

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 № 43

О присуждении Солизоде Иброхими Ашурали, гражданину Республики Таджикистан, учёной степени кандидата химических наук.

Диссертация «Физико-химические закономерности формирования моно- и дизамещенных гексаферритов бария М-типа» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 5 июля 2023 г., протокол №43П, 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, Солизода Иброхими Ашурали, «10» сентября 1994 года рождения, в 2018 г. окончил Таджикский национальный университет по специальности «Химия и технология цветных металлов». В период с 2018 по 2022 гг. обучался в очной аспирантуре федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» по направлению 15.06.01 «Машиностроение».

В настоящее время соискатель Солизода Иброхими Ашурали не осуществляет трудовую деятельность.

Диссертация выполнена на кафедре материаловедения и физико-химии 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, профессор РАН, доцент Винник Денис Александрович, заведующий кафедрой материаловедения и физико-химии материалов 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, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет»;

Меркулов Олег Владимирович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории оксидных систем, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, 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 плёнок и утвержденном генеральным директором ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», членом корреспондентом НАН Беларуси, доктором физико-математических наук Федосюком Валерием Михайловичем, указала, что диссертационная работа Солизода И.А. содержит существенные научные результаты, направленные на решение актуальных задач по изучению физико-химических закономерностей формирования новых твёрдых растворов на основе гексаферрита бария а также изучения их структуры, фазового состава, параметров кристаллической решетки и магнитных свойств. Выводы и заключения по диссертационной работе, сделанные автором, обоснованы и соответствуют представленным в работе экспериментальным результатам. Работа полностью отвечает требованиям, предъявляемым ВАК при Минобрнауки России к кандидатским диссертациям, и соответствует п. 9–14 «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в редакции от 18 марта 2023 г.), а её автор, Солизода Иброхими Ашурали заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Выбор официальных оппонентов обосновывается наличием у оппонентов публикаций по теме диссертационного исследования, высоким

уровнем компетентности в области исследований многокомпонентных оксидных материалов, их структуры и свойств, и способностью определить научную новизну и практическую ценность диссертации. Выбор ведущей организации обосновывается наличием компетентных специалистов, а также тем, что одно из основных направлений научно-исследовательской деятельности соответствует тематике диссертации Солизоды Иброхими Ашурали, что подтверждается публикациями.

Соискатель имеет 13 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 10 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 4 работы. В диссертацию включены результаты, полученные автором лично, авторский вклад в публикации составляет 16 стр. (0,88 п.л.). В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах. Наиболее значимые научные работы соискателя по теме диссертации:

1. **Солизода, И.А.** Синтез и структура керамики бизамещенного гексаферрита М-типа $\text{BaFe}_{(11.5-x)}\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ / **И.А. Солизода**, В.Е. Живулин, Д.П. Шерстюк, А.Ю. Стариков, Е.А. Трофимов, О.В. Зайцева, Д.А. Винник // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. – 2020. – Т. 12, № 4. – С. 110-119. (10с/5с).

2. **Солизода, И.А.** Влияние замещения железа алюминием и титаном в гексаферрите бария $\text{BaFe}_{(12-2x)}\text{Ti}_x\text{Al}_x\text{O}_{19}$ на структуру и свойства / **И.А. Солизода**, В.Е. Живулин, А.Ю. Стариков, К.П. Павлова, Д.П. Шерстюк, Е.А. Трофимов, Т.В. Мосунова, Д.А. Винник, Г.Г. Михайлов, Г.П. Вяткин // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. – 2022. – Т. 14, №1. – С. 105–113. (9с/4с).

3. Zhivulin, V.E. Impact of Al^{3+} ions on magnetic and microwave properties of $\text{BaM}:\text{Ti}$ hexaferrites / V.E. Zhivulin, **I.A. Solizoda**, D.A. Vinnik, S.A. Gudkova, E.A. Trofimov et all (всего: 14 человек) // Journal of Materials Research and Technology. – 2021. – V. 11. – P. 2235-2245. (11p/2p).

4. Pavlova, K.P. Synthesis, structure and properties of barium ferrites $\text{BaFe}_{11}\text{M}_1\text{O}_{19}$ (M=Al, Ti and Mn) ceramics / K.P. Pavlova, **I.A. Solizoda**, D.A. Vinnik // Materials Science Forum. – 2022. – V. 1052. – P. 172–177. (6p/2p).

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1) **Тарасова Александра Юрьевна**, кандидат геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией функциональных материалов ФГАОУ ВО «Новосибирский государственный университет». Отзыв положительный. Вопрос: На сегодняшний момент проведено большое количество работ по варьированию состава гексаферрита бария, есть ли анализ и рекомендации по применению тех или иных ионов, замещающих

железо в структуре для использования в СВЧ-электронике, элементах памяти и др. устройствах?

2) Камаев Дмитрий Николаевич, кандидат химических наук, доцент кафедры физической и прикладной химии ФГБОУ ВО «Курганский государственный университет». Отзыв положительный. Замечания и вопросы: 1. Автором указываются химические реакции, но не отражено как подготавливались исходные компоненты для синтеза образцов, а также какой массы образцы были синтезированы. 2. В автореферате не отмечено каким образом осуществлялась идентификация образующихся фаз при указанных температур в процессе синтеза.

3) Титова Светлана Геннадьевна, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией, ФГБУН Институт металлургии УрО РАН. Отзыв положительный. Замечания: 1. На стр. 12 автореферата указано, что увеличение времени изотермической выдержки для замещенного состава $\text{BaFe}_9\text{Al}_3\text{O}_{19}$ не приводит к изменению структуры, поэтому *«можно утверждать, что получаемый материал достигал равновесного состояния»*. С этим нельзя согласиться, отсутствие изменения может быть связано с метастабильным состоянием. Убедиться в равновесном состоянии можно, получая один и тот же результат при подходе к состоянию с направлений изменения параметров, например, со стороны низких и высоких температур – равновесное состояние не зависит от предыстории. 2. Результаты работы опубликованы в 4-х статьях в научных рецензируемых журналах. К сожалению, только один из этих журналов относится к первому квартилю (Journal of Materials Research and Technology).

4) Ткачев Николай Константинович, доктор химических наук, главный научный сотрудник ФГБУН Институт высокотемпературный электрохимии УрО РАН. Отзыв положительный. Замечания: 1. При описании результатов синтеза однофазных образцов гексаферрита бария, в том числе и с указанными замещениями, приводится много фактологических данных, однако отсутствует их интерпретация с позиций, например, формальной химической кинетики. В связи с этим возникают вопросы о полноте твердофазных реакции при больших временах, но пониженных (< 1400 °C) температурах, что имело бы значение для практики. 2. Интерпретация кристаллографических результатов на стр. 16, касающаяся искажения Яна-Теллера (ЯТ), и, далее, в выводах эффект ЯТ (4.2) представляется недостаточно корректной. Во первых, кооператив эффект ЯТ приводит к фазовому переходу в кристаллографическую модификацию с пониженной симметрией, то есть, в рассматриваемом случае такой, что орбитальное вырождение центра Fe^{2+} в исходной тетра-позиций было бы снято. Это часто

приводит к ограниченной растворимости, то есть, к двухфазной области (см., например, Иванов М.А., Ткачев Н.К., Фишман А.Я. Фазовые превращения типа распада в системах с орбитальным вырождением // ФНТ. - 2002. -т. 28, № 8/9. -С. 51-58, Fishman A.Ya., Ivanov M.A., Tkachev N.K. Miscibility in Jahn-Teller Systems // Vibronic interactions: Jahn-Teller Effect in Crystals and Molekules, ed. by M.D. Kaplan, G.O. Zimmerman. N.Y.: Kluwer Academic Pub. - 2001. -P. 183-196). Однако, в диссертации говорится о монотонном изменении параметров решетки в однофазном гексаферрите. Во-вторых, рассуждение о размерах ионов в отсылкой к радиусам Шэннона также следовало бы прояснить, так как оба иона железа могут находиться в высокоспиновом или низкоспиновом состоянии. Скорее всего, монотонное изменение параметра решетки здесь связано только с распределением ионов железа разной валентности и ионов Ti^{4+} по окта- и тетраэдрам.

5) Буравлев Игорь Юрьевич, 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. Отзыв положительный. Замечания (комментарии): 1. Более подробное рассмотрение в автореферате влияния на физико-химические и магнитные свойства полученных образцов таких структурных особенностей как размер, форма, ориентация кристаллитов и доменная структура, могло бы дополнительно прояснить некоторые аспекты, например хаотичное изменений коэрцитивной силы и остаточной намагниченности. 2. Предоставление в автореферате подробного анализа влияния природы замещающих ионов (размер, валентность, магнитный момент и др.) на эволюцию параметров решетки и магнитных характеристик с учетом их местоположения в элементарной ячейке могло бы дополнить представленные в работе закономерности.

6) Таланов Михаил Валерьевич, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования ФГАОУ ВО «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)». Отзыв положительный. Вопросы и замечания: 1. Формулировка научных положений выносимых на защиту не содержит в себе утверждений; вместо этого приведено перечисление полученных результатов. 2. На рисунке 7 приведены зависимости параметров кристаллической решетки от концентрации Al^{3+} в твердых растворах $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ ($x=0-6$). В чем причины отклонения этих зависимостей от закона

Вегарда при $x > 5$? Аналогичный вопрос относится и к поведению кривых на рис. 12-15. 3. На стр. 16 автор утверждает: “Согласно Shannon [1] в октаэдрических и тетраэдрических узлах ионные радиусы Fe^{3+} , Fe^{2+} и Ti^{4+} составляют 0,645Å и 0,490Å, 0,770Å и 0,630Å, 0,605Å и 0,530Å соответственно. Исходя из этого ионный радиус Fe^{2+} в данных позициях будет больше, чем ионный радиус Fe^{3+} и Ti^{4+} , в результате которого ионы Fe^{2+} в данных позициях своим присутствием вызывают искажению Яна-Теллера [6-8], из-за чего происходит увеличение параметра c и уменьшение параметра a (рис. 11).” Какое отношение обсуждаемые различия в ионных радиусах имеют к проявлению эффект Яна-Теллера, который по своей природе связан с электронной структурой вещества (снятие электронного вырождения)? 4. В оформлении автореферата имеется много недоработок: многочисленные переносы химических формул (стр. 4, 6-8, 17-20), некорректные данные в списке литературы ([7] “J. Chem. Rev.” вместо “Chem. Rev.”) и т.д.

7) **Орлов Александр Дмитриевич**, кандидат технических наук, технический директор ООО «Неорганические функциональные материалы». Отзыв положительный. Замечание: относительным недостатком работы можно считать недостаточную проработку промышленной технологии синтеза изученных материалов, с подбором оптимальных составов, адаптированных к технологии получения изделий и композиций, однако для поисковых НИР это не критично.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработана методика определения оптимальной температуры спекания и времени изотермической выдержки, обеспечивающая получение однородных материалов на основе гексагонального феррита бария со структурой магнетоплюмбита в условиях твердофазного метода синтеза;

предложен оптимальный режим получения магнитных материалов на основе гексаферрита бария со структурой магнетоплюмбита;

доказана перспективность использования разработанной методики для получения моно- и дизамещенных однородных компонентов, в том числе для получения материалов со структурой магнетоплюмбита с новыми составами, такие как $\text{BaFe}_{11,9-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{11,5-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{11-x}\text{Al}_x\text{TiO}_{19}$ (где, $x = 0,1 - 4,0$);

доказано закономерное изменение следующих параметров при увеличении концентрации Al^{3+} для образцов $\text{BaFe}_{11,9-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{11,5-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{11-x}\text{Al}_x\text{TiO}_{19}$ (где, $x = 0,1 - 4,0$): уменьшение параметров и объёма

кристаллической решетки; уменьшение температуры Кюри; уменьшение намагниченности насыщения; увеличение коэрцитивной силы.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:
доказано, что твердофазный метод синтеза позволяет получить однофазные образцы на основе гексаферрит бария М-типа с более высокой степенью замещения другими ионами по сравнению с другими методами;
применительно к проблематике диссертации эффективно использованы известные ранее методики синтеза, адаптированные для получения моно- и дизамещенных ферритов бария со структурой магнетоплюмбита, а также стандартные методы физико-химического анализа;
изложена отработанная методика получения образцов оксидных материалов на основе гексаферрита бария М-типа; подробно описана образовавшаяся фаза в системах $\text{BaCO}_3 \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{BaCO}_3 \cdot 6-x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{BaCO}_3 \cdot 6-y/2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y\text{TiO}_2$ в разных концентрациях (где $x = 1, 2, 3$, а $y = 0,5, 1, 1,5$) и интервалах температур (200–1400 °С), что может быть использовано для построения фазовых диаграмм двойных и тройных систем;
раскрыт механизм ферритизации (фазообразования) в системах $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ (где, $x = 2, 4, 6$) и $\text{BaFe}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{19}$ ($y = 0,5, 1,0, 1,5$) в диапазоне температуре 200–1400 °С, в условиях твердофазного метода синтеза;
изучены зависимости параметров кристаллической решетки, объёма кристаллической решетки и магнитных свойств от концентрации легирующих ионов в системе $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{11,9-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{11,5-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{11-x}\text{Al}_x\text{TiO}_{19}$;
проведена модернизация методики твердофазного синтеза оксидных материалов на основе феррита бария М-типа.

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

определены оптимальные параметры синтеза однофазных моно- и дизамещенных гексагонального феррита бария со структурой магнетоплюмбита;

представлены возможности управления магнитными свойствами монофазных образцов состава $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ (где, $x = 0-5$), $\text{BaFe}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{19}$ (где, $y = 0,1-1$), $\text{BaFe}_{11,9-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{11,5-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{11-x}\text{Al}_x\text{TiO}_{19}$ (где, $x = 0,1-4$) посредством замещения ионов Fe^{3+} ионами других элементов (Al^{3+} и Ti^{4+}), что расширяет возможности их применения в качестве функциональных материалов в электронике.

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

теоретические положения диссертации согласуются с имеющимися литературными данными;

идея базируется на обобщении современного теоретического и практического опыта ведущих российских и зарубежных исследований в области разработки новых материалов и исследований их свойств;

использованы сравнения полученных в диссертационной работе и имеющихся в литературе данных о составе, структуре и свойствах оксидных материалов;

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

использованы современные методы исследования структуры и свойств полученных материалов.

Личный вклад соискателя состоит в поиске и анализе данных, представленных в литературных источниках по теме диссертационного исследования, выполнении основной части экспериментальных работ, обработке экспериментальных данных и их обобщении, формулировке выводов, выступлении с докладами на конференциях. Подготовка публикаций проведена 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 целью работы. По своему содержанию диссертация отвечает следующим пунктам паспорта 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. 5 – Изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений при воздействии на них внешних электромагнитных полей, потока заряженных частиц, а также экстремально высоких/низких температурах и давлениях.

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

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

1. Третий вывод пожалуйста, “отработана масштабируемая методика

твердофазного синтеза”. Можете подсказать про методику синтеза? Почему Вы считаете, что она масштабируемая? Что Вы имеете ввиду?

2. Практическая цель вашего исследования какая?

3. Гексаферрит барий М-типа. Что такое М-тип и есть ли ещё какие то другие типы?

4. Почему у вас растёт объем элементарной ячейки, если вы ионы Fe^{3+} заменяете ионами Tl^{4+} с меньшим ионным радиусом?

Соискатель Солизода И.А. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел свою аргументацию:

1. Метод получения материалов в данном исследовании – это твердофазный синтез, в котором для получения необходимых материалов использовали оксиды необходимых металлов и карбонат бария, имеющие квалификацию «химический чистый». Под словом масштабируемая имеется ввиду, что исследуемые материалы ($\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{12-x-y}\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_{19}$) были получены с высокими степенями замещения ($x = 4-5$) в то время как в литературе не встречается данные составы с такими концентрациями.

2. Наше исследование, в основном, имеет фундаментальный характер.

3. М-тип – это название, взятое из природного минерала, магнетоплюмбита, имеющего схожую структуру с гексаферритом бария. У гексагонального феррита бария имеются и другие типы: X-, Y-, W-тип и т.д.

4. Увеличение объем кристаллической решетки в случае $\text{BaFe}_{12-y}\text{Ti}_y\text{O}_{19}$ объясняется образованием некоторого количества Fe^{2+} с большим ионным радиусом по сравнению с Fe^{3+} и Tl^{4+} .

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 основ синтеза новых оксидных материалов на основе гексагонального феррита бария со структурой магнетоплюмбита, 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 редакции от 18.03.2023 г.), а ее автор, Солизода Иброхими Ашурали, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук.

На заседании 20 сентября 2023 г. диссертационный совет принял решение: за решение научной задачи, имеющей значение для развития физической химии в части получения новых знаний об оптимальных режимах получения материалов на основе гексаферрита бария, а также управление магнитными свойствами данных материалов, присудить Солизоде И.А. ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

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 «19», против «нет», недействительных бюллетеней «нет».

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.