

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию
Александровой Инги Андреевны
на тему: «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 избранной темы

Мультиферроики – материалы, сочетающие в себе свойства ферроэлектриков, ферромагнетиков и ферроэластиков, – вызывают постоянно растущий интерес вследствие того, что они открывают принципиально новые возможности их применения в различных устройствах электроники, принцип действия которых заключается во взаимном преобразовании магнитной и электрической энергии. Разработка новых видов высокоэффективных мультиферроиков различного назначения – имеет особенно большое значение. Гетерогенные оксидные мультиферроичные системы (магнитоэлектрические композиты), исследованию которых посвящена работа, демонстрируют магнитоэлектрический эффект как коллективное свойство, проявляющееся во взаимном преобразовании электрической и магнитной энергии посредством передачи межфазных деформаций, поэтому состояние межфазных границ в таких системах является важнейшим критерием эффективности магнитоэлектрического преобразования. В этой связи, цель настоящей работы – исследование межфазных взаимодействий в двухфазных мультиферроичных свинецсодержащих и бессвинцовых системах, состоящих из высокоэффективных пьезоэлектрических и магнитострикционных оксидных фаз, и комплексное изучение их электрофизических, диэлектрических, пьезоэлектрических, магнитных и МЭ свойств для установления их

взаимосвязи с состоянием межфазных границ композитов – следует признать актуальной.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии химического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет» и является продолжением проводимых на кафедре исследований в области межфазных взаимодействий в оксидных гетерогенных мультиферроичных системах. Материал изложен на 173 страницах печатного текста, содержит 56 рисунков, 5 таблиц, список литературы из 236 наименований и 2 приложения.

Во введении изложена актуальность и степень разработанности темы исследования, обозначены цели и задачи работы, показана научная новизна, обоснована теоретическая и практическая значимость работы, приведены сведения о личном вкладе автора и достоверности полученных результатов, а также сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен литературный обзор по тематике диссертационного исследования: приведена классификация мультиферроичных систем, обсуждены общие принципы конструирования активных композитов, механизм реализации магнитоэлектрического эффекта в двухфазных композитах и критерии эффективности его реализации; подробно обсуждены строение, свойства и способы получения пьезоэлектрических и магнитострикционных оксидных прекурсоров, которые в настоящей работе применяются для изготовления магнитоэлектрической композиционной керамики (цирконат-титанат бария-стронция, ниобат лития-натрия-калия, модифицированный титанат натрия-висмута, феррониобат-титанат свинца, модифицированный феррит никеля, железо-иттриевый гранат, гексаферрит свинца); дан критический анализ публикаций по магнитоэлектрическим композиционным материалам на основе оксидных пьезоэлектриков и магнетиков. Особое внимание уделено сведениям о

влиянии состояния межфазных границ на эффективность магнитоэлектрического преобразования в гетерогенных мультиферроичных системах, которое может осуществляться на уровне одностороннего или взаимного легирования компонентов композита в местах их контакта, а также приводить к образованию вторичных фаз (продуктов межфазного взаимодействия) на границах зерен. На основе анализа литературных данных показано влияние состояния межфазных границ на состав и свойства композитов и обоснована актуальность темы исследования.

Во второй главе описаны объекты исследования. Рассмотрены шесть бинарных систем на основе ферритов (железо-иттриевый гранат, модифицированный феррит никеля со структурой шпинели и гексаферрит свинца) и высокоэффективных свинецсодержащих и бессвинцовых пьезоэлектриков с большими величинами пьезоконстант (ниобат лития-натрия-калия, титанат натрия-висмута, цирконат-титанат бария-кальция, феррониобат-титанат свинца, цирконат-титанат свинца марки ЦТСНВ-1).

Дана характеристика методов исследования, использованных в работе (рентгенофазовый анализ, гравиметрия, микроструктурные исследования, дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрия, комплекс аппаратных методов для изучения электрофизических, диэлектрических, пьезоэлектрических, магнитных свойств композитов и коэффициента магнитоэлектрического преобразования). Приведены методики получения керамических композитов и процедуры подготовки образцов керамики (по отдельным системам или их группам).

В третьей главе представлены результаты исследований магнитоэлектрических керамических композитов: на основе железо-иттриевого граната и бессвинцовых пьезоэлектриков (ниобат лития-натрия-калия, титанат натрия-висмута, цирконат-титанат бария-кальция (соответственно системы (1-3); на основе модифицированного феррита никеля и цирконата-титаната бария-кальция (система 4) или магнониобата-титаната

свинца (система 5), а также- на основе гексаферрита свинца и цирконата-титаната свинца (система 6).

На основании анализа и обобщения полученных результатов, выделено три принципиально различных типа систем, отличающихся друг от друга в плане состояния межфазных границ, сформированных в результате высокотемпературного обжига.

Первый тип систем – это двухфазные композиты, в которых после спекания отсутствуют признаки межфазного взаимодействия даже на уровне легирования; путем варьирования различных факторов (использование тонкодисперсных порошков прекурсоров, введение добавок оксида кремния и карбоната лития, изменение соотношения фаз и др.) оптимизированы условия получения композиционной керамики; показано, что композиционные материалы оптимизированных составов, принадлежащие этим системам, обладают каждый в своем классе наибольшей эффективностью МЭ преобразования, сопоставимой с аналогами, известными из литературы.

Второй тип систем – это гетерофазные мультиферроичные системы (1) и (2), в которых после высокотемпературного обжига образуются новые, более термодинамически стабильные по сравнению с исходными фазами, продукты межфазного взаимодействия. Для них идентифицированы продукты межфазного взаимодействия, которые образуются по межзеренным границам, не затрагивая их сердцевину: это в системе (1) YNbO_4 со структурой фергюссонита, в системе (2) пирохлороподобный $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$; определены кинетические особенности межфазных взаимодействий в процессе высокотемпературного обжига и показано, что образование посторонних фаз в системе (2) можно рассматривать как преимущественно односторонний процесс, от фазы феррита к пьезоэлектрику, а в системе (2) взаимодействие фаз имеет признаки встречного, двухстороннего процесса; показано, что вследствие деградации пьезофазы обладают нулевой, а композиты системы (2) слабой эффективностью МЭ преобразования.

Третий тип систем – это композиты на основе гексаферрита свинца (система 6), для которых достигнуты синергетические эффекты взаимного влияния фаз в процессе высокотемпературного обжиг. Показано, что при увеличении доли легирующей добавки происходит неожиданное и значительное улучшение пьезоэлектрических свойств композитов, а также одновременное изменение магнитных параметров композитов в сторону увеличения магнитомягкости; предложен механизм, описывающий синергетические эффекты взаимного межфазного влияния.

Научная новизна работы заключается в том, что в ней:

1) Впервые получены и комплексно охарактеризованы двухфазные магнитоэлектрические (МЭ) 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 (системы 1, 2, 3); модифицированного феррита никеля (системы 4 и 5) и модифицированного гексаферрита свинца (система 6).

2) На основании данных рентгенофазового анализа впервые установлено, что в системах (1) и (2) высокотемпературный обжиг приводит к образованию по границам зерен новых термодинамически более стабильных продуктов – соответственно YNbO_4 со структурой фергюссонита и $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора; определены кинетические особенности имеющих место межфазных реакций и на основе анализа свойств композитов показано, что в системе (1) взаимодействие фаз имеет признаки встречного, двухстороннего процесса, а образование посторонних фаз в системе (2) 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 МЭ преобразования вследствие ухудшения механического межфазного контакта.

3) Впервые показано, что в системах (3), (4) и (5) фазы композитов в процессе высокотемпературного обжига в оптимизированных условиях не

взаимодействуют между собой даже на уровне легирования, при этом, однако, в системе (5) повышение температуры спекания приводит к деградации пьезокомпонента и образованию примесной фазы со структурой пироклора, структурно идентичной $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$.

4) В системе (6) впервые обнаружен эффект резкого улучшения пьезопараметров композитов вследствие легирования пьезофазы составляющими феррита; предложен механизм, описывающий данное явление.

5) В системах (3-6) оптимизированы составы и технологические регламенты получения смесевых МЭ композитов, при этом по эффективности МЭ преобразования оптимизированные составы не уступают (каждый в своем классе), а по пьезопараметрам в ряде случаев даже превосходят описанные в литературе наиболее высокоэффективные двухфазные аналоги.

6) На примере системы (4) впервые исследовано и обосновано влияние ряда факторов, включающих снижение температуры спекания за счет использования тонкодисперсных порошков компонентов, синтезированных специально разработанными для этого гель-методами, а также введение стеклообразующей добавки и варьирование фракционного состава пьезокомпонента, на свойства МЭ керамики.

Теоретическая значимость обусловлена выявленными зависимостями 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 труднопрогнозируемые, диссинергетические или синергетические, последствия; получена новая информация о природе межфазных взаимодействий в не описанных ранее МЭ композиционных материалах на основе оксидных магнетиков и пьезоэлектриков и их свойствах.

Практическая значимость работы

В рамках диссертационного исследования разработан комплекс химико-технологических мер, обеспечивающих получение магнитоэлектрических

композиционных бессвинцовых и свинецсодержащих оксидных гетероструктур с высокой эффективностью МЭ преобразования и улучшенными пьезохарактеристиками, перспективных для изготовления на их основе МЭ 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 МЭ преобразования. Перспективность применения разработанных композитов в качестве чувствительных элементов датчиков магнитных полей подтверждена в экспериментальном устройстве, разработанном в ООО «Галомедтех» (г. Ростов-на-Дону), Приложение 1. 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», а также применены в проектных и выпускных квалификационных работах студентов химического факультета ЮФУ, Приложение 2.

Содержание автореферата полностью соответствует основным положениям диссертационной работы. В автореферате отражены основные результаты исследования, представлены выводы и приведен список публикаций автора.

Достоверность и обоснованность результатов работы

Результаты исследований, приведенных в диссертационной работе, подтверждены комплексом стандартизованных современных методов физико-химического анализа, воспроизводимостью экспериментальных данных в пределах заданной точности измерений, не противоречащих современным научным представлениям и закономерностям.

Обоснованность научных положений и выводов:

По теме диссертации опубликовано 15 научных работ, в том числе 4 статьи в изданиях квартилей 1 и 2, индексируемых в международных наукометрических базах данных Web of Science и Scopus. Результаты научного исследования подтверждены участием на научных мероприятиях всероссийского и международного уровня: опубликовано 11 работ в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов.

Основные вопросы, замечания и пожелания

1. Хотелось бы понять мотив для первичного исследования большого количества бинарных систем на предмет возникновения вторичных кристаллических фаз на межфазных границах в процессе спекания. Возможно не стоило повторять исследование систем, в которых этот отрицательный эффект наблюдался и ранее, а сразу сосредоточиться на исследовании новых, ранее не изученных, систем, таких как BCZT-YIG, BCZT-NCCMF, а также систем – на основе гексаферрита свинца?
2. В диссертации отсутствует информация о фракционном составе керамических порошков, синтезированных и использованных при изготовлении керамических композитов, что затрудняет оценку сделанных выводов о влиянии гранулометрического (фракционного) состава использованных порошков на свойства синтезированных керамических композитов. Не везде представлена методика приготовления керамических смесей перед прессованием таблеток керамических заготовок. Не во всех случаях дается и обоснование выбора использованного температурного режима спекания.
3. В разделе 3.2.1 используется добавка SiO_2 , вводимая в сырьевую смесь в виде кремнийорганического соединения, но не дано обоснование ее выбора. Из контекста можно сделать вывод о том, что SiO_2 используется как флюсообразующая добавка, но обоснования механизма ее действия не дается (а он – не очевиден).
4. На рисунках, отображающих взаимосвязь характеристик исследуемого материала от состава керамического композита отсутствуют данные о

погрешности измерений. Понятно, что для определения случайной погрешности нужно было бы исследовать большое количество образцов, чего, видимо, не делалось, однако стоило бы, указать в подрисуночных подписях величину систематической погрешности в определении значений X и Y . В связи с этим, в подрисуночных подписях следовало указать, что представленные графические данные отражают лишь линию тренда, но не функциональную зависимость.

5. Заключительный вывод о том, что «...эффективный МЭ керамический состав – это в общем случае не есть просто механическая смесь высокоэффективных пьезоэлектрика и феррита, на основе индивидуальных свойств которых можно спрогнозировать свойства композита. В большинстве случаев межфазные взаимодействия приводят к заранее непредсказуемым синергетическим и диссинергетическим эффектам», конечно, – правильный, но его можно было сделать без проведения столь обширного исследования. Автор выявила множество интересных эффектов, связанных именно с межфазными взаимодействиями в оксидных мультиферроичных системах, и хотелось бы видеть более конкретные выводы или, хотя бы, гипотезы о причинах, приводящих к положительному или отрицательному синергизму в магнитоэлектрических свойствах исследованных композитов.
6. В диссертации присутствует довольно много синтаксических погрешностей..

Указанные замечания не снижают общую положительную оценку диссертационной работы, выполненной на высоком научном уровне. Результаты исследований имеют важное практическое значение и могут быть использованы при разработке высокоэффективных сенсорных элементов фильтров, резонаторов и других устройств, работающих в ВЧ и СВЧ диапазонах. Прежде всего, это относится к магнитоэлектрическим бессвинцовым композитам на основе систем BCZT-YIG и BCZT-NCCMF.

Выявленные в работе закономерности также представляют интерес для студентов и аспирантов, обучающихся по программам укрупненных групп направлений подготовки 04.00.00 (Химия), 18.00.00 «Химическая технология» и 11.00.00 (Электроника, радиотехника и системы связи), различного уровня.

Заключение

Диссертация Александровой Инги Андреевны является завершенной научно-квалификационной работой, исследование проведено на высоком теоретическом и экспериментальном уровне, содержит решение актуальной научной задачи, имеющей важное значение для развития научных основ создания высокоэффективных магнитоэлектрических композиционных материалов на основе оксидных магнетиков со структурой граната, шпинели и магнетоплюмбита, а также пьезоэлектриков со структурой перовскита.

Содержание работы соответствует паспорту специальности 1.4.1 - Неорганическая химия, а именно п. 1. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами; п. 4. Реакционная способность неорганических соединений в различных агрегатных состояниях и экстремальных условиях и п. 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.

На основании представленных материалов, с учетом научной новизны полученных результатов, теоретической и практической значимости проведенного исследования, достоверности и обоснованности полученных результатов, можно сделать вывод о том, что диссертационная работа «Межфазные взаимодействия в оксидных гетерогенных мультиферроичных системах как критерий эффективности магнитоэлектрического преобразования» соответствует требованиям п.п.9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а ее автор – Александрова Инга Андреевна – заслуживает присуждения ученой

степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук (научная специальность 02.00.04 -Физическая химия),
профессор,

заведующий кафедрой «Химия и химическая технология материалов»

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Саратовский государственный технический
университет имени Гагарина Ю.А.» (СГТУ имени Гагарина Ю.А.)

410054, г. Саратов, Политехническая 77

Тел. +7 961 650 37 22

Сайт: <http://www.sstu.ru>

e-mail: algo54@mail.ru

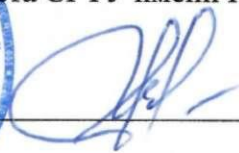
27 декабря 2024

 _____ Гороховский Александр Владиленович

Подпись профессора Гороховского А.В. ЗАВЕРЯЮ:

Ученый секретарь Ученого Совета СГТУ имени Гагарина Ю.А.





_____ Потапова А.В.