

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 ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Диссертационная работа Ю.А. Деевой посвящена разработке составов и способов получения керамических материалов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$) и $\text{Ln}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Co}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) с высокой частотно- и температурно-независимой диэлектрической проницаемостью. Эти соединения со структурой слоистых перовскитоподобных оксидов перспективны для использования в качестве ключевых компонентов высокочастотных конденсаторов в современных устройствах радио- и микроэлектроники. Поэтому разработка таких материалов имеет большую практическую значимость. Диссертационная работа Деевой Ю.А. направлена на развитие нового подхода создания материалов высокой диэлектрической проницаемостью путем двойного легирования катионных подрешеток никелата La_2NiO_4 и титаната Sr_2TiO_4 . Таким образом, можно утверждать, что тема диссертации и решаемые в ней задачи, направленные на систематические исследования влияния концентрации добавок и способов получения на микроструктуру керамики и диэлектрические характеристики, безусловно, являются **актуальными**.

Научная новизна исследования заключается в получении новых слоистых сложных оксидов с двойным легированием $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$) и $\text{Ln}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Co}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$) и установлении области гомогенности твердых растворов в системе $\text{La}_2\text{NiO}_4 - \text{LaCaNiO}_4 - \text{La}_2\text{CuO}_4$. Впервые установлена корреляция между замещающим d-элементом в позиции октаэдра и искажением элементарной ячейки материала

$\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$). Показано влияние эффекта Ян-Теллера на особенности структуры и диэлектрические свойства керамики. Установлено влияние способов получения на морфологию и диэлектрические свойства керамики. Показано, что получение керамики $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$) методом термобарической обработки позволяет существенно увеличить диэлектрическую проницаемость.

Практическая значимость работы

Полученные в работе данные развивают технологические приемы, получения перспективных диэлектрических керамических материалов. Предложены новые керамические материалы на основе $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$) для производства конденсаторов, обладающие частотно- и температурно-независимой достаточно высокой диэлектрической проницаемостью в диапазоне температур от 10 до 300 К и небольшим тангенсом угла диэлектрических потерь.

Структура и основное содержание работы

Структура диссертационной работы включает введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов, полученных при разработке и исследовании диэлектрических материалов на основе никелата La_2NiO_4 и титаната Sr_2TiO_4 , а также заключение и список литературы.

Во введении отражена актуальность выбранной темы, сформулированы цель, задачи и научная новизна данной работы, приведены положения, выносимые автором на защиту. Представлен список конференций, на которых были апробированы результаты проведенных исследований.

Первая глава содержит аналитический обзор научно-технической литературы по теме диссертационного исследования. Особое внимание уделено технологическим и физико-химическим основам получения диэлектрической керамики. Описаны основные этапы производства керамических материалов и процессы, протекающие на данных этапах.

Во второй главе представлены используемые в работе методы исследования состава и свойств синтезированных веществ, в том числе,

таких как сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионный анализ, метод дифракции обратно-отраженных электронов, спектрофотометрический метод. Дано описание метода термобарической обработки для получения высокоплотной керамики.

В третьей главе приводится описание выбора составов и технологических параметров получения объемной керамики, керамических пленок и композитов на основе никелата лантана кальция и титаната стронция.

В первом разделе описаны особенности получения твердых растворов $\text{Ln}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Ti}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$) с использованием метода горения металлоорганических композиций. Показано, что использование этого метода позволяет получить конечный продукт при более низких температурах по сравнению с твердофазным методом и, тем самым, решить проблему получения нанодисперсных порошков для изготовления высокоплотной керамики. Описаны особенности кристаллической структуры исследуемых соединений, их катионный состав подтвержден EDX анализом. В этом разделе также дается описание особенностей получения и аттестации твердых растворов в системах $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$). Установлена область гомогенности твердых растворов в системе $\text{La}_2\text{NiO}_4 - \text{LaCaNiO}_4 - \text{La}_2\text{CuO}_4$, кристаллизующихся в структурном типе K_2NiF_4 . На основе анализа частотных зависимостей диэлектрической проницаемости показано, что наилучшими характеристиками обладает керамика состава $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$). Детально методом полнопрофильного анализа дифрактограмм описана их кристаллическая структура.

Второй раздел посвящен описанию методик получения керамики из прекурсоров на основе слоистых перовскитоподобных оксидов A_2BO_4 с использованием обычного твердофазного спекания и термобарической обработки (ТБО). Детально методом электронной микроскопии исследована микроструктура полученных керамических образцов. Установлено, что после ТБО плотность керамики приближается к рентгеновской плотности при

значительном понижении температуры и времени спекания по сравнению с термической обработкой. Показано, что получение керамики $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$) методом термобарической обработки приводит к искажению октаэдров $\text{Ni}(\text{M})\text{O}_6$, позволяет уменьшить размер зерен, устранить их анизотропию и увеличить диэлектрическую проницаемость.

В третьем разделе описана методика получения керамических пленок $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ методом каландрования. Приведены результаты исследования морфологии и структуры пленок в зависимости от их толщины. В четвертом разделе описана методика получения и приведены результаты исследования морфологии композитов $(1-x)\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}/(x)\text{SrTiO}_3$. Для подтверждения элементного состава композита выполнен EDX анализ. Показано, что морфология представляет собой дендритные прорастания в матрице $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ и псевдоморфные зерна кубической формы. По данным энергодисперсионного анализа в дендритной матрице наблюдается только элементы, имеющие в матрице, тогда как зерна кубической формы содержат элементы обеих компонент композита, что согласуется с данными дифракции обратного рассеяния электронов.

В четвертой главе приведены результаты исследования электрофизических характеристик керамических образцов, полученных твердофазным спеканием, термобарической обработкой и керамических пленок $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ методом каландрования. Установлены зависимости диэлектрических характеристик от состава, особенностей кристаллической структуры и морфологии исследуемых материалов и способов их получения. Показано влияние структурных искажений на диэлектрические свойства керамических образцов $\text{Ln}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Co}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$). Установлено, что наименьшее сжатие связи $\text{Ln}-\text{O}_2\text{b}$ полиэдрах LnO_9 приводит к увеличению диэлектрической проницаемости. Большие значения диэлектрической проницаемости у $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ объясняются как деформацией кристаллической структуры за счет изменения

длины связи (Ni,Cu)–O_{2b}, так и изменением концентрации разновалентных ионов переходных металлов на поверхности и в объеме керамики. Данный вывод подтверждается данными магнитометрии. Увеличение температурного диапазона существования высокой диэлектрической проницаемости керамических пленок от 260 до 298 К по сравнению с керамикой, полученной при термообработке и ТБО, объясняется перераспределением разновалентных форм переходных металлов на поверхности и в объеме керамической пленки.

Достоверность результатов, полученных в работе, обеспечивается использованием современных методов исследования состава, структуры и морфологии керамических материалов, их диэлектрических и физико-химических свойств, воспроизводимостью результатов, а также соответствием результатов, полученных с помощью независимых методов. Полученные результаты не противоречат имеющимся литературным данным.

Диссертация логично построена и изложена современным научным языком на 113 страницах, содержит 61 рисунок и 8 таблиц. Список литературы содержит 86 наименований, используемых при анализе литературных данных и обсуждении оригинальных результатов. Результаты проведенных исследований сформулированы в виде пяти выводов, которые достаточно аргументированы и экспериментально обоснованы. Содержание диссертации полностью отражено в автореферате. Автореферат дает полное представление о вкладе автора, новизне и значимости результатов. Основное содержание диссертации отражено в 11 публикациях, в том числе в 3 статьях в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ.

По работе можно сделать **несколько замечаний:**

1. На рисунке 1.1 приведена схема технологического процесса производства керамических электронных материалов. В схеме не ясно, что означает процесс «усреднение исходных компонентов», приведены

процессы, применение которых не очевидно или затруднительно (например, распылительная сушка сразу после брикетирования).

2. Не ясно, каков состав нестехиометрических фаз, образующихся в результате протекания первой стадии восстановления, представленной на рисунке 3.10?
3. В комментарии к рисунку 3.14 сказано, что «изгиб на кривых спекания наблюдается только при температуре 1470 К (стр. 49), однако из рисунка видно, что изгиб наблюдается при температуре около 1280 К.
4. В тексте диссертации указано, что «ширина запрещенной зоны для 350 мкм составляет 1.35 эВ, для 250 мкм – 1.2 эВ, и для 150 мкм – 1.25 эВ. (стр. 60)», однако ширина запрещенной зоны, как и значение энергии Ферми, не зависит от длины волны внешнего излучения, а определяется электронной структурой вещества.
5. При интерпретации годографов импеданса предполагается, что импеданс образцов обусловлен вкладом межзеренного сопротивления, а не объемным сопротивлением материала. Это предположение можно было бы легко проверить, сравнивая импеданс одного и того же образца с различным размерами зерен (например, спеченного в различных условиях). К сожалению, в работе не приведено таких данных.
6. Имеется ряд неудачных выражений: «Отформованная заготовка перед спеканием представляет собой рыхлую, сильно неравновесную систему, причины которой весьма разнообразны. (стр. 17); « $M = Co(I)$ » (стр. 55). В формуле $Z^* = Z' + iZ''$ (стр.30) должен стоять знак «минус»; на вставке к рисунку 4.2 плохо различимы численные значения на осях координат; не расшифровано обозначение « T_K » (стр. 98).

Указанные выше замечания не снижают общую положительную оценку диссертационной работы Ю.А. Деевой. По актуальности решаемых задач, объему проведенных исследований, уровню обсуждения и научной значимости 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 в УрФУ, предъявляемым к кандидатским диссертациям; её автор, Деева Юлия Андреевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Официальный оппонент:

доктор химических наук,
старший научный сотрудник,
главный научный сотрудник
лаборатории ионика твёрдого
тела

Уваров Николай Фавстович

630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18,

E-mail: uvarov@solid.nsc.ru

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХТТМ СО РАН)

Подпись Уварова Николая Фавстовича удостоверяю

Ученый секретарь ИХТТМ СО РАН

Доктор химических наук

Шахтшнейдер Татьяна Петровна

