

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

Актуальность тематики диссертации.

Работа посвящена актуальной проблеме – разработке материалов с высокой диэлектрической проницаемостью. Применение таких материалов необходимо для повышения эффективности работы современных устройств радио- и микроэлектроники в широких диапазонах температуры и частоты. Основным недостатком многих известных сегнетоэлектриков является выраженная зависимость диэлектрической проницаемости выше температуры Кюри, когда ее величина резко уменьшается. Существенной проблемой сегнетоэлектрической керамики являются заметные значения тангенса угла диэлектрических потерь. Также для повышения эффективности конденсаторов требуются материалы со слабой зависимостью диэлектрической проницаемости от частоты переменного тока. В связи с этим поиск новых керамических материалов, обладающих высокой диэлектрической проницаемостью и низким тангенсом угла потерь является актуальной исследовательской задачей.

В качестве объектов исследования выбраны слоистые перовскитоподобные оксиды со структурой типа K_2NiF_4 , такие как $La_{2-x}Ca_xNi_{1-y}M_yO_4$ и $Ln_{2-x}Sr_xTi_{1-y}M_yO_4$, где $Ln = La, Nd, Pr$; $M = Cu, Co$.

Подробный анализ литературы показал, что информация о диэлектрических свойствах этих соединений, морфологических и структурных особенностях, с помощью которых можно управлять данными свойствами, крайне ограничена.

Научная ценность и новизна работы

Несомненным достижением и научной новизной рассматриваемой диссертационной работы является применение двойного гетеровалентного допирования в структуре титаната и никелата лантана в сочетании с термобарической обработкой (ТБО) керамики. Этот прием позволил существенно уменьшить температурную и частотную зависимость диэлектрической проницаемости. Также использование ТБО приводит к подавлению анизотропии зерен и уменьшению их размеров. Установлена последовательность фазообразования в системах $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$), $\text{Ln}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Co}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$) и $\text{La}_2\text{NiO}_4\text{--LaCaNiO}_4\text{--La}_2\text{CuO}_4$. Показано, что повышенные значения диэлектрической проницаемости исследуемых материалов после ТБО связаны с увеличением структурных искажений решетки.

Практическая значимость работы

В работе обосновано и реализовано получение новых керамических материалов на основе $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$), обладающих частотно- и температурно-независимой диэлектрической проницаемостью до 1000 в диапазоне от 10 до 300 К и тангенсом угла диэлектрических потерь 0,5–10, которые могут быть использованы в качестве электротехнической керамики с улучшенными диэлектрическими свойствами.

Определены технологические параметры получения функциональных материалов, позволяющие целенаправленно влиять на их состав, кристаллическую структуру и основные диэлектрические характеристики.

Структура и основное содержание работы

Рецензируемая работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Материал изложен на 113 страницах, работа содержит 61 рисунок и 8 таблиц, список литературы насчитывает 86 наименований.

Во введении обосновывается актуальность диссертационного исследования; формулируется цель и основные задачи работы; описывается предлагаемый автором подход к решению поставленных задач;

характеризуется степень новизны полученных результатов, теоретическая и практическая значимость, основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе автор проводит обзор имеющихся в литературе данных. Приведены исчерпывающие сведения о технологических и физико-химических основах получения керамики с высокой диэлектрической проницаемостью. Описаны методы получения, используемые при производстве электротехнической керамики. Подробно дан анализ основных механизмов возникновения высокой диэлектрической проницаемости в керамике на основе слоистых оксидов. На основании собранного материала автором обоснованно выбраны объекты исследования и поставлены задачи.

Во второй главе описаны экспериментальные методы, используемые автором при исследовании оксидных соединений со структурой двойного перовскита A_2VO_4 и условия их получения.

Третья глава диссертации посвящена разработке составов и технологии получения диэлектрической керамики на основе $La_{2-x}Ca_xNi_{1-y}M_yO_4$ и $Ln_{2-x}Sr_xTi_{1-y}M_yO_4$. Для синтеза прекурсоров автор использует метод пиролиза нитратно-органических композиций. Также описываются технологические параметры нескольких способов получения высокоплотной керамики. Впервые для данного типа керамики был применен метод термобарической обработки (ТБО). Важным результатом работы является также получение и аттестация пленочной и композитной керамики.

В четвертой главе приведены электрофизические характеристики керамики, установлены зависимости диэлектрических характеристик от состава, особенностей кристаллической структуры и морфологии исследуемого материала.

Достоверность и обоснованность положений и выводов диссертации

Характеризуя работу в целом, следует отметить, что в ней представлен обширный экспериментальный и расчетный материал. Отдельные разделы работы взаимосвязаны и логично дополняют друг друга. Научные положения, представленные в диссертации, достаточно обоснованы. К сильным сторонам

работы относится к использованию автором современных высокоинформативных физико-химических методов, благодаря чему полученные данные не вызывают сомнения в их достоверности. Результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены на многочисленных конференциях и научных семинарах. Выводы диссертационной работы достаточно полно и верно отражают полученные результаты.

Замечания по диссертационной работе Деевой Ю.А.

1. В работе измерения диэлектрических характеристик и электропроводности проводили с использованием метода импедансной спектроскопии в широком интервале частот переменного электрического поля, а также на постоянном токе. Какие электроды использовали в ходе данных измерений?
2. Большая часть диссертационной работы была посвящена синтезу, разработке технологии получения керамических образцов и исследованию физико-химических свойств слоистых перовскитов $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$). Чем был обоснован выбор кальция в качестве модифицированной добавки, а не стронция?
3. Результаты изучения морфологии поверхности керамических образцов $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Co}$ (а), Cu (б)), полученных после термической обработки, показали заметную анизотропию формы зерен кристаллитов (рисунок 3.15, стр. 50). Как учитывали такую анизотропию при оценке размеров зерен?
4. Изменялись ли параметры элементарной ячейки основной фазы $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ при варьировании состава композита $(1-x)\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}/(x)\text{SrTiO}_3$ (рисунок 3.27, стр. 65)?
5. Почему для получения пленок был выбран метод каландрирования? Рассматривались ли другие методы получения пленок?

Приведенные замечания не снижают ценность полученных результатов и тем самым не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы.

Исходя из вышесказанного, можно заключить, что диссертационная работа Деевой Ю. А. представляет собой законченное исследование по актуальной тематике, выполненное на высоком научном уровне. Основные результаты опубликованы в отечественных и международных научных журналах и доложены на российских и международных конференциях. Автореферат достаточно полно и правильно отражает ее содержание. По актуальности, новизне, достоверности и научной значимости 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 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:

кандидат технических наук,
старший научный сотрудник
лаборатории комплексных
методов контроля

Комоликов Юрий Иванович

620108, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 18

E-mail: yikom@yandex.ru

Тел.: +7(343)374-02-30

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН)

30 ноября 2023 года

Подпись Комоликова Ю.И. удостоверяю

Ученый секретарь ФГБУН Института
физики металлов имени М.Н. Михеева
УрО РАН

кандидат физико-математических наук



Арапова Ирина Юрьевна