

ОТЗЫВ

официального оппонента

Саркисова Юрия Сергеевича на диссертационную работу

Захарова Никиты Сергеевича на тему:

«Фазовые составы наноструктурированной системы Fe-Pt и их трансформации при нагревании»

по специальности 1.4.4. – Физическая химия

на соискание учёной степени кандидата химических наук

Актуальность избранной темы

Развитие микро- наноэлектроники, магнитотехники требует создания постоянных магнитов (особо актуально – размерами около 10 нм), обладающих коэрцитивной силой до 70–90 кЭ в сочетании с достаточно высокой намагниченностью насыщения и температурой Кюри. К числу наиболее перспективных материалов с прогнозируемым сочетанием свойств относится исследуемая в диссертации наноструктурированная биметаллическая система Fe-Pt. Однако, достижения высоких значений магнитных характеристик в экспериментах не наблюдается, что не соответствует теоретическим расчётам и требует детального рассмотрения физико-химических свойств получаемой химическими методами наноструктурированной системы Fe-Pt. Поэтому выбранная автором тема является актуальной ввиду недостаточной изученности фазовых составов и составов фаз исходной (синтезируемой) системы, а также практически полному отсутствию информации о процессах, происходящих в ней при нагревании и приводящих к формированию целевой высокомагнитной нанопазы интерметаллида FePt со структурой $L1_0$.

Научная новизна

Научная новизна работы не вызывает сомнений, поскольку в литературе отсутствует информация о структурно-фазовых особенностях биметаллического наносплава Fe-Pt в области составов, богатых Pt и практически лишь единичные исследования схем фазовых трансформаций, протекающих в наноструктурированной системе Fe-Pt при нагревании и приводящих к формированию высокоупорядоченной нанопазы $L1_0$. В своей работе диссертант впервые установил наличие верхнего предела растворимости

(ВПР) Fe в Pt (11.4 ± 0.7 ат. %) при формировании в условиях синтеза ГЦК-твёрдого раствора Fe-Pt, а также образование в составах с содержанием Fe выше ВПР ультрананоразмерной фазы с относительно большим содержанием в ней Fe, названной в работе «дифракционно невидимая фаза». В работе также впервые предложены экспериментально обоснованные схемы фазовых трансформаций, протекающих при нагревании наносплавов различных составов (отношений Fe/Pt), в т.ч. при формировании высокомагнитной упорядоченной фазы интерметаллида FePt со структурой $L1_0$ за счёт протекания твёрдофазных реакций с участием дифракционно невидимых фаз.

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов, представленных в диссертационной работе, основывается в первую очередь на полученном большом массиве зачастую взаимодополняющих и подтверждающих экспериментальных результатов по исследованию физико-химических характеристик наноструктурированной системы Fe-Pt, которые в свою очередь получены на современном высокоточном оборудовании. Представленные в работе выводы не подлежат сомнению и приведены в диссертации на основании полученных экспериментальных результатов и их интерпретации. Основные положения диссертации представлены и обсуждены на международных и всероссийских конференциях, а также опубликованы в рецензируемых научных журналах.

Научная и практическая значимость полученных автором результатов

Практическая значимость работы заключается в установлении схемы фазовой трансформации, приводящей к формированию высокомагнитной фазы $L1_0$. Полученные данные целесообразно использовать при создании постоянных в т.ч. миниатюрных (размерами до единиц нм) магнитов с высокими значениями коэрцитивной силы. Результаты, представленные в диссертации, также обобщают имеющиеся знания в области материаловедения наноструктурированных биметаллических систем.

Анализ содержания работы. Соответствие требованиям, предъявляемым к диссертациям

Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка используемой литературы.

Во введении автором обоснована актуальность выбранной темы, сформулирована цель, задачи, научная новизна и представлены защищаемые положения исследования.

Первая глава диссертации представляет собой литературный обзор по выбранной теме. Описаны основные методы получения наноструктурированной системы Fe-Pt. Особое внимание уделено синтезу восстановлением водных растворов металлических прекурсоров гидразин-гидратом и тетрагидридоборатом натрия. Представлены основные химические процессы при их взаимодействии с ионами металлов. Представлены также процессы, происходящие при совместном восстановлении выбранных водных растворов металлических прекурсоров (сульфат железа (II) и гексахлороплатинат (IV) водорода). Подробно рассмотрены также фазовые состояния равновесной системы Fe-Pt и приведены возможные причины недостижения в настоящее время теоретических значений магнитных характеристик в наноструктурированном состоянии, которые автор связывает с недостаточной изученностью фазовых составов и составов фаз исходной (синтезированной) системы, а также процессов, происходящих при её нагревании.

Во второй главе работы описана методика получения наноструктурированной системы Fe-Pt методом совместного восстановления водных растворов прекурсоров (сульфат железа (II) и гексахлороплатинат (IV) водорода) щелочным раствором гидразин-гидрата и водным раствором тетрагидридоборатом натрия. Кратко приведены методы исследования физико-химических характеристик изучаемых объектов.

В третьей главе диссертации представлены экспериментальные результаты исследования физико-химических характеристик получаемой

наноструктурированной системы Fe-Pt в области высокого содержания Pt (до 78 ат. %) и их обсуждение. Рассмотрено влияние выбираемого восстановителя и условий проведения реакции на морфологию и габитус частиц. Представлены условия формирования ГЦК-твёрдого раствора с предельным содержанием железа (11.4 ат. %), а также рентгendifракционно невидимой фазы с относительно высоким содержанием железа. Существование последней доказано совместно методами просвечивающей электронной микроскопии, малоугловым рассеянием рентгеновского излучения, а также теоретическими расчётами методом молекулярной динамики. Описана схема совместного восстановления выбранных прекурсоров металлов, протекающая через стадию образования платиновых кластеров, присутствие которых приводит к уменьшению окислительно-восстановительного потенциала $[\text{PtCl}_4]^{2-}/\text{Pt}^0$ и сближению его с окислительно-восстановительным потенциалом $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$, что делает возможным формирование ГЦК-твёрдого раствора Fe-Pt с высоким содержанием платины. Подробно описаны схемы фазовых трансформаций при нагревании синтезированных образцов с изучаемым составом (отношением Fe/Pt), приводящих к формированию на поверхности нанокристаллов ГЦК-твёрдого раствора рентгendifракционно невидимой фазы с относительно большим содержанием железа.

В четвёртой главе работы описаны результаты исследования физико-химических характеристик наноструктурированной системы Fe-Pt в области общего содержания железа от 25 до 75 ат. %. Доказана металлическая природа присутствующих дифракционно невидимых фаз. Представлены результаты, полученные методом элементного и рентгенофазового анализов, которые свидетельствуют, что дифракционно невидимыми фазами в данной концентрационной области составов (отношений Fe/Pt) являются фазы интерметаллидов FePt_3 , Fe_3Pt и FePt со структурами L1_2 и L1_0 соответственно, количество которых в результате прогрева системы уменьшается. Описаны результаты исследования фазовых трансформаций в режиме *in situ*, приводящих к формированию упорядоченных фаз интерметаллидов, в том

числе наиболее практически значимого FePt со структурой $L1_0$. Приведены результаты расчётов степени упорядоченности получаемой наноструктурированной нанофазы $L1_0$, а также отношений a/c в циклах нагревание-охлаждение.

В заключении диссертации приводятся обоснованные экспериментальными результатами выводы, которые содержат 5 пунктов. После выводов представлен список литературных источников, используемых при написании диссертации, состоящий из 146-ти наименований.

Из всего вышесказанного можно сделать вывод, о том, что диссертация соответствует предъявляемым требованиям к диссертациям на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Личный вклад автора

Личный вклад диссертанта состоит в анализе имеющихся в настоящее время литературных данных по теме диссертации, синтезе наноструктурированной системы Fe-Pt при различном соотношении компонентов, а также получении, обработке и интерпретации экспериментальных результатов.

Текст автореферата соответствует основному содержанию диссертации.

Достоинство и недостатки

Диссертационная работа является законченным научным трудом, обладает единством и полнотой изложения. Вместе с этим по итогам изучения материалов, представленных в диссертации, можно сделать следующие замечания и сформулировать вопросы:

1. Во введении при описании магнитных свойств изучаемых объектов не приведено их сравнение с изученными и используемыми в настоящее время высококоэрцитивными самарий-кобальтовыми магнитами.

2. Текст диссертации насыщен большим количеством аббревиатур.

3. Почему не были измерены магнитные характеристики (коэрцитивная сила, намагниченность насыщения, температура Кюри) получаемых образцов?

4. В диссертации указано, что достигнутая степень структурной упорядоченности нанофазы $L1_0$ достигает 0.9. С чем автор связывает отклонение данного значения от единицы? Как возможно увеличить степень структурной упорядоченности нанофазы $L1_0$?

Указанные выше замечания и вопросы не снижают значимости полученных соискателем результатов и выводов диссертационного исследования, и носят уточняющий характер.

Заключение

Диссертационная работа Захарова Никиты Сергеевича на тему «Фазовые составы наноструктурированной системы Fe-Pt и их трансформации при нагревании» соответствует п.6, п.7, п.12 паспорта научной специальности 1.4.4 – Физическая химия, а также в полной мере отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в п. 2.1 Порядка присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском Томском политехническом университете и является законченной научно-квалификационной работой, а диссертант Захаров Никита Сергеевич заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Я, Саркисов Юрий Сергеевич, даю свое согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

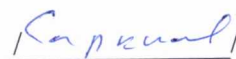
Официальный оппонент, доктор технических наук,
профессор, профессор кафедры физики, химии и
теоретической механики Томского
государственного архитектурно-строительного
университета, г. Томск

Дата «27» ноября 2023 г.

E-mail: sarkisov@tsuab.ru

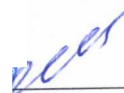
Тел.: +7 (3822) 65-09-07

Почтовый адрес: 634003 г. Томск, пл. Соляная, 2,
кафедра физики, химии и теоретической механики



(подпись) (расшифровка подписи)

Подпись Саркисова Ю.С. заверяю
Учёный секретарь ФГБОУ ВСТ Томский
государственный архитектурно-строительный
университет", кандидат технических наук



Ю.А. Какушкин