

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Винника Дениса Александровича «Физико-химические основы получения
монокристаллических материалов на основе гексагональных ферритов
для применения в электронике сверхвысоких частот», представленную на
соискание ученой степени доктора химических наук по
специальности 02.00.04 – физическая химия

Одной из центральных задач химической науки является проблема создания новых материалов. Перспективным вектором развития современного материаловедения является *получение* материалов с заданными свойствами, а также возможностью их настройки и оптимизации под требования конкретного устройства. Разработке физико-химических основ получения таких материалов – ферритов М типа и твердых растворов на их основе – посвящено исследование Д.А. Винника.

Актуальность представленной работы заключается в разработке и апробации на ферритсодержащих материалах системного подхода, органично сочетающего в себя теоретическую задачу (моделирование двойных и тройных диаграмм состояния, построение политермических разрезов) и экспериментальную (выращивание монокристаллов, исследование их структуры и свойств). Кроме того, данный подход включает блок исследования функциональных характеристик, что дает основания сделать вывод о возможности применения созданных материалов в современной технике. Кроме того, установлена взаимосвязь между условиями синтеза, химическим составом, кристаллической и магнитной структурами и характеристиками полученных материалов. Данное исследование также призвано содействовать формированию научно-обоснованного выбора физико-химических параметров, обеспечивающих кристаллизацию заданной фазы из многокомпонентных растворов.

Созданные в рамках проведенного исследования пользовательские базы термодинамических параметров, используемые для моделирования в программном пакете Fact Sage, позволяют проводить оценку и оптимизацию условий получения монокристаллов ферритов. Кроме того, могут быть использованы для получения и других материалов (например, боратов). Сходимость результатов моделирования и экспериментов по выращиванию монокристаллов продемонстрирована автором для случаев получения гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и гексаферрита бария свинца $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$.

Докторская диссертация Д.А. Винника состоит из введения, пяти глав, основных результатов и списка литературы, состоящего из 239 ссылок на отечественные и зарубежные источники. Результаты работы автора представлены в 33 статьях, рекомендованных ВАК РФ и в статьях, проиндексированных системами Web of science и Scopus.

Во **введении** обоснованы актуальность темы исследования и степень ее проработанности; сформулированы цель и задачи, научная новизна и

практическая значимость полученных результатов. Здесь же сформулированы 5 пунктов положений, которые выносятся на защиту. Среди них – системный подход, включающий термодинамическое проектирование диаграмм состояния, комплекс полученных фазовых диаграмм, концентрационные и температурные поля устойчивости гексагональных ферритов в избранных системах, а также экспериментальные данные по параметрам, гарантирующих получение монокристаллических ферритов в трех системах на основе Ba-Pb-Fe(Me)-O и обобщенные закономерности структурных параметров и функциональных характеристик синтезированных твердых растворов.

Глава 1 диссертации представляет собой результат систематизации и обобщения литературных данных о строении, свойствах и методах получения гексагональных ферритов, а также об областях их применения. В главе рассмотрено блочное строение кристаллической решетки ферритов разных типов, теоретические основы и тенденции развития гексагональных ферритов на данном этапе, их типы и свойства и методы получения и применение гексаферрита бария из растворов. Описаны наиболее востребованные и актуальные использования гексаферритов и твердых растворов на их основе. В частности, показано, что данные материалы находят применение в информационно-телекоммуникационных системах (связь наземная и космическая, радиолокация, радионавигация), устройствах радиофоники, в системах безопасности и противодействия терроризму (радиовидение, георадары, радиопоглощающие покрытия), в элементах приборов общего и специального назначения для ВЧ, СВЧ и КВЧ диапазонов (фильтры, фазовращатели, вентили, генераторы, шумоподавители и др.), устройствах магнитной записи и хранения информации, измерительной СВЧ технике. Эти данные подчеркивают актуальность проводимого исследования.

Во **главе 2** приведены сведения об универсальном лабораторном комплексе, созданном при участии автора, позволяющем реализовать все этапы проведения экспериментальной работы по получению монокристаллов методами спонтанной кристаллизации, и на затравку. Данный комплекс обеспечил возможность высокоточного регулирования температуры выше 600 °С; вращение растущего кристалла с частотой от 3 до 600 об/мин.; вертикальное перемещение со скоростью до 0,1 до 300 мм/сутки. Максимальная температура составляет не менее 1300 °С.

Глава 3 посвящена моделированию на основе литературных данных и результатов собственных экспериментов 8 двойных, 3 тройных и одной четверной диаграмм состояния ферритсодержащих систем, а также выработке рекомендаций по обоснованному выбору физико-химических параметров, обеспечивающих выращивание монокристаллов гексагональных ферритов бария и твердых растворов на их основе. Результаты исследований обобщены на основе программного пакета “FactSage” в виде фазовых T-x диаграмм, изотермических и политермических разрезов. Проведенные исследования позволили рационально подходить к выбору условий и режимов выращивания монокристаллов.

Глава 4 посвящена получению и характеристике гексагональных ферритов М типа и твердых растворов на их основе из растворов. Здесь представлены результаты получения монокристаллов твердых растворов 12 систем: $Ba_{1-y}Pb_yFe_{12}O_{19}$, где y от 0 до 0,8; $BaFe_{12-x}Me_xO_{19}$, где Me – Al/Ti/Mn/Co/Ni/Cu/W/Zn/Cr, степень замещения $x(Al)$ – до 1,1, $x(Ti)$ – до 1,3, $x(Mn)$ – до 1,7, $x(Ni)$ – до 0,29, $x(Co)$ – до 0,31, $x(Cu)$ – до 0,032, $x(W)$ – до 0,06, $x(Zn)$ – до 0,065, $x(Cr)$ – до 0,07; $Ba_{1-y}Pb_yFe_{12-x}Me_xO_{19}$, где Me – Al/Ti, степень замещения $x(Al)$ – до 5, $x(Ti)$ до 1, y – до 0,3. Полученные данные подтверждены результатами комплексного исследования химического состава, кристаллической структуры и свойств. Из высокотемпературного раствора на основе оксида натрия были выращены объемные кристаллы $BaFe_{12-x}Me_xO_{19}$, где M – Al, Ti, Mn, Cr, Co, Ni, W, Zn, Cu с различными предельными степенями замещения. Монокристаллы и порошки были исследованы методами растровой электронной спектроскопии, порошковой дифрактометрии, монокристалльной дифрактометрии, дифференциального термического анализа, магнитометрии, методом спектроскопии фотопоглощения в мягкой рентгеновской области и др.

В главе 5 проведено обобщение, систематизация и выявление взаимосвязи между кристаллической и магнитной структурой полученных материалов и их свойствами. Кроме того, на основании проведенного исследования тонкой структуры методом фотопоглощения в мягкой рентгеновской области установлены механизмы замещения катионов железа в твердых растворах титаном, марганцем и хромом. Приведены также результаты исследования функциональных характеристик полученных монокристаллов, что подтвердило возможность их использования в устройствах электроники сверхвысоких частот.

Раздел "Основные результаты" завершает текст диссертации. В нем кратко сформулированы семь выводов, которые подводят итоги выполнения запланированных исследований.

По диссертации имеются следующие вопросы и замечания:

1. Используемая автором сплошная нумерация рисунков в диссертации несколько затрудняет работу читателя и рецензентов.
2. Подтверждению химического состава образовавшихся монокристаллов и многочисленных твердых растворов на их основе в работе не уделено необходимого внимания (не приведены данные о наличии, примесей, и соответствии состава замещающих железо элементов заданному).
3. Результаты исследований кристаллической структуры выращенных монокристаллов и твердых растворов, приведенные в диссертации, не подкреплены методическими разработками без указания использованных программ.

Отмеченные недостатки не умаляют научной ценности работы. В целом диссертационная работа Д.А.Винника представляет собой законченное научное исследование, в котором на основе системного подхода, сочетающего моделирование оксидных железосодержащих систем, выращивание монокристаллов с последующей комплексной характеристикой состава,

структуры и свойств полученных материалов может с успехом быть использован как для выращивания монокристаллов ферритов, так и других тугоплавких оксидных соединений. Все полученные результаты интерпретированы на современном уровне, достоверность и новизна сделанных в работе выводов не вызывает сомнений.

Практическое значение работы связано с подтвержденной возможностью их использования в устройствах электроники сверхвысоких частот.

Представленный в диссертации обширный материал представляет интерес для специалистов в области физико-химических основ получения новых функциональных материалов. Предложенный системный подход, сочетающий моделирование оксидных систем, выращивание монокристаллов и последующую комплексную характеристику состава, структуры и свойств полученных материалов может с успехом быть использован как для выращивания монокристаллов ферритов, так и получения монокристаллов других оксидных систем.

Д.А. Винник показал себя специалистом высокой квалификации в области физической химии. Он в должной степени владеет как современными программными пакетами, позволяющими проводить термодинамическое моделирование оксидных систем, так и методами получения материалов и исследования их морфологии, химического состава, структуры и свойств. Диссертация представляет собой законченную научно-исследовательскую работу на актуальную тему.

Результаты работы представляют интерес не только для специалистов в области физической химии. Их следует рекомендовать для использования в целом ряде НИИ и ВУЗов (Институт геологии и минералогии СО РАН, Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Московский институт сталей и сплавов, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Новосибирский национальный исследовательский государственный университет и др.), а также предприятий (НПО "Исток" им. А.И. Шохина, ООО "Прибор", ООО "Аргус-ЭТ", ООО ЛЕА").

По тематике, предмету и методам исследования диссертационная работа Д.А. Винника соответствует паспорту специальности 02.00.04 - физическая химия по областям исследования, указанным в пунктах 2, 7, 11.

В соответствии с п. 9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней" (Постановление Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г.) диссертационная работа Винника Дениса Александровича может быть оценена как научно-квалификационная работа в области физической химии, в которой содержится решение задачи по созданию физико-химических основ получения монокристаллических материалов с модифицированными свойствами, что имеет большую теоретическую и практическую значимость.

Автореферат и публикации в рецензируемых журналах отражают содержание диссертации в полной мере.

По объему, новизне и значимости полученных результатов диссертационная работа Винника Дениса Александровича " Физико-

химические основы получения монокристаллических материалов на основе гексагональных ферритов для применения в электронике сверхвысоких частот" удовлетворяет требованиям ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук, а ее автор Винник Денис Александрович заслуживает присвоения искомой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

Главный научный сотрудник лаборатории
неорганического синтеза Федерального
государственного бюджетного учреждения
науки Институт химии твердого тела
Уральского отделения Российской академии наук

доктор химических наук, профессор

 Г.В. Базуев

620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
(343) 374-49-43, bazuev@ihim.uran.ru

Подпись Г.В. Базуева подтверждаю:
Ученый секретарь ИХТТ УрО РАН, д.х.н.

 Т.А. Денисова

6 марта 2018 г.

