

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ИМЕТ УрО РАН,
академик РАН, профессор



Ремпель
Андрей Андреевич

« 6 » июня 2023 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института металлургии Уральского отделения
Российской академии наук (ИМЕТ УрО РАН)
на диссертационную работу

Зайцевой Ольги Владимировны

«Составы, свойства и термодинамическое описание высокоэнтропийных оксидов со структурой гексаферритов М-типа»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Актуальность темы диссертационной работы

Развитие науки и технологий стимулирует проведение исследований, направленных на создание новых материалов. Одним из трендов современного материаловедения является разработка и исследование высокоэнтропийных материалов. Наиболее актуальной задачей в данной области является поиск составов и методов синтеза новых высокоэнтропийных материалов с требуемым набором свойств. Одним из перспективных классов высокоэнтропийных материалов являются замещенные гексаферриты, которые нашли широкое применение в качестве магнитных материалов в радиотехнике, электронике и СВЧ-технике. Благодаря замене части атомов металлов, образующих структуру ферритов, на атомы других металлов появляется возможность для настройки важных прикладных свойств этих магнитных материалов. Однако, прогресс в этом направлении ограничивается максимальной растворимостью отдельных элементов в

твёрдом растворе со структурой гексаферрита. Попытки достичь высокой степени замещения железа другими элементами зачастую приводят к образованию многофазной керамики вместо однофазных образцов замещённых гексаферритов. Идея создания высокоэнтропийных оксидов со структурой гексаферритов М-типа, осуществленная в диссертационной работе Зайцевой О.В., показала себя эффективной в преодолении данного ограничения.

Вышеизложенное позволяет заключить, что в настоящее время являются актуальными как экспериментальные работы, включающие синтез новых высокоэнтропийных оксидов со структурой гексаферритов М-типа, так и развитие теоретических методов предсказания стабильности и свойств таких оксидов, что в свою очередь требует создания термодинамической модели высокоэнтропийных оксидов рассматриваемого типа и разработки их термодинамического описания.

Таким образом, тема представленной диссертационной работы является актуальной, а выбор объектов и методов исследования обоснованным.

Научная новизна основных результатов работы

В диссертационной работе впервые синтезированы образцы новых высокоэнтропийных оксидов со структурой гексаферритов М-типа различных составов, определены параметры твердофазного синтеза таких соединений, учитывающие свойства исходных компонентов и позволяющие получать однофазные образцы, а также исследована структура, магнитные и электродинамические свойства полученных образцов. Впервые получены результаты моделирования твердофазного синтеза высокоэнтропийных оксидов со структурой гексаферритов М-типа в исследуемых оксидных системах.

Теоретическая и практическая значимость

В диссертационной работе определены оптимальные параметры синтеза однофазных образцов высокоэнтропийных оксидов со структурой гексаферритов М-типа. Проведенное термодинамическое описание таких оксидов позволило сформировать в рамках программного комплекса FactSage 8.0 пользовательскую базу данных, которая открывает широкие возможности для дальнейших работ по совершенствованию предложенной

модели, оптимизации параметров модели и термодинамическому моделированию твердофазного синтеза высокоэнтропийных оксидов со структурой гексаферритов М-типа, что имеет практическую ценность для специалистов, работающих в этой области. При этом разработанное термодинамическое описание уже на данном этапе позволяет рационально подходить к подбору составов и параметров твердофазного синтеза таких соединений. Результаты работы такого рода будут способствовать оптимизации и ускорению создания новых функциональных материалов с заданными свойствами.

Публикация результатов работы

Основные результаты диссертационного исследования отражены в 26 научных работах. Среди них 15 статей опубликованы в журналах из Перечня ведущих российских рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК, в том числе 11 статей в журналах, индексируемых базами данных Web of Science и Scopus. Работа прошла достаточную апробацию на Российских и международных научных конференциях.

Соответствие работы заявленной научной специальности

Полученные автором диссертации результаты соответствуют следующим областям исследований паспорта научной специальности 1.4.4. Физическая химия

1. п. 2. Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов.

2. п. 9. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции.

3. п. 12 Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов.

Оценка содержания диссертационной работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка цитируемой литературы и 2 приложений. Работа изложена на 217

страницах, содержит 116 рисунков и 26 таблиц, 210 ссылок на литературные источники.

Во введении сформулированы цель и задачи работы, обоснована актуальность проводимого исследования, отмечена практическая и теоретическая значимость работы. Обоснована научная новизна, представлены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой литературный обзор, отражающий современное состояние работ по теме диссертационного исследования.

Вторая глава содержит описание использованных в работе методов. Начало главы посвящено подбору составов исследуемых систем. Далее приводится описание использованных в работе методов синтеза образцов: твердофазного спекания и синтеза из расплава. Также во второй главе приводится описание методов и оборудования для изучения состава, структуры, магнитных и электродинамических характеристик полученных образцов, и краткое описание программного обеспечения для термодинамического описания и термодинамического моделирования.

В третьей главе представлены полученные результаты синтеза образцов и исследования их состава и структуры. Получен и проанализирован большой объем экспериментальных данных, на основании которых сделаны выводы о результатах взаимодействия в многокомпонентных оксидных системах с образованием оксидных фаз со структурой гексаферритов М-типа. Приведены результаты исследования морфологии, химического состава, кристаллической структуры и фазового состава полученных образцов. Определены составы ряда систем, которые позволяют получить однофазные образцы. Изучено влияние на стабилизацию высокоэнтропийных оксидов со структурой гексаферритов М-типа таких факторов, как конфигурационная энтропия смешения в рамках подрешётки, средневзвешенный ионный радиус и средневзвешенная электроотрицательность элементов, слагающих многокомпонентную подрешётку.

Четвертая глава посвящена термодинамическому описанию и термодинамическому моделированию. В качестве основы модели для термодинамического описания высокоэнтропийных оксидных фаз со структурой гексаферритов М-типа была принята двухподрешеточная модель, где в рамках каждой из подрешёток отклонение от идеальности описывается с использованием полиномов Редлиха–Кистера. Определены параметры

модели, предложены значения термодинамических функций, характеризующих индивидуальные компоненты высокоэнтропийных оксидов со структурой гексаферритов М-типа. Показано, что использование разработанной модели позволяет рационально подходить к подбору составов и параметров синтеза. В частности, моделирование позволяет определить температурный интервал, в котором равновесным продуктом реакций в оксидной системе будет являться высокоэнтропийный оксид со структурой гексаферрита М-типа, а также оценить, как изменение состава системы сказывается на положении и величине этого интервала.

Пятая глава содержит некоторые результаты изучения магнитных и электродинамических характеристик полученных однофазных образцов. Основным выводом, полученным при анализе магнитных свойств образцов, является ослабление основных магнитных параметров высокоэнтропийных фаз по мере снижения доли железа в их составе. На образцах с практически равным содержанием железа, но отличающихся составом элементов, занимающих позиции железа, продемонстрированы возможности управления магнитными свойствами получаемых материалов посредством введения в их состав различных элементов.

В заключении приводятся основные выводы по результатам проведенных исследований, которые соответствуют цели и задачам диссертационной работы и свидетельствуют о том, что задачи решены, а цель достигнута.

Представленная диссертация является законченной научной работой, написана ясным и четким языком, содержит новые научные результаты и технические решения, имеющие важные значения фундаментального и прикладного характера. Содержание и оформление работы соответствует требованиям, предъявляемым Министерством образования и науки Российской Федерации.

Автореферат правильно отражает основное содержание диссертационной работы.

В процессе ознакомления с работой возникли следующие **вопросы и замечания:**

1. В разделе 3.4 была предпринята попытка сопоставления способности высокоэнтропийных оксидов к образованию однофазных твердых растворов со структурой гексаферрита М-типа со значениями их конфигурационной энтропии смешения, средневзвешенных значений

ионного радиуса и электроотрицательности. Следует отметить, что в настоящее время разработки подобных критериев образования различных высокоэнтропийных фаз уделяется большое внимание. Спектр используемых для таких предсказаний характеристик довольно широк и не ограничивается величинами, используемыми в работе. Помимо простых эмпирических критериев, основанных на наборах таких характеристик, активно используются методы машинного обучения, первопринципные расчеты, а также методы атомистического моделирования. К сожалению, в тексте работы данные методы не упомянуты. Отметим, что данное замечание является скорее рекомендацией для будущих исследований, чем критикой текущей работы.

2. Для более полного понимания результатов проведённого термодинамического моделирования было бы полезно представить эти результаты не только в форме зависимостей масс фаз от температуры (рисунки в Главе 4), но и показать, как при изменении температуры меняются составы твёрдых растворов и газовой фазы.

Также, возможно для того, чтобы более наглядно представить возможности моделирования следовало бы рассчитать зависимости масс образующихся фаз от изменения концентраций компонентов при заданных температурах (в частности, при температурах 1300 и 1400 °C).

3. Результаты изучения магнитных характеристик полученных многокомпонентных оксидов обсуждены в работе достаточно поверхностно. Возможно, следовало провести количественный анализ того, как сказываются на величинах, характеризующих магнитные свойства образцов концентрации элементов, образующих многокомпонентную подрешётку. Результаты такого анализа позволили бы сделать выводы о том, в какой форме присутствуют различные элементы в составе исследуемых оксидов. Также это было бы полезно для последующего синтеза высокоэнтропийных оксидов с заранее заданным уровнем магнитных характеристик.

Указанные замечания не снижают положительной оценки представленной работы.

Заключение

Диссертация Зайцевой Ольги Владимировны «Составы, свойства и термодинамическое описание высокоэнтропийных оксидов со структурой гексаферритов М-типа» представляет собой законченную научно-квалификационную работу. По актуальности решаемых задач, научной новизне и практической значимости основных результатов и выводов диссертация полностью соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия, а также требованиям «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Зайцева Ольга Владимировна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Отзыв составлен доктором физико-математических наук, заведующим лабораторией неупорядоченных систем Отдела физической химии ФГБУН Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук Рыльцевым Р.Е.

Отзыв рассмотрен и утвержден на расширенном научном семинаре лаборатории неупорядоченных систем Отдела физической химии ФГБУН Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук. Протокол №5 от 30 мая 2023 г.

Заведующий лабораторией неупорядоченных систем,
доктор физико-математических наук

Рыльцев Роман Евгеньевич

06.06.2023

Подпись Рыльцева Романа Евгеньевича заверяю.

Ученый секретарь ИМЕТ УрО РАН,
кандидат химических наук

Котенков Павел Валерьевич

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук (ИМЕТ УрО РАН), 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101, тел. (343) 267-91-24, 267-91-30, факс: (343) 297-91-86, imet.uran@gmail.com