

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.437.03, СОЗДАННОГО
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО АВТОНОМНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «ЮЖНО-
УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)» МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ
НА СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 20.09.2023 № 44

О присуждении Старикову Андрею Юрьевичу, гражданину Российской Федерации, учёной степени кандидата химических наук.

Диссертация «Структура и физико-химические свойства монозамещенного титаном гексаферрита бария, полученного методом твердофазного синтеза» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 5 июля 2023 г., протокол № 44 П, диссертационным советом 24.2.437.03, созданным на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, приказ № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель, Стариков Андрей Юрьевич, «28» ноября 1994 года рождения, в 2017 г. окончил федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» по направлению подготовки 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов». В 2019 г. окончил федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» по направлению 22.04.02 «Металлургия». В период с 2019 по 2023 гг. обучался в очной аспирантуре федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» по направлению 22.06.01 «Технологии материалов».

В настоящее время соискатель работает в должности преподавателя кафедры «Материаловедение и физико-химия материалов» в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего

образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»).

Диссертация выполнена на кафедре «Материаловедение и физико-химия материалов» в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – доктор химических наук, доцент, профессор РАН Винник Денис Александрович, заведующий кафедрой «Материаловедение и физико-химия материалов» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)», директор научно-исследовательского института «Перспективные материалы и ресурсосберегающие технологии» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)».

Официальные оппоненты:

Вербенко Илья Александрович, доктор физико-математических наук, директор научно-исследовательского института физики федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет»;

Ярошенко Федор Александрович, кандидат химических наук, доцент кафедры «Химия твердого тела и нанопроцессов» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Челябинский государственный университет», дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – государственное научно-производственное объединение «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению», Республика Беларусь, г. Минск, в своем положительном отзыве, подписанном Дмитрием Владимировичем Карпинским, доктором физико-математических наук, заведующим лабораторией оксидных материалов, Татьяной Игоревной Зубарь, кандидатом физико-математических наук, старшим научным сотрудником лаборатории физики магнитных пленок и утвержденном генеральным директором государственного научно-производственного объединения «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению», член-корреспондентом национальной академии наук

Беларуси, доктором физико-математических наук, Федосюком Валерием Михайловичем, указала, что диссертационная работа выполнена в соответствии с требованиями ВАК Минобрнауки России. Изложение результатов дано грамотным научным русским языком и исчерпывающе проиллюстрировано. Автореферат диссертации достаточно полно отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа «Структура и физико-химические свойства монозамещенного титаном гексаферрита бария, полученного методом твердофазного синтеза» содержит обширные экспериментальные данные о синтезе и свойствах замещенного титаном гексагонального феррита бария. Полученные твёрдые растворы со структурой магнетоплюмбита с модифицированными свойствами имеют высокую практическую значимость для использования в качестве функциональных материалов для активно развивающейся электроники, в частности СВЧ диапазона. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия по п.1 «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ», п.2 «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов», п.5 «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений», п. 11 «Физико-химические основы процессов химической технологии» по химическим наукам.

Таким образом, диссертация Старикова Андрея Юрьевича «Структура и физико-химические свойства монозамещенного титаном гексаферрита бария, полученного методом твердофазного синтеза», представленная на соискание учёной степени кандидата химических наук, подготовлена на актуальную тему, содержит принципиально новые научные результаты, представляет собой законченное научно-квалификационное исследование, полностью отвечает требованиям, предъявляемым ВАК при Минобрнауки России к кандидатским диссертациям, и соответствует пп. 9–14 «Положение о присуждении ученых степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24.09.2013 (в ред. от 18.03.2023).

Выбор официальных оппонентов обоснован наличием у оппонентов публикаций и опыта исследований в области оксидных материалов, их структуры и свойств, сходной с той, которой посвящено диссертационное

исследование. Выбор ведущей организации обоснован наличием компетентных специалистов, а также тем, что одно из основных направлений научно-исследовательской деятельности соответствует тематике диссертации Старикова Андрея Юрьевича, что подтверждается публикациями.

Соискатель имеет 53 опубликованные работы, в том числе по теме диссертации опубликовано 13 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 8 работ. Результаты также представлены на 3 международных конференциях. Кроме того, Стариковым А.Ю. был получен 1 патент на изобретение. В диссертацию включены результаты, полученные автором лично, авторский вклад в публикации составляет 25,5 стр. (1,59 п.л.). В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем учёной степени работах. Наиболее значимые научные работы соискателя по теме диссертации:

1. Vinnik, D.A. Influence of titanium substitution on structure, magnetic and electric properties of barium hexaferrites $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ / D.A. Vinnik, V.E. Zhivulin, **A.Yu. Starikov**, S.A. Gudkova, E.A. Trofimov, A.V. Trukhanov, S.V. Trukhanov, V.A. Turchenko, V.V. Matveev, E. Lahderanta, E. Fadeev, T.I. Zubar, M.V. Zdorovets, A.L. Kozlovsky // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2020. – V. 498. – Article № 166117. (9 с./2 с.)

2. Vinnik, D.A. Structure and magnetodielectric properties of titanium substituted barium hexaferrites / D.A. Vinnik, **A.Yu. Starikov**, V.E. Zhivulin, K.A. Astapovich, V.A. Turchenko, T.I. Zubar, S.V. Trukhanov, J. Kohout, T. Kmjec, O. Yakovenko, L. Matzui, A.S.B. Sombra, D. Zhou, R.B. Jotania, C. Singh, A.V. Trukhanov // Ceramics International. – 2021. – V. 47, № 12. – P 17293-17306. (14 с./2 с.)

3. Trukhanov, S.V. Exploration of crystal structure, magnetic and dielectric properties of titanium-barium hexaferrites / S.V. Trukhanov, T.I. Zubar, V.A. Turchenko, An.V. Trukhanov, T. Kmjec, J. Kohout, L. Matzui, O. Yakovenko, D.A. Vinnik, **A.Yu. Starikov**, V.E. Zhivulin, A.S.B. Sombra, D. Zhou, R.B. Jotania, C. Singh, A.V. Trukhanov // Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology. – 2021, – V. 272. – 115345. (11 с./2 с.)

4. Vinnik, D.A. Effect of titanium substitution and temperature variation on structure and magnetic state of barium hexaferrites / D.A. Vinnik, V.E. Zhivulin, D.A. Uchaev, S.A. Gudkova, D.E. Zhivulin, **A.Yu. Starikov**, S.V. Trukhanov, V.A. Turchenko, T.I. Zubar, T.P. Gavrilova, R.M. Eremina, E. Fadeev, E. Lahderanta, A.S.B. Sombra, D. Zhou, R.B. Jotania, C. Singh, A.V. Trukhanov // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – V. 859. – Article № 158365 (9 с./1 с.)

5. Vinnik, D.A. Changes in the Structure, Magnetization, and Resistivity of $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ / D.A. Vinnik, **A.Yu. Starikov**, V.E. Zhivulin, K.A. Astapovich,

V.A. Turchenko, T.I. Zubar, S.V. Trukhanov, J. Kohout, T. Kmjec, O. Yakovenko, L. Matzui, A.S.B. Sombra, D. Zhou, R.B. Jotania, C. Singh, Y. Yang, A.V. Trukhanov // ACS Applied Electronic Materials. – 2021. – V. 3, № 4. – P. 1583-1593. (11 с./2 с.)

На диссертацию и автореферат поступило 7 отзывов, все положительные:

1) Тарасова Александра Юрьевна, кандидат геолого-минералогических наук, заведующая лабораторией «Функциональные материалы» физического факультета Новосибирского государственного университета. Замечание: какую долю замещения титаном в гексаферрите бария вы рекомендуете для получения эффективного материала для применения в устройствах миллиметрового диапазона?

2) Камаев Дмитрий Николаевич, кандидат химических наук, доцент кафедры физической и прикладной химии ФГБОУ ВО «Курганский государственный университет». Замечания и вопросы: 1. Автором исследования была изготовлена высокотемпературная установка для синтеза образцов. Из текста автореферата не совсем ясно, как данная установка была аттестована для получения достоверных данных, гарантирующих получение однофазного материала. 2. По тексту автореферата непонятно какая именно термодинамическая модель была сформирована, и какие термодинамические характеристики были взяты для моделирования фазовых равновесий.

3) Титова Светлана Геннадьевна, доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией, главный научный сотрудник ФГБУН Институт металлургии УрО РАН. Замечания и вопросы: 1. На стр. 9 автор указывает, что им построены разрезы фазовой диаграммы системы $\text{BaO-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при ряде температур. Ранее, на стр. 8, указано, что в первой главе диссертации автор рассматривает литературные данные по этой системе и ее частям. Нет сведений, насколько согласуются результаты расчета авторов с литературными данными, в чем совпадают и в чем отличаются. 2. На рис. 2 приведены дифрактограммы полученных образцов. Автор приводит литературные данные в виде штрих-диаграммы и указывает, что «*все дифракционные пики соответствуют структуре магнетоплюмбита...*». Однако на рис. 2 для составов с содержанием титана $x=1.31, 1.54, 1.84$ заметны дифракционные линии вблизи угла рассеяния ~ 62 град. (перед последней линией магнетоплюмбита с $2\theta \sim 63$ град.). Видимо, эти линии присутствуют и для меньшего содержания титана вплоть до $x=0.49$. С чем связаны линии вблизи $2\theta \sim 62$ град.? 3. На стр. 12 автор отмечает, что для определения температур Кюри использовали дифференциальную сканирующую калориметрию. Каким образом и с какой точностью

определены эти величины? В таблице 2 температуры Кюри приведены без указания погрешности.

4) Ткачев Николай Константинович, доктор химических наук, главный научный сотрудник ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук. Замечания и вопросы: 1. В первой главе уделено много внимания разработке печи для твердофазного синтеза с однородным температурным полем вплоть до 1400 °С. С другой стороны, оптимальная температура синтеза определена как 1350 °С, что близко к верхней границе возможностей данной методики. Оценивалась ли погрешность в распределении температуры в этой области и неизбежные флуктуации состава? 2. Нет освещения и второго важного вопроса (после температуры) о времени твердофазного синтеза при различных температурах. Возможна ли оптимизация условий твердофазного синтеза по обоим параметрам? 3. Вывод под номером 4 явно недоработан. Второе предложение представляет собой общее место с точки зрения химии твердого тела. 4. По магнитным свойствам (см., например, вывод 5), почему-то, не отмечено наблюдение об исчезновении ферромагнетизма у фазы с концентрацией титана примерно 1.5, что видно из приведенной таблицы в главе 3. 5. В качестве общего замечания можно отметить определенную фрагментарность и недостаточность обсуждения причин изменения физико-химических характеристик в связи с поставленными во вводной части задачами.

5) Игорь Юрьевич Буравлев, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории ядерных технологий департамента ядерных технологий Института наукоемких технологий и передовых материалов, доцент департамента промышленной безопасности Политехнического института (Школы) ФГАОУ ВО Дальневосточного федерального университета. Замечания и вопросы: 1. Исходя из объема текста автореферата четко прослеживается стремление диссертанта к чрезмерно лаконичному представлению основных результатов своей научной работы. Так, например, большее число аргументов с точки зрения влияния титана на свойства материала могли бы более подробно обосновать актуальность использования именно титана в качестве легирующего элемента для гексаферрита бария. А более детально обоснованная интерпретация полученных закономерностей с позиций химии твердого тела и физики могли бы более подробно раскрыт вопрос о влиянии замещения ионов железа титаном на электронную конфигурацию и магнитные свойства гексаферрита бария. 2. В автореферате не указан объем патентной части. Было бы уместно дать краткую характеристику полученного патента на изобретение, в

частности раскрыть его практическую значимость. Также можно дополнить информацией о перспективах практического использования разработанных твердых растворов и дальнейших направлениях исследований по теме.

6) Таланов Михаил Валерьевич, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник ФГАОУ ВО «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)». Замечания и вопросы: 1. Формулировка научных положений выносимых на защиту не содержит в себе утверждений; вместо этого приведено перечисление полученных результатов. 2. На стр. 5 (научная новизна) автором утверждается: «впервые для созданных концентрационной линейки твердых растворов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ установлены зависимости параметров решетки от содержания замещающего элемента – титана». Не могу согласиться с этим утверждением, т.к. в работе [V.A.M. Brabers, A.A.E. Stevens, J.H.J. Dalderop, Z. Simga, J. Magnetism and Magnetic Materials 196-197 (1999) 312-314] уже опубликованы зависимости параметров решетки от содержания титана в твердых растворах $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ в близком диапазоне концентраций. Однако результаты этой статьи не обсуждаются в автореферате.

7) Орлов Александр Дмитриевич, кандидат технических наук, технический директор ООО «Неорганические функциональные материалы». Замечания и вопросы: относительным недостатком работы можно считать недостаточную изученность кинетики синтеза целевой фазы от дисперсности и дефектности исходных материалов, что может сократить температуру и время обжига материалов, использовать дополнительные способы формовки деталей, включая, например, аддитивные технологии.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

предложен вариант термодинамической модели фазовых равновесий системы $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, использование которой позволяет обоснованно осуществлять подбор составов и параметров твердофазного синтеза замещенного титаном гексаферрита бария со структурой магнетоплюмбита и **доказана** адекватность предложенной модели расчётом и последующим синтезом заданных составов;

предложен алгоритм получения образцов замещённого титаном гексаферрита бария со структурой магнетоплюмбита, позволяющий получать монофазные образцы, перспективные для изучения их магнитных характеристик;

разработана методика получения монозамещённого титаном гексаферрита бария методом твердофазного синтеза.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что: **доказано**, что метод твердофазного синтеза позволяет получить монофазные образцы замещенного титаном гексаферрита бария со структурой магнетоплюмбита с различной концентрацией титана; **применительно к проблематике диссертации** эффективно **использованы** известные ранее методики синтеза, адаптированные для получения, замещенного титаном гексаферрита бария со структурой магнетоплюмбита, а также стандартные методы физико-химического анализа; **изложена** методика получения образцов, замещенного титаном гексаферрита бария со структурой магнетоплюмбита с различной концентрацией титана; **изучено** влияние монозамещения железа титаном в составе полученных однофазных образцов на их магнитные характеристики.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработана технология получения замещенного титаном гексаферрита бария методом твердофазного синтеза с высокой степенью замещения атомов железа, которые используют в качестве магнитных материалов в радиотехнике, электронике, автоматике, вычислительной технике (ферритовые поглотители электромагнитных волн, антенны, сердечники, элементы памяти, постоянные магниты и т. д.) **и внедрена** для применения в лаборатории роста кристаллов на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»;

определены оптимальные параметры синтеза монофазных образцов замещенного титаном гексаферрита бария со структурой магнетоплюмбита;

создана система практических рекомендаций по получению модифицированных составов на основе феррита бария;

представлены закономерности изменения магнитных свойств при варьировании доли замещения железа на титан в составе получаемых материалов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила: достоверность полученных результатов обеспечивается применением современного научного оборудования;

теория (представленные выводы теоретического характера) согласуется с литературными данными по теме диссертации;

идея базируется на обобщении современного теоретического и практического опыта ведущих российских и зарубежных исследований в области оксидных материалов;

использованы сравнения данных, полученных в диссертационной работе, и имеющихся в литературе данных о составе и структуре гексаферритов М-типа;

установлено соответствие результатов, полученных в данной диссертационной работе, представленным сведениям в известных работах других авторов;

использованы современные методы исследования структуры и свойств полученных материалов, а также специализированное программное обеспечение.

Личный вклад соискателя заключается в успешном решении проблемы определения закономерностей влияния химического состава твёрдых растворов со структурой магнетоплюмбита (гексаферрита бария, в исходной матрице которого атомы железа частично замещены атомами титана) на кристаллическую структуру и свойства материалов. Соискателем построены модели зависимости фазового состава системы $BaO-Fe_2O_3-TiO_2$ от температуры, отработаны комплексы физико-химических параметров, обеспечивающие получение методом твердофазного синтеза образцов гексаферрита бария состава $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$, где x принимает значение от 0 до 2,0 с шагом 0,25. В рамках решения задач исследования автором выполнены работы по изучению морфологии, определению химического и фазового составов, расчёту параметров решетки на основе полученных данных рентгенофазового анализа, определению температур фазовых переходов, исследованию магнитных свойств; на основе полученных данных о структуре и свойствах, установлены закономерности их изменения в зависимости от химического состава. Подготовка публикаций проводилась совместно с научным руководителем и другими соавторами.

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 задачами и целью работы. По своему содержанию диссертация отвечает паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия:

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.

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

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания и вопросы.

1. Вы в названии работы вынесли способ получения: «полученного методом твердофазного синтеза». Какое принципиальное значение это имеет?

2. Почему вы не использовали стандартное оборудование, а занимались, по существу, не своим делом. Проектировали, рассчитывали печь для проведения эксперимента, а не использовали обычную стандартную?

3. Утверждалось, что эти результаты получены впервые, но в отзыве Таланова указывается, что такая зависимость параметров решетки была получена в 1999 году. Так в первые или в 1999 году?

Соискатель Стариков А.Ю. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию.

1. Мы выбрали твердофазный метод синтеза ввиду того, что он технологичен, экономичен, с точки зрения производства, в отличие от других методов, которые, возможно, потребуют большего времени для получения материалов, которые, в свою очередь, для производства могут не подойти. Поэтому был выбран твердофазного метод.

2. Это было сделано для определения технико-экономических показателей работы установки и получения материала.

3. Дело в том, что в приведенной Талановым статье, получение проходит методом зонной плавки и вообще рост монокристаллов. В то время как у меня процесс синтеза идет твердофазным методом. Собственно, как мы знаем, способ получения очень сильно влияет на конечные свойства материала.

Диссертационный совет пришел к выводу о том, что диссертация представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой содержится научно обоснованное решение научной задачи, имеющей значение для развития физической химии – установление физико-химических закономерностей формирования гексаферрита бария, монозамещённого титаном при варьировании химического состава, имеющих значение для развития разработки магнитных материалов с требуемым набором свойств, перспективных для создания компонентов современной электронной техники. В целом, диссертация отвечает квалификационным требованиям, установленным в п. 9 – 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в ред. от 18.03.2023), а её автор, Стариков Андрей Юрьевич, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

На заседании 20 сентября 2023 г. диссертационный совет принял решение: за решение научной задачи по исследованию магнитных оксидных материалов, имеющей значение для развития физической химии в части получения новых знаний о влиянии химического состава на магнитные свойства замещенного титаном гексаферрита бария, присудить Старикову Андрею Юрьевичу ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человек, из них 6 докторов наук по научной специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 28 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за 15, против 2, недействительных бюллетеней 2.

Заместитель председателя
диссертационного
совета 24.2.437.03



Авдин Вячеслав Викторович

Ученый секретарь
диссертационного
совета 24.2.437.03

Созыкин Сергей Анатольевич

Дата оформления заключения 20 сентября 2023 г.