

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Машковцевой Любови Сергеевны «Получение, исследование структуры и магнитных свойств кристаллов твердых растворов на основе гексаферрита бария», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Диссертационная работа Любови Сергеевны Машковцевой посвящена установлению физико-химических параметров, обеспечивающих гарантированное получение монокристаллов твердых растворов на основе гексаферрита бария. Тема является весьма актуальной. Несмотря на использование кристаллов гексаферрита бария в качестве постоянных магнитов еще в середине двадцатого века, лишь несколько лет назад было достоверно показано, что этот материал также является одноосным квантовым паразелектриком или потенциальным сегнетоэлектриком. Известно, что квантовый паразелектрик можно превратить в нормальный сегнетоэлектрик с помощью химического давления (катионного замещения). Учитывая достаточно выдающиеся магнитные свойства кристаллов гексаферрита бария с высокой температурой упорядочения в магнитной подсистеме, данный материал можно считать потенциальным мультиферроиком. В связи с этим рост достаточно больших и совершенных монокристаллов твердых растворов является насущной необходимостью для исследователей в области физики и химии мультиферроидных материалов.

Основная цель, сформулированная в работе, успешно достигнута. Поэтому практическая значимость работы очевидна. Результаты диссертации Л.С. Машковцевой опубликованы в рецензируемых журналах с достаточно высоким импакт фактором, поэтому выводы являются достоверными и не вызывают сомнений.

К автореферату имеется ряд замечаний, которые не подвергают сомнению основные результаты диссертационного исследования.

- 1) Рентгеноструктурный анализ (PCA), указанный в поставленных задачах диссертационного исследования, подразумевает комплекс мер по уточнению модели кристаллической структуры вещества с определением позиций, занимаемых атомами, заселенности позиций, тепловых параметров. При этом Любовь Сергеевна пишет о методе PCA даже в том случае, когда анализ был ограничен определением параметров элементарной ячейки вещества без структурной модели.
- 2) На рисунке 1 автореферата зависимость степени замещения катионов железа в гексаферрите бария от концентрации титана в шихте аппроксимирована прямой линией. При нулевом значении концентрации титана в шихте линия уходит в область отрицательных значений, что не имеет никакого физического смысла. При аппроксимации следовало зафиксировать пересечение прямой линии с осью ординат в нуле.
- 3) Определение соотношения катионов в полученных кристаллах методом энергодисперсионного рентгеновского анализа производилось без учета погрешности метода.
- 4) Из текста автореферата неясно, как определялось содержание металлов в шихте: по массе навесок использованных исходных веществ или с помощью

энергодисперсионной спектроскопии характеристического рентгеновского излучения. Для сравнения составов шихты и полученных кристаллов следовало использовать одну методику.

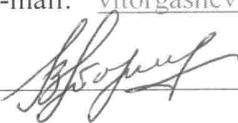
- 5) Из текста автореферата неясно, с какой площади образца производился элементный анализ, проводилось ли исследование гомогенности катионного замещения в полученных кристаллах.
- 6) Из представленных на рисунке 2 рентгенограмм действительно можно предположить, что пространственная группа симметрии полученных автором образцов одинаковая и, возможно, совпадает с данными из кристаллографической базы для гексаферрита бария. При этом следовало указать номер карточки базы и отметить на рисунке позиции брэгговских пиков по литературным данным.
- 7) Более внимательное изучение дифракционных картин на рисунке 2 автореферата указывает на искажения кристаллической решетки, что видно из нарушения соотношений интенсивностей брэгговских рефлексов при изменении концентрации замещающих катионов. Эффект хорошо заметен невооруженным глазом в области углов 60-65 градусов, например. Как следует из текста автореферата, уточнение структуры не производилось, поэтому приведенные рассуждения об изменении механизма вхождения титана в решетку гексаферрита бария являются лишь гипотезой. Причем весь набор экспериментальных данных для проверки гипотезы у автора имелся, однако, это не было проделано.
- 8) Определение точного значения параметров элементарной ячейки без уточнения модели кристаллической структуры имеет ряд подводных камней, например, угловую зависимость при определении параметра по одной линии. Необходимо указывать способ расчета параметра элементарной ячейки.
- 9) Из текста автореферата можно сделать вывод, что все подстрочные символы при корреляционном коэффициенте служат лишь для удобства обозначения. Необходимо указать ясно, что имеется ввиду под коэффициентом корреляции, особенно при аппроксимации нелинейной зависимостью. Для оценки соответствия модели данным при анализе нелинейных зависимостей следует использовать скорректированный коэффициент детерминации.
- 10) На рисунках 3а и 3б не указаны погрешности определения параметров элементарных ячеек. Учитывая, что изменения наблюдаются в третьем знаке после запятой (для параметра ячейки  $a$ ), это может иметь большое значение при анализе данных.
- 11) Таблица 2 автореферата не содержит информации о концентрации титана в кристаллической решетке гексаферрита бария, лишь нумерацию образцов, которая никак не поясняется в тексте автореферата. Этот промах делает таблицу неинформативной для читателя.
- 12) В ферро- и ферримагнитных материалах связь между напряженностью внешнего магнитного поля и намагниченностью нелинейная. Для описания магнитных свойств используется тензор магнитной восприимчивости. В связи с этим огромное значение имеет кристаллографическое направление, вдоль которого прикладывают магнитное поле и измеряют отклик. В автореферате приводятся значения намагниченности кристаллов без указания направлений, вдоль которых проводились измерения намагниченности. При этом о магнитной анизотропии кристаллов гексаферрита бария упоминается в обосновании актуальности работы. В силу анизотропии свойств

кристаллов, сравнение значений намагниченности с порошковым образцом того же состава некорректно

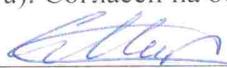
- 13) При аппроксимации зависимости намагниченности порошкового образца (рисунок 5 автореферата) использован полином второго порядка без обоснования физического смысла, хотя по виду зависимости было бы лучше использовать экспоненциальную зависимость с отрицательным показателем экспоненты.
- 14) При аппроксимации нелинейной зависимости намагниченности снова используется коэффициент корреляции, а не скорректированных коэффициент детерминации.
- 15) На странице 16 в таблице 5 приводятся данные, полученные в ходе рентгеноструктурного анализа. Указывается на несовпадение данных с опубликованными ранее. Для сравнения результатов РСА с литературными данными прежде всего необходимо оценить достоверность своей структурной модели и указать хотя бы R-фактор (любую его разновидность), полученный в ходе уточнения модели структуры.
- 16) Замечания относительно корреляционного коэффициента для аппроксимации нелинейных зависимостей, отрицательной концентрации замещающего катиона при его нулевом содержании в шихте, магнитных измерений также относятся к системе твердых растворов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ .

Несмотря на ряд замечаний, основные выводы не подвергаются сомнению, а цель работы – установление физико-химических параметров для гарантированного получения кристаллов твердых растворов гексаферритов бария – успешно достигнута. Таким образом, можно заключить, что диссертационная работа «Получение, исследование структуры и магнитных свойств кристаллов твердых растворов на основе гексаферрита бария» оставляет впечатление законченного исследования, соответствует требованиям ВАК РФ к кандидатским диссертациям, а её автор, Любовь Сергеевна Машковцева, заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

Профессор кафедры «Нанотехнология» физического факультета Южного федерального университета, доктор физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния, старший научный сотрудник (г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге 5, раб. тел.: +79034703204, e-mail: [vitorgashev@sfedu.ru](mailto:vitorgashev@sfedu.ru)). Согласен на обработку моих персональных данных.

 /Торгашев Виктор Иванович/

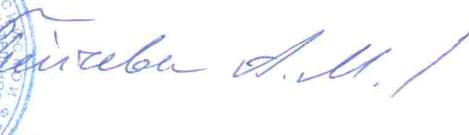
Старший научный сотрудник физического факультета Южного федерального университета, кандидат физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния (г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге 5, раб. тел.: +79034703204, e-mail: [amikheykin@sfedu.ru](mailto:amikheykin@sfedu.ru)). Согласен на обработку моих персональных данных.



/Михейкин Алексей Сергеевич/

ПОДПИСЬ  
УДОСТОВЕРЯЮ  
секретарь



 Mashkovtseva A. N. /