

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе

ПОПКОВА Вадима Игоревича «ФОРМИРОВАНИЕ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОРТОФЕРРИТА ИТТРИЯ»

*представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальностям 02.00.21 (химия твердого тела) и 02.00.04 (физическая химия)*

Диссертационная работа Попкова Вадима Игоревича посвящена исследованиям особенностей формирования ортоферрита иттрия (YFeO_3) в форме нанокристаллов, определению их строения и функциональных характеристик в зависимости от метода и условий получения.

Актуальность этого направления исследований обусловлена необходимостью получения фундаментальных представлений о природе процессов, предшествующих и сопровождающих процессы формирования наноструктурированных сложнооксидных материалов. Среди них такие, как ортоферриты редкоземельных элементов (РЗЭ) и, в частности, ортоферрит иттрия (YFeO_3), привлекающий своей многофункциональностью, требует разработки физико-химических основ его получения в форме наночастиц, а также определения взаимосвязи их состава и строения с основными функциональными свойствами. Последнее представляется особенно важным ввиду известных проблем, связанных с получением наноструктурированных материалов с заданными свойствами, зачастую осложняющих их активное практическое применение..

Диссертационная работа В.И. Попкова содержит решения задач, связанных с получением нанокристаллов ортоферрита иттрия несколькими методами с существенно различающимися условиями проведения химических процессов и составом применяемых при этом реакционных смесей, в круг его интересов входили методы (1)глицин-нитратного горения, (2)гидротермального синтеза и (3)термической обработки предшественников различного химического состава. Важная задача работы заключалась в исследовании механизмов формирования нанокристаллического YFeO_3 в условиях выбранных методов синтеза. Кроме того, и это особенно привлекательно, в заключительной части работы сформулировано вполне обоснованное представление о взаимосвязи морфологии и размерах получаемых нанокристаллов ортоферрита иттрия с их магнитными свойствами.

Из вышеизложенного следует, что тема рассматриваемой диссертационной работы является актуальной как с фундаментальной точки зрения, так и в практическом отношении. Она представляет собой комплексное исследование, основанное на большом

количестве экспериментальных результатов и результатов физико-химических расчетов, выполненных на современном научном уровне. Их анализ позволил автору успешно справиться с решением всех поставленных задач.

Исследования в работе выполнены с использованием современных физико-химических методов. Среди них сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, рентгеновская дифрактометрия (в т.ч. и высокотемпературная), Фурье ИК спектроскопия, мёссбауэровская спектроскопия, синхронный термический анализ, вибрационная магнитометрия и многие другие. Отличительной особенностью работы является разнообразие методов получения основного объекта исследований – нанокристаллов ортоферрита иттрия, а также высокопрофессиональное использование широкого спектра синтетических методик, некоторые из них являются оригинальными.

Диссертационная работа В.И. Попкова представляет собой завершённое научное исследование, изложена на 140 страницах машинописного текста, иллюстрирована 44 рисунками и 8 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 273 наименования зарубежной и отечественной литературы. Работа состоит из введения, аналитического обзора (включает 3 раздела), экспериментальной части с описанием полученных результатов и их обсуждения (включают 2 раздела), заключения и списка цитируемой литературы. Следует особо отметить грамотное оформление работы и ее последовательную структурированность, облегчающую ознакомление с содержанием работы.

Во **введении** автор определяет цели и задачи исследования, обосновывает актуальность и научную ценность работы, а также представляет практическую значимость проведенных исследований.

В первой главе выполнен **обзор научной литературы** по теме диссертации, включающий три основных раздела. В них рассматривается общая характеристика ферритов РЗЭ с различным составом и структурой – ортоферритов (REFeO_3), ферритов-гранатов ($\text{RE}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) и ферритов со смешанной степенью окисления железа ($\text{REFeO}_3 \cdot n\text{FeO}$). Большое внимание уделено рассмотрению особенностей строения различных структурных модификаций ортоферрита иттрия. Рассмотрены термодинамически стабильная ромбическая и метастабильная гексагональная модификации YFeO_3 , а также их устойчивость и фазовые превращения. Рассмотрены основные методы получения нанокристаллов YFeO_3 с различной структурой и выполнен анализ их магнитных и полупроводниковых свойств. В заключении на основании выводов по обзору автор формулирует цели и задачи диссертационной работы.

В экспериментальной части В.И. Попков подробно рассматривает синтез нанокристаллов ортоферрита иттрия с ромбической и гексагональной структурой методами глицин-нитратного синтеза, гидротермального синтеза и термической обработки предшественников различного химического состава. Помимо этого, данный раздел содержит подробную информацию о комплексе физико-химических методов исследования, использованных для анализа полученных образцов, а также об основных особенностях и ограничениях этих методов.

В разделе **результаты и их обсуждение** автор приводит результаты исследований особенностей формирования нанокристаллов ортоферрита иттрия с различной структурой в зависимости от условий и метода их синтеза, предлагает соответствующие механизмы формирования композиций на основе нанокристаллического ортоферрита иттрия и анализирует магнитные свойства нанокристаллов $YFeO_3$ различного размера и морфологии, а также формулирует основные выводы по диссертационной работе.

В **списке литературы** автор приводит библиографическую информацию об основных научных работах и источниках информации, использованных при анализе экспериментальных результатов и оформлении диссертационной работы.

К числу **наиболее значимых результатов**, полученных автором, следует отнести:

1. Обоснованный выбор методов синтеза нанокристаллов ортоферрита иттрия, позволяющий провести анализ процессов их формирования под воздействием существенно различающихся внешних условий и используемых составов реакционных сред;
2. Представление и достаточно полное описание механизмов формирования нанокристаллического $YFeO_3$ в условиях глицин-нитратного горения, гидротермального синтеза и термической обработки на воздухе композиций с различным химическим составом;
3. Анализ влияния состава реакционных композиций и строения предкристаллических предшественников $YFeO_3$ на ход фазовых эволюций, скорость и конечный результат при их термической обработке на воздухе;
4. Определение критического размера нанокристаллов метастабильного гексагонального ортоферрита иттрия (~ 15 нм), превышение которого инициирует процесс фазового перехода кристаллов в стабильную ромбическую форму;
5. Обоснование зависимости магнитного поведения нанокристаллов ортоферрита иттрия от особенностей их морфологии и среднего размера кристаллитов.

В целом совокупность полученных автором в данной работе результатов позволяет заложить физико-химические основы конструирования наноструктурированных материалов с использованием ортоферритов редкоземельных элементов. Также четко в работе прослеживается междисциплинарный характер исследований, выполненных на стыке двух специальностей – химия твердого тела (02.00.21) и физическая химия (02.00.04). Об этом свидетельствует соответствие направлений работы и ее основных результатов с паспортами этих специальностей (02.00.21 химия твердого тела – в части 1, 3–5, 7 и 8; 02.00.04 физическая химия – в части 1, 5, 7 и 10).

Общая оценка работы. Рассматриваемая диссертация является законченным исследованием, направленным на решение важной и актуальной задачи. Оно выполнено на высоком научном уровне, с использованием современных методов исследования. Достоинством работы является ее комплексный междисциплинарный характер, выраженный экспериментальной основой и глубоким анализом полученных результатов. Несмотря на то, что работа носит преимущественно фундаментальный характер, результаты по анализу функциональных особенностей исследованных фаз четко прослеживают направления их возможного практического использования. Новизна и оригинальность полученных результатов не вызывают сомнений. Выводы полностью соответствуют полученным в работе результатам.

Вместе с тем при ознакомлении с диссертационным исследованием возникли следующие **вопросы и замечания**.

1. Удалось ли автору экспериментально аргументировать последовательность превращений с образованием гидроксидов железа и иттрия в форме $M(OH)_4$ при гидротермальной обработке смесей (стр.32)?

2. Возможно ли реализовать механизм гидролизного процесса формирования нанокристаллов без углекислотного осложнения (стр.91,93)?

3. Можно ли, следуя выводу №8, сделать заключение в пользу функционального материала для применения в технических изделиях?

4. Возможна ли структурная стабилизация с получением одной модификации ортоферрита иттрия путем введения готовых зародышей в прекурсор глицин-нитратного процесса (стр.78)?

5. Для полного понимания механизма глицин-нитратного процесса в реакции на стр.41 следует добавить свободную воду как растворитель для трех твердых исходных компонентов.

6. Под пораами обычно подразумевают внутреннее пространство в твердом веществе. И говорить о толщине стенок пор (стр.65,66 и др.). – не корректно.

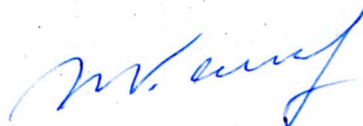
Заключение и выводы.

Указанные замечания никоим образом не ставят под сомнение основные результаты и выводы диссертационной работы в целом. Они не снижают ее научный уровень и высокую оценку. Диссертация хорошо структурирована и грамотно оформлена. Автореферат полно и правильно отражает содержание диссертации. Приведенные в заключении работы выводы абсолютно закономерно следуют из полученных в диссертации результатов.

Представленный в работе материал достаточно полно отражен в публикациях автора и прошел апробацию на международных и всероссийских конференциях высокого уровня.

Считаю, что рассматриваемая диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование и удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.04.2013 г №842 с изменениями от 21 апреля 2016 г №335, а ее автор, ПОПКОВ Вадим Игоревич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.21 – химия твердого тела и 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент д.х.н. по специальности
02.00.01 – неорганическая химия, профессор,
член корреспондент РАН,
г.н.с. лаборатории химии соединений РЗЭ,
ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН,
620990, Россия, г. Екатеринбург, ГСП-145,
ул. Первомайская, 91, тел. (343) 374-59-52,
E-mail: bam@ihim.uran.ru



Бамбуров Виталий Григорьевич

25.04.2017 г

Подпись Бамбурова В.Г. заверяю:
ученый секретарь ИХТТ УрО РАН
доктор химических наук



Т.А. Денисова

