

## ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертационную работу

Деевой Юлии Андреевны

**«Разработка новых керамических и композиционных материалов с высокой диэлектрической проницаемостью на основе слоистых перовскитоподобных оксидов»,**

представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.14 – технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Оксидные керамические материалы с высокой диэлектрической проницаемостью используются в производстве высокочастотных конденсаторов, компонентов интегральных микросхем и различных современных устройств радио- и микроэлектроники. Диэлектрическая проницаемость таких материалов должна иметь высокие значения, слабо зависеть от частоты и температуры, кроме того, тангенс угла диэлектрических потерь должен быть по возможности низким. Совмещение всех этих требований в одном материале является непростой задачей, поэтому поиск новых материалов, обладающих оптимальным сочетанием указанных параметров, является весьма **актуальной** задачей.

В качестве объектов исследования автором выбраны относительно недавно полученные и интенсивно изучаемые в настоящее время сложные оксиды со структурой типа  $K_2NiF_4$ , а именно слоистые перовскиты на основе  $La_2NiO_4$  и  $Sr_2TiO_4$  с допированием в обеих катионных подрешётках. Предметом исследования являются факторы, определяющие диэлектрические свойства исследуемых материалов: методы получения, режимы термообработки, морфология, микроструктура керамики, искажения кристаллической решётки. Проведённые исследования выполнены на компактных образцах, а также на плёнках, полученных методом каландрования, и на композитных материалах. Цель работы заключается в разработке составов и способов получения керамических материалов на основе  $La_{2-x}Ca_xNi_{1-y}M_yO_{4+\delta}$  ( $M = Co, Cu$ ) и  $Ln_xSr_{2-x}Co_yTi_{1-y}O_4$  ( $Ln = La, Pr, Nd$ ) с высокой диэлектрической проницаемостью, не зависящей от частоты и температуры. В конечном итоге диссертационная работа направлена на

разработку способов целенаправленного получения керамических материалов с заданными диэлектрическими свойствами и является **актуальной как с прикладной, так и с фундаментальной точек зрения.**

Диссертация изложена на 113 страницах, включая 61 рисунок и 8 таблиц, состоит из введения, четырёх глав, выводов, заключения и списка цитируемой литературы. Последний насчитывает 86 источников.

В процессе выполнения работы автором получен большой объём экспериментальных данных, касающихся кристаллической структуры исследованных материалов, влияния на их диэлектрические свойства метода и режима термообработки, морфологии, причём исследования выполнены как на компактных образцах, так и на плёнках, исследованы однофазные материалы и композиты на их основе. Значительная часть представленных в диссертации результатов получена Ю.А.Деевой впервые. Среди результатов, составляющих **научную новизну** работы, можно выделить следующие:

- Впервые методом пиролиза нитратно-органических композиций получены слоистые сложные оксиды со структурой  $K_2NiF_4$  состава  $La_{2-x}Ca_xNi_{1-y}M_yO_{4+\delta}$  ( $M = Co, Cu$ ) и  $Ln_xSr_{2-x}Co_yTi_{1-y}O_4$  ( $Ln = La, Pr, Nd$ ) и установлены концентрационные границы существования твёрдых растворов в системе  $La_2NiO_4 - LaCaNiO_4 - La_2CuO_4$ ;

- Впервые установлена корреляция между замещающим  $d$  – элементом в октаэдрической позиции и искажением элементарной ячейки  $La_{2-x}Ca_xNi_{1-y}M_yO_{4+\delta}$  ( $M = Co, Cu$ ). Показано, что присутствие иона меди удлиняет октаэдр вдоль оси  $c$ , а наличие иона кобальта увеличивает октаэдр в плоскости  $ab$ .

- Впервые установлено влияние способа получения на морфологию и диэлектрические свойства керамики  $La_{1.8}Ca_{0.2}Ni_{0.8}M_{0.2}O_{4+\delta}$  ( $M = Co, Cu$ ). Показано, что получение керамики методом термобарической обработки позволяет уменьшить размер зёрен с 3 до 1.5 мкм, устранить их анизотропию и увеличить диэлектрическую проницаемость на 1200;

Как видно, объём данных, полученных автором впервые, достаточно велик, что говорит о высокой степени научной новизны результатов, изложенных в работе.

Установленные в рассматриваемой работе зависимости диэлектрических характеристик исследованных материалов от состава, особенностей кристаллической структуры и морфологии являются научной



основой направленного получения функциональных материалов на основе слоистых фаз в системах  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$ ) и  $\text{Ln}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Co}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) и могут быть в дальнейшем использованы при разработке материалов, обладающих высокой диэлектрической проницаемостью, не зависящей от частоты и температуры. Основной потенциальной областью **практического применения** исследованных в диссертации сложных оксидов  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$ ) является использование их для производства высокочастотных конденсаторов. Данные по концентрационным границам существования твёрдых растворов в квазитройной системе  $\text{La}_2\text{NiO}_4 - \text{LaCaNiO}_4 - \text{La}_2\text{CuO}_4$  (раздел 3.1.2) могут служить справочным материалом.

В работе использованы современные эффективные методы исследования. Рентгеновская дифракция применялась для аттестации кристаллической структуры, определения структурных параметров исследуемых материалов, искажений кристаллической решётки; элементный анализ осуществляли с помощью энергодисперсионного анализа, плотность керамики проводили на гелиевом пикнометре, температуру спекания определяли методом дилатометрического анализа. Содержание кислорода определяли методом термогравиметрии, электрические параметры – методом импеданс-спектроскопии. Микроструктуру образцов исследовали сканирующей электронной микроскопией и методом дифракции обратно-отражённых электронов. Измерения физико-химических характеристик исследованных материалов выполнены на современных приборах, изготовленных признанными мировыми производителями научного оборудования, все экспериментальные методики применяются автором корректно, результаты, полученные различными методами, хорошо согласуются друг с другом. Таким образом, сомнений в **достоверности** полученных результатов не возникает.

По работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. Стр.6 (первая строка сверху): вместо  $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_4$ , по видимому, должно быть  $\text{Ln}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Ti}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ;
2. Во введении неоднократно повторяется, что целью работы было исследование систем  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$ ) и  $\text{Ln}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Co}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_4$

(Ln = La, Pr, Nd), между тем для исследования выбраны составы с вполне конкретными значениями  $x$  и  $y$ . Выбор составов  $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_4$  в дальнейшем обоснован (стр.39), а с чем связан выбор составов  $\text{Ln}_{0.65}\text{Sr}_{1.35}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$ ?

3. Какой шкалой ионных радиусов пользовался автор?

4. Непонятно, при какой температуре получали керамические образцы состава  $\text{Ln}_{0.65}\text{Sr}_{1.35}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$  (Ln = La, Pr, Nd) спеканием на воздухе: в тексте (стр.45) сказано: 1520 К, а на схеме (стр.46) указана температура 1470 К;

5. На стр. 46 приведена формула для расчета относительной плотности керамики как отношение рентгеновской плотности к пикнометрической, хотя должно быть наоборот;

6. Рис.3.21а: в тексте указана толщина плёнки 133 мкм, а в подписи 150 мкм;

7. Рис.3.29, 3.30 и стр.69, вывод 4: Коэффициент перед  $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$  должен быть не 99.7, а 0.97;

8. Рис.4.1, подпись: «температурная зависимость постоянной электропроводности». Что такое постоянная электропроводность?

9. Предполагаемой областью использования исследованных материалов являются устройства радио- и микроэлектроники, работающие при комнатной температуре, почему электрические характеристики компактных образцов  $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$  исследовались при температурах не выше 260К?

Указанные замечания не влияют на общую положительную оценку работы. Материалы диссертации достаточно полно отражены в научных публикациях (три статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК) и получили надёжную апробацию на семи российских и международных конференциях. Исследования выполнены при поддержке РФФИ (грант № 20-33-90239 Аспиранты). Автореферат диссертации соответствует её содержанию.

В диссертации изложены новые, научно обоснованные результаты по получению и исследованию новых диэлектрических материалов, имеющих существенное значение для производства современных устройств радио- и микроэлектроники.

В заключение следует отметить, что по актуальности, новизне, достоверности, объёму выполненной экспериментальной работы и научной значимости полученных результатов рассматриваемая работа соответствует



специальности 2.6.14 – технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов и отрасли науки, по которой она представлена к защите, а также требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, предъявляемым к кандидатским диссертациям в УрФУ; а её автор, Деева Юлия Андреевна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.14 – технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Официальный оппонент  
Шехтман Георгий Шаевич

*Шехтман*

Шехтман Г.Ш.

доктор химических наук,  
старший научный сотрудник,  
ведущий научный сотрудник  
лаборатории химических источников тока  
ФГБУН Институт высокотемпературной  
электрохимии Уральского отделения  
Российской Академии наук  
620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20  
e-mail: [Shekhtman@ihte.ru](mailto:Shekhtman@ihte.ru)

27 ноября 2023 года

Подлинность подписи Г.Ш.Шехтмана удостоверяю  
Учёный секретарь ИВТЭ УрО РАН  
кандидат химических наук



А.О.Кодинцева