

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Бережной Марии Викторовны «Влияние цинка и бария на структуру и свойства нанопорошков на основе  $\text{YFeO}_3$  и  $\text{LaFeO}_3$ , синтезированных золь-гель методом», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Одно из важнейших направлений химии твердого тела связано с решением проблем получения новых наноструктур с заданными характеристиками и создания функциональных наноматериалов на их основе. Наибольший интерес для исследований представляют магнитоупорядоченные нанокристаллические материалы, такие как ферромагнетики, ферримангнетики и антиферромагнетики, так как их свойства значительно меняются при уменьшении размеров магнитных частиц. В качестве объектов исследования представленной диссертационной работы выбраны магнитные наноструктуры ферритов  $\text{YFeO}_3$  и  $\text{LaFeO}_3$ , допированные двухзарядными ионами бария и цинка, что объясняется их большой практической значимостью.

В настоящее время известно значительное число методов получения наночастиц и наноструктур различной морфологии и анизотропии. Постоянно растущий интерес к уникальным свойствам наноматериалов требует создания наносистем со сложной внутренней структурой и организацией (низкоразмерные структуры, частицы с покрытием (core-shell), структуры сложной геометрической формы и т.д.). Это предопределяет необходимость постоянного развития и совершенствования существующих подходов и методов синтеза. Одним из таких методов является золь-гель синтез нанокристаллических порошков сложного катионного состава на основе  $\text{YFeO}_3$  и  $\text{LaFeO}_3$ .

Настоящая диссертационная работа, результатами которой являются надежно установленные зависимости определения влияния допирования двухзарядными катионами ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) на размер частиц, структуру и магнитные свойства образцов, создает основы для разработки методов получения новых материалов с требуемыми характеристиками, и представляется **актуальной**.

Результаты исследований М.В. Бережной представлены в традиционной манере. Диссертация изложена на 150 страницах машинописного текста, включает

введение, пять глав, заключение и библиографический список; содержит 40 таблиц, 61 рисунок, 151 литературную ссылку.

Во **введении** автор обосновывает актуальность проблемы, формулирует цель и задачи исследования и выбранные подходы для их решения, приводит основные положения, выносимые на защиту, показывает теоретическую, практическую значимость и новизну работы.

**Первая глава** диссертации посвящена анализу литературных данных о структуре и свойствах наноразмерных ферритов иттрия, лантана, цинка и материалов на их основе. Определяются направления отдельных этапов проведения диссертационного исследования.

**Вторая глава** диссертации отражает основные методики синтеза и комплекс физико-химических методов исследования нанопорошков ферритов иттрия и лантана, а также тонких пленок  $YFeO_3$ . Приводятся данные по условиям образования, стабильности и свойств оксидов и гидроксидов железа, лантана, иттрия, цинка и бария. Рассматривается комплекс современных физико-химических методов исследования и характеристики получаемых объектов диссертационной работы: рентгеновская дифракция, атомно-абсорбционная и ИК спектроскопия, комплексный термический анализ, просвечивающая электронная микроскопия, локальный рентгеноспектральный микроанализ, лазерная эллипсометрия, магнитометрический метод анализа.

**В третьей главе** диссертации, разделенной на четыре раздела, приводятся результаты исследования магнитных свойств полученных нанокристаллических порошков феррита иттрия, допированных катионами бария и цинка, и феррита цинка. Отдельный раздел третьей главы посвящен исследованию процессов формирования и магнитных характеристик наноразмерных пленок  $YFeO_3$  на поверхности Si. Установлен максимальный предел допирования феррита иттрия, составляющий  $x = 0.2$  для катионов цинка и  $x = 0.1$  – для катионов бария. Показано, что при допировании феррита иттрия катионами цинка и бария меняется морфология получаемых наноструктур. Показано, что при допировании феррита иттрия катионами бария со степенью замещения  $x = 0.05$  наблюдается качественный переход от магнитномягкого материала к магнитножесткому.

**В четвертой главе** диссертации приводятся результаты подробного исследования влияния химической предыстории на процессы формирования

нанокристаллов  $\text{LaFeO}_3$ . Отражены результаты изучения влияния допантов: катионов бария и цинка на структурные и магнитные характеристики образцов на основе  $\text{LaFeO}_3$ .

В пятой главе диссертации обобщены результаты диссертационного исследования влияния двухзарядных катионов на магнитные свойства нанокристаллов  $\text{LaFeO}_3$  и  $\text{YFeO}_3$  в сопоставлении с литературными данными.

**Научная новизна работы** определяется следующим. Впервые проведено систематическое изучение влияния допирования катионами цинка и бария на процессы формирования, размер частиц и магнитные свойства ферритов лантана и иттрия, получаемых в условиях золь-гель метода. Определены границы областей гомогенности твердых растворов на основе ферритов иттрия и лантана для предложенного метода синтеза.

**Практическая значимость** диссертационной работы заключается в разработке способа формирования нанопорошков ортоферрита иттрия, допированного барием, подтвержденной патентом на изобретение РФ. Предложенная методика синтеза нанокристаллических замещенных ферритов со структурой перовскита может быть использована для получения твердофазных наноматериалов на основе ферритов РЗЭ. Полученные сведения расширят перспективы использования наноразмерных ферритов для создания различных магнитных устройств, в том числе, для увеличения плотности магнитной записи информации.

**Достоверность** полученных экспериментальных данных обеспечивается применением комплекса современных методов физико-химического анализа.

Вместе с тем, к работе имеются замечания, часть из которых носит дискуссионный характер.

1. Более убедительным оказывается взаимодополняющий подход определения размера исследуемых в работе перовскитоподобных нанокристаллических ферритов на основе лантана и иттрия при использовании адсорбционных, магнитометрических и др. данных. Требуют пояснения приведенные автором результаты определения среднего размера частиц по данным ПЭМ, имеющие значения в несколько раз меньшие, чем рассчитанные по методу Шеррера размеры кристаллитов.

2. Не нашло отражения рассмотрение влияния природы осадителя на процессы формирования, размер кристаллитов, магнитные характеристики  $\text{YFeO}_3$ , синтезируемого методом совместного осаждения. С чем автор связывает различие размеров кристаллитов  $\text{YFeO}_3$  примерно в 2 раза при применении в качестве осадителей карбоната натрия и водного раствора аммиака? Можно отметить, что изменяется, как объем элементарной ячейки  $\text{YFeO}_3$ , так и магнитные характеристики получаемых нанокристаллов  $\text{YFeO}_3$  в зависимости от химической предыстории. В тексте диссертационной работы автор отмечает, что величина коэрцитивной силы зависит от размера частиц: чем больше размер частиц, тем меньше значения коэрцитивной силы. В данном примере автором фиксируется обратная зависимость. С чем это может быть связано?

3. Недостаточно полно использованы возможности метода дифференциально-термического анализа (ДТА) при рассмотрении процессов формирования  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  (рис. 3.6., стр. 64). Не совсем корректно приведена надпись к рисунку – термогравиметрический анализ образца  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , поскольку наряду с данными термогравиметрии, представлены данные ДТА. О характере экзотермического эффекта при  $440^\circ\text{C}$  автор ничего не отмечает и выбирает режимы дополнительных термических обработок, начиная с  $600^\circ\text{C}$ .

4. Сравнение рисунков 4.1 и 4.17 позволяет судить о различии в рентгеновских дифрактограммах, относимых к однофазным нанокристаллам  $\text{LaFeO}_3$ . С чем автор связывает появление линий при  $2\theta = 28-32^\circ$  на рис. 4.17, стр. 112 (плохо прослеживается цена деления на оси  $2\theta$ ) и фиксируемые различия в формах петель гистерезиса для рассматриваемых двух образцов  $\text{LaFeO}_3$  (рис. 4.14 и 4.23, стр. 107 и 118, соответственно)?

5. Оценивалось ли количественное соотношение побочных продуктов, фиксируемых при получении целевых продуктов синтеза?

6. В работе имеются неудачные выражения, оформительские погрешности, терминологические неточности.

Сделанные замечания не снижают качества диссертации и не влияют на общую положительную оценку работы в целом.

Автореферат полностью отражает суть проделанной диссертационной работы. Основные результаты и выводы достаточно широко освещены в печати и апробированы на Всероссийских и международных конференциях.

В целом, по своей актуальности, научной новизне и практической значимости представленная диссертационная работа отвечает требованиям пунктов 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г № 842 с изменениями от 21 апреля 2016 г. № 335, и является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи создания новых функциональных наноматериалов, имеющей значение для развития химии твердого тела оксидных соединений с перовскитоподобной структурой. Бережная Мария Викторовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

29.04.2019

Официальный оппонент

кандидат химических наук по специальностям:

02.00.21 – химия твердого тела и 02.00.04 – физическая химия,

научный сотрудник лаборатории новых неорганических материалов

ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук  
(ФТИ им. А.Ф. Иоффе)

Екатерина Алексеевна Тугова

Адрес: 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26, ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Телефон: (812) 297-2245

Моб. тел. 8-911-223-17-67

Адрес электронной почты: katugova@inbox.ru



Туговой Е. А.

Подпись \_\_\_\_\_ удостоверяю  
Зав. канцелярией  
ФТИ РАН 29.04.2019г