

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
на диссертацию Лисневской Инны Викторовны
на тему: «Мультиферроичные гомо- и гетерофазные оксидные системы:
способы получения, межфазные взаимодействия, электрофизические и
магнитоэлектрические свойства», представленную на соискание ученой степени
доктора химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия

Диссертация Лисневской И. В. представляет собой комплексное физико-химическое и технологическое исследование однофазных и гетерогенных мультиферроичных сложнооксидных систем. **Актуальность** проведенных в работе исследований подтверждается тем нарастающим интересом, который наблюдается в последние четверть века в отношении систем, сочетающих в себе свойства магнетиков и сегнетоэлектриков, что связано с перспективами их использования в энергоэкономичных устройствах различного назначения. Многоплановая научная область современных исследований мультиферроичных систем наряду с изучением фундаментальных вопросов взаимосвязи сосуществующих в одной матрице упорядоченностей различной природы, математическим моделированием гетерофазных магнитоэлектрических (МЭ) композитов на основе пьезоэлектрических и магнитострикционных составляющих, прикладным использованием мультиферроиков в приборах, в основе действия которых лежат новые принципы, включает в себя обширное материаловедческое направление, в контексте которого и выполнена настоящая работа. Ее целью явилась разработка гомо- и гетерофазных мультиферроичных оксидных систем с высокой эффективностью магнитоэлектрического преобразования. Работа охватывает широкий круг объектов – от магнитоэлектрических двухфазных композитов с различными типами связности на основе ферритов со структурами шпинели и граната и лантансодержащих манганитов, включая разработку оригинальных способов их получения и низкотемпературных методов синтеза их прекурсорных фаз, до высокотемпературных однофазных висмутсодержащих мультиферроиков.

Диссертанткой выполнено объемное исследование, которое изложено на 327 страницах диссертации, включает в себя 149 рисунков и 44 таблицы и состоит из введения, литературного обзора (1-4 главы) и экспериментальной части (5-11 главы), заключения, списка литературы (418 источников).

Литературный обзор занимает примерно треть от общего объема диссертации. В первой главе приводится общая информация о мультиферроичных системах и магнитоэлектрических явлениях. Вторая глава посвящена магнитоэлектрическим композитам, в ней рассмотрены двухфазные мультиферроичные системы с различными типами связности на основе различных магнетиков. В третьей главе обсуждены важнейшие магнестрикционные и пьезоэлектрические материалы, используемые в качестве исходных фаз для создания магнитоэлектрических композитов. Наконец, в четвертой главе дается обзор современных исследований однофазных мультиферроиков. Литературный обзор составлен достаточно подробно, связно, на основе свежих научных публикаций отечественных и зарубежных авторов.

Основное содержание диссертации составляет анализ экспериментальных данных, полученных автором настоящего исследования. В пятой главе перечислены объекты и методы исследования. Шестая глава представляет собой подробное описание низкотемпературных способов получения магнитных (модифицированный феррит никеля, железиттриевый гранат, манганит свинца-лантана), пьезоэлектрических (титанат бария и цирконат-титанат свинца) материалов и однофазного мультиферроика феррита висмута. Наибольший объем экспериментальных исследований (главы 7-10) составляет изучение МЭ композиционных материалов, включающее в себя детальное исследование межфазных взаимодействий в двухфазных системах магнетик – пьезоэлектрик, всестороннее обсуждение факторов, влияющих на пьезоэлектрические и МЭ параметры композитных смесевых, слоистых и стержневых гетероструктур, комплексное исследование диэлектрических, пьезоэлектрических и МЭ свойств композитов и выявление взаимосвязи эффективности МЭ преобразования с другими параметрами МЭ композитов. В одиннадцатой главе при изучении однофазных высокотемпературных мультиферроиков со структурами перовскита и Ауривиллиуса обсуждены возможности получения однофазных продуктов, установлены пределы растворимости легирующих добавок, получены материалы, обладающие магнитодиэлектрическим эффектом.

Необходимо отметить большой объем экспериментальной работы, проведенной на высоком научном уровне с использованием комплекса современных методов, включающих в себя рентгенофазовый анализ, термогравиметрию, дифференциально-сканирующую калориметрию, сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию, ИК-спектроскопию, комплексное исследование электрофизических свойств и др. Комплексный подход, широкий спектр современных методов исследования, выполненных на современной приборной базе, не оставляют сомнений в **достоверности и обоснованности** основных результатов и выводов, представленных в диссертации.

Диссертантом получены новые сведения о гомо- и гетерофазных мультиферроичных системах, отличающиеся несомненной **научной новизной**: впервые получены смесевые композиты со связностями 3-0, 0-3 и 3-3 «пьезоэлектрик – феррит-шпинель» и «пьезоэлектрик – железиттриевый гранат» с высокой эффективностью МЭ преобразования и стабильными свойствами, в том числе и на основе бессвинцовых пьезоматериалов; разработаны новые способы получения стержневых и слоистых композитов, при этом МЭ композиты, полученные данными способами, характеризуются рекордно высокими коэффициентами МЭ преобразования $\Delta E/\Delta H$; выявлены корреляции коэффициента $\Delta E/\Delta H$ и пьезочувствительностей g_{ij} композитов и чистых пьезоматериалов; на основе всестороннего изучения процессов межфазных взаимодействий в системах «пьезоэлектрик - феррит» и пределов растворимости легирующих добавок в однофазных высокотемпературных мультиферроиках со структурами Ауривиллиуса, комплексного исследования факторов, влияющих на их диэлектрические, пьезоэлектрические и МЭ свойства, использования оригинальных методов конструирования двухфазных гетероструктур с различными типами связности разработан комплексный химико-технологический подход, обеспечивающий получение гомо- и гетерофазных мультиферроичных композиций с высокой эффективностью МЭ преобразования; разработаны низкотемпературные золь-гель-методы синтеза ряда магнитных материалов и мультиферроика BiFeO_3 , изучены механизмы протекания реакций; детально исследованы межфазные взаимодействия в двухфазных мультиферроичных системах и предложены способы их подавления; изучены возможности и на основе известной полуэмпирической модели обоснованы проблемы синтеза потенциальных мультиферроиков $\text{BiFe}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_3$; исследованы возможности гетеровалентного легирования ряда фаз Ауривиллиуса магнитными катионами по позициям В, установлены пределы существования твердых растворов, исследован магнитодиэлектрический эффект.

Результаты работы опубликованы в 38 работах, в том числе в 20 статьях в ведущих отечественных и зарубежных рецензируемых научных журналах с импакт-факторами 0.5-3, цитируемых в Scopus и Web of Science. По результатам исследований зарегистрировано 2 объекта ноу-хау. Материалы диссертации регулярно, в период с 1994 до 2016 гг., докладывались на научных конференциях и симпозиумах всероссийского и международного уровня. Имеющиеся публикации и апробация полученных данных в научных конференциях в полной мере раскрывают и передают содержание диссертационной работы.

Полученные в работе результаты имеют **научную и практическую значимость**, т.к. вносят новый вклад в фундаментальные представления о гомо- и гетерофазных мультиферроичных системах, а также могут стать основой для разработки высокоэффективных магнитоэлектрических оксидных материалов. Перспективность применения разработанных композиционных материалов в качестве чувствительных элементов датчиков магнитных полей подтверждена в экспериментальных устройствах, разработанных в научно-образовательном центре «Магнитоэлектрические материалы и устройства» МИРЭА (г. Москва) и ООО «Пьезооксид» (г. Ростов-на-Дону).

Замечания по тексту диссертации

Работа отличается тщательностью выполнения эксперимента и высоким уровнем обсуждения научных результатов, написана хорошим, понятным языком, легко читается, аккуратно оформлена, расположение рисунков и таблиц соответствует их упоминанию в тексте.

Содержание автореферата находится в полном соответствии с содержанием диссертации.

В целом текст диссертации выверен и содержит минимум несущественных опечаток, однако автору не удалось их полностью избежать. Например, термин «железо-иттриевый гранат» в ряде случаев написан через дефис, в ряде случаев слитно; на рис. П.5 обозначения $1/R$ и C даны без расшифровки; в тексте диссертации нет единообразия в подписях оси абсцисс на дифрактограммах (то она обозначена как 2θ , то как 2θ), что, правда, устранено при оформлении автореферата. Химические формулы в автореферате даны другим типом и размером шрифта.

По тексту диссертации имеются следующие вопросы и замечания:

1. Из данных таблиц III.5 и III.7 следует, что наибольшими константами магнитострикции обладают феррит кобальта и твердые растворы на его основе, тем не менее не они, а модифицированные ферриты никеля различного состава использованы в работе в качестве магнитострикционных фаз МЭ композиционных материалов. Чем это можно объяснить?

2. В работе недостаточно обрисованы потенциальные возможности использования мультиферроичных материалов. Более детальное рассмотрение этого вопроса с использованием конкретных примеров могло бы удачно дополнить работу.

Заключение

Диссертация Лисневской И. В. «Мультиферроичные гомо- и гетерофазные оксидные системы: способы получения, межфазные взаимодействия, электрофизические и магнитоэлектрические свойства» представляет собой научно-квалификационную работу, в

