

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.021.02

на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

Аттестационное дело № \_\_\_\_\_

Решение диссертационного совета от «7» июня 2018 г. протокол № 14

О присуждении Кондратьевой Ольге Николаевне, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Галлий - содержащие ферриты магния: свойства и применение в качестве пленок на подложках GaN» по специальностям 02.00.21 – химия твердого тела и 02.00.04 – физическая химия принята к защите 5 апреля 2018 года, протокол № 9 заседания диссертационного совета Д 002.021.02 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН), (119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31), приказ о создании диссертационного совета № 105/нк от 11 апреля 2012 года.

Соискатель Кондратьева Ольга Николаевна, 1989 года рождения, в 2012 г. окончила Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева по специальности «химическая технология неорганических веществ». С 2012 по 2016 год Кондратьева О.Н. обучалась в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук и завершила обучение по специальности 02.00.21 – химия твердого тела. С 2016 года работает в ИОНХ РАН в должности ведущего технолога в лаборатории термического анализа и калориметрии.

Диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С.

Курнакова Российской академии наук в Центре коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов.

Научный руководитель – Кецко Валерий Александрович, доктор химических наук, главный научный сотрудник Центра коллективного пользования физическими методами исследования ИОНХ РАН.

Официальные оппоненты:

Казин Павел Евгеньевич, доктор химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела, профессор кафедры неорганической химии Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ им. М.В. Ломоносова),

Альмяшева Оксана Владимировна, кандидат химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, доцент, заведующая кафедрой физической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)» (СПбГЭТУ «ЛЭТИ»),

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), в своем положительном заключении, составленном и подписанном доктором химических наук, ведущим научным сотрудником лаборатории Новых физико-химических проблем Фридманом Александром Яковлевичем и утвержденным на заседании секции «Физикохимии нано и супрамолекулярных систем» Ученого Совета ИФХЭ РАН (протокол № 93 от 10 мая 2018 г.) указала, что диссертационная работа Кондратьевой Ольги Николаевны по объему и качеству экспериментальной работы, научной и практической значимости результатов и выводов, соответствует п. 9 и п. 14

«Положения о порядке присуждения ученых степеней» № 842 от 24.09.2013 и отвечает паспортам специальностей 02.00.21 – химия твердого тела и 02.00.04 – физическая химия по актуальности, научной новизне, объему исследований и практической значимости.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается профилем их специализации, близкой к теме диссертации, наличием публикаций в рецензируемых научных изданиях по теме диссертации, а также широкой возможностью дать объективную оценку всех аспектов диссертационной работы. На автореферат поступило 7 положительных отзывов от следующих лиц и организаций:

**Государственное научно-производственное объединение «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению» (ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»)** (к.ф.-м.н., в.н.с. Труханов Алексей Валентинович) – замечания: первое – в автореферате не указана погрешность в определении толщины барьерного слоя как на основе расчетных, так и экспериментальных данных; второе – присутствуют также незначительные ошибки оформительского характера.

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского Отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)** (к.х.н., с.н.с. Лаборатории термодинамики неорганических материалов Зеленина Людмила Николаевна) – замечания: первое – в диссертационной работе в качестве объектов исследования выбраны ферриты, и по этой причине определение степени окисления и химического окружения атомов железа методом мессбауэровской спектроскопии в образцах  $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$  и  $Mg(Fe_{0.6}Ga_{0.4})_2O_4$  было бы желательно; второе – из текста автореферата осталось неясным, почему для исследования  $Mg(Fe_{1-x}Ga_x)_2O_4$  был выбран именно состав с  $x = 0.4$ , а не любой другой из интервала  $x = 0.2-1$ ; третье – были ли предприняты попытки оценить энтальпию образования  $\Delta_f H^\circ(298.15\text{ K}) Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$  с помощью иных приближенных методов

расчета, кроме аддитивного?

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет» (ФГБОУ ВО «ВГУ»)** (д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физической химии Введенский Александр Викторович и к.х.н., с.н.с. кафедры общей и неорганической химии Логачева Вера Алексеевна) – замечание – к схематическому изображению на рис. 7 пленочной гетероструктуры  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4 / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{GaN}$  было бы целесообразно представить возможные химические реакции и диффузионные процессы, которые при кристаллизации приводят к нарушению сплошности пленок.

**ТОО «Институт проблем комплексного освоения недр» (ИПКОН, г. Караганда, Казахстан)** (зам. директора по научной работе, д.х.н., профессор Бисенгалиева Мира Рахимовна) – замечание – чем обусловлено отсутствие аномалии в высокотемпературной теплоемкости в двух образцах  $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$  с  $x = 0.2$  и  $0.4$ , зарегистрированной при исследовании их магнитных свойств в виде пологого хода температурной зависимости намагниченности в области температуры Кюри?

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН)** (к.х.н., с.н.с. Лаборатории исследования наноструктур Мезенцева Лариса Петровна) – замечание – в автореферате не приведены микроструктуры изученных объектов, что важно с материаловедческой точки зрения.

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Коми научного центра УрО РАН** (к.х.н., доц. Истомин Павел Валентинович) – замечание – из текста автореферата неясно, какими критериями руководствовался автор при выборе состава пленки для напыления, и почему был выбран состав феррита с  $x = 0.2$ , а не какой-либо другой?

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского** (д.х.н., проф. кафедры физической химии Фомин Владимир Михайлович) – без замечаний.

В поступивших отзывах отмечена новизна, актуальность, теоретическая и практическая значимость, а также ценность результатов диссертационной работы. Отмечен комплексный подход к изучаемым системам и высокая фундаментальная ценность проведенных исследований. Во всех отзывах отмечен частный характер замечаний, не влияющий на общую высокую оценку диссертационной работы, и соответствие диссертационной работы действующим требованиям, предъявляемым к работам такого уровня.

Соискатель имеет 14 опубликованных работ по теме диссертации, из них 5 статей, опубликованных в профильных рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и РИНЦ, и входящих в Перечень ВАК РФ. 9 работ опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций. В опубликованных работах, в которые диссертант внес ведущий вклад, полностью отражены основные результаты диссертационной работы

(1. **Кондратьева, О.Н.** Теплоемкость и термодинамические функции  $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$  в области высоких температур / **О.Н. Кондратьева**, А.В. Хорошилов, В.А. Кецко, К.С. Гавричев // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т. – 60. – N 12. – С.1686-1689;

2. **Кондратьева, О.Н.** Особенности синтеза пленок  $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$  на подложках GaN / **О.Н. Кондратьева**, А.И. Стогний, Н.Н. Новицкий, А.В. Беспалов, О.Л. Голикова, Г.Е. Никифорова, М.Н. Смирнова, В.А. Кецко // Журнал неорганической химии. – 2016. – Т. 61. – N 9. – С. 1136-1140;

3. **Kondrat'eva, O.N.** Thermodynamic functions of magnesium gallate  $MgGa_2O_4$  in the temperature range 0-1200 K / **O.N. Kondrat'eva**, A.V. Tyurin, G.E.

Nikiforova, A.V. Khoroshilov, M.N. Smirnova, V.A. Ketsko, K.S. Gavrichev // *Thermochimica Acta.* – 2016. – V. 641. – P. 49-54;

4. **Кондратьева, О.Н.** Теплоемкость и термодинамические свойства  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.6}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$  в области 0-800 К / **О.Н. Кондратьева**, А.В. Тюрин, Г.Е. Никифорова, А.В. Хорошилов, В.А. Кецко, К.С. Гавричев // *Журнал неорганической химии.* – 2017. – Т. 62. – N 2. – С. 211-217;

5. **Kondrat'eva, O.N.** Thermodynamic and magnetic properties of magnesium-gallium ferrite ceramics / **O.N. Kondrat'eva**, G.E. Nikiforova, A.V. Tyurin, E.V. Shevchenko, E.V. Andrusenko, M.N. Smirnova, V.A. Ketsko, K.S. Gavrichev // *Ceramics International.* – 2018. – V. 44. – N 4. – P. 4367-4374).

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- **предложен** способ формирования и оптимальные параметры, позволяющие получить сплошные пленки  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$  на подложках GaN с барьерным слоем  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

- **рассчитаны** минимальная толщина пленки и зависимость толщины барьерного слоя от температуры отжига, при которых происходит кристаллизация пленки, а барьерный слой сохраняется в аморфном состоянии;

- **определены** температурные зависимости термодинамических функций и температура Дебая соединений  $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$  с  $x = 0.2, 0.4$  и 1;

- **продемонстрировано**, что размытие фазового перехода из ферримагнитного в парамагнитное состояние в  $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$  с  $x = 0.2$  и 0.4 приводит к отсутствию аномалии на температурной зависимости теплоемкости в области температуры Кюри.

- **показано**, что ниже 60 К в соединениях  $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$  с  $x = 0.2$  и 0.4 реализуется неколлинеарная магнитная структура.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что **показана** возможность расчета оптимальных параметров получения сплошных пленок  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$  на подложках GaN с барьерным слоем

$\text{Al}_2\text{O}_3$  с использованием физико-химических параметров галлий-содержащих ферритов магния, полученных экспериментальными и расчетными методами.

Применительно к проблематике диссертации:

1. В диссертационной работе на основе экспериментальных данных по теплоемкости **впервые рассчитаны** температурные зависимости стандартных термодинамических функций  $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$  с  $x = 0.2; 0.4$ ;
2. Основываясь на полученных в работе данных, **продемонстрирована** применимость термодинамической модели к расчету оптимальной толщины пленки и барьерного слоя гетероструктуры.
3. Диссертантом результативно **использован** комплексный подход к изучению физико-химических свойств, заключающийся в совместном анализе теплоемкости и магнитных свойств образцов.

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

– на основе предложенного способа формирования сплошных поликристаллических пленок  $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$  на подложках GaN, могут быть созданы пленочные гетероструктуры, имеющие широкие перспективы применения при разработке магнитоэлектронных устройств.

– рассчитанные значения стандартных термодинамических функций могут быть использованы при моделировании химических процессов с участием изученных соединений.

– полученные в результате проведенного исследования сведения о термодинамических и магнитных свойствах  $\text{Mg}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{O}_4$  ( $x = 0.2; 0.4; 1$ ) могут быть использованы при разработке новых функциональных материалов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

– для экспериментальных работ:

- 1) Синтетические эксперименты были выполнены с применением общелабораторного оборудования, с использованием отработанной и

воспроизводимой методики, что дает возможность проверки и подтверждения применимости синтетической методики, использованной в работе.

2) Применение конкретной методики синтеза и методов физико-химического анализа полученных соединений аргументировано и научно обосновано.

3) Проведение физико-химического анализа осуществлялось в соответствии с апробированными методиками на современном сертифицированном научном оборудовании, проходящем необходимые плановые процедуры проверки и калибровки.

4) Достоверность и корректность интерпретации полученных результатов инструментальных методов анализа обусловлена использованием современных версий и постоянно обновляемых программ и баз данных, что позволяет исключить возможность неоднозначной интерпретации.

5) Использование современных методик обработки полученных экспериментальных данных позволяет утверждать о практически полном нивелировании нежелательных результатов в виде случайных погрешностей, выбросов и т.д.

6) Экспериментальные данные, полученные в диссертационной работе, согласуются с достоверными литературными сведениями, в случае, если сравнение возможно и допустимо.

**– для теории:**

1) Теоретическая основа работы опирается на общепризнанные фундаментальные подходы, прежде всего на физико-химический анализ.

2) Расчетные данные, полученные в диссертационной работе, согласуются с опубликованными литературными данными, в части, где это сравнение возможно и допустимо.

**Личный вклад диссертанта** состоит в участии в проведении основного объема описанных в работе экспериментальных исследований, проведении теоретических исследований, анализе, обработке и интерпретации полученных данных, подготовке и оформлении публикаций. Постановка задач исследования, определение способов их решения, планирование и постановка



эксперимента и обсуждение всех полученных результатов происходило при непосредственном участии автора.

Диссертация Кондратьевой О.Н. охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается грамотной постановкой целей и задач исследования, логичным и последовательным изложением материала, целостностью и законченностью сформулированных выводов.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.21 – химия твердого тела в пунктах: 2. Конструирование новых видов и типов твердофазных соединений и материалов; 8. Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов; а также паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в пунктах: 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; 5. Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений.

Диссертационный совет пришел к выводу, что диссертация Кондратьевой О.Н. является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена важная задача в областях химии твердого тела и физической химии, связанная с разработкой способа формирования и определением оптимальных параметров получения пленок  $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$  на подложках GaN без упругих напряжений на межфазной границе на основании результатов анализа физико-химических характеристик галлий-содержащих ферритов магния, полученных экспериментальными и расчетными методами.

Диссертационная работа Ольги Николаевны Кондратьевой соответствует критериям, установленным пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842 (с изменениями от 21.04.2016 - постановление Правительства РФ №335), а ее автор является высококвалифицированным специалистом и заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.21 – химия твердого тела и 02.00.04 – физическая химия.

На заседании «7» июня 2018 года диссертационный совет принял решение присудить Кондратьевой Ольге Николаевне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 9 докторов наук по специальности **02.00.21** – химия твердого тела и 7 докторов наук по специальности **02.00.04** – физическая химия, участвовавших в заседании, из **23** человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 17, против **нет**, недействительных бюллетеней **нет** (протокол заседания счетной комиссии № 14а от 07.06.2018).

Заместитель Председателя диссертационного совета,  
доктор химических наук



Гавричев Константин Сергеевич

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Рюмин Михаил Александрович

«7» июня 2018 г.