

УТВЕРЖДАЮ
ВРИО директора
ФГБУН Института химии
Коми Научного центра

Уральского отделения РАН,
д.х.н. С.А.Рубцова



« 31 » октября 2016 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации о диссертационной работе Смирновой Марии Николаевны на тему: «Формирование гомогенных материалов состава $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$ », представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твёрдого тела

Диссертационная работа М.Н.Смирновой относится к области химии твердого тела и связана с разработкой метода направленного синтеза гомогенных порошкообразных материалов состава $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$ и пленочных структур на их основе на подложках кремния микроэлектронного качества для устройств спинтроники. Создание пленочных структур ферромагнетик-полупроводник является одним из

перспективных направлений материаловедения, так как комбинация полупроводниковых активных компонентов и пассивных элементов на основе пленок ферритов позволит создавать устройства с характеристиками, недоступными современной микроэлектронике. В связи с этим **актуальность** диссертационной работы М.Н.Смирновой не вызывает сомнений.

Структура диссертации традиционна. Она включает введение, три основные части (обзор литературы, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение), выводы, список литературы из 187 наименований. Работа изложена на 131 странице, содержит 57 рисунков и 20 таблиц.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи работы, научная новизна и практическая значимость исследования, приведены основные положения, выносимые на защиту и охарактеризован личный вклад автора.

В первой главе представлен обзор литературы, который состоит из 4-разделов. **В первом разделе** приведены краткие сведения о материалах, которые используются в спинтронных устройствах. Сравнительный анализ характеристик ферромагнетиков на основе металлов и магнитных полупроводниковых материалов, позволил автору сформулировать критерии выбора новых составов и структур, являющихся перспективными для разработки нового класса магнитоэлектронных устройств. **Второй раздел посвящен** анализу методов синтеза ферритов и других оксидных порошков. При этом особое внимание уделено методу сжигания геля, как одному из наиболее перспективных для получения однородных нанопорошков. **В третьем разделе** рассматриваются методы создания гетероструктур для спинтроники и автор формулирует требования к качеству исходных порошкообразных материалов. **В четвертой, заключительной части** обзора литературы, автор подробно рассматривает структуру и свойства феррит-шпинелей и акцентирует внимание на особенностях различных по составу шпинелей, ограничивающих их практическое использование.

Результатом обзора литературы является обоснование актуальности работы, ее целей и задач.

Во второй главе подробно описаны экспериментальные исследования по синтезу порошкообразной ферритовой шпинели $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$. Основным синтетическим методом автор выбрал метод сжигания гелей, как наиболее удовлетворяющий задачам работы. Эта стадия синтеза подробно описана в диссертационной работе и акценты сделаны на образовании полимерной структуры гелей, за счет формирования разветвленной системы водородных связей с участием NH_3^+ , COO^- , NO_3^- -групп веществ-восстановителей и молекул воды. Это обеспечивает гомогенность конечного продукта. Основываясь на результатах ДСК-ТГ, автор рассчитал температуры адиабатического горения образцов и разработал методику расчета реальной температуры горения гелей. Важным результатом термических исследований процессов горения гелей является обоснование состава топливной добавки для задания температуры горения гелей, а также влияние состава реакционной смеси на процессы формирования мелкодисперсного порошка с унимодальным распределением частиц по размерам.

В третьей главе проведено детальное обсуждение экспериментальных результатов. Автор использовала данные ИК-спектроскопии для описания структуры гелей, и показала, что в следствие комплексообразования обеспечивается равномерное распределение ионов металлов в системе.

Термический анализ процессов горения проведен с привлечением результатов ДСК-ТГ и термодинамических расчетов, позволивших описать механизм горения, из-за протекающих при этом окислительно-восстановительных процессов. Тепловые эффекты реакций получения $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$, позволили определить температуру газов, выделяющихся при горении гелей. Данные тепловые эффекты также использовались для расчета температуры адиабатического горения образцов.

Физико-химический анализ полученных порошков $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ включал определение фазового и дисперсного состава продуктов синтеза и последующего отжига. Автором отмечена важная роль восстановителей в образовании структуры гелей и горении, что обуславливает уровень дисперсности порошкообразных продуктов.

Таким образом, в диссертационной работе впервые в результате обобщения большого объема научной информации и собственных экспериментальных данных установлены особенности процесса формирования структуры геля на основе нитратов металлов и органических соединений и разработан способ получения на их основе однородных нанокристаллических порошкообразных материалов $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ без углеродсодержащих примесей с унимодальным распределением частиц по размерам. При этом в результате изучения влияния используемых при сжигании восстановителей на свойства порошкообразных материалов $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$ разработана методика расчета температуры горения гелей и термических параметров, сопровождающих этот процесс. Функциональные характеристики полученных поликристаллических наноразмерных порошкообразных материалов $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4$, обеспечивают создание пленочных гетероструктур $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ микроэлектронного качества. Автором впервые выявлены преимущества использования барьерного слоя диоксида кремния по сравнению с диоксидом титана для создания гетероструктур $\text{MgFe}_{1.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_4/\text{Si}$ со стабильными межфазными границами и предложена методика создания поликристаллических пленок на подложках Si с минимизированными процессами диффузии на межфазных границах и взаимодействиями между компонентами гетероструктур. Результаты работы перспективны для разработки нового класса магнитоэлектронных устройств.

Достоверность полученных результатов достигнута корректной постановкой эксперимента, квалифицированным выбором и применением

современных методов исследования вещества и процессов превращения веществ и формирования материалов. Экспериментальные данные и результаты независимых методов исследования согласованы между собой и не противоречат литературным данным

По тексту работы возникает ряд вопросов и замечаний:

1. Автору следовало бы более строго охарактеризовать термин «гомогенный порошкообразный материал». В чем его корреляция с термином однофазный материал.
2. В тексте работы недостаточно обоснован выбор восстановителей и их соотношения для получения дисперсных порошков.
3. В работе утверждается, что исследование (уточнение) кристаллической структуры проводилось с привлечением нейтронографических измерений. Анализ нейтронограмм по методу Ритвельда выполнялся с помощью программного пакета FullProf. Однако представленные результаты этого анализа сводятся исключительно к сравнению вычисленного параметра элементарной ячейки с результатами проведенного рентгеноструктурного анализа. Отсутствуют данные по ритвельдовскому уточнению структуры.
4. Не ясен выбор порошка №2 (глицин+уротропин) для напыления. Открытым остался вопрос о влиянии унимодальности и дисперсности порошка на условия и результат напыления.
5. В тексте диссертации отсутствуют данные о контроле за составом (стехиометрией) осажденных пленок ферромагнитной шпинели, что может иметь значение для электрофизических свойств функциональных покрытий.
6. В тексте диссертационной работы содержится ряд неточностей, например, на с.71 в разделе, описывающем использование методов исследования допущено неточное выражение: «температуру измеряли с помощью вольтметра», на сс.68-69 обозначены схемы процессов горения как уравнения, при отсутствии баланса по кислороду.

Приведенные замечания не отражаются на общей положительной оценке диссертации. Диссертационная работа М.Н. Смирновой представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, в которой содержится решение научной задачи, имеющей большой научный и практический интерес.

Результаты работы можно рекомендовать к использованию в Институте радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Национальном исследовательском ядерном университете «МИФИ», Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС», Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева, Московском технологическом университете.

Содержание диссертации М.Н.Смирновой отражено в публикациях, представленных в автореферате. Текст автореферата соответствует содержанию диссертации. Работа прошла необходимую и достаточную апробацию – 12 докладов на международных и российских научных конференциях. По результатам работы опубликовано 5 статей в изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

Автореферат и опубликованные работы в полной мере отражают результаты диссертационной работы.

Выводы, полученные автором в диссертации, грамотно сформулированы и отражают ценность и объем проведенного исследования. Отзыв заслушан, обсужден и утвержден на заседании Объединенного семинара Отдела химии и физики материалов ФГБУН Института химии Коми Научного центра Уральского отделения РАН 31 октября 2016 г., протокол №10.

Заключение

Таким образом, работа М.Н. Смирновой на тему: «Формирование гомогенных материалов состава $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$ » обладает всеми необходимыми элементами: актуальность, достоверность, новизна, научная и практическая значимость результатов, и отвечает всем квалификационным признакам ВАК РФ для кандидатских диссертаций. Работа соответствует «Положению о порядке присуждения ученых степеней» № 842 от 24.09.2013, в частности пунктам 9 и 14, отвечает паспорту специальности 02.00.21 – Химия твердого тела по формуле и области исследования, а ее автор Смирнова Мария Николаевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твёрдого тела.

Председатель Объединенного семинара
Отдела химии и физики материалов, д.х.н.



Ю.И.Рябков

167982, РФ, Республика Коми, Сыктывкар, Первомайская, д. 48

Тел.: +7 (8212) 21 84 77

E-mail: info@chemi.komisc.ru

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук



Сведения о ведущей организации
 по диссертационной работе **Смирновой Марии Николаевны**
 на тему «**Формирование гомогенных материалов состава $MgFe_{1.6}Ga_{0.4}O_4$** »
 представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
 по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Полное название организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	Институт химии Коми НЦ УрО РАН
Почтовый индекс, адрес организации	167982, РФ, Республика Коми, Сыктывкар, Первомайская, 48
Веб-сайт	http://chemi.komisc.ru/
Телефон	+7 (8212) 21 84 77
Адрес электронной почты	info@chemi.komisc.ru
Список основных публикаций работников структурного подразделения, в котором будет готовиться отзыв, по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p>1. Istomin P., Nadutkin A., Grass V. Fabrication of Ti_3SiC_2-based composites from titania-silica raw material.// Materials chemistry and physics. 2015. Vol. 162. p. 216–221.</p> <p>2. Rinkevich A.B., Kuznetsov E. A., Perov D. V., Bovtun V., Kempa M., Nuzhnyy D., Savinov M., Samoilovich M.I., Klescheva S. M., Ryabkov Y.I., Tsvetkova E.V. High-frequency dielectric properties of nanocomposite and ceramic titanates // IEEE Transactions on Nanotechnology. 2015. Vol. 14. Is.3. P. 585–592.</p> <p>3. Пашков М.С., Малышкина О.В., Пийр И.В., Королева М.С. Диэлектрические свойства железосодержащих твердых растворов титаната висмута со структурой слоистого перовскита // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. В. 3. С. 506-509.</p> <p>4. Loukhina I.V., Bugaeva A.Yu., Dudkin B.N. Mechanochemical synthesis of organically modified magnesium silicate // Russian Journal of General Chemistry, 2015. Vol. 85. №. 7. P. 1583–1587.</p> <p>5. Bugaeva A.Yu., Loukhina I.V., Dudkin B.N., and Filippov V.N. Microstructure of Zirconium Dioxide Ceramic Fibers Obtained</p>

by Template Synthesis // Russian Journal of General Chemistry. 2015. Vol. 85. №. 12. P. 2681–2685.

6. Krivoshapkin P.V., Mikhaylov V.I., Krivoshapkina E.F., Zaikovskii V.I., Melgunov M.S., Stalugin V.V. Mesoporous Fe-Alumina Films Prepared via Sol-gel Route // Microporous and Mesoporous Materials. 2015. Vol. 204. P. 276–281.

7. Martakov I.S., Krivoshapkin P.V., Torlopov M.A., Krivoshapkina E.F. Application of chemically modified cellulose as a templates for obtaining alumina materials // Fibers and Polymers. 2015. Vol. 16, No.5, P. 975–981.

8. Punegov V.V., Kostromin V.I., Fomina M.G., Zaynullin V.G., Yushkova E.A., Belyh D.V., Zaynullin G.G. Microwave-assisted Extraction of Hypericin and Pseudohypericin from *Hypericum Perforatum*. / Russ. J. of Bioorganic Chemistry. 2015. Vol. 41. №7. P. 756–760.

9. Gyunter E.A., Popeiko O.V., Istomina E.I. Effect of carbohydrates on the composition and gel-forming properties of *Silene vulgaris* callus pectins // Chemistry of Natural Compounds. 2015. Vol. 51. Is. 3. P. 40–414.

10. Мирасов В.Ш., Жеребцов Д.А., Клещев Д.Г., Рябков Ю.И., Герман В.А., Кривцов И.В. Гидротермальный синтез нанодисперсного α -Fe₂O₃ с пластинчатой формой кристаллов // Журнал неорганической химии, 2014. Т.59. №6. С.1–8.

11. Piir I.V., Koroleva M.C., Ryabkov Yu.I., Pikalova E.Yu., Nekipelov S.V., Sivkov V.N., Vyalikh D.V. Chemistry, structure and properties of bismuth copper titanate pyrochlores. Solid State Ionics. 2014. V. 262. P. 630–635.

12. Istomina E., Istomin P., Nadutkin A., Grass V. Modification of titanium carbide powders by silicidation with gaseous SiO // High

temperature ceramic matrix composites 8: Ceramic Transactions. 2014. Vol. 248. P. 509–514.

13. Istomin P., Nadutkin A., Grass V: Combustion synthesis of Ti_3SiC_2 -based ceramic matrix composites using non-powder reactant solids./ High temperature ceramic matrix composites 8: Ceramic Transactions. 2014. Vol. 248. P. 515–521.

14. Ситников П.А., Кучин А.В., Рязанов М.А., Белых А.Г., Васенева И.Н., Федосеев М.С., Терешатов В.В. Влияние кислотно-основных свойств поверхности оксидов на их реакционную способность при взаимодействии с эпоксидными соединениями // Журнал общей химии. Т. 84. 2014. № 5. С. 711–716.

Руководитель организации, ВРИО директора, д.х.н.



С.А. Рубцова

31.10.2016 г.