



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

«УТВЕРЖДАЮ»

**Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«Балтийский федеральный университет
имени Иммануила Канта»
(БФУ им. И. Канта)**

ул. А. Невского, 14, г. Калининград, 236016
тел.: (4012) 595-597, факс: (4012) 465-813
e-mail: post@kantiana.ru
<http://www.kantiana.ru>
ОКПО 02068255, ОГРН 1023901002949
ИНН 3906019856, КПП 390601001

Проректор по научной работе
Балтийский федеральный университет
имени Иммануила Канта,
кандидат физико-математических наук



М.В. Демин

2022 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о научно-практической ценности диссертации

Куриченко Владислава Леонидовича

на тему «Разработка методов получения наноструктурированных высокоанизотропных магнитных материалов на основе 3d-переходных металлов для производства постоянных магнитов», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 - Физика конденсированного состояния

Актуальность темы

Актуальность работы обуславливается спросом на замещающие материалы для производства высокоэнергетических магнитов, необходимость в которых растет, и в последнее время дополнительно поддерживается распространением ветровых турбин и гибридных/электрических транспортных средств. Однако поиск замещающих материалов требует создания и изучения новых подходов для формирования экстремальных магнитных свойств.

Во всем мире задача создания замещающих материалов для преобразования энергии, с уменьшенным содержанием критических элементов, является, с одной стороны, исключительно важной с точки зрения промышленной и государственной безопасности, а с другой стороны, чрезвычайно интересной физической задачей создания новых материалов с заданными свойствами.

В течение нескольких последних лет интенсивные и хорошо финансируемые исследования не привели к появлению новых конкурентных постоянных магнитов. Поэтому разработка конкурентоспособных магнитов на основе 4f-3d элементов, с уменьшенным содержанием редкоземельных металлов, наряду с материалами, содержащими не критические редкоземельные элементы (такие как Ce, Sm) все еще остается первоочередной задачей для ученых во всех развитых странах мира.

3d-переходные металлы являются одними из наиболее важных элементов, используемых при разработке безредкоземельных постоянных магнитов. Например, из-за распространенности, низкой цены и высокого магнитного момента, железо часто использовалось при разработке магнитных материалов, от первых стальных магнитов до самого распространенного типа магнитов в настоящее время – неодимовых ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$). Как и железо, кобальт обладает высокой намагниченностью насыщения (M_S) и высокой температурой Кюри (T_C). Однако, кобальт обладает большим значением константы магнитокристаллической анизотропии, по сравнению с железом. Поэтому Со можно использовать для получения высококоэрцитивных магнитных материалов как в чистом виде, так и в виде сплавов и соединений (например, SmCo_5). Высокую анизотропию 3d переходных металлов можно дополнительно увеличить за счёт использования, например анизотропии формы.

При этом наноккомпозиты на основе магнитомягких и магнитотвердых фаз (или магнитотвердых и антиферромагнитных фаз) могут достичь, или даже превзойти свойства постоянных магнитов на основе неодима. Особенностью данных магнитов является возможность получения «суперпозиции» высокой намагниченности магнитомягкой фазы и коэрцитивности магнитотвердой фазы. При наличии обменной связи между фазами, спины магнитомягкой будут вращаться когерентно со спинами магнитотвердой фазы, что и приводит к увеличению коэрцитивной силы в таких композитах. При использовании ферромагнитных и антиферромагнитных фаз и наличии обменной связи между ними, изменение магнитных свойств будет проявляться в смещении петли гистерезиса.

Актуальность работы также подтверждается её выполнением в соответствии с тематическими планами университета на НИР и ОКР по следующим проектам:

- государственное задание (код проекта 0718-2020-0037) при поддержке Минобрнауки России.
- грант РФФИ № 20-33-90154 «Разработка высокоэнергетических постоянных магнитов на основе обменносвязанных фаз» (2022–2022).
- грант РНФ № 18-72-10161 «Разработка постоянных магнитов нового поколения на основе материалов с обменносвязанными фазами: исследование механизмов формирования высококоэрцитивного состояния, оптимизация технологического процесса производства» (2018–2021).
- грант НИТУ «МИСиС» № 8217301 «Исследование воздействия электрического тока на процесс формирования метастабильных высоко анизотропных магнитных фаз» (2016–2018).
- грант НИТУ «МИСиС» № К4-2015-013 «Создание принципиально нового поколения постоянных магнитов, не содержащих критических элементов» (2015–2017).

Структура и основное содержание работы

Диссертация изложена на 130 страницах машинописного текста, состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы, включающего 122 наименования. Работа иллюстрирована 6 таблицами и 83 рисунками.

Во **введении** приведено обоснование актуальности проведения данной работы. Определены цели и задачи диссертационного исследования. Показана научная новизна

и практическая значимость работы. Сформулированы положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** приведено краткое введение в теорию магнетизма, в частности, описаны различные магнитные характеристики, которые будут использоваться в работе. Проведен литературный обзор по проблематике работы, а именно, получению материалов для производства замещающих постоянных магнитов на основе 3d-переходных металлов. Выделены перспективные материалы для получения на их основе постоянных магнитов. Описаны различные подходы, которые позволяют сформировать в них высокоанизотропное состояние и, соответственно, улучшить магнитные свойства таких материалов: получение тетрагональных сплавов, тетрагональное искажение решеток, использование анизотропии формы и обменно-связанных композитов.

Вторая глава посвящена методике проведения эксперимента и методам исследования образцов. Описаны методы стабилизации тетрагональных сплавов: циклирование окислительно-восстановительных реакций и азотирование с последующей топотактической экстракцией. Приведены реакции, по которым идет восстановления FeNi из раствора на поверхность наночастиц CuAu при помощи этиленгликоля и боразана с целью тетрагонализации FeNi путем получения наночастиц со структурой «ядро-оболочка». Описан метод получения обменно-связанных композитов в работе путем электроосаждения в поликарбонатомые мембраны.

В **третьей главе** описаны результаты получения фазы FeNi с тетрагональной структурой $L1_0$ (тетратаенит). Методом циклирования окислительно-восстановительной реакции были получены наночастицы FeNi, содержащие фазу тетратаенита со структурой $L1_0$ в количестве 10 вес. %. Использование наночастиц позволило увеличить содержание искомой фазы в образцах после обработки за счет увеличения скорости диффузии атомов на поверхности и увеличения относительного содержания последних. Впервые была оценена возможность получения монокристаллов тетрагональной фазы FeNi $L1_0$ методом азотирования и деазотирования. Было установлено, что для максимизации получения промежуточной фазы нитрида FeNiN, которая служит прекурсором для фазы тетратаенита, путем отжига в атмосфере газообразного аммиака необходимо обеспечить следующие условия: i) элементный состав монокристаллов должен быть близок к эквиаtomному; ii) размер частиц должен быть менее 20 мкм; iii) форма частиц должна быть ближе к сферической.

В **четвертой главе** описаны результаты экспериментов по тетрагонализации FeNi в наночастицах со структурой ядро-оболочка состава CuAu/FeNi путем их одновременного восстановления из раствора и дальнейшего отжига. Были разработаны методики синтеза наночастиц CuAu/FeNi со структурой «ядро-оболочка» путем одновременного восстановления из раствора. Установлен механизм тетрагонализации кристаллической решетки оболочки при использовании наномодификаторов со структурой $L1_0$ в качестве ядра. Установлено, что для получения наночастиц со структурой «ядро-оболочка» CuAu/FeNi с целью тетрагонализации решетки оболочки необходимо использовать агент с меньшей восстановительной способностью. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению скорости реакции и увеличивает долю частиц с необходимой структурой. При этом, основным механизмом тетрагонализации решетки оболочки при использовании наномодификаторов со структурой $L1_0$ является не

эпитаксиальный рост фазы, а увеличение параметра решетки оболочки в одном направлении за счёт её искажения.

В пятой главе описаны результаты теоретического и экспериментального исследования обменно-связанных композитов. По результатам микромагнитного моделирования обменно-связанных композитов на основе анизотропных наночастиц со структурой «ядро-оболочка» были предложены два подхода к максимизации их магнитных свойств: 1) увеличение количества обменно-связанных спинов на поверхности раздела фаз и уменьшение расстояния между наностержнями, что приведет к уменьшению вклада от анизотропии формы отдельного элемента массива анизотропных наночастиц; 2) использование немагнитной фазы между наностержнями и оптимизация расстояния между ними для увеличения анизотропных свойств массива наностержней за счёт вклада от анизотропии формы каждого элемента. Были синтезированы нанокompозиты состава $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4$ в виде массива наностержней с толщиной приповерхностной оксидной фазы 13 нм. Исследовано влияние текстуры на магнитные свойства данных нанокompозитов. Было установлено, что текстурирование наностержней позволяет увеличить анизотропию и коэрцитивную силу образцов в два раза. При этом, в текстурированных образцах обменно-связанных композитов, полученных после дополнительного окисления наностержней наблюдалось значение поля обменного смещения величиной -60 Э. В нетекстурированном образце эта величина оказалась равной -35 Э. Подобное поведение нанокompозитов объясняется влиянием текстуры на доминирующий механизм перемагничивания, что также было подтверждено по результатам микромагнитного моделирования в среде Mumax3.

Завершают диссертационную работу общие выводы, позволяющие объективно оценить значимость проведенных исследований.

Научная новизна диссертационной работы

В диссертационной работе впервые получены следующие наиболее важные научные результаты:

- Установлен механизм тетрагонализации кристаллической решетки фазы оболочки при синтезе наночастиц CuAu/FeNi со структурой «ядро-оболочка» с использованием наномодификаторов CuAu с тетрагональной решеткой $L1_0$.

- По результатам микромагнитного моделирования и экспериментальных исследований предложены подходы для получения обменно-связанных нанокompозитов и максимизации их магнитных свойств за счёт формирования текстуры и оптимизации морфологических характеристик.

- Впервые экспериментально исследовано влияние текстуры в обменно-связанных нанокompозитах состава $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4$ на их магнитные свойства и величину однонаправленной обменной анизотропии.

Практическая значимость работы

Практическая значимость работы заключается в следующем:

- Показано, что для максимизации содержания фазы тетраэенита в наночастицах FeNi после обработки методом циклирования окислительно-восстановительных реакций необходимо увеличивать в них долю поверхности.

- Определены факторы, лимитирующие процесс получения монокристаллов тетрагональной фазы FeNi L1₀ методом азотирования и топотактической экстракции.
- Разработаны методики синтеза наночастиц CuAu/FeNi со структурой «ядро-оболочка» путем одновременного восстановления из раствора при помощи этиленгликоля и боразана, которые обладают различной восстановительной способностью.

Степень обоснованности и достоверности научных положений

Научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, достаточно обоснованы и экспериментально проверены. Достоверность и обоснованность результатов диссертационной работы подтверждаются большим объемом экспериментальных данных, их корректной обработкой, применением широкого спектра современного экспериментального и исследовательского оборудования и глубоким анализом полученных результатов в полном соответствии с современными концепциями физики и материаловедения.

Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертациям

Выполнены все требования, предъявляемые к диссертациям. Проведен подробный анализ литературных данных, относящихся к тематике диссертации, правильно установлены цели и задачи исследования. Экспериментальные результаты представлены четко, как в виде графиков и фотографий, так и текста, их описывающего. Работа написана ясным языком, хорошо иллюстрирована. Диссертация и автореферат содержат необходимые разделы и соответствуют друг другу.

Основные вопросы и недостатки по содержанию диссертации

К замечаниям по содержанию диссертации следует отнести следующее:

- В работе описывается, что после метода химического со-осаждения могут образовываться разные смешанные оксидные фазы или шпинельные фазы. Последнее может повлиять на дальнейшие эксперименты и процесс получения искомой фазы тетратаенита. Соискателю следовало определить влияние образования промежуточных фаз на эффективность выбранного подхода.
- В работе не проводились исследования образцов после химического восстановления на предмет борсодержащих примесей. В свою очередь, данный факт является одним из недостатков использования борсодержащих соединений в качестве реагентов при восстановлении, так как образцы загрязняются бором.
- При электроосаждении наностержней кобальта автор использовал только два режима с разными плотностями тока. В тоже время из литературы известно, что различные значения плотности тока могут обеспечить отличную от (002) текстуру в наностержнях. Будет ли текстура образца вдоль отличных от (002) направлений, таких как (100) или (101), влиять на магнитные свойства образцов, в частности, на поле обменного смещения композитов Co/Co₃O₄?
- В актуальности автор указывает, что исследования проводились в том числе с целью создания замещающих материалов для производства постоянных магнитов. При этом измерения наностержней проводились при низких температурах (10 K).

Возможно ли дальнейшее практическое применение разработанных обменно-связанных композитов?

– В тексте диссертации не приведены параметры модели, которые использовались для микромагнитного моделирования обменно-связанных композитов $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4$ в главе 5.2.3.

Однако сделанные замечания не снижают теоретической и практической значимости выполненных исследований, а полученные в диссертации результаты соответствуют поставленным целям.

Заключение

Диссертационная работа Куриченко В.Л. «Разработка методов получения наноструктурированных высокоанизотропных магнитных материалов на основе 3d-переходных металлов для производства постоянных магнитов» представляет собой законченное научное исследование, содержащее решение актуальной научно-практической задачи. Полученные результаты обладают научной новизной и имеют высокое фундаментальное и практическое значение. Автореферат полностью диссертационной работы и отражает основные результаты, соответствует содержанию

Диссертационная работа по актуальности поставленных задач, научной новизне, объему, уровню опубликованных работ, практической значимости, достоверности полученных результатов и степени обоснованности выводов соответствует Положению о порядке присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, а ее автор, Куриченко Владислав Леонидович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 - Физика конденсированного состояния.

Отзыв составлен и принят на основании анализа диссертации, автореферата и публикаций соискателя, обсуждения доклада Куриченко В.Л. на заседании тематического семинара НОЦ «Умные материалы и биомедицинские приложения» Образовательно-научного кластера «Институт высоких технологий» БФУ им. И. Канта 30 октября 2022 года.

Директор НОЦ «Умные материалы и
биомедицинские приложения»
Образовательно-научного кластера
«Институт высоких технологий» БФУ им.
И. Канта
Телефон: +79003468482
E-mail: vvrodionova@kantiana.ru

к.ф.-м.н., Родионова Валерия Викторовна

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта» (БФУ им. И. Канта),
236016, г. Калининград, ул. А. Невского, 14.
Тел.: (4012) 595-597, факс: (4012) 465-813, e-mail: post@kantiana.ru