

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе и инновациям
НИТУ «МИСиС»



профессор

Филонов М.Р.

«29» января 2018 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Д.А. Винника «Физико-химические основы получения монокристаллических материалов на основе гексагональных ферритов для применения в электронике сверхвысоких частот», представленную диссертационному совету Д 212.298.04 на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия»

Актуальность работы. Исследования в области получения и изучения структуры и свойств гексагональных ферритов сегодня в мире привлекают значительный интерес как с точки зрения научных изысканий и генерации знаний, так и с практической точки зрения. Основными трендами при работе с указанными объектами исследований являются, во-первых, работа над морфологией материалов, во-вторых, работа по контролируемому изменению свойств исходных кристаллических матриц путем частичного замещения катионов их кристаллической решетки.

Указанным современным трендам в полной мере отвечает представленная соискателем диссертация, которая имеет целью создание универсального системного подхода, сочетающего в себе как теоретические, так и экспериментальные методы создания материалов с модифицированными свойствами. Именно такой подход обеспечивает оптимизацию экспериментальной работы, дает возможность обоснованно подходить к выбору параметров синтеза объектов исследования.

Дополнительную актуальность данная работа приобретает в связи с характером изучаемых объектов, представляющих отдельный класс гексагональных ферритов, характеризующихся высокой кристаллографической анизотропией, что обеспечивает высокие значения частоты естественного ферромагнитного резонанса, а также уникальное сочетание электрофизических характеристик, варьирование которых обеспечивает условия для расширения областей практического использования указанных материалов.

Кроме того, подтверждением актуальности диссертационной работы и свидетельством высокой степени внимания к представленной области исследования свидетельствует библиографический список, где представлено большое количество опубликованных в последние годы источников информации.

Следует отметить, что представленная работа согласуется с принятой стратегией научно-технологического развития Российской Федерации на долгосрочный период.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы из 239 наименований, 2-х приложений и содержит 215 страниц текста, 119 рисунков и 58 таблиц.

Во введении отражены актуальность работы, сформулирована цель и задачи для ее выполнения, а также научная новизна и практическая ценность.

В первой главе приведен аналитический обзор литературных сведений о строении и свойствах гексагональных ферритов. В частности, рассмотрены современные представления о кристаллической структуре, типах структур гексаферритов и блочном строении последних. Представлена информация о таких магнитных характеристиках, как намагниченность насыщения, анизотропия и коэрцитивная сила.

Приведен обзор ранее опубликованных результатов выращивания монокристаллов гексаферритов из флюса, в котором рассмотрены физико-химические процессы кристаллизации, результаты выращивания и исследования свойств материалов.

Описаны актуальные области применения гексаферритов и твердых растворов на их основе, в частности, такие, как информационно-телекоммуникационные системы, устройства радиофотоники, системы безопасности и противодействия терроризму, элементы приборов общего и специального назначения для СВЧ- и КВЧ-диапазонов, магнитная запись информации и др.

Во второй главе описан разработанный в диссертационной работе комплекс оборудования, обеспечившего получение объектов исследования настоящей работы.

В третьей главе представлены результаты термодинамического анализа ряда систем вида $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Me}(n)\text{O}$, а также проведенной по итогам термодинамического моделирования оценки эффективности различных растворителей.

Изложены результаты построения фазовых диаграмм растворителей для различных систем на основе бариевого гексаферрита. По диаграммам определены оптимальные условия выращивания кристаллов. Определены перспективные растворители для выращивания монокристаллов бариевых гексаферритов.

В четвертой главе представлены результаты проведенных с учетом полученных данных термодинамического моделирования трех серий экспериментов по выращиванию объемных кристаллов элементарных гексаферритов и замещенных структур на их основе, а именно:

1. Серия «А» проведена для апробации разработанных в главе 3 физико-химических параметров, которые обеспечивают стабильное фазообразование кристаллов $(\text{Ba}/\text{Sr})\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ из растворов на основе PbO , Na_2O , BaB_2O_4 .
2. В серии «Б» проведено выращивание и исследование частично замещенных $\text{Al}/\text{Ti}/\text{Mn}/\text{Co}/\text{Ni}/\text{Cu}/\text{W}/\text{Zn}/\text{Cr}$ кристаллов гексаферрита бария из раствора на основе оксида натрия.
3. Серия «В» была проведена для повышения степени замещения алюминием и титаном путем применения раствора на основе PbO .

Детально описан процесс получения каждой серии кристаллов гексагональных ферритов, а также твердых растворов на их основе. Изложены результаты исследования их кристаллической структуры и свойств. Приведены основные результаты экспериментальной работы по исследованию влияния замещения на параметры кристаллической решетки, температуру Кюри и намагниченность насыщения. Для ряда составов методом монокристаллической дифрактометрии определено распределение легирующих элементов по кристаллографическим позициям; путем исследования тонкой структуры полученных твердых растворов методом спектроскопии фотопоглощения в мягкой рентгеновской области установлены механизмы замещения; установлена связь между кристаллическим строением, магнитной структурой и свойствами полученных материалов.

По каждой серии полученных кристаллов сформулированы и приведены выводы.

В пятой главе диссертационной работы приведены результаты исследования функциональных характеристик созданных образцов гексагональных ферритов, что позволяет сделать выводы о возможностях их дальнейшего практического применения.

Научная новизна результатов. По характеру проведенных исследований диссертацию можно представить в виде трёх взаимосвязанных блоков, каждый из которых, безусловно, обладает научной новизной.

Первый блок включает результаты аналитического анализа и систематизации термодинамических данных о ферритсодержащих системах вида $BaO-Fe_2O_3-Me_nO$, экспериментального изучения температур и характера плавления соединений части двойных диаграмм, а также результаты термодинамического моделирования и численные оценки эффективности используемых для получения монокристаллов растворителей. Проведенное изучение фазовых диаграмм таких систем позволило значительно расширить базы термодинамических параметров программного обеспечения FactSage 7.0. Результатом работы по этому направлению являются построенные согласованные комплексы диаграмм систем Fe_2O_3-PbO , $BaO-PbO$, $Fe_2O_3-B_2O_3$, $PbO-B_2O_3$, $BaO-Fe_2O_3-Na_2O$, $BaO-Fe_2O_3-PbO$, $BaO-Fe_2O_3-B_2O_3$, $BaO-Fe_2O_3-PbO-B_2O_3$. Кроме того, обладает новизной и значимостью проведенная оценка эффективности использования растворителей ряда Na_2O , B_2O_3 , PbO , $PbO-B_2O_3$.

Второй блок – апробация отработанных комплексов физико-химических параметров при выращивании объемных кристаллических матриц гексагональных ферритов М типа, а также частично замещенных твердых растворов на их основе. Отличительной особенностью проведенной работы является то, что при идентичных условиях эксперимента проведено выращивание широкого ряда составов – замещающих железо ионов ($Al/Ti/Mn/Co/Ni/Cu/W/Zn/Cr$). Для алюминия, например, впервые в мире для объемных кристаллов гексаферритов достигнуто замещение более 40%.

Третий блок – комплексное исследование кристаллической структуры, магнитных и микроволновых свойств полученных кристаллических материалов; установление взаимосвязи между структурой и свойствами. Впервые для случая объемных кристаллов твердых растворов на основе гексагональных ферритов, полученных в сравнимых условиях синтеза, определены зависимости параметров кристаллической решетки от содержания и ионного радиуса замещающих железо элементов. Выявлены зависимости магнитных характеристик – температура Кюри, намагниченность насыщения от содержания и магнитного момента замещающих железо ионов. Кроме того, изучен механизм замещения титаном, марганцем, хромом в объемных кристаллах твердых растворов на основе гексагональных ферритов. С научной и практической точек зрения следует отметить значимые результаты исследования электродинамических характеристик замещенных

алюмоферритов, и зависимость этих характеристик от содержания примеси и величины внешнего магнитного поля.

Практическая значимость работы заключается в подтвержденной экспериментально эффективности использования термодинамического моделирования для создания методик, обеспечивающих выращивание функциональных монокристаллов с контролируемым составом, структурой и свойствами. Особенностью проведенной работы является возможность использования результатов термодинамического анализа и моделирования для выращивания не только ферритсодержащих систем, но и других, например, монокристаллов боратов. Пользовательские базы данных термодинамических параметров $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-PbO}$, BaO-PbO , $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-PbO}$, $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$, созданные в рамках диссертационной работы, целесообразно распространять среди пользователей программного продукта FactSage.

Созданные кристаллические материалы могут быть использованы в устройствах электроники крайне высоких частот в виде сферических и полосковых резонаторов. В рамках выполненной работы разработан макет вентиля на основе кристалла $\text{BaFe}_{11,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{19}$ с рабочей частотой 78,5 ГГц, полосой пропускания 1,6 ГГц на уровне -3дБ от максимального значения вносимых потерь.

Предложенное в работе сочетание методов термодинамического моделирования с применением программного обеспечения мирового уровня, экспериментальное выращивание монокристаллов и комплекс методик для последующего изучения их структуры и свойств нашли применение в учебном процессе в Южно-Уральском государственном университете. Данная практика, безусловно, может быть распространена на другие учебные и научные учреждения.

Достоверность представленного в диссертации материала не вызывает сомнения. Научные результаты, сформулированные в диссертации, хорошо обоснованы за счет привлечения современных программных средств термодинамического моделирования, методик и оборудования для получения монокристаллов, а также изучения их структуры и свойств.

Дополнительные комментарии. Диссертация Д.А. Винника изложена на 210 страницах, в том числе 119 рисунков, 58 таблиц и списка цитируемой литературы из 239 наименований. Диссертация написана четким языком, сформулированные основные результаты достаточно аргументированы. Работа

прошла хорошую апробацию на целом ряде представительных отечественных и зарубежных научных мероприятиях.

Автореферат и публикации автора по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях в полной мере и достоверно отражают основное содержание диссертации.

К наиболее значительным в научном плане результатам следует отнести:

1. Созданный системный подход для получения объемных монокристаллов гексагональных ферритов и твердых растворов на их основе, сочетающий в себе термодинамическое моделирование диаграмм состояния, выращивание монокристаллов, комплексное изучение их структуры и свойств, имеющий универсальный характер.

2. Проведенная комплексная характеристика монокристаллов гексаферритов с широким спекром по химическому составу позволила установить взаимосвязь между структурой и свойствами. Полученная на основе данных о структуре (распределение катионов, их состояние) расчетная зависимость намагниченности насыщения от содержания легирующего иона коррелирует с экспериментальной.

Замечания. Основные результаты и способы их получения не вызывают серьезных возражений. В то же время, возникает ряд замечания, касающихся отдельных составляющих работы.

1. В тексте диссертации автор применяет для обозначения структурных позиций разные обозначения. Можно встретить 2a, 2b, 4f₁ 4f₂, 12к, им соответствующие 1, 2, 3, 4, 5, а также M1, M2, M3, M4, M5, что создает неудобства при чтении диссертации. Следовало бы пользоваться обозначениями 2a, 2b, 4f₁ 4f₂, 12к, которые распространены в работах российских и зарубежных авторов (Ш.Ш. Башкиров, А.С. Камзин, Robert C. Pullar и др.).

2. Стр. 168. В выводе 3 приведена намагниченность для одного образца, когда имеется ряд составов. Это касается и других подобных выводов по системам.

3. На многих приведенных графиках не приведены ошибки измерения. Исключения составляют некоторые зависимости концентрации элемента в образце от содержания в шихте. Например, рис. 106, 110 и др.

4. Стр.134. Вместо «Рисунок 73б», в тексте диссертации «Рисунок 65б».

5. К сожалению, при исследованиях катионного распределения в замещенных гексаферритах, автор не использовал мессбауэровскую спектроскопию, что позволило бы уточнить некоторую локализацию примесей и повысить достоверность результатов.

Следует отметить, что указанные замечания не умаляют достоинств диссертации Д.А. Винника.

По актуальности решаемых задач, научной новизне и значимости основных положений и выводов, практической значимости полученных результатов, представленная диссертация полностью соответствует паспорту специальности 02.00.04 – «Физическая химия» по областям исследования:

1) 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 (п. 2);

2) реализованы процессы кристаллизации – выращивание кристаллов (п. 7);

3) установлены физико-химические основы процессов химической технологии – получения функциональных монокристаллических материалов с контролируемым составом, структурой и свойствами (п. 11).

В соответствии с п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842) диссертационная работа Винника Дениса Александровича может быть охарактеризована как научно-квалификационная работа в области физической химии, в которой создан системный подход к получению монокристаллов с контролируемой структурой и свойствами, содержится решение важных для развития направления получения и характеристики монокристаллов гексагональных ферритов задач, проведено комплексное изучение структуры и свойств созданных кристаллических материалов.

По объему, новизне и практической 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, представленным на соискание ученой степени доктора химических наук, а ее автор, Винник Денис Александрович,

заслуживает присуждения ученой степени доктора наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Доклад по диссертационной работе Винника Д.Н. заслушан и обсужден на заседании кафедры «Технологии материалов электроники» НИТУ «МИСиС» (протокол № 1 от 24 января 2018 г.). Отзыв рассмотрен и одобрен. Присутствовало 19 человек. Проголосовало за принятое решение – 19 человек, против – 0 человек, воздержавшихся – 0 человек.

Заведующий кафедрой Технологии Материалов Электроники
НИТУ «МИСиС», доктор физико-математических наук,
профессор, член-корреспондент Академии Инженерных Наук РФ



В.Г. Костишин

Ученый секретарь кафедры Технологии Материалов Электроники НИТУ
«МИСиС», кандидат технических наук, доцент



С.В. Подгорная