

ОТЗЫВ

официального оппонента кандидата химических наук Бузько Владимира Юрьевича, на диссертационную работу

Александровой Инги Андреевны

«Межфазные взаимодействия в оксидных гетерогенных мультиферроичных системах как критерий эффективности магнитоэлектрического преобразования», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация **Александровой Инги Андреевны** посвящена исследованию межфазных взаимодействий и их влияния на свойства фаз и эффективность магнитоэлектрического (МЭ) преобразования в различных МЭ смесевых композитах. Были исследованы нанокомпозиты на основе ферритмагнетиков (железо-иттриевого граната, модифицированного феррита никеля со структурой шпинели, гексаферрита свинца, модифицированного ионами цинка и лантана) и известных из литературы высокоэффективных как бессвинцовых пьезоэлектриков (ниобата лития-натрия-калия (1), титаната натрия-висмута (2), цирконата-титаната бария-кальция (3), цирконата-титаната бария-кальция (4), феррониобата-титаната свинца (5)), так и цирконат-титанат свинца марки ЦТСНВ-1 (6)).

В ходе выполнения диссертационной работы диссертантом был проведен поиск способов уменьшения нежелательных межфазных взаимодействий путем варьирования технологических регламентов получения композиционной керамики в оксидных системах пьезоэлектрик-феррит. (снижение температуры спекания за счет использования тонкодисперсных порошков компонентов, введение стеклообразующей добавки, варьирование гранулометрического состава пьезокомпонента и др.). Важное внимание было уделено комплексному исследованию диэлектрических, пьезоэлектрических, магнитных и МЭ свойств полученных в работе композитов пьезоэлектрик-феррит всех перечисленных типов. Также были выявлены некоторые взаимосвязи между технологическими регламентами изготовления, свойствами композитов пьезоэлектрик-феррит и

имеющими место межфазными взаимодействиями, обнаружены составы композиций с наибольшей эффективностью МЭ преобразования.

Тема диссертации в целом достаточно изученная, тем не менее, соискателю удалось получить новые результаты на основе описанных подходов и таким образом успешно реализовать цели и задачи диссертационного исследования. Диссертанту успешно удалось, на мой взгляд, найти свою нишу в относительно изученной области неорганической химии, и сделать интересное исследование.

Работа в целом соответствует паспорту специальности 1.4.1. Неорганическая химия – п. 5. «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы».

Актуальность диссертации

Развитие неорганической химии мультиферроиков вызывают возрастающий научный интерес вследствие принципиально новых возможностей их применения в различных устройствах, принцип действия которых заключается во взаимном преобразовании магнитной и электрической энергии. Такие устройства потенциально являются технической платформой для принципиально нового энергоэкономичного поколения приборов и устройств вычислительной техники, энергетики, сенсорики, экологии, интеллектуальных систем мониторинга в инженерных, технологических, транспортных, биомедицинских и других областях. Таким образом, актуальной материаловедческой задачей является разработка высокоэффективных мультиферроиков различного назначения.

Как известно, магнитоэлектрический эффект в композитах, состоящих из пьезоэлектрических и магнитострикционных компонентов, возникает в результате коллективного взаимодействия входящих в их состав фаз путем передачи механических деформаций, возникающих под действием электрического поля, от пьезоэлектрической фазы к магнитострикционной, и наоборот, при этом ни одна из фаз композита по отдельности МЭ эффектом не обладает. Как справедливо отмечено диссертантом, актуальным является

всестороннее изучение вопросов, связанных с состоянием границ раздела фаз композитов и межфазными взаимодействиями пьезоэлектрических и магнитострикционных компонентов между собой, чему в литературе уделяется недостаточное внимание. Решение данной проблемы имеет важное практическое значение для получения наиболее эффективных композиций пьезоэлектрик-феррит с улучшенными характеристиками.

Таким образом, актуальность диссертационной работы несомненна, и заключается в установлении закономерностей при протекании процесса образования МЭ керамических композиций пьезоэлектрик-феррит с составляющими из различных по химическому составу ферритов и пьезоэлектриков.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, их достоверность.

Выводы работы, положения и рекомендации логично обоснованы и подкреплены данными различных проведенных экспериментов, а также грамотным анализом литературных данных. Для решения поставленных задач соискатель широко применял различные аналитические методы исследования: рентгенофазовый анализ (РФА), растровую электронную микроскопию, просвечивающую электронную микроскопию, термогравиметрический анализ, микроструктурный анализ, электрофизические/диэлектрические и пьезоэлектрические измерения, дифференциальную сканирующую калориметрия, магнитные и магнитоэлектрические измерения. Детализация состояния исходных веществ в исследованных системах оксидный пьезоэлектрик-феррит и контроль протекания химических взаимодействий в них проводились методом рентгенофазового анализа.

В целом, представленный в диссертации массив данных не противоречит устоявшимся фундаментальным теоретическим представлениям. Результаты работы соответствуют парадигме современных знаний в данной области неорганической химии и материаловедения композитных неорганических оксидных систем, не являются сомнительными

или неожиданными. Достоверность полученных диссертантом результатов убедительно подтверждается комплексом примененных аналитических методов и не вызывает сомнений. Основные научные результаты диссертации представлены в ряде статей в авторитетных научных журналах – Nanomaterials (Q1), Applied Physics A: Materials Science & Processing (Q2), Journal of Composites Science (Q2), Ceramics International (Q1). Также материалы диссертационного исследования прошли достаточную апробацию в форме 11 докладов на научных конференциях различного уровня.

Научная и практическая значимость диссертационного исследования.

В диссертации разработан ряд научных положений и рекомендаций, имеющих важное научное и практическое значение. В первую очередь, описанные в диссертации данные представляют ценность для специалистов в области неорганической химии дизайна и получения неорганических оксидных композитных керамик пьезоэлектрик-феррит, которые являются промышленно важными продуктами для ряда практических приложений. Также полученные соискателем экспериментальные данные позволяют проектировать и создавать наиболее эффективные по МЭ композиции пьезоэлектрик-феррит с контролируемым набором электромагнитных свойств.

По мнению оппонента, наиболее важные *научные результаты (научная новизна) диссертации* состоят в следующем:

- полученные авторские данные по синтезу и исследованию электромагнитных свойств некоторых образцов пьезоэлектриков и ферритов.
- установление факта, что в ряде изготовленных керамических образцов пьезоэлектрик-феррит после спекания отсутствуют признаки межфазного взаимодействия даже на уровне легирования.
- показано, что композиционные материалы оптимизированных составов пьезоэлектрик-феррит, принадлежащие этим системам, обладают каждый в своем классе наибольшей эффективностью МЭ преобразования.

– установлено, что показано, что композиты систем (1) вследствие деградации пьезофазы обладают нулевой, а композиты системы (2) слабой эффективностью МЭ преобразования ($\sim 1 \text{ мВ}/(\text{см}\cdot\text{Э})$), из-за наличия прослоек YNbO_4 по границам зерен, ухудшающих передачу деформаций и несмотря на улучшение свойств пьезокомпонента.

– для композитов на основе гексаферрита свинца и цирконат-титанат свинца (система (6)) достигнуты синергетические эффекты взаимного влияния фаз в процессе высокотемпературного обжига и предложен механизм, описывающий синергические эффекты взаимного межфазного влияния.

– главным выводом диссертационной работы является, что эффективный МЭ керамический состав – это не просто механическая смесь высокоэффективных по отдельности пьезоэлектрика и феррита, а нанокompозитная неорганическая микросистема межфазные взаимодействия в которой приводят к заранее непредсказуемым синергетическим, как положительным, так и отрицательным, эффектам.

Структура, объем и содержание диссертации и автореферата

Диссертация построена традиционно для большинства работ по неорганической химии, и включает введение, три главы (литературный обзор, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение), выводы, список литературы и приложения в виде актов внедрения и испытания материалов. Работа изложена на 174 страницах машинописного текста, содержит 5 таблиц, 55 рисунков.

Объем диссертационной работы соискателя укладывается в общепринятые рамки – как по сумме экспериментального материала, так и по числу страниц: 174 стр. Диссертация содержит 236 источника в списке литературы, при этом на литературный обзор приходится 59 страницы текста 222 литературных источника. Самый объемный раздел диссертации (69 стр.) – обсуждение диссертантом результатов проведенных исследований.

Литературный обзор, изложенный в шести подглавах (Глава 1) посвящен анализу имеющихся в литературе данных по классификации мультиферроичных систем, общим принципам конструирования активных

композитов, механизмам реализации магнитоэлектрического эффекта в двухфазных мультиферроичных системах и критериям их эффективности. Диссертант в подглавах 4-6 уделяет внимание вопросам строения, свойств и способов получения прекурсоров для изготовления МЭ композиционной керамики, описаны смесевые МЭ композиты на основе оксидных пьезоэлектрических и магнитострикционных компонентов, особое внимание уделено описанию и оценке известного из литературы массива данных, касающихся состояния границ между фазами МЭ композитов, как на уровне легирования компонентов, так и с точки зрения их химического взаимодействия с образованием посторонних фаз, с целью выявления их влияния на свойства фаз и композитов в целом.

Обзор охватывает актуальную литературу широкого временного охвата. Выбор темы для литературного обзора представляется рациональным и логически связан с темой собственного исследования, сам обзор включает в себя наиболее важные работы по теме, и дает достаточно полное представление об имеющихся в литературе наработках по данным вопросам.

Обзорная часть, как, впрочем, и вся работа – написаны хорошим химическим языком и легко читается. Материал систематизирован и упорядочен, имеет внутреннюю логику. К недостаткам можно отнести логические разрывы текста при переходе на соседние страницы.

В экспериментальной части исследования дана информация об объектах, методах и результатах исследования. В свою очередь глава 9 разбита на разделы, каждый из которых посвящен отдельным системам (1)-(6) или группам систем и содержит описание подготовки образцов, подробный анализ полученных результатов и выводы. При описании систем (4) и (6) особое внимание уделено результатам исследования фазообразования в ходе синтеза цирконата-титаната бария-кальция и модифицированного гексаферрита свинца гель-методами, что имеет самостоятельное значение.

Глава 3, в которой обсуждаются результаты выполненных исследований соискателем, также логично выстроена/структурирована, прослеживается вся цепочка авторских изысканий, начиная от выбора подготовки образцов и

заканчивая исследованием механизма взаимодействий в синтезированных оксидных керамиках пьезоэлектрик-феррит и исследованием их электромагнитных свойств. Этот раздел содержит подробные изложения логики выполненных в исследовании экспериментов, и в полной мере демонстрирует достаточно хороший стиль изложения и физико-химические знания диссертанта в области неорганической химии и материаловедения неорганических систем. Это самый большой по объему представленной информации раздел диссертационного исследования.

В подразделе 3.1 соискатель описывает результаты исследования композитов безсвинцовых ферроэлектриков на основе систем (1)-(3) и железо-иттриевого граната (YIG). Анализ свойств исследованных МЭ композитов на основе YIG позволяет выявить ряд эффектов взаимного межфазного влияния. В системе KLNN – YIG межфазное взаимодействие носит признаки встречного, а в системе BNT – YIG – одностороннего (от феррита к пьезоэлектрику) процесса.

В подразделе 3.2. описаны результаты исследования композитов безсвинцовых ферроэлектриков систем (4)-(5) и модифицированного феррита никеля. В целом найдено, что полученная твердофазным способом бессвинцовая МЭ композиционная керамика на основе модифицированного феррита никеля (100-х) масс.% (BCZT) + х масс.% (NCCMF) не содержит посторонних фаз, а также признаков межфазного взаимодействия даже на уровне легирования. Показано, что эффективным способом влияния на МЭ коэффициент керамики BCZT –NCCMF является варьирование размера частиц пьезоэлектрика. Обнаружено, что ни один из примененных способов не позволил улучшить свойства МЭ керамики (100-х) масс.% BCZT – х масс.% NCCMF, тем не менее, в ряде случаев получены обнадеживающие результаты и намечены пути для дальнейших исследований.

В подразделе 3.3. показано, что на эффективность МЭ преобразования и прочие свойства композитов PFNPT-NCCF оказывает влияние способ предварительной обработки ферроэлектрического прекурсора PFNPT. Установлено, что максимум МЭ коэффициента $\Delta E/\Delta H = 75$ мВ/(см·Э)

наблюдается у образцов с $x = 50-60$, изготовленных из порошка PFNPT с добавкой Li_2CO_3 , что в 1.5-2.5 раза больше, чем у образцов без добавки Li_2CO_3 , изготовленных на основе порошков PFNPT.

Соискатель в разделе 3.4 рассматривает результаты исследования композита на основе ферроэлектрика системы (6) и модифицированного гексаферрита свинца (PLFZ). Первоначально описан разработанный низкотемпературный гель-метод синтеза нанопорошков ферритов $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$, в результате чего в диапазоне $x = 0-0.5$ были получены нанопорошки феррита со средним размером частиц ~ 100 нм. Максимальный коэффициент МЭ преобразования $\Delta E/\Delta H \sim 1,75$ мВ/(см·Э) наблюдался для состава МЭ керамики 50 масс. % ЦТСНВ-1 + 50 масс. % PLFZ с $x = 0.5$. По мнению соискателя обнаруженным явления могут быть связаны с процессами межфазного легирования.

Объем представленного эксперимента полагаю достаточным для кандидатской диссертации. Приведенные в диссертации выводы вполне коррелируют с поставленными целями и задачами.

Содержание автореферата достаточно полно отражает основные результаты диссертационной работы, логика изложения в автореферате следует логике диссертации. Структура автореферата традиционная, и содержит все необходимые сведения. Выводы видятся логичными и обоснованными.

Замечания и вопросы по диссертации и автореферату:

- 1) Замечены немногочисленные опечатки в тексте диссертации – например, на стр. 76 – «синтезов модифицированного гексаферрита».
- 2) В разделе «Магнитные измерения» в диссертации на стр. 77 не указано в какой форме порошковой или объемной производилось измерение магнитных свойств образцов на вибрационном магнетометре.
- 3) В тексте диссертации не указано каким образом экспериментально измерялась плотность исследуемых образцов керамик.
- 4) На стр. 94 диссертации указано, что для получения $\text{NiCo}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_{4-d}$ «полученный ксерогель прокаливали при

температуре 500-600⁰С в течении 2 часов» – какова была истинная величина температуры прокаливания?

5) На стр. 94 диссертации уравнение реакции синтеза $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ записано с ошибкой – должен выделяться 1 моль CO_2 , а не 0,85 моль.

6) На стр. 94 диссертации значения коэрцитивной силы для композитов BCZT –NCCMF приведены с явной опечаткой «(от ~45 до ~15 кЭ)», должно быть (от ~45 до ~15 Э). Также опечатка на стр. 116 «(~30 кЭ)». На стр. 121 для композитов PFNPT–NCCF в таблице 5 значения коэрцитивной силы приведены с опечаткой «(от 48 до 59 кЭ)», должно быть (от 4 до 59 Э). Опечатки также на стр. 129 «(от ~48 до ~35 кЭ)».

7) На стр. 99 диссертации на рисунке 24с и на странице 109 на рисунке 34б явно наблюдается перколяционный переход при $x=70$.

8) На стр. 111 диссертации написано «Предположительно полученный нами феррит содержит примесь магнетита Fe_3O_4 , магнитострикция которого имеет знак противоположный магнитострикции феррита никеля...». Наличие магнетита в допированном феррите никеле можно принципиально обнаружить с помощью методов колебательной ИК/КР-спектроскопии по изменению формы колебательных полос.

9) В автореферате отмечается «МЭ композиционная керамика 40 масс.% $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ + 60 масс.% $\text{NiCo}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_{4-d}$ с добавкой SiO_2 , хотя и не содержит посторонних фаз и имеет более высокую плотность и электрическое сопротивление, однако существенно уступает керамике без добавки по пьезоэлектрическим свойствам и эффективности МЭ преобразования». Причина этого рассогласование акустического импеданса между фазами частиц BCZT и NCCMF из-за прослоек диоксида кремния с низкой скоростью проводимости звука.

В целом, принципиальных замечаний по работе нет. Представленные замечания не являются критически значимыми и не умаляют общего хорошего мнения о диссертационной работе.

Заключение

Представленная диссертация **Александровой Инги Андреевны** выполнена на достаточно высоком практическом и теоретическом уровне, в которой содержится решение актуальной научной задачи неорганической химии, имеющей практическое значение для получения наиболее эффективных магнитоэлектрических керамик на основе композиций пьезоэлектрик-феррит с улучшенными характеристиками. С учетом вышеизложенного считаю, что диссертация «Межфазные взаимодействия в оксидных гетерогенных мультиферроичных системах как критерий эффективности магнитоэлектрического преобразования» отвечает критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, пунктов 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в текущей редакции), а её автор, **Александрова Инга Андреевна**, заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Официальный оппонент:

кандидат химических наук (специальность 02.00.01 – Неорганическая химия), доцент кафедры радиофизики и нанотехнологий ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» (КубГУ)

Бузько Владимир Юрьевич

09.01.2025 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет»

Адрес: 350040, Россия, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149

Телефон: +7-918-443-73-70; e-mail: Buzkonmr@mail.ru

Бузько Владимир Юрьевич даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подлинность подписи

ЗАВЕРЯЮ

Специалист по кадрам

Гусанов А.Д.



В.Ю. Бузько