных порошков допированного никелем феррита иттрия, обладающих ярко выраженным парамагнетизмом;
- **созданы** практические рекомендации по условиям формирования ферромагнитных порошков феррита лантана, синтезированных методами соосаждения и глицин-нитратного горения;
- **представлены данные** по условиям синтеза магнитно-мягких материалов в системах  $YFeO_3-CaZr(Ti)O_3$  со структурой «ядро-оболочка».

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:** результаты получены с использованием сертифицированного оборудования, для определения состава, структуры и магнитных свойств исследуемых наноматериалов привлекались современные физико-химические методы анализа, для обработки и интерпретации данных использовалось лицензионное программное обеспечение. Полученные результаты соответствуют теоретическим представлениям в области химии твердого тела и коррелируют с другими экспериментальными данными, полученными по рассматриваемой тематике.

**Личный вклад соискателя состоит** в участии в общей постановке задач исследования, систематизации литературных данных, подготовке, планировании и проведении экспериментальных исследований, обработке и интерпретации полученных результатов и подготовке публикаций.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания и заданы вопросы: 1) Не пробовали составить квазихимические альтернативные схемы образования вакансий кислорода? 2) Для  $YFeO_3$  представлено две модификации ( $o-YFeO_3$  и  $h-YFeO_3$ ), какая из этих модификаций должна реализоваться с точки зрения термодинамики? 3)



Соотносили ли результаты, полученные двумя методами: РФА и ПЭМ? 4) Каково влияние размерного эффекта на магнитные свойства и какова причина их изменений? 5) Насколько хороша воспроизводимость свойств получаемых материалов при повторении методики и по какому свойству оценивали воспроизводимость результатов? 6) Какие подходы использовали для стабилизации частиц? 7) На основании чего были выбраны допанты  $Ni^{2+}$  и  $Cd^{2+}$ ?

Соискатель Рыбалкина Евгения Игоревна ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию:

- 1). Квазихимические альтернативные схемы не составляли, планируем это сделать в дальнейшем.
- 2). Из литературных данных известно, что возможно существование фаз  $o$ - $YFeO_3$  и  $h$ - $YFeO_3$  в интервале температур – при условии, что составы этих фаз немного различаются. Преобладающей фазой в условиях использования данного метода синтеза является  $o$ - $YFeO_3$ .
- 3). Соотносили результаты двух методов для нескольких серий образцов. Существенных отличий в размерах частиц нет.
- 4). Чем больше размер частиц, тем выше  $H_c$ . Если коэрцитивная сила увеличивается, то, соответственно, свойства полученного материала становятся качественно отличными от магнитномягких. Причина – природа выбранных допантов, фазовый состав и т.д.
- 5). В работе приведены усредненные численные результаты по определению магнитных свойств для нескольких серий образцов. Основными параметрами в определении магнитных свойств являются: коэрцитивная сила и удельная намагниченность.
- 6) Для стабилизации частиц применяли: комплексообразователи и гелеобразователи, ПАВ (Pluronic® P 123).
- 7) В качестве допирующих ионов были выбраны  $Ni^{2+}$ , встраивающийся в кристаллическую решетку на место железа, и  $Cd^{2+}$ , встраивающийся в кристаллическую решетку на место лантана, что обусловлено как близостью ионных радиусов  $Ni^{2+}$  и  $Fe^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  и  $La^{3+}$ , так и близостью кристаллохимических свойств указанных пар ионов.

На заседании 7 февраля 2024 г. диссертационный совет принял решение: за решение научной задачи по установлению корреляционных зависимостей условий синтеза, состава, структуры и свойств нанокристаллов ферритов лантана и иттрия, допированных ионами никеля и кадмия, имеющей значение для развития химии твердого тела присудить Рыбалкиной Е.И. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 6 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 16, против – нет, недействительных бюллетеней – 1.

Председатель диссертационного

совета 24.2.288.07

Ученый секретарь диссертационного

совета 24.2.288.07

07.02.2024 г.



Семенов Виктор Николаевич

Столповская Надежда Владимировна