

УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по научной работе и
инновационной деятельности
ФГБОУ ВО «Южно-Российский
государственный политехнический
университет (НПИ) имени М.И. Платова»,
кандидат технических наук
Владимир Сергеевич Пузин



« 05 » 12 2024 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Александровой Инги Андреевны «Межфазные взаимодействия в оксидных гетерогенных мультиферроичных системах как критерий эффективности магнитоэлектрического преобразования», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Актуальность темы диссертационной работы

В мультиферроиках проявляются разнообразные перекрёстные эффекты, обусловленные взаимосвязью различных подсистем кристалла (магнитной, электрической, упругой): магнитоэлектрический эффект, магнитодиэлектрический эффект, а также электрические и магнитные явления, вызванные или опосредованные механическими деформациями. Особый интерес вызывают соединения, в которых электрическая поляризация возникает вследствие магнитного упорядочения в связи с их необычными магнитоэлектрическими свойствами. В соединениях подобного вида, помимо особенностей магнитных свойств, связанных с тем или иным типом упорядочения, проявляются новые явления, связанные с взаимодействием электрической и магнитной подсистем. Эта связь приводит к различным магнитоэлектрическим эффектам, вызывающим высокий научный интерес с точки зрения изучения фундаментальных явлений при взаимодействии разных параметров порядка. С другой стороны, подобные явления имеют высокий практического использования в различных областях спинтроники.

В этой связи актуальным является исследование состояния вещества на границе раздела фаз и межфазных взаимодействий.

Научная новизна

В ходе выполнения диссертационной работы были получены и комплексно охарактеризованы двухфазные магнитоэлектрические смесевые композиты на основе известных высокоэффективных свинецсодержащих и бессвинцовых пьезоэлектриков (ниобат лития-натрия-калия, титанат натрия висмута, цирконат-титанат бария-кальция, цирконат-титанат свинца) и железо иттриевого граната; модифицированных феррита никеля (II) и гексаферрита свинца (II).

С применением рентгенофазового анализа установлено, что в ряде изученных систем высокотемпературный обжиг приводит к образованию по границам зерен новых термодинамически более стабильных продуктов – $YNbO_4$ со структурой фергюссонита и $Y_2Ti_2O_7$ со структурой пирохлора; определены кинетические особенности имеющих место межфазных реакций и на основе анализа свойств композитов, показано, что в системе ниобат лития-натрия-калия взаимодействие фаз имеет признаки встречного, двухстороннего процесса, а образование посторонних фаз в системе титанат натрия висмута можно рассматривать как преимущественно односторонний процесс, от фазы феррита к пьезоэлектрику; в обоих случаях образование посторонних фаз по границам зерен приводит к резкому снижению эффективности магнитоэлектрического преобразования вследствие ухудшения механического межфазного контакта.

Установлено, что в системах цирконата-титаната бария-кальция и феррониобата-титаната свинца фазы композитов в процессе высокотемпературного обжига в оптимизированных условиях не взаимодействуют между собой даже на уровне легирования, при этом, однако, в системе феррониобата-титаната свинца повышение температуры спекания приводит к деградации пьезокомпонента и образованию примесной фазы со структурой пирохлора, структурно идентичной $Pb_2Nb_2O_7$.

В системе цирконат-титанат свинца марки ЦТСНВ-1 выявлен эффект резкого улучшения пьезопараметров композитов вследствие легирования пьезофазы составляющими феррита; предложен механизм, описывающий данное явление.

В системах цирконата-титаната бария-кальция, феррониобата-титаната свинца, цирконат-титанат свинца марки ЦТСНВ-1 оптимизированы составы и технологические регламенты получения смесевых магнитоэлектрические композитов, по эффективности магнитоэлектрического преобразования не

уступающих (каждый в своем классе), а по пьезопараметрам в ряде случаев превосходящих описанные в литературе наиболее высокоэффективные магнитоэлектрические двухфазные аналоги.

На примере системы цирконата-титаната бария-кальция исследовано и обосновано влияние ряда факторов (снижение температуры спекания за счет использования тонкодисперсных порошков компонентов, синтезированных специально разработанными для этого гель-методами, введение стеклообразующей добавки, варьирование гранулометрического состава пьезокомпонента и др.) на свойства магнитоэлектрические керамики.

Значимость полученных результатов

Результаты диссертационной работы имеют важное фундаментальное и прикладное значение для развития химической отрасли.

Выявлены зависимости изменения электрофизических, магнитных и магнитоэлектрических свойств композитов и входящих в их состав индивидуальных фаз от процессов межфазного взаимодействия, протекающих по границам раздела и имеющих заранее трудно прогнозируемые, диссинергетические или синергетические, последствия; получена новая информация о природе межфазных взаимодействий в не описанных ранее магнитоэлектрических композиционных материалах на основе оксидных магнетиков и пьезоэлектриков и их свойствах.

Разработан комплекс химико-технологических мер для получения магнитоэлектрических композиционных бессвинцовых, и свинецсодержащих оксидных гетероструктур с высокой эффективностью магнитоэлектрического преобразования и улучшенными пьезохарактеристиками, перспективных для изготовления на их основе магнитоэлектрических преобразователей различного назначения, что подтверждено двумя объектами ноу-хау.

Получена новая информация о межфазных взаимодействиях в феррит-пьезоэлектрических оксидных системах и их комплексном влиянии на свойства композитов, которая позволяет оптимизировать технологические регламенты получения композиционной керамики с наибольшей эффективностью магнитоэлектрического преобразования. Перспективность применения разработанных композитов в качестве чувствительных элементов датчиков магнитных полей подтверждена в экспериментальном устройстве, разработанном в ООО «Галомедтех» (г. Ростов-на-Дону). Экспериментальные разработки использованы на кафедре общей и неорганической химии ЮФУ при

обучении студентов бакалавриата и специалитета, что отражено в рабочих программах дисциплин «Неорганические материалы», «Магнитные материалы и мультиферроики» и др., а также применены в проектных и выпускных квалификационных работах студентов химического факультета Южного федерального университета.

Достоверность и обоснованность результатов исследования подтверждается большим объемом проведенных экспериментальных исследований; применением для характеристики материалов стандартных методик с использованием сертифицированного оборудования, комплекса современных физико-химических методов исследования. Обоснованность результатов диссертации также обусловлена соответствием полученных зависимостей основным научным положениям, разработанным ведущими учеными в области синтеза оксидных мультиферроиков; положительной оценкой специалистов в области исследования при обсуждении результатов работы на научных конференциях различного уровня.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации. Результаты и выводы диссертации рекомендуется использовать в проектно-конструкторских, научно-исследовательских и на промышленных предприятиях, занимающихся разработкой, изготовлением, использованием двухфазных мультиферроичных свинецсодержащих и бессвинцовых систем, таких как ООО «Аврора-ЭЛМА», г. Волгоград, Волгоградская область; ОАО «Фомос-Материалс», г. Москва, Московская область; АО «НИИ «Элпа»», г. Зеленоград, Московская область, а также при проведении учебного процесса в ВУЗах Российской Федерации на кафедрах «Неорганическая химия».

Общая характеристика работы

Диссертационная работа Александровой И.А. по содержанию и структуре полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук. Она состоит из содержания, введения, 3 глав, заключения, списка использованных источников, двух приложений. Работа изложена на 173 страницах машинописного текста, включая 56 рисунков, 5 таблиц и библиографический список, содержащий 236 наименований литературных источников, из которых около 90 % - в зарубежных изданиях, более 50 % процитированных источников – опубликованы за последние 10 лет.

Во **введении** содержится информация об актуальности, степени разработанности, научной новизне, теоретической и практической значимости результатов работы, методам и методологиям исследования, положениям, выносимым на защиту, степени достоверности полученных результатов, сформулированы цель и задачи исследования.

Первая глава представляет собой литературный обзор, в котором рассмотрены классификация мультиферроичных систем и общие принципы конструирования активных композитов. Обсужден механизм реализации магнитоэлектрического эффекта в двухфазных мультиферроичных системах и критерии их эффективности, приведена характеристика строения, свойств и способов получения материалов для изготовления магнитоэлектрической композиционной керамики. Охарактеризованы магнестрикционные оксидные магнетики (ферриты), гексаферриты

Рассмотрены способы получения, свойства и применение:

- ферритов,
- кислородсодержащих пьезоэлектриков,
- керамических материалов на основе цирконата-титаната свинца
- смесевых магнитоэлектрических композитов на основе оксидных пьезоэлектрических и магнестрикционных компонентов,
- композиционных материалы на основе гексаферритов, железо-иттриевого граната, ферритов шпинелей.

Обсуждена информация о состоянии границы между фазами как критерия эффективности магнитоэлектрического преобразования в гетерогенных мультиферроичных системах.

Во **второй главе** «Экспериментальная часть» описаны объекты и методы исследования. Приведены свойства пьезоматериалов, использованных в работ и характеристика физико-химических методов характеризации: рентгенофазовый, гравиметрический, микроструктурный анализ, электрофизические измерения, включая амплитудно-частотные характеристики (резонанс, антирезонанс и первый обертона) определение пьезомодуля d_{33} , магнитоэлектрические свойства, удельное сопротивление, диэлектрические свойства. Проводили термогравиметрические исследования, магнитные и магнитоэлектрические измерения.

В **третьей главе** «Результаты и их обсуждение» представлены результаты исследования мультиферроичных систем на основе YIG ($Y_3Fe_5O_{12}$) и ниобата лития-натрия калия, модифицированного титаната натрия-висмута и

цирконата титаната бария-кальция. Приведены экспериментальные методы получения образцов, их основные характеристики и свойства.

Далее рассмотрены смесевые магнитоэлектрические композиты на основе титаната-цирконата бария-кальция и модифицированного феррита никеля со структурой шпинели. Проведено комплексное исследование структуры и свойств магнитоэлектрических композитов $(100-x)$ масс.% $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ (BCZT) + x масс.% $\text{NiCo}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_{4-d}$, (NCCMF). Приведены экспериментальные методы получения образцов, их основные характеристики и свойства.

Затем были изучены образцы композиционной керамики на основе обогащенного железом пьезоэлектрика титаната-феррониобата свинца и модифицированного феррита никеля со структурой шпинели состава $(100-x)$ масс.% $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{0.935}\text{Ti}_{0.065}\text{O}_3$ (PFNPT) + x масс.% $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-d}$ (NCCF) в широком диапазоне $x = 10-90$ с шагом 10 %. Приведены экспериментальные методы получения образцов, их основные характеристики и свойства.

Далее рассмотрены смесевые магнитоэлектрические композиты на основе модифицированного гексаферрита свинца и пьезоматериала цирконата титаната свинца промышленной марки ЦТСНВ-1, приведены результаты исследования фазообразования в ходе синтеза гексаферрита свинца, модифицированного ионами цинка и лантана, и магнитоэлектрических смесевых композитов на основе промышленного материала системы цирконат титанат свинца марки ЦТСНВ-1. Приведены экспериментальные методы получения образцов, их основные характеристики и свойства.

Автореферат составлен по материалам диссертации и в полной мере отражает ее содержание.

Замечания по диссертации

Диссертационная работа Александровой И.А. производит благоприятное впечатление, однако следует обратить внимание автора на ряд замечаний:

1. Чем можно объяснить экстремальный характер изменения величин $\Delta E/\Delta H$ и g_{33} от x (рис. 20, стр. 88)?

1. На стр. 74 автор говорит, что «исследовалась кинетика синтеза $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ и $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ гель-методом». Что именно автор понимает под термином «кинетика»? Химическая кинетика изучает закономерности протекания химических реакций во времени, зависимости этих

закономерностей от внешних условий, а также механизмы химических превращений. В тексте диссертации информации о кинетике синтеза не приводится.

2. При описании методики синтеза титаната-цирконата бария-кальция $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$ золь-гель методом (стр. 95) автор перечисляет технологические операции упаривания при 80-90°C, сушки при 120-150°C. Из приведенного описания следует, что более высокотемпературная термообработка не проводилась?

3. Как измеряли плотность полученных материалов? Какова точность измерения?

4. Поясните предположение о наличии в образцах фазы магнетита (стр. 111): в этом случае на рентгенограмме должно было бы наблюдаться смещение пиков вследствие образования твердых растворов шпинелей, а на рисунке 33 подобного эффекта не заметно.

5. Чем автор руководствовался при выборе температуры предварительного обжига порошка $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})_{0.935}Ti_{0.065}O_3$ 1050 °C и 10120 °C (с добавкой 1 масс. % карбоната лития) (стр. 119)?

6. Имеются следующие замечания к оформлению диссертации:

- стр. 25, 26, 30, 33, 40 – рисунки 4, 5, 7, 8, 9 приведены из литературных источников, следовало дать ссылку на эти источники;

- по тексту отсутствует указание степени окисления переходных элементов в составе ферритов, а по существующим правилам номенклатуры следует ее указывать (например «феррит никеля (II)», а не «феррит никеля»);

- стр. 63-65 разрыв таблиц, следовало оформить перенос таблицы с пометкой «Продолжение табл.»;

- стр. 82, рисунок 15: в подрисуночной подписи есть указание на разделы (а) и (б), а на рисунке нет;

- на ряде рисунков, например, 17, 26, отсутствует указание доверительного интервала;

- стр. 85, рисунок 18: в тексте обсуждается информация, приведенная на рисунке 18 f, g, а на рисунке эти разделы не обозначены;

- стр. 108, рисунок 33: приведены рентгенограммы двухфазной системы, а обозначение этих фаз на рисунке отсутствует;

- список литературы оформлен не единообразно.

Сделанные выше замечания не затрагивают сути диссертационного исследования и не подвергают сомнению его выводы.

Оценка содержания диссертации

Диссертационная работа Александровой И.А. на тему «Межфазные взаимодействия в оксидных гетерогенных мультиферроичных системах как критерий эффективности магнитоэлектрического преобразования» является законченной научно-квалификационной работой, в которой изложены новые научно обоснованные технические, технологические решения и разработки по получению и изучению свойств высокоэффективных пьезоэлектрических и магнитострикционных оксидных соединений на основе ряда ниобатов, титанатов, цирконатов, ферритов, что имеет существенное значение для развития химической отрасли страны.

Диссертация выполнена в рамках паспорта научной специальности 1.4.1. «Неорганическая химия», в части направлений исследований: «1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», «5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы».

Результаты диссертационного исследования широко представлены и обсуждены на 11 всероссийских и международных конференциях, основные результаты исследования отражены в 4 статьях, индексируемых в международных цитатно-аналитических базах данных, в том числе – 2 публикации в изданиях, индексируемых базой данных Scopus Q1 и 2 публикации в изданиях Scopus Q2. Имеется два объекта Ноу-Хау. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные автором, теоретически обоснованы и не вызывают сомнений.

Диссертационная работа отвечает требованиям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (со всеми последующими изменениями), в том числе п.п. 9-11, 13-14, а ее автор – Александрова Инга Андреевна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки).

Отзыв составили: доцент кафедры «Экология и промышленная безопасность» к.х.н. Гайдукова Ю.А., старший преподаватель кафедры «Экология и промышленная безопасность» к.т.н. Раджабов А.М.

Диссертация обсуждена и отзыв одобрен на заседании кафедры «Экология и промышленная безопасность» ФГБОУ ВО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М. И. Платова» 27.11. 2024 года, протокол № 4.

Доктор технических наук, доцент,
заведующий кафедрой «Экология и
промышленная безопасность» ФГБОУ ВО
«Южно-Российский государственный
политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова»

Нина Петровна Шабельская

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический
университет (НПИ) имени М.И. Платова»,
346428, Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул. Просвещения, д. 132,
телефон: +7(8635)255348, e-mail: nina_shabelskaya@mail.ru.

Подпись заведующего кафедрой Шабельской Н.П. заверяю

Ученый секретарь
ученого совета ЮРГПУ (НПИ)



Н.Н. Холодкова