

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.298.04, СОЗДАННОГО
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО АВТОНОМНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «ЮЖНО-
УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)» МИНИСТЕРСТВА ОБРАЗОВАНИЯ
И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ
УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК

аттестационное дело №

решение диссертационного совета от 28.03.2018 № 26

О присуждении Виннику Денису Александровичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Физико-химические основы получения монокристаллических материалов на основе гексагональных ферритов для применения в электронике сверхвысоких частот» по специальности 02.00.04 «Физическая химия» принята к защите 13 декабря 2017 г., протокол №26П диссертационным советом Д 212.298.04, созданным на базе Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» Министерства образования и науки Российской Федерации, 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, созданным в соответствии с приказом № 105 / нк от 11.04.2012.

Соискатель Винник Денис Александрович, 1983 года рождения. В настоящее время работает заведующим лабораторией роста кристаллов НОЦ «Нанотехнологии», доцентом кафедры «Материаловедение и физико-химия материалов» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)». Диссертацию на соискание ученой степени кандидата технических наук на тему «Выращивание монокристаллов хризоберилла и александрита из высококонцентрированного раствора» защитил в 2009 году в диссертационном совете, созданном на базе Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)».

С 01 октября 2012 г. по 30 сентября 2015 г. соискатель обучался в очной докторантуре Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)».

Диссертация выполнена на кафедре «Материаловедение и физико-химия материалов» и в лаборатории роста кристаллов НОЦ «Нанотехнологии» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет

(национальный исследовательский университет)» Министерства образования и науки Российской Федерации.

Научный консультант - доктор технических наук, профессор Михайлов Геннадий Георгиевич, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)», кафедра «Материаловедение и физико-химия материалов», заведующий кафедрой.

Официальные оппоненты:

Базуев Геннадий Васильевич, доктор химических наук, профессор, Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, Лаборатория неорганического синтеза, главный научный сотрудник;

Трунин Александр Сергеевич, доктор химических наук, профессор, г. Самара, ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», Студенческий научно-исследовательский центр (СНИЦ), директор;

Аветисов Игорь Христофорович, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», кафедра «Химия и технология кристаллов», заведующий кафедрой.

Ведущая организация – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва в своем положительном заключении, подписанном заведующим кафедрой «Технологии материалов электроники» НИТУ «МИСиС» Владимиром Григорьевичем Костишиным, ученым секретарем кафедры «Технологии материалов электроники» НИТУ «МИСиС» Светланой Владимировной Подгорной и утвержденном проректором по научной работе и инновациям НИТУ «МИСиС» Филоновым Михаилом Рудольфовичем, указала, что по объему, новизне и практической значимости диссертация отвечает квалификационным требованиям, установленным в п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор – Винник Денис Александрович – заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что оппоненты и ведущая организация являются специалистами, работающими в области, близкой к теме диссертации, что подтверждается их публикациями.

Соискатель имеет 79 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 33 работы, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 12 работ.

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Винник Д.А. Получение монокристаллов феррита бария из раствора / Д.А. Винник, Л.С. Машковцева, Д.А. Жеребцов, В.В. Дьячук, Г.Г. Михайлов //

- Вестник Южно-Уральского государственного университета. Metallurgy. – 2011. – Т. 253. – № 36. – С. 41-44.
2. Винник Д.А. Выращивание монокристаллов бората железа / Д.А. Винник, Л.С. Машковцева, Д.М. Галимов, В.В. Дьячук // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Metallurgy». – 2012. – Т. 298. – № 39. – С. 22-24.
 3. Винник Д.А. Выращивание легированных монокристаллов феррита бария из флюса / Д.А. Винник, Д.А. Жеребцов, Л.С. Машковцева // Доклады Академии Наук. Физическая химия. – 2013. – Т. 449. – № 2. – С. 174-175.
 4. Винник Д.А. Резистивная печь для выращивания монокристаллов / Винник Д.А. // Бутлеровские сообщения. – 2014. – Т. 39. – № 9. – С. 153-154.
 5. Винник Д.А. Изучение структуры легированных хромом и алюминием монокристаллов феррита бария, полученных методом спонтанной кристаллизации / Винник Д.А., Л.С. Машковцева, Д.А. Жеребцов, С. Немрава, Р. Нива, Е.В. Еремин, Л.И. Исаенко // Электromеталлургия. – 2015. – Т. 39. – № 8. – С. 31-33.
 6. Винник Д.А. Получение монокристаллов гексаферрита бария свинца из раствора / Винник Д.А. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Metallurgy. – 2016. – Т. 16. – № 1. – С. 7-12.
 7. Винник Д.А. Получение монокристаллов $\text{BaFe}_{10,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_{19}$ из раствора / Д.А. Винник, И. Захарчук, Э. Ляхдеранта // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Metallurgy. – 2016. – Т. 16. – № 2. – С. 28-33.
 8. Винник Д.А. Выращивание монокристаллов феррита стронция из раствора / Д.А. Винник, Л.С. Машковцева, С.А. Гудкова, Д.А. Жеребцов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Metallurgy. – Т. 16. – № 2. – С. 34-39.
 9. Винник Д.А. Исследование замещенных алюминием монокристаллов гексаферрита бария-свинца $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Al}_y\text{O}_{19}$, полученных методом спонтанной кристаллизации / Винник Д.А., И.А. Устинова, А.Б. Устинов // Известия вузов России. Радиоэлектроника. – 2016. – Т. 6. – С. 38-41.
 10. Винник Д.А. Анализ фазовых равновесий в системе $\text{BaO-PbO-Fe}_2\text{O}_3$ / Д.А. Винник, Е.А. Трофимов, О.В. Зайцева, В.Е. Живулин, А.С. Чернуха, А.В. Сенин, Г.Г. Михайлов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Химия. – 2017. – Т. 9. – № 3. – С. 48-58.
 11. Винник Д.А. Термодинамический анализ возможности использования расплавов системы $\text{BaO-Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3$ для выращивания кристаллов гексаферрита бария / Д.А. Винник, Е.А. Трофимов, Д.П. Галкина, В.Е. Живулин, А.С. Чернуха, А.В. Сенин, Г.Г. Михайлов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Metallurgy». 2017. – Т. 17. – № 3. – С. 34-45.
 12. Винник Д.А. Твердофазный синтез частично замещенного титаном гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ / Д.А. Винник, Д.С. Клыгач, А.С. Чернуха, В.Е. Живулин, Д.М. Галимов, А.Ю. Стариков, А.В. Резвый, М.Е. Семенов, М.Г. Вахитов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Metallurgy». – 2017. – Т. 17, № 3. – С. 28–33.
- Публикации в изданиях, индексируемых базами Scopus и Web of Science:

1. Vinnik D.A. Ti-Substituted BaFe₁₂O₁₉ single crystal growth and characterization / D.A. Vinnik, D.A. Zherebtsov, L.S. Mashkovtseva, S. Nemrava, N.S. Perov, A.S. Semisalova, I.V. Krivtsov, L.I. Isaenko, G.G. Mikhailov, R. Niewa // *Crystal growth and design*. – 2014. – Vol. 14. – Issue 11. – P. 5834–5839.
2. Vinnik D.A. Growth, structural and magnetic characterization of Al-substituted barium hexaferrite single crystals / D.A. Vinnik, D.A. Zherebtsov, L.S. Mashkovtseva, S. Nemrava, M. Bischoff, N.S. Perov, A.S. Semisalova, I.V. Krivtsov, L.I. Isayenko, G.G. Mikhailov, R. Niewa // *Alloys and compounds*. – 2015. – Vol. 615. – P. 1043-1046.
3. Vinnik D.A. Tungsten substituted BaFe₁₂O₁₉ single crystal growth and characterization / D.A. Vinnik, D.A. Zherebtsov, L.S. Mashkovtseva, S. Nemrava, A.K. Yakushechkina, A.S. Semisalova, S.A. Gudkova, A.N. Anikeev, N.S. Perov, L.I. Isaenko, R. Niewa // *Materials chemistry and physics*. – 2015. – Vol. 155. – P. 99-103.
4. Vinnik D.A. Growth, Structural and Magnetic Characterization of Co- and Ni-substituted Barium Hexaferrite Single Crystals / D.A. Vinnik, D.A. Zherebtsov, L.S. Mashkovtseva, S. Nemrava, A.S. Semisalova, D.M. Galimov, L.I. Isaenko, R. Niewa // *Alloys and compounds*. – 2015. – Vol. 628. – P. 480–484.
5. Vinnik D.A. Cu-substituted barium hexaferrite crystal growth and characterization / D.A. Vinnik, A. Tarasova, D.A. Zherebtsov, L.S. Mashkovtseva, S.A. Gudkova, S. Nemrava, A.K. Yakushechkina, A.S. Semisalova, L.I. Isaenko, R. Niewa // *Ceramics International*. – 2015. – Vol. 41. – P. 9172–9176.
6. Vinnik D.A. Structural and millimeter-wave characterization of flux grown Al substituted barium hexaferrite single crystals / D.A. Vinnik, A.B. Ustinov, D.A. Zherebtsov, V.V. Vitko, S.A. Gudkova, I. Zakharchuk, E. Lähderanta, R. Niewa // *Ceramics International*. – 2015. – Vol. 41. – P. 12728-12733.
7. Vinnik D.A. Growth, structural and magnetic characterization of Zn-substituted barium hexaferrite single crystals / D.A. Vinnik, A.S. Semisalova, A.K. Yakushechkina, S. Nemrava, S.A. Gudkova, D.A. Zherebtsov, N.S. Perov, L.I. Isaenko, R. Niewa // *Materials Chemistry and Physics*. – 2015. – Vol. 163. – P. 416-420.
8. Shlyk L. Single crystal growth, structural characteristics and magnetic properties of chromium substituted M-type ferrites / L. Shlyk, D.A. Vinnik, D.A. Zherebtsov, Z. Hu, C.-Y. Kuo, C.-F. Chang, H.-J. Lin, L.-Y. Yang, A.S. Semisalova, N.S. Perov, T. Langer, R. Pottgen, S. Nemrava, R. Niewa // *Solid State Sciences*. – 2015. – Vol. 50. – P. 23-31.
9. Vinnik D.A. Growth of lead and aluminum substituted barium hexaferrite single crystals from lead oxide flux / D.A. Vinnik, S.A. Gudkova, R. Niewa // *Materials Science Forum* – 2016. – Vol. 843. – P. 3-9.
10. Vinnik D.A. Magnetic properties of Mn substituted barium hexaferrite single crystals / D.A. Vinnik, I. Zakharchuk, E. Lähderanta // *Materials Science Forum*. – 2016. – Vol. 843. – P. 155-160.
11. Vinnik D.A. Experimental study and thermodynamic modeling of phase equilibria in the system BaO-Fe₂O₃ / D.A. Vinnik, E. Trofimov, D. Zherebtsov // *Materials Science Forum*. – 2016. – Vol. 843. – P. 16-21.
12. Atuchin V.V. Flux crystal growth and electronic structure of BaFe₁₂O₁₉ hexaferrite / V.V. Atuchin, D.A. Vinnik, T.A. Gavrilova, S.A. Gudkova, L.I. Isaenko, X. Jiang, L.D.

Pokrovsky, I.P. Prosvirin, L.S. Mashkovtseva, Z. Lin // Physical chemistry chemical physics. – 2016. – Vol. 120. – №. – P. 5114 -5123.

13. Ustinov A.B. Millimetre-wave isolator based on Al substituted Ba ferrite / A.B. Ustinov, D.A. Vinnik, P.Yu. Belyavskii, S.A. Gudkova, I. Zakharchuk, E. Lähderanta // Journal of physics: conference series. – 2016. – Vol. 769 – P. 1-5.

14. Vinnik D.A. Experimental study and thermodynamic modeling of phase equilibria in the PbO-Fe₂O₃ system / D.A. Vinnik, E. Trofimov, D. Zhrebtsov // Materials Science Forum. – 2016. – Vol. 870. – P. 282-285.

15. Vinnik D.A. Barium hexaferrite single crystal growth using PbO and Na₂O based flux / D.A. Vinnik, S.A. Gudkova, R. Niewa // Materials Science Forum. – 2016. – Vol. 870. – P. 66-69.

16. Vinnik D.A. Experimental study of compounds in BaO-Fe₂O₃ system / D.A. Vinnik, M.V. Sudarikov, V.E. Zhivulin// Materials Science Forum. – 2016. – Vol. 870. – P. 70-73.

17. Nemrava S. Three oxidation states of Mn in the barium hexaferrite BaFe_{12-x}Mn_xO₁₉ / S. Nemrava, D.A. Vinnik, Z. Hu, M. Valldor, C.-Y. Kuo, D.A. Zhrebtsov, S.A. Gudkova, C.-T. Chen, L.-H. Tjeng, R. Niewa // Journal of inorganic chemistry. – 2017. – Vol. 56. – P. 3861–3866.

18. Vinnik D.A. Magnetic and structural properties of barium hexaferrite from various growth techniques / D.A. Vinnik, A.Yu. Tarasova, D.A. Zhrebtsov, S.A. Gudkova, D.M. Galimov, V.E. Zhivulin, S. Nemrava, N.S. Perov, L.I. Isaenko, R. Niewa// Materials. – 2017. – Vol. 10. – P. 2–11.

19. Zeyde K.M. Investigation of barium hexaferrite BaFe₁₂O₁₉ electro physical parameters using open-ended coaxial probe method / K.M. Zeyde, S.A. Gudkova, D.A. Vinnik// Solid state phenomena. – 2017. – Vol. 265. – P. 834-838.

20. Vinnik D.A. Investigation of Ba-Fe-O system in the BaFe₁₂O₁₉ region/ D.A. Vinnik, E. Trofimov, D. Zhrebtsov // Solid state phenomena. – 2017. – Vol. 265. – P. 475-480.

21. Vinnik D.A. Millimeter –wave characterization of aluminum substituted barium lead hexaferrite single crystals grown from PbO–B₂O₃ flux / D.A. Vinnik, I.A. Ustinova, A.B. Ustinov, S.A. Gudkova, D.A. Zhrebtsov, E.A. Trofimov, N.S. Zabeivorota, G.G. Mikhailov, R. Niewa // Ceramics International. – 2017. – Vol. 43. – P. 15800–15804.

На диссертацию и автореферат поступило 19 отзывов (все положительные), содержащих следующие замечания:

1. Доктора химических наук, чл.-корр. РАН, главного научного сотрудника лаборатории химии соединений редкоземельных элементов ИХТТ УрО РАН, **Виталия Григорьевича Бамбурова**, кандидата химических наук, старшего научного сотрудника лаборатории физико-химических методов анализа, ИХТТ УрО РАН, **Ирины Владимировны Николаенко**.

- Автору следовало бы расширить перечень материалов, для которых проведена микроволновая характеристика.

2. Доктора технических наук, чл.-корр. РАН, генерального директора Федерального государственного унитарного предприятия «Экспериментальный

завод научного приборостроения со специальным конструкторским бюро Российской академии наук», **Владимира Алексеевича Бородина**.

– Автору следовало бы более четко указать, что объектами исследования являются гексаферриты именно М-типа.

3. Доктора физико-математических наук, генерального директора ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению» чл.-корр. НАН Беларуси, **Валерия Михайловича Федосюка**.

- Из автореферата не совсем понятно, каким образом определяли стехиометрию полученных твердых растворов. На 6 странице даны концентрации замещающих катионов, некоторые из которых очень низкие. Так даны значения $x(\text{Cu})$ – до 0,032, $x(\text{W})$ – до 0,06, $x(\text{Zn})$ – до 0,065, $x(\text{Cr})$ – до 0,07. Какова погрешность измерения в данном случае?

- На 9 странице используется не вполне корректное понятие «структурочувствительные характеристики». Как известно, любое свойство твердого тела является следствием определенной структуры.

- Исследовалась ли возможность замещения в твердых растворах такими катионами, как натрий и бор, входящими в состав раствора? Доказано ли отсутствие этих катионов в химическом составе полученных твердых растворов?

- Известно, что стремление микросистемы к электронейтральности может быть реализовано за счет появления ионных вакансий. Исследовалась ли кислородная стехиометрия при гетеровалентном замещении?

- На 19 странице приведена неточная фраза: «Следует отметить, что магнитные моменты Fe^{3+} в позиции $12k$, $2a$, $2b$ направлены параллельно, а в положении $4f_1$ и $4f_2$ – антипараллельно.». Из сказанного можно сделать вывод, что в позиции $4f_1$ и $4f_2$ магнитные моменты направлены антипараллельно, тогда как направление магнитных моментов в этих позициях параллельное, но противоположное направлению магнитных моментов $12k$, $2a$, $2b$.

- На 19 странице использована некорректная фраза: «Температуре Кюри соответствует фазовый переход II рода, при котором ...». Фазовый переход не может соответствовать температуре, в том числе температуре Кюри.

- Во всем автореферате не уточняется вид излучения дифрактометрии.

- На 24 странице использована неудачная фраза «Результирующий магнитный момент гексаферрита бария равен разности суммы моментов ...». Лучше было бы использовать фразу: «... разности суммарных моментов ...».

- На 25 странице также использована неудачная фраза: «... характеристик созданных образцов ...». Лучше было бы использовать фразу: «...характеристик полученных образцов ...».

4. Доктора химических наук, профессора, заведующего кафедрой химической технологии и вычислительной химии Челябинского государственного университета, **Александра Васильевича Толчева**.

- Из текста автореферата не ясно, каким образом определялась температура Кюри исследуемых образцов.

- Отсутствуют аттестации приборов и установок, используемых в работе.

5. Доктора химических наук, профессора, заведующего лабораторией «Физико-химические технологии и моделирование» Института катализа и неограниченной химии НАНА, **МирСалима МирАламовича Асадова**.

- В качестве рекомендации следует отметить, что целесообразно было бы рассмотреть в сравнительно-сопоставимом аспекте современный опыт реализации подходов к оцениванию описания энергии Гиббса оксидного расплава путем минимизации энергии Гиббса для заданной температуры, давления и общего состава.

6. Доктора химических наук, главного научного сотрудника лаборатории оксидных систем ФГБУН Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН), **Михаила Валентиновича Патракеева**.

- В таблице 6 на стр. 21 брутто-формула ферритов, замещенных цинком и медью, приведена с точностью до третьего знака после запятой. Каким методом определено содержание катионов?

- Соотношение концентраций катионов в подрешетках бария и железа всегда указывается как 1:12. Проверялось ли это соотношение экспериментальными методами или указывалось по умолчанию? Каково возможное отклонение от данного соотношения?

- На стр. 21 автор утверждает: «Результаты исследования $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ свидетельствуют о наличии ионов Fe^{2+} и Ti^{4+} ». Каким методом установлено наличие ионов Fe^{2+} ? Какова точность метода?

- На стр. 18 говорится о возможности образования кислородных вакансий. В каких кристаллографических позициях наиболее вероятно образование вакансий? Допускает ли структура гексагонального феррита появление междоузельных ионов кислорода?

- На стр. 23 говорится «В таблице 9 приведены результаты измерений концентрации алюминия ...». Однако в указанной таблице нет информации о составах, содержащих алюминий.

7. Доктора технических наук, профессора кафедры наноэлектроники ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» МИРЭА, директор научно-исследовательского института материалов твердотельной электроники МИРЭА, **Александра Андреевича Буша**.

- В автореферате не указывается материал тиглей, используемых для выращивания монокристаллов, отсутствуют сведения об определении реального химического состава выращенных монокристаллов.

8. Доктора физ.-мат. наук, чл.-корр. РАН, заведующего лабораторией углеродных наноматериалов Федерального государственного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, **Анатолия Брониславовича Ринкевича**.

- При обсуждении результатов пятой главы не указано, как направлено магнитное поле по отношению к электромагнитной волне и образцу, что не дает возможности оценить правильность интерпретации данных, приведенных на Рис. 10.

- Автор использует термины «электромагнитный резонанс», «абсорбция резонанса», не являющиеся общепринятыми.

- При анализе Рис. 13 говорится: «Нижняя кривая соответствует первому резонансу, верхняя – второму». Однако на Рис. 13 приведена только одна кривая.

9. Доктора физико-математических наук, заведующего лабораторией физико-химических методов исследования газовых сред ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, **Владимира Акимовича Надолинного**.

- В таблице 1 указаны соотношения компонент, закладываемых в шихту. При этом в брутто-формуле синтезируемых соединений не указана точность определения методом рентгеноструктурного анализа содержания бария и свинца в выращенных кристаллах. Неясно, проводился или нет анализ распределения легирующей примеси по объему кристаллов.

- Неясно, почему диссертант выбирал одинаковое соотношение компонент BaCO_3 к Fe_2O_3 при вариации PbO , и сколько экспериментов по росту кристаллов проводилось при одних и тех же загрузках исходных компонент?

Такие же вопросы возникли по Таблице 3, где диссертант приводит с большой точностью содержание легирующих элементов в брутто-формуле выращенных кристаллов. Диссертант прибегает к основам электронейтральности структуры кристаллов для того, чтобы объяснить зарядовое состояние легирующих элементов, выдвигая гипотезы замещения не только атомами бария, но и железа. Но тогда возникает вопрос, каким методом определялись содержание, зарядовое число и положение легирующих элементов в кристаллах?

- В автореферате не приведены соотношения компонент в шихте при синтезе кристаллов с брутто-формулами, приведенными в Таблицах 3 и 6. В выводах по экспериментальной серии «Б» говорится об определенном соотношении состояний марганца в брутто-формуле $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ при $x = 1,7$, а также отношение состояний марганца Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} равно 0,19:0,57:0,24 получены случайно или при определенных соотношениях компонент в шихте при росте кристаллов? И как меняется это соотношение состояний марганца Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} при других значениях x ?

10. Доктора физико-математических наук (специальность 01.04.07 - Физика конденсированного состояния), директора Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета, **Ильи Александровича Вербенко**.
Без замечаний

11. Доктора физико-математических наук, старшего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, **Бориса Ивановича Кидярова** и кандидата физико-математических наук,

заведующего лабораторией оптических материалов и структур Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, **Виктора Валерьевича Атучина**.

- В экспериментальной части не указана чистота примесных стартовых реагентов. В то время как данный фактор может повлиять на результаты количественных измерений.

- В начале изложения механизмов замещения в твердых растворах было бы уместно дать четкое описание кристаллической структуры чистого $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и сводку известных параметров ячейки для данного кристалла. Это позволило бы оценить влияние собственных дефектов на структурные параметры кристаллов, полученных в различных условиях.

- На рисунке 119 (рис. 13 автореферата) показана одна кривая зависимости частоты ферромагнитного резонанса f от внешнего магнитного поля H_{ext} , в то время как по тексту обсуждаются две кривые.

- На стр. 18 автореферата отмечено схожее влияние иона меди Cu^{2+} с ионами Co^{2+} . Однако далее по тексту видно, что имеются четкие отличия по влиянию этих ионов на параметры кристалла ГФБ.

- В оглавлении почему-то пропущено разделение п. 1.3 на три подпункта.

- В ссылке 18 неверно записано название журнала. Должно быть Journal of Physical Chemistry C.

12. Доктора физико-математических наук, профессора кафедры общей физики Снежинского физико-технического института НИЯУ МИФИ, **Наиля Рахматуллоевича Садыкова** и кандидата химических наук, заведующего кафедрой общей физики Снежинского физико-технического института НИЯУ МИФИ, **Алексея Михайловича Колмогорцева**.

- Из содержания автореферата неясно, какой вид излучения использовался при рентгенофазовом анализе полученных материалов.

- Автору следовало бы более подробно раскрыть методику расчета параметров кристаллической решетки и ее объема.

13. Доктора технических наук, профессора, заведующего кафедрой общей физики Курганского государственного университета, **Бориса Сергеевича Воронцова**.

- В основных результатах автореферата на стр. 29, п. 7 сказано «Установлена зависимость магнитных характеристик – температура Кюри, намагниченность насыщения – объемных кристаллов $\text{Ba}_{1-y}\text{Pb}_y\text{Fe}_{12-x}\text{Me}_x\text{O}_{19}$ от содержания замещающих железо ионов и их магнитных моментов.

Подробной информации в автореферате найти не удалось.

- Что означает высокоточное регулирование температуры при температуре выше 600 °С. Какова эта точность. Насколько она превышает точность стандартных регуляторов температуры?

- В автореферате нет информации о том, какие экспериментальные данные о структуре, магнитных характеристиках и служебных свойствах получены самим

автором. Это трудно установить и по публикациям в связи с большим количеством соавторов в них.

14. Доктора физико-математических наук, ведущего научного сотрудника лаборатории радиоспектроскопии диэлектриков отдела химической физики «Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»», **Рушаны Михайловны Ереминой**.

- В разделе «Содержание работы» указано, что во второй главе приведено описание разработанного в рамках данного диссертационного исследования комплекса оборудования, который обеспечивает реализацию всех этапов получения кристаллических материалов. Остается непонятным, было ли создано/сконструировано/собрано какое-либо из перечисленного далее оборудования или все-таки был предложен способ использования данной комбинации стандартных приборов.

- В таблицах 2, 7 и 9 не указано, при какой температуре была определена намагниченность насыщения исследуемых образцов. Возможно, отсутствие явной концентрационной зависимости для намагниченности насыщения образцов $Ba_{1-y}Pb_yFe_{12}O_{19}$ связано с разными температурами, при которых проводился эксперимент. Отсутствует погрешность определения температуры Кюри и намагниченности насыщения.

- В автореферате встречаются опечатки и погрешности представления материала, так на подписях к рисункам 2, 3, 4 и 5 указано, что прерывистые линии соответствуют равновесному парциальному давлению. В действительности, на рисунках прерывистые линии отсутствуют.

15. Доктора технических наук, профессора, главного научного сотрудника Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН, **Евгения Васильевича Жарикова**.

- Автор неоднократно использует некорректные выражения типа «выращивание кристаллов из флюса», «выращивание кристаллов из собственного флюса». Это – калька с английского. На самом деле, в технологии роста кристаллов флюсом называют инородные вспомогательные вещества, обычно, - оксид бора, использующиеся для создания жидкого слоя над расплавом при выращивании монокристаллов разлагающихся полупроводниковых соединений, чтобы устранить потери летучего компонента расплава. Метод выращивания, который использует автор, в отечественной литературе называется выращиванием из раствора в расплаве.

- Автору следовало бы указать чистоту исходных компонентов шихты и растворителей («флюсов» по терминологии автора), применяемых для выращивания монокристаллов. Отсутствует также информация о примесном составе полученных кристаллов, несмотря на то, что содержание в них посторонних примесей может оказывать заметное влияние на характеристики

кристаллов. В частности, вызывает удивление отсутствие в кристаллах примеси натрия из «флюса» Na_2CO_3 (см. табл. 1).

- Требуется разъяснение, какую связь автор видит между вязкостью и образованием кристаллов в виде плоских (стр. 14 автореферата) или гексагональных (стр. 13) пластин.

16. Кандидата биологических наук, директора ФГУП «Южно-Уральский институт биофизики федерального медико-биологического агентства», **Сергея Александровича Романова.**

- В качестве рекомендации автору следует отметить, что материалы на основе гексаферритов являются перспективными для применения в медицине. В частности для лечения опухолей путем разогрева введенного и аккумулированного в заданной области порошка внешним магнитным полем. Автору следует более внимательно проработать данный вопрос в рамках сложившегося научного направления.

17. Доктора химических наук, заведующего лабораторией керамического материаловедения Института химии Коми НЦ УрО РАН, **Юрия Ивановича Рябкова.**

- В автореферате не приведено обоснование набора элементов, выбранных для допирования (замещения позиций железа магнитными атомами).

- Автор декларирует важность влияния дефектности на изучаемые свойства материала, однако, в автореферате нет данных об исследовании этого фактора.

При описании состава полученных из расплавов монокристаллов автор не обсуждает их чистоту за счет возможного присутствия в них «посторонних» атомов, захваченных из растворителей при кристаллизации.

- Обсуждая характер изменения параметров решетки автор апеллирует только к одному ионному радиусу для каждого валентного состояния переходного элемента, не обсуждая такой выбор и не рассматривая для определенных валентных состояний возможности различных спиновых состояний (известно, что высокий или низкий спин определяет величины магнитного момента и ионного радиуса, и, в отдельных случаях, влияет на распределение по кристаллографическим позициям). Особо это необходимо учитывать в связи с искажениями кристаллических полей при замещении позиций железа другими атомами. Эти обстоятельства, вероятно, следовало учесть при объяснении количественного расхождения теоретических и экспериментальных значений намагниченности насыщения в замещенных ферритах.

18. Доктора химических наук, профессора кафедры «Техника и технология производства нанопродуктов» ФГБОУ ВО «Гамбовский государственный технический университет», **Татьяны Петровны Дьячковой.**

- Насколько достоверны значения параметров кристаллических решеток (4-6 цифр после запятой в ангстремах), приведенные в таблицах 2, 3, 7, 9? Какая методика применялась для их оценки?

19. Доктора химических наук, профессора кафедры физики и методики обучения физике ФГБОУ ВО «Южно-Уральский государственный гуманитарно-педагогический университет (ЧГПУ)», **Валерия Викторовича Викторова**.

- Из автореферата не совсем понятно, как на медном излучении в интервале малых углов 2θ была достигнута высокая степень измерения параметров кристаллических ячеек ферритов (стр. 17 автореферата).

- Желательно более подробно описать методику измерения температуры Кюри с использованием ДСК.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований: разработан системный подход для создания объемных монокристаллов гексагональных ферритов и твердых растворов на их основе; **подобраны** самосогласованные термодинамические параметры, позволяющие моделировать фазовые равновесия, реализующиеся в ферритсодержащих системах; **сформирована** пользовательская база данных, позволяющая проводить расчёты с помощью программного пакета «FactSage»; **рассчитаны** фазовые диаграммы изученных оксидных систем. Результаты расчётов представлены в виде T–x диаграмм, изотермических и политермических разрезов фазовых диаграмм, а также поверхностей ликвидуса исследуемых систем; **рассчитаны** изобары, отражающие равновесные парциальные давления используемых растворителей; **разработана** методика обоснованного выбора режимов выращивания кристаллов из флюса; **сформулированы** рекомендации по использованию в качестве растворителей оксидов свинца, натрия или бора при выращивании кристаллов гексаферрита бария; **установлены** температурные и концентрационные интервалы, обеспечивающие получение гексаферритов; **разработан и изготовлен** лабораторный комплекс, который позволяет реализовать полный цикл работ по получению объемных кристаллических материалов; **установлены** термодинамические параметры (состав питающего раствора, температурный режим), использование которых позволяет получать монокристаллы гексагональных ферритов и твердых растворов на их основе; **выращены** пригодные для исследования структуры и свойств монокристаллы гексагональных ферритов и твердых растворов на их основе размером до 20 мм.; **изучено** влияние химического состава на кристаллическую структуру твердых растворов на основе гексагональных ферритов; **установлена зависимость** параметров кристаллической решетки объемных кристаллов твердых растворов на основе гексагональных ферритов $Ba_{1-y}Pb_yFe_{12-x}M_xO_{19}$ (M – Al, Ti, Mn, Co, Ni, Cu, W, Zn, Cr) от ионного радиуса и содержания замещающих железо элементов; **установлен** механизм замещения титаном, марганцем, хромом в объемных кристаллах твердых растворов на основе гексагональных ферритов; **установлено** распределение титана и алюминия по кристаллографическим позициям гексагональных ферритов; **установлена зависимость** магнитных характеристик – температуры Кюри, намагниченности насыщения – объемных кристаллов $Ba_{1-y}Pb_yFe_{12-x}M_xO_{19}$ от содержания замещающих железо ионов и их магнитных моментов; **определены** электродинамические параметры полученных материалов; доказана возможность применения данных материалов для конкретных областей техники.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что: разработан системный подход, включающий путем термодинамическое проектирование ферритсодержащих систем, выращивание монокристаллов и изучение их

структуры и свойств; разработанный подход позволяет обоснованно подходить к выбору физико-химических параметров, обеспечивающих контролируемое фазообразование в многокомпонентных системах; данный подход апробирован для случая получения монокристаллических гексагональных ферритов и твердых растворов на их основе; **применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) изучены** физико-химические параметры, обеспечивающие кристаллизацию ферритов, проведена их оценка и сравнение; **выполнено впервые:** посредством термодинамического моделирования построены согласованные фазовые диаграммы систем $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-PbO}$, BaO-PbO , $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3$, $\text{PbO-V}_2\text{O}_3$, $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-PbO}$, $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3$, $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-PbO-V}_2\text{O}_3$; опираясь на результаты проведённого моделирования впервые выполнена оценка эффективности использования в качестве растворителей Na_2O , V_2O_3 , PbO , $\text{PbO-V}_2\text{O}_3$; установлен комплекс физико-химических параметров (состав питающего раствора, температурный режим), обеспечивающий гарантированное получение объемных монокристаллов составов $\text{Ba}_{1-y}\text{Pb}_y\text{Fe}_{12-x}\text{M}_x\text{O}_{19}$: ($\text{M} - \text{Al, Ti, Mn, Co, Ni, Cu, W, Zn, Cr}$, x до 5, y – до 0,8); установлено влияние частичного замещения железа атомами $\text{Al, Ti, Mn, Co, Ni, Cu, W, Zn, Cr}$ в объемных монокристаллах твердых растворов на основе гексагональных ферритов, выращенных из раствора на основе оксидов натрия и свинца, на структуру и магнитные свойства полученных монокристаллов; установлена возможность использования полученных объемных монокристаллов $\text{Ba}_{1-y}\text{Pb}_y\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ в качестве элементов устройств электроники высоких частот.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что: разработаны методики получения объемных монокристаллов гексагональных ферритов, который включает стадию термодинамического моделирования диаграмм состояния оксидных систем, выращивание и детальное исследование структуры и свойств, обоснование применимости полученных материалов в конкретной области электроники сверхвысоких частот, позволяет оптимизировать экспериментальную работу, обоснованно выбирать технологические параметры процесса роста монокристаллов; **доказана** применимость данной методики для получения монокристаллов ферритов M типа и твердых растворов на их основе; **проведено** системное изучение фазовых диаграмм ферритосодержащих систем, что позволило существенно пополнить термодинамические базы FactSage 7.0, а также сформировать пользовательские базы данных, что имеет практический интерес для специалистов с точки зрения решения технологических задач; **рассчитаны** фазовые диаграммы изученных оксидных систем (результаты расчётов представлены в виде T-x диаграмм, изотермических и политермических разрезов фазовых диаграмм, а также поверхностей ликвидуса исследуемых систем); **рассчитаны** изобары, отражающие равновесные парциальные давления используемых растворителей; **создан** макет вентиля на основе монокристалла $\text{BaFe}_{11,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{19}$ с рабочей частотой 78,5 ГГц, полосой пропускания 1,6 ГГц на уровне -3дБ от максимального значения вносимых потерь.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что: полученные теоретические результаты основываются на использовании надежных и апробированных теоретических методов исследования кристаллических структур; **идеи** базируются на обобщении передовых результатов

исследований отечественных и зарубежных исследователей; **использовано** сравнение данных, полученных автором с опубликованными ранее работами по получению, изучению структуры и свойств ферритов и твердых растворов на их основе; **выводы** диссертации обоснованы и не вызывают сомнения, согласуются с современными представлениями о получении, кристаллическом строении и свойствах ферритов.

Личный вклад соискателя состоит в: постановке цели и задач исследования; в самостоятельном решении соискателем всех задач исследования; в создании экспериментальной базы (лабораторное оборудование для получения материалов); выборе методов и методик термодинамического моделирования и исследования структуры и свойств выращенных материалов; обработке и интерпретации экспериментальных данных; в апробации результатов исследования; подготовке основных публикаций по выполненной работе.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием последовательного плана исследования, основной идейной линии, и взаимосвязи выводов с целью работы. По своему содержанию диссертация отвечает паспорту специальности 02.00.04 «Физическая химия», являющейся разделом химической науки об общих законах, определяющих строение веществ, направление и скорость химических превращений при различных внешних условиях, включающая учение о строении молекул вещества, химическую термодинамику и химическую кинетику в диссертационной работе, в пунктах 2 (проведено экспериментальное определение термодинамических характеристик компонентов ферритсодержащих систем, проведен расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, проведено изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов), 7 (реализованы процессы кристаллизации – выращивание монокристаллов), 11 (установлены физико-химические основы процессов химической технологии – получения функциональных монокристаллических материалов с контролируемым составом, структурой и свойствами).

Диссертационный совет пришел к выводу, что диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится научно-обоснованное решение важной проблемы физической химии – физико-химические параметры, обеспечивающие получение гексагональных ферритов и твердых растворов на их основе. В целом диссертация отвечает квалификационным требованиям, установленным в п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор – Винник Денис Александрович – заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

На заседании 28 марта 2018 г. диссертационный совет принял решение присудить Виннику Денису Александровичу ученую степень доктора химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 25 человек, из них 5 докторов наук, по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 30 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за 25, против 0 человек, недействительных бюллетеней 0.

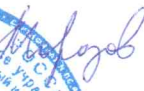
28.03.2018

Заместитель председателя
диссертационного совета Д 212.298.04 при
ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)», доктор
технических наук



С.Ю. Гуревич

Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.298.04 при ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)», кандидат физико-математических наук



С.И. Морозов