

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Бережной Марии Викторовны «ВЛИЯНИЕ ЦИНКА И БАРИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ $YFeO_3$ и $LaFeO_3$, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – Химия твердого тела.

Диссертация Бережной Марии Викторовны посвящена одному из активно развивающихся направлений химии твердого тела - разработке различных функциональных материалов на основе нанодисперсных оксидов. Об актуальности рассматриваемой работы свидетельствует все возрастающее количество публикуемых работ как у нас в стране, так и за рубежом, связанных с использованием различных эффектов легирования нанодисперсных объектов, таких как нано-точки, нано-трубки, частицы «ядро-оболочка» и т.д. В этом направлении получена огромная совокупность результатов (в том числе уже нашедших применение), свидетельствующая о том, что неравновесные эффекты легирования высокодисперсных частиц могут быть многократно усилены по сравнению с равновесным поведением соответствующих систем в объемном, крупнокристаллическом или керамическом состояниях. В некоторых случаях эти эффекты имеют качественно отличный характер, однако в большинстве случаев все эти результаты плохо предсказуемы и прогресс в этой области обязан преимущественно эмпирическим исследованиям. В рецензируемой диссертационной работе обобщены результаты выполненных автором экспериментальных исследований по синтезу и исследованию эффектов легирования нанодисперсных ортоферритов лантана и иттрия со структурой искаженного перовскита.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, включая литературный обзор, описания использованных методик синтеза, анализа состава, структуры и свойств полученных продуктов, изложения результатов и их обсуждения, выводов и списка цитируемой литературы.

Во введении диссертант показывает актуальность и своевременность работы, формулирует цель работы и задачи исследования.

В первой главе (имеющей подзаголовок «Литературный обзор») автор приводит сведения о структуре, свойствах и синтезе ортоферритов иттрия и лантана, в том числе нанодисперсных порошков этих соединений, а также феррита цинка шпинельной структуры. В целом текст литературного обзора дает представление об особенностях рассматриваемых соединениях, однако выбранная автором схема рассмотрения литературных сведений «по веществам» приводит к неизбежным повторениям: весьма схожие сведения сообщаются сначала о феррите иттрия, затем о феррите лантана. С точки зрения оппонента, многие вопросы для этих соединений лучше было бы рассматривать параллельно, обсуждая не частные сведения, а проблематику и различия описываемых соединений, связанные с искажениями структуры перовскита и различной термодинамической устойчивостью этих соединений. Обобщая большое количество публикаций, диссертант подводит к выводу о недостаточности сведений по легированию ортоферритов лантана и иттрия цинком и барием и о необходимости привлечения для синтеза этих объектов более эффективных методов химической гомогенизации исследования.

Вторая глава посвящена описанию экспериментальных методов, методик и подходов, использованных диссертантом для синтеза и характеристики образцов. Описаны различные методики совместного осаждения и золь-гель процессов применительно к получению сложных оксидов. В результате анализа этих литературных данных автор останавливается на методиках осаждения гидроксидом аммония и золь-гель процессе с применением поливинилового спирта. При выборе методик совместного осаждения автор не пользуется соображениями об интервалах значений pH, в которых достигается полнота осаждения всех катионных компонентов синтезируемого состава, что с точки зрения оппонента следовало бы учитывать, планируя синтез, и контролировать, осуществляя его. Значительная часть этой главы посвящена химическим свойствам оксидов, гидроксидов и других соединений элементов, входящих в синтезируемые составы, и носит характер распространенных сведений, почерпнутых из учебников по неорганической химии. Эта часть текста не имеет непосредственной связи с выполняемой работой и без ущерба могла бы быть исключена.

При рассмотрении спектра методов исследования состава, структуры и свойств продуктов синтеза автор приходит к правильному выводу о том, что оксидные нанопорошки представляют собой сложные объекты, для анализа которых следует использовать комплекс нескольких физических и химических методов, не ограничиваясь лишь дифракцией и рентгеноспектральным анализом. В итоге в работе применены рентгенофазовый анализ для фазового состава и размера частиц, ИК-спектроскопия (химический состав образцов), просвечивающая электронная микроскопия (размер и форма частиц), термо-гравиметрический анализ, локальный рентгеноспектральный анализ, атомно-абсорбционная спектроскопия (элементный состав), лазерная и спектральная эллипсометрия (толщина пленок), атомно-силовая микроскопия (морфология пленок), магнитометрия (измерения восприимчивости и намагниченности). В целом, используя совокупность этих методов, автор продемонстрировал достаточно высокий уровень владения ими и способность к проведению комплексных исследований, а также навыки обработки полученных результатов с использованием современного компьютерного обеспечения. Все это позволяет считать полученные результаты достоверными и надежными.

В третьей главе диссертации представлены полученные экспериментальные результаты по синтезу нанопорошков легированного ортоферрита иттрия, пленок этого соединения на кремниевых подложках и нанопорошков шпинельного феррита цинка. Здесь же сообщены результаты исследования состава, структуры и магнитных свойств названных объектов, проведено их обсуждение.

Четвертая глава посвящена результатам синтеза и изучения нанопорошков легированного ортоферрита лантана. Здесь, также как и в третьей главе, изложение результатов сопровождается их обсуждением. Наконец, *в пятой главе* проводится сравнительное обсуждение эффектов легирования ортоферритов лантана и иттрия. Выводы диссертации содержат резюме непосредственных наблюдений размеров нанокристаллитов в просвечивающем микроскопе, поддержанных расчетами уширения рентгеновских рефлексов, результатов определения фазового состава, а также изучения магнитных свойств полученных порошков и пленок. Следует отметить с положительной стороны объективность этих выводов: их

формулировки определены и не связаны с какими-либо модельными допущениями, дискуссионными приближениями или не доказанными положениями. Как положительное свидетельство практической важности результатов отмечу получение автором патента на методику синтеза нанопорошков ортоферрита иттрия.

В то же время по работе необходимо сделать несколько замечаний:

1. Использованный автором способ легирования принят при легировании простых веществ и соединений, имеющих единственную катионную подрешетку или вакантные возможности для заселения катионов по координационным многогранникам, образованным анионами. Однако при легировании сложных оксидов (и других сложных соединений), имеющих две и более катионные подрешетки, полностью заселённые катионами, общепринят подход, при котором взятое соотношение матричных катионов обеспечивает образование вакансий в одной из подрешеток. Поясню эту мысль: ортоферриты относятся к структурному типу перовскита ABO_3 , в котором ионы B^{3+} , имеющие меньший ионный радиус, располагаются в октаэдрических позициях, образованных ионами кислорода, а более крупные ионы A^{3+} заселяют центральные додекаэдрические пустоты, образованные при соединении 8-ми октаэдров BO_6 вершинами. В такой структуре нет никаких незаполненных катионных позиций, доступных для занятия легирующими катионами, их расположение возможно только вместо катионов матрицы. Традиционный подход к легированию подразумевает синтез составов с катионными позициями, частично освобожденными для примесных катионов, например $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (легирование в А-подрешетку) или $LaMn_{1-x}Fe_xO_3$ (легирование в В-подрешетку). Местоположение примесного катиона заранее определяется, исходя из его размера, заряда и координационного предпочтения. Только так могут быть получены однофазные составы. В подходе, использованном автором диссертации, используются композиции с соотношением La/Fe и Y/Fe равном 1 (раздел 2.1.4 стр.32 и 34), т.е. с полностью заполненными катионными подрешетками перовскита. Это же отражают и сами записи легированных

составов $(1-x)\text{YFeO}_{3-\delta}:x\text{Zn}^{2+}$ и $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta}:x\text{Ba}^{2+}$, в которых соотношение РЗЭ/Fe = 1. При этом вопрос о месте расположения примеси становится не столь определенным, а, главное, такой подход имеет гораздо более сложный характер с позиций термодинамики, поскольку приводит к конкурентному фазообразованию и предопределяет возникновение неоднородных композиций (что и наблюдала автор в большинстве экспериментов, в которых удавалось провести доказательный фазовый анализ). Вопрос о местоположении ионов Ba^{2+} и Zn^{2+} при традиционном подходе не возникает: исходя из ионных радиусов крупный барий может попадать только в большие додекаэдрические А-пустоты, а цинк только в октаэдрические позиции вместо катионов железа [работы группы индийских авторов, утверждающих обратное и на которые ссылается Бережная М.В. (70 и 71 в списке литературы) вызывают очень большие сомнения].

2. При синтезе Zn-содержащих составов (стр. 102) используется конечная температура термообработки 950°C . Известно, что оксид цинка весьма летуч при этих условиях, но в диссертации этот вопрос не обсуждается и неясно, насколько заложенные оксидные составы сохраняются.
3. На стр.66 синтезированный феррит цинка предлагается использовать в качестве ферромагнетика, хотя хорошо известно, что ZnFe_2O_4 не имеет ферромагнитных свойств, но даже если в нанопорошках и возникает некоторая нескомпенсированность магнитных подрешеток, то среди ферритов-шпинелей можно найти множество других магнитомягких составов с большим магнитным моментом.
4. На стр.104 сообщается, что по данным РФА и элементного анализа установлен предел допирования $(1-x)\text{LaFeO}_3: x\text{Zn}$, соответствующий $x=0,074$. При этом первичных данных или пояснений того, как это было установлено, в тексте не приведено.

Высказанные замечания не меняют общую положительную оценку выполненной работы Бережной М.В. и не ставят под сомнение основные выводы диссертации. Работа имеет бесспорную научную новизну, заключающуюся в исследовании и интерпретации магнитных свойств нанопорошков ортоферритов,

легированных оксидами бария и цинка. Очевидна и практическая значимость работы, состоящая в развитии методик синтеза высокодисперсных порошков, могущих служить не только сырьем для керамики магнитных полупроводников, но и потенциальными электро- и фотокатализаторами, а также сенсорными материалами.

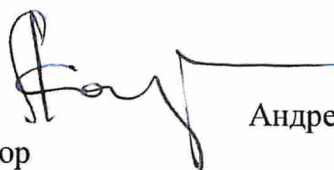
Экспериментальный материал, полученный автором диссертации, его представление и обсуждение в целом указывают на высокую квалификацию автора как специалиста по синтезу и исследованию твердофазных веществ и материалов.

Диссертация Бережной М.В. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой решена актуальная задача химии твердого тела. Автореферат объективно и в полной мере отражает основное содержание диссертации.

Представляемая диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.21 – Химия твердого тела и отвечает критериям, установленным п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями постановления Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. №335), и может служить основанием для присуждения автору ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – Химия твердого тела

Официальный оппонент

Доктор химических наук (02.00.21 химия твердого тела), доцент, профессор кафедры неорганической химии, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» 119991, г.Москва, Ленинские горы, д.1. стр.3,



Андрей Рафаилович Кауль

тел.: 8(495)939-14-92

e-mail: arkaul@mail.ru

Подпись профессора Кауля А.Р. заверена
И.о.декана химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова
Член-корреспондент РАН, профессор Калмыков С.Н.



30.04.2019г