

«УТВЕРЖДАЮ»

директор ФГБУН

Институт общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова РАН  
чл.-корр. РАН, д.х.н., профессор В.К. Иванов

«07» апреля 2017 г.

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

**Актуальность избранной темы**

Вопросы энергосбережения и энергоэкономичности на сегодняшний день относятся к числу особо актуальных направлений исследований. Одним из возможных способов их решения является разработка новых материалов, способных преобразовывать различные виды энергии. В этом плане весьма перспективны мультиферроичные системы, совмещающие в себе свойства ферро(ферри)магнетиков, сегнетоэлектриков и сегнетоэластиков. На основе таких материалов могут быть созданы устройства, которые смогут восполнять требуемую для их функционирования энергию за счет преобразования регистрируемых сигналов или других внешних воздействий в электричество. Использование таких материалов позволяет реализовать идеи по внедрению не требующих дополнительного питания датчиков, не обремененного лишней инфраструктурой оборудования, систем генерации энергии нового типа, а также энергоэкономичных устройств, механизмы действия которых коренным образом отличается от традиционных. Мультиферроики могут быть успешно использованы в разработке датчиков магнитных полей, в медицине, в космической промышленности. Особого внимания заслуживает также перспектива использования мультиферроиков в качестве посткремниевой платформы вычислительной техники, так как на их основе возможно создание высокоэкономичных элементов памяти, управляемых магнитным полем.

Для эффективного функционирования упомянутых приборов и устройств необходим поиск и разработка мультиферроичных систем с высокой эффективностью магнитоэлектрического (МЭ) преобразования. Таким образом, диссертационное исследование Лисневской И. В. является, без сомнения, актуальным, так как создание новых материалов с ярко выраженным магнитоэлектрическим эффектом, способных к взаимному преобразованию электрических и магнитных полей, со всей очевидностью требует пристального внимания и изучения.

В рамках диссертационной работы найдены новые химико-технологические решения, позволившие создать фундаментальную основу для разработки

передовых высокоэффективных МЭ преобразователей. В их числе разработка и оптимизация низкотемпературных золь-гель методов синтеза магнитных, пьезоэлектрических и мультиферроичных материалов в субмикронном состоянии, включая их получение в условиях рекордно низких температур, всестороннее исследование взаимодействия фаз различной природы в высокотемпературных процессах формирования керамических матриц МЭ композитов, выяснение возможности управления этими химическими процессами, оптимизация условий синтеза однофазных высокотемпературных мультиферроиков со структурами перовскита и Ауривиллиуса.

Новые решения также включают разработку высокоэффективных двухфазных композиций мультиферроичных систем на основе различных пьезоэлектрических и магнитострикционных прекурсорных оксидных фаз, выяснение факторов, влияющих на пьезоэлектрические и МЭ параметры композитных гетероструктур с различными типами связностями, комплексное исследование диэлектрических, пьезоэлектрических и МЭ свойств композитов и выявление взаимосвязи эффективности МЭ преобразования с другими параметрами этих гетероструктур, а также свойствами составляющих их чистых фаз.

#### **Новизна исследования и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации**

При выполнении научного исследования по теме диссертации автором получен и систематизирован большой объем экспериментальных данных, позволивший разработать комплексный химико-технологический подход, обеспечивший получение оксидных гомо- и гетерофазных мультиферроиков с высокой эффективностью МЭ преобразования. В рамках этого подхода впервые:

- разработаны новые низкотемпературные золь-гель-методы синтеза порошковых магнитных материалов (модифицированного феррита никеля  $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-8}$ , железо-иттриевого граната  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , манганита свинца-лантана  $\text{Pb}_{0.35}\text{La}_{0.65}\text{MnO}_3$ ) и мультиферроика  $\text{BiFeO}_3$  в наноразмерном состоянии из гелей на основе поливинилового спирта (ПВС), позволяющие получать целевые продукты при рекордно низких температурах;

- детально изучены химические межфазные взаимодействия и разработаны эффективные способы их подавления в двухфазных МЭ керамиках на основе ферритов-шпинелей, железоиттриевого граната и лантансодержащих манганитов;

- синтезированы однофазные мультиферроики со структурами Ауривиллиуса в системах  $\text{Bi}_5\text{Ti}_2(\text{TiFe})_{1-x}(\text{NiNb})_x\text{O}_{15}$  и  $\text{Bi}_{m-1}\text{Bi}_2\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_{(3-\delta)}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_\delta\text{O}_{3m+3}$ , обладающие магнитодиэлектрическим эффектом, величина которого в максимуме при температуре  $\sim 350^\circ\text{C}$  составляет  $\sim 50\%$  в постоянном магнитном поле 1 Тл;

- дано теоретическое обоснование возможностей синтеза твердых растворов  $\text{BiFe}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_3$  ( $\text{B} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Sc}, \text{Y}, [\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}], [\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}], [\text{Ni}_{0.75}\text{W}_{0.25}], [\text{Mg}_{0.75}\text{W}_{0.25}], [\text{Mg}_{0.67}\text{Nb}_{0.33}], [\text{Ni}_{0.67}\text{Nb}_{0.33}]$ ) со структурой перовскита;

- разработан оригинальный метод изготовления слоистых композитов, основанный на технологии шликерного литья, позволяющий получать гетероструктуры со связностью 2-2 с коэффициентами МЭ преобразования до 190 мВ/(см·Э), а также способ получения стержневых и слоистых МЭ гетероструктур «пьезоэлектрик - магнитострикционный феррит» со

связностями 2-2, 1-3, 3-1, 1-1, позволивший получать композиты с рекордной среди оксидных систем эффективностью МЭ преобразования до 500 и 15 мВ/(см·Э) в системах «ЦТС – модифицированный феррит никеля» и «ЦТС – железиттриевый гранат» соответственно. Преимущество метода обеспечено использованным в диссертации новаторским приемом, в основе которого применение пьезоэлектрической керамики, предварительно поляризованной в оптимальных условиях;

- получены высокоэффективные МЭ смесевые композиты «пьезоэлектрик – феррит-шпинель» и «пьезоэлектрик – феррит-гранат» со стабильными свойствами, в том числе на основе бессвинцовых пьезоматериалов, демонстрирующие на частотах порядка 1 кГц (вдали от частоты электромеханического резонанса) величины МЭ коэффициента  $\Delta E/\Delta H$  до 120-140 мВ/(см·Э) и 10 мВ/(см·Э) соответственно. Этот уровень МЭ преобразования, достигнутый в рамках настоящего исследования, является практически предельным в данном классе композитов.

- выявлены корреляции коэффициента МЭ преобразования гетерофазных мультиферроиков с пьезоэлектрическими параметрами композитов и их пьезоэлектрических составляющих.

#### **Значимость для науки и производства (практики) полученных автором диссертации результатов**

Диссертационное исследование Лисневской И. В., несомненно, является вкладом в фундаментальные представления о гомо- и гетерофазных мультиферроичных системах, и разработанные химико-технологические решения могут стать основой для создания новой линейки высокоэффективных материалов. Полученные в рамках диссертационного исследования функциональные материалы, а также методы получения магнитоэлектрических композиционных материалов были использованы в отделе интеллектуальных материалов и нанотехнологий НИИ физики ЮФУ, в технологическом отделе 2.8 Института высоких технологий и пьезотехники ЮФУ, в комплексном отделе механики, химии, физики и нанотехнологий ЮНЦ РАН при изготовлении ферритовых изделий и композиционных материалов на их основе, в качестве эталонных элементов для измерительного стенда по исследованию магнитоэлектрического эффекта, в качестве объектов для исследования смещения линии ФМР в постоянном магнитном поле, а также в учебно-методических целях для наглядной демонстрации магнитодиэлектрического эффекта, в практикуме по композитам, магнитным и мультиферроичным материалам на факультете высоких технологий и химическом факультете ЮФУ.

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).

#### **Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и заключений**

Использованные в работе методы исследования современны, корректно выбраны и обеспечивают комплексный подход к изучению гомо- и гетерофазных мультиферроичных систем, что не оставляет сомнений в обоснованности основных результатов и выводов, представленных в диссертации. Их достоверность

подтверждается также сопоставлением с аналогичными результатами других авторов.

**Оценка содержания диссертации, ее завершенность в целом, замечания по оформлению. Соответствие автореферата основным положениям диссертации**

Работа имеет традиционную структуру и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части и заключения, а также списка литературы и двух приложений.

Во введении обоснована актуальность исследования, сформулированы цели и задачи, научная новизна, практическая значимость.

Литературный обзор (главы I-IV) занимает примерно треть от общего объема диссертации, в нем приводится общая информация о мультиферроичных системах и магнитоэлектрических явлениях, дан критический анализ состояния современных исследований одно- и двухфазных мультиферроичных систем, обсуждены важнейшие магнестрикционные и пьезоэлектрические материалы, используемые в качестве исходных фаз для создания магнитоэлектрических композиционных материалов. Литобзор составлен на основе литературных источников, большая часть которых опубликована не позднее чем в последние 5-10 лет.

Основное содержание диссертации составляет анализ экспериментальных данных, полученных автором настоящего исследования (экспериментальная часть, главы V-XI), наибольший объем при этом занимают главы VII-X, в которых обсуждаются двухфазные мультиферроичные системы - смесевые, стержневые и слоистые магнитоэлектрические композиты на основе ферритов-шпинелей, железоиттриевого граната и лантансодержащих манганитов. В соответствии с задачами исследования здесь всесторонне обсуждаются факторы, влияющие на пьезоэлектрические и МЭ параметры композитных гетероструктур со связностями 3-3, 0-3, 3-0 (смесевые), 2-2 (слоистые), 1-3, 3-1, 1-1 (стержневые) (в их числе природа пьезоэлектрика и феррита, тип связности, соотношение фаз, способ их получения, легирование, предварительный обжиг пьезоэлектрической и магнестрикционной компонент, использование наноразмерных порошков пьезоэлектриков и ферритов, изменение толщины слоев и стержней и др.); детально исследуются межфазные взаимодействия и их влияние на электрофизические и МЭ свойства композитов; проводится комплексное исследование диэлектрических, пьезоэлектрических и МЭ свойств композитов и выявляются взаимосвязи эффективности МЭ преобразования с другими параметрами МЭ композитных гетероструктур, а также свойствами чистых фаз. В главе о синтезе функциональных материалов (модифицированного феррита никеля, феррита-гранат иттрия, манганита свинца-лантана, ортоферрита висмута, титаната бария и цирконата-титаната свинца) описаны новые низкотемпературные методы их синтеза в наноразмерном состоянии. Наконец, 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.

Как и почти в любой большой серьезной работе, в представленной диссертации можно найти мелкие недостатки типа несущественных опечаток,

подтверждается также сопоставлением с аналогичными результатами других авторов.

### **Оценка содержания диссертации, ее завершенность в целом, замечания по оформлению. Соответствие автореферата основным положениям диссертации**

Работа имеет традиционную структуру и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части и заключения, а также списка литературы и двух приложений.

Во введении обоснована актуальность исследования, сформулированы цели и задачи, научная новизна, практическая значимость.

Литературный обзор (главы I-IV) занимает примерно треть от общего объема диссертации, в нем приводится общая информация о мультиферроичных системах и магнитоэлектрических явлениях, дан критический анализ состояния современных исследований одно- и двухфазных мультиферроичных систем, обсуждены важнейшие магнестрикционные и пьезоэлектрические материалы, использующиеся в качестве исходных фаз для создания магнитоэлектрических композиционных материалов. Литобзор составлен на основе литературных источников, большая часть которых опубликована не позднее чем в последние 5-10 лет.

Основное содержание диссертации составляет анализ экспериментальных данных, полученных автором настоящего исследования (экспериментальная часть, главы V-XI), наибольший объем при этом занимают главы VII-X, в которых обсуждаются двухфазные мультиферроичные системы - смесевые, стержневые и слоистые магнитоэлектрические композиты на основе ферритов-шпинелей, железоиттриевого граната и лантансодержащих манганитов. В соответствии с задачами исследования здесь всесторонне обсуждаются факторы, влияющие на пьезоэлектрические и МЭ параметры композитных гетероструктур со связностями 3-3, 0-3, 3-0 (смесевые), 2-2 (слоистые), 1-3, 3-1, 1-1 (стержневые) (в их числе природа пьезоэлектрика и феррита, тип связности, соотношение фаз, способ их получения, легирование, предварительный обжиг пьезоэлектрической и магнестрикционной компонент, использование наноразмерных порошков пьезоэлектриков и ферритов, изменение толщины слоев и стержней и др.); детально исследуются межфазные взаимодействия и их влияние на электрофизические и МЭ свойства композитов; проводится комплексное исследование диэлектрических, пьезоэлектрических и МЭ свойств композитов и выявляются взаимосвязи эффективности МЭ преобразования с другими параметрами МЭ композитных гетероструктур, а также свойствами чистых фаз. В главе о синтезе функциональных материалов (модифицированного феррита никеля, феррита-гранат иттрия, манганита свинца-лантана, ортоферрита висмута, титаната бария и цирконата-титаната свинца) описаны новые низкотемпературные методы их синтеза в наноразмерном состоянии. Наконец, 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.

Как и почти в любой большой серьезной работе, в представленной диссертации можно найти мелкие недостатки типа несущественных опечаток,

неудачных выражений и т.д., число которых невелико. В целом работа тщательно оформлена, написана хорошим языком, понятно и четко.

Содержание автореферата полностью соответствует содержанию диссертации.

Можно высказать несколько замечаний и предложений рекомендательного характера:

1. Очевидно, что для полного описания мультиферроичных систем требуется характеристика не только их диэлектрических, пьезоэлектрических, магнитоэлектрических, но и магнитных свойств. Вероятно, в будущем у автора появится такая возможность, и работа получит свое новое развитие.

2. В работе при описании диэлектрических и пьезоэлектрических свойств смесевых и слоистых МЭ композитов автор опирается на известные из литературы модели, описывающие свойства родственных двухфазных систем пьезоэлектрик – полимер, проводя справедливые аналогии и находя различия между первыми и вторыми. В то же время в литературе можно найти математическое описание непосредственно МЭ композитов. Было бы интересно, если это возможно и корректно, сопоставить полученные автором экспериментальные данные с имеющимися в литературе модельными представлениями или поставить целенаправленные эксперименты в рамках предложенных моделей. Очевидно, что это является большой трудоемкой задачей и в перспективе могло бы составить отдельное направление исследований.

3. Выбор объектов исследования в диссертации представляется продуманным и вполне корректным. Тем не менее, неясен выбор для исследования в качестве пьезофазы композиционных мультиферроиков одного из многочисленных серийно выпускаемых пьезоматериалов марки ЦТСНВ-1, как и выбор для научного исследования этого достаточно сложного по составу пьезоэлектрика.

#### **Подтверждения опубликованных основных результатов диссертации в научной печати**

По материалам диссертации опубликовано 38 работ, в том числе 23 статьи в центральных российских и зарубежных журналах из перечня ВАК, 20 из которых опубликованы в журналах, цитируемых в Scopus и Web of Science, а также зарегистрировано 2 объекта ноу-хау. Материалы диссертации в период с 1994 по 2016 гг. регулярно докладывались на конференциях и симпозиумах всероссийского и международного уровня, что подтверждено 15 тезисами докладов.

#### **Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней**

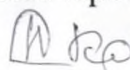


Диссертация Лисневской И. В. «Мультиферроичные гомо- и гетерофазные оксидные системы: способы получения, межфазные взаимодействия, электрофизические и магнитоэлектрические свойства» представляет собой законченное исследование, соответствующее выбранной специальности 02.00.01 – Неорганическая химия и требованиям ВАК, в котором изложены новые научно обоснованные решения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение, закладывающее основополагающие принципы химии и технологии гомо- и гетерофазных мультиферроичных систем для создания уникального класса функциональных материалов, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие страны, что соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного

постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертации на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени.

Отзыв составлен главным научным сотрудником лаборатории химии легких элементов и кластеров ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, доктором химических наук, профессором Виталием Михайловичем Скориковым.

Отзыв рассмотрен и утвержден на заседании секции «Синтез и изучение новых неорганических веществ и материалов» Ученого Совета ИОНХ РАН, протокол № 5 от 05 апреля 2017 года.

Главный научный сотрудник лаборатории  
химии легких элементов и кластеров  
д.х.н., профессор

 **В.М. Скориков**  
Подпись руки тов.   
**УДОСТОВЕРЯЮ**  
Зав. канцелярией ИОНХ РАН 

Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук  
Россия, 119991, г. Москва, Ленинский просп., 31.  
Тел.: +7(495) 9520787, e-mail: info@igic.ras.ru