

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе

Санкт-Петербургского

государственного университета



Микушев С. В.

апреля 2019 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации, Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», 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
02.00.21 – химия твердого тела.

Создание твердых материалов с заданными свойствами — одна из центральных задач химической науки. Широко распространенными в природе и активно используемыми классами неорганических соединений для получения материалов являются оксиды, в том числе нанобъекты на основе оксидов, которые находят применение в медицине, лекарственной терапии, машино- и приборостроении, оптике и др. Оксидные нанопорошки используются в качестве прекурсоров для изготовления различных функциональных материалов. Одним из перспективных методов синтеза сложных оксидов является золь-гель метод, позволяющий получать ультрадисперсные порошки. Следует отметить, что для синтеза соединений сложного катионного состава золь-гель остается недостаточно изученным с точки зрения нахождения оптимальных условий синтеза. В тоже время

известно, что введение двухзарядных допантов в решетку YFeO_3 и LaFeO_3 приводит к появлению у материалов качественно новых свойств. Нанокристаллические порошки ортоферритов иттрия и лантана проявляют свойства мультиферроиков, сочетая ферромагнитное и ферроэлектрическое упорядочение. Принимая во внимание всё вышеизложенное можно говорить, что **актуальность и научная новизна** работы, а также и ее **практическая значимость** не вызывают сомнений.

Оценка содержания диссертации, её завершенности

Диссертационная работа (150стр.) состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы (151 наименование литературных источников) и включает 40 таблиц, 61 рисунок.

Во введении дано обоснование актуальности исследования, обозначены цели и задачи работы, указаны новизна и практическая значимость полученных результатов и степень их апробации.

В первой главе приведены литературные данные о структуре и свойствах наноразмерных ферритов иттрия, лантана, цинка и материалов на их основе. Рассмотрены современные способы получения нанокристаллических порошков допированных LaFeO_3 и YFeO_3 . Обоснован выбор объекта исследования. Выявлены недостатки в изучении условий синтеза и исследованию свойств нанопорошков феррита лантана, допированных цинком. Установлено, что условия формирования методом совместного осаждения допированного феррита иттрия и влияние цинка и бария на состав, структуру и магнитные свойства образцов не изучались. На основании анализа литературных источников определены ключевые направления исследования для решения поставленных задач.

Во второй главе описаны основные методики синтеза и комплекс методов исследования нанопорошков на основе ортоферрита иттрия и лантана, а также тонких пленок YFeO_3 . Обоснован выбор способа формирования исследуемых объектов, указаны исходные вещества и

описаны этапы синтеза. В работе для получения нанокристаллических порошков использованы две разновидности золь-гель метода: совместное осаждение катионов в водном растворе и метод сгорания геля. Исследование состава, структуры, размера и свойств синтезированных образцов осуществляли комплексом методов, включающих более 15 физических и физико-химических методов исследования.

В третьей главе приведены и обсуждаются результаты синтеза и исследования нанокристаллических порошков ортоферрита иттрия, допированного цинком и барием, а также феррита цинка со структурой шпинели. Рассмотрены результаты формирования золь-гель методом с центрифугированием наноразмерных пленок YFeO_3 на поверхности Si, определены состав, толщина, морфология поверхности и магнитные свойства полученных объектов.

В четвертой главе приводятся результаты определения оптимальных (с точки зрения состава и размера частиц) условий синтеза золь-гель методом нанокристаллических порошков ортоферрита лантана. Обсуждены результаты синтеза и исследования влияния допантов (Zn^{2+} , Ba^{2+}) на состав, структуру, размер и магнитные свойства образцов LaFeO_3 .

В пятой главе представлен анализ влияния двухзарядных катионов на состав, размер частиц и магнитные свойства нанопорошков ферритов иттрия и лантана. Приведено сравнение полученных результатов допирования цинком и барием с литературными данными. Показано изменение магнитных характеристик нанокристаллических порошков YFeO_3 и LaFeO_3 при замещении катионов Y^{3+} и La^{3+} близкими по физико-химической природе ионами Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} . Установлено, что с ростом радиуса вводимого допанта возрастают намагниченность и коэрцитивная сила нанопорошков. Допирование феррита иттрия цинком происходит по более сложному механизму – с образованием частиц со структурой «кристаллическое ядро – аморфная оболочка». Изменение магнитных свойств нанокристаллических порошков LaFeO_3 , допированных цинком, обусловлено встраиванием Zn^{2+} в

положение Fe^{3+} , что вызывает образование магнитных подрешеток с антипараллельными магнитными моментами.

Заключение диссертации содержит краткий перечень основных результатов и выводов, изложенных по пунктам.

Таким образом, диссертация содержит подробный литературный обзор по обозначенной актуальной теме исследования, а также обоснованную цель, перечень необходимых для её достижения задач, содержит подробное описание методов и методик, достаточное количество экспериментальных результатов для проведения их анализа и формулирования обоснованных выводов. Диссертационную работу можно считать завершённой.

Научная новизна и практическая значимость.

В процессе выполнения диссертационной работы Бережной М. В. были проведены интересные исследования и получены новые научные результаты:

— Осуществлен синтез нанокристаллических порошков $(1-x)\text{YFeO}_{3-\delta} : x\text{Zn}^{2+}$ и $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Zn}^{2+}$ методом совместного осаждения с использованием водного раствора аммиака с последующим термическим отжигом 1 час при температурах 750°C и 950°C , соответственно. Установлено увеличение намагниченности образцов на основе YFeO_3 при повышении содержания допанта.

— Показано формирование сложной магнитной структуры нанопорошков $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Zn}^{2+}$, вызывающее немонокотное изменение магнитных характеристик при увеличении x .

— Разработана методика синтеза нанопорошка феррита иттрия, допированного барием. Установлено, что введение Ba^{2+} в решетку YFeO_3 позволяет варьировать величину коэрцитивной силы и удельной намагниченности от магнитно мягкого до магнитно жесткого материала с возможностью создания материала, обладающего смешанным типом магнитных свойств.

— Сформированы наноразмерные пленки YFeO_3 на кремнии золь-гель методом с центрифугированием и отжигом при температуре 750°C . Установлено увеличение удельной намагниченности от 37.5 до $47\text{A}\cdot\text{м}/\text{кг}$ при увеличении толщины пленок от 68 до 87 нм.

— Установлено, что для синтеза нанопорошков LaFeO_3 оптимальным осадителем (с точки зрения состава и размера частиц) является водный раствор аммиака. Показано, что использование поливинилового спирта позволяет увеличить скорость формирования нанокристаллических порошков, что способствует уменьшению температуры отжига, размера кристаллитов и изменению магнитных характеристик.

— Осуществлен синтез нанопорошков $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Ba}^{2+}$ ($x = 0; 0.05; 0.075; 0.1; 0.15; 0.2; 0.25$) методом соосаждения с последующим отжигом при 1000°C в течение 60 мин. Установлено увеличение размера кристаллитов при повышении содержания Ba^{2+} . Выявлено формирование сложной магнитной структуры нанокристаллических порошков $(1-x)\text{LaFeO}_{3-\delta} : x\text{Ba}^{2+}$.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Это базируется на обоснованном синтетическом подходе, большом объеме экспериментальных данных и применении современных методов исследования.

Содержание работы и выводы достаточно полно отражены в автореферате диссертации. Тематика исследований и полученные результаты соответствуют специальности 02.00.21 - химия твердого тела.

Основное содержание работы отражено в 7 статьях в журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых в Web of Science, а также в 13 публикациях в сборниках материалов и тезисов докладов всероссийских и международных конференций.

Структура и объем работы

Диссертация хорошо оформлена, написана достаточно хорошим научным языком и логично структурирована.

Вопросы и замечания по работе.

По работе имеется ряд вопросов и замечаний дискуссионного характера:

1. При разработке методики синтеза нанопорошков $(1-x)\text{YFeO}_{3-\delta}:\text{xBa}^{2+}$ автором для определения структурных характеристик использовался метод определения размера частиц и не измерялась величина удельной поверхности (БЭТ). Измерение поверхности позволило бы автору более обосновано подойти к нахождению оптимальных структурных характеристик нанопорошков с повышенными магнитными свойствами.
2. При разработке синтеза наноразмерных пленок YFeO_3 на кремнии автор не пишет о стандартизации поверхности кремния, стадии необходимой для осуществления воспроизводимого синтеза, особенно при проведении эллипсометрических измерений.
3. При исследовании фазового состава железосодержащих объектов обычно применяют Мессбауэровскую спектроскопию, которая позволяет более однозначно описать фазовый состав.

Приведенные выше замечания не отражаются на общей положительной оценке диссертационной работы Бережной М. В., которая представляет законченную научно-исследовательскую работу, в которой содержится решение актуальной научной задачи в области химии твердого тела -02.00.21.

Полученные автором результаты являются оригинальными и имеют высокую научную и практическую ценность.

Результаты работы могут быть интересны для практического использования в высших учебных заведениях, в разработках соответствующих курсов лекций, например, в Московском, Санкт-Петербургском, Воронежском, Казанском государственных университетах, Новосибирском и Томском национальных университетах, представляют интерес для академических институтов РАН, например, Институт физической химии и электрохимии, а также для практического применения с целью создания новых магнитных материалов.

В целом диссертация Бережной Марии Викторовны соответствует специальности 02.00.21– химия твердого тела, по объему проведенных работ, их научной новизне и практической значимости отвечает требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (с изменениями постановления Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 года № 335 «О внесении изменений в Положение о порядке присуждения ученых степеней»).

Бережная Мария Викторовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21– химия твердого тела, Отзыв о диссертации Бережной М. В. составлен доктором химических наук, профессором Смирновым В. М. Работа обсуждена, а отзыв заслушан и одобрен на научном семинаре кафедры химии твердого тела Института химии Санкт-Петербургского государственного университета 16.04.2019, протокол № 91.08/12-04-4.

Зав.каф.химии твердого тела
Института химии СПбГУ,
проф, д.х.н.


Игорь Васильевич Мурин

Профессор каф.химии твердого тела
Института химии СПбГУ,
проф, д.х.н.


Владимир Михайлович Смирнов

++Контактная информация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Санкт-Петербургский государственный университет 199034, г.Санкт-Петербург Университетская наб.7/9

Смирнов Владимир Михайлович

адрес: 198504, Россия, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 26., тел.: 8-428-40-33, e-mail: vms11@yandex.ru

