ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Суслова Олександра Миколайовича «Синтез, структура та властивості об'ємних та плівкових нелінійних матеріалів на основі сегнетоелектриків зі структурою перовськіту: $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$, $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ ТА $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$»

за спеціальністю 02.00.01 - неорганічна хімія.

В останні роки значний науковий та практичний інтерес представляють нові діелектричні матеріалів, які можуть бути використані в радіочастотному та надвисокочастотному (НВЧ) діапазоні. Ці матеріали повинні поєднувати в собі високу діелектричну проникність, низькі діелектричні втрати, і високу термостабільність електрофізичних параметрів. Одночасно існує необхідність керувати величиною діелектричної проникності за допомогою прикладеної до нього електричної напруги. А тому проблема розробки нових, або покращення властивостей уже відомих нелінійних діелектриків є досить актуальною як з практичної, так і з теоретичної точок зору. Використання нелінійних діелектриків в плівковому вигляді дозволяє значно зменшити розміри кінцевих виробів та знизити керуючі напруги, знизити витрати матеріалів при їх виготовленні. Тому особливо важливо задачею є синтез плівкових нелінійних матеріалів на основі твердих розчинів зі структурою перовськіту і дослідження електрофізичних властивостей даних матеріалів в радіочастотному та НВЧ діапазонах.

Про важливість і актуальність дисертаційної роботи О. М. Суслова свідчить те, що вона виконана відповідно до планів науково-дослідних робіт Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України: договір № 4.10.9.3 “Розроблення дослідно-промислових технологій виготовлення нових діелектричних та нелінійних НВЧ матеріалів на основі наноструктурованих оксидних систем” (2010-2014 рр., № державної реєстрації 00110U006063); договір №50 Н “Синтез, структурні особливості та властивості

нових гетероструктур на основі складних оксидних систем" (2010-2014 рр., № державної реєстрації 0110U004515); договір № М/328 "Багатофункціональні сегнетоелектричні матеріали на основі $Ag(Nb,Ta)O_3$" (2013-2014 рр., № державної реєстрації 0113U005308); договір № М/572 "Мікрохвильові нелінійні матеріали, композити та пристрої – 984091" (2012-2013 рр., № державної реєстрації 0112U004930, договір виконувався в рамках проекту SFP 984091 of NATO Science for Peace Program "Microwave Tunable Materials, Composites, and Devices (2011-2014)").

Головною метою дисертаційної роботи О. М. Суслова був синтез твердих розчинів $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$, $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$, $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$ методами золь-гель та твердофазних реакцій, одержання на основі даних твердих розчинів об'ємних матеріалів, плівок методами spin coating і tape casting, дослідження їх кристалохімічних та електрофізичних властивостей. Для цього досліджено умови утворення твердих розчинів $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ з додаванням MgO і Mg_2TiO_4, $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$, $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$ різними методами і електрофізичні властивості об'ємних і плівкових матеріалів на основі синтезованих твердих розчинів.

Для цього необхідно було:дослідити умови утворення твердих розчинів $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ з додаванням MgO і Mg_2TiO_4, $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$, $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$ при отриманні їх методом твердофазного синтезу; дослідити умови утворення твердих розчинів $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ з додаванням MgO і Mg_2TiO_4, $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$, $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$ при синтезі золь-гель методами; одержати плівкові матеріали на основі твердих розчинів $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ з додаванням MgO і Mg_2TiO_4, $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$, $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$ золь-гель методами з використанням методів spin coating та tape casting для нанесення плівок; дослідити електрофізичні властивості об'ємних і плівкових матеріалів на основі синтезованих твердих розчинів.

Наукова новизна дисертації О.М. Суслова визначається тим, що він вперше вперше показав, що при отриманні композитів на основі твердих розчинів $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ введені магнієвмісні домішки MgO, Mg_2TiO_4 взаємодіють з основною фазою з утворенням додаткових кристалічних фаз $Ba_4MgTi_{11}O_{27}$ та

$BaMg_6Ti_6O_{19}$ і дослідив фазові перетворення, що відбуваються при синтезі твердих розчинів $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ та $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$. Вперше показано можливість отримання керамічних матеріалів $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$ твердофазним методом без використання кисневої атмосфери за рахунок введення легкоплавких домішок Zn_2TiO_4, ZnB_2O_4.

О. М. Суслов встановив, що використання золь-гель методів синтезу дозволяє отримувати тверді розчини $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$, $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$ з високим рівнем хімічної однорідності при температурах 600-650 °С в одну стадію.

Практичне значення одержаних результатів дисертації О. М. Суслова визначається тим, що тонкі та товсті плівки на основі твердих розчинів $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ з домішками MgO і Mg_2TiO_4, $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$, $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$, які характеризуються нелінійними діелектричними властивостями та низькими діелектричними втратами можуть бути використані при створенні електрокерованих компонентів техніки зв'язку як для радіочастотного так і для НВЧ діапазону.

Коротко розглянемо дисертаційну роботу О. М. Суслова.

Дисертаційна робота Суслова Олександра Миколайовича «Синтез, структура та властивості об'ємних та плівкових нелінійних матеріалів на основі сегнетоелектриків зі структурою перовськіту: $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$, $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ та $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$» має традиційну структуру. Вона складається з вступу, п'яти розділів, списку цитованої літератури, який містить 174 найменувань. Робота гарно оформлена. Вона викладена на 163 сторінках, включає 91 рисунок та 14 таблиць.

У **«Вступі»** досить чітко сформульована актуальність, мета, наукова новизна та практичне значення роботи її відповідність поставлених завдань рівню кандидатських дисертацій в галузі неорганічної хімії.

У **першому розділі** наведено огляд літератури і проведено аналіз 154 літературні першоджерела за темою дисертаційної роботи. В основному це

видання 2000-х – 2014-х років, але є посилання і на більш пізні публікації. Значна кількість – це закордонні публікації англійською мовою. Показано, що сегнетоелектрики зі структурою типу перовськіту на основі твердих розчинів титанатів барію-стронцію з магнієвмісними домішками, титанатів-цирконатів барію та ніобатів-танталатів арґентуму представляють значний науковий та практичний інтерес. Показано, що властивості нелінійних матеріалів на основі $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ можуть бути значно покрашенні при введені в їх склад магнієвмісних домішок, зокрема MgO або Mg_2TiO_4.

Огляд має аналітичний характер і дозволив автору обґрунтувати мету роботи та вибір методів дослідження.

<u>У другому розділі</u> наведено характеристики вихідних речовин що використовувались при синтезі досліджуваних матеріалів і досить детально викладено методики синтезу та дослідження твердих розчинів $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$, $BaTa_{1-x}Zr_xO_3$ і $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$, одержання на їх основі об'ємних та плівкових матеріалів твердофазним і золь-гель методами.

У **<u>третьому розділі</u>** наведено результати досліджень особливостей утворення і властивостей нелінійних матеріалів на основі твердих розчинів $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$, $BaTa_{1-x}Zr_xO_3$ і $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$.

О. М. Суслов дослідив фазовий склад композитних керамічних матеріалів на основі твердого розчину $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ з введенням магнієвмісних домішок MgO та Mg_2TiO_4. Введені магнієвмісні домішки взаємодіють з основною фазою з утворенням додаткових кристалічних фаз: $Ba_4MgTi_{11}O_{27}$ і $BaMg_6Ti_6O_{19}$. Введення магнієвмісних домішок призводить до зниження температури спікання та збільшення щільності об'ємних керамічних матеріалів.

Тверді розчини $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ були синтезовані модифікованим цитратним методом. Показано, що утворення твердих розчинів $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ при використанні золь-гель методу синтезу відбувається при температурі 600 °С і проходить в одну стадію. Також тверді розчини $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ були синтезовані модифікованим цитратним методом. Показано, що тверді розчини $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$

при використанні золь-гель методу утворюються при температурі 600 °С. Отримані золь-гель розчини були використані для нанесення тонких плівок складу на підкладки з полікристалічного α-Al_2O_3.

Встановлено, що для матеріалів на основі твердих розчинів $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ та магнієвмісних композитів при кімнатній температурі значення діелектричної проникності (ε) та діелектричних втрат (tg δ) знижується при збільшенні вмісту магнієвмісної домішки.

Матеріали на основі індивідуального $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ характеризується низькою міцністю до електричного пробою, що пов'язано з відносно високою пористістю, а керамічні матеріали на основі $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$, леговані магнієвмісними домішками MgO та Mg_2TiO_4 мають високі значення коефіцієнта нелінійності в поєднанні з відносно низькими діелектричними втратами

У **четвертому розділі** наведено результати досліджень особливостей утворення і властивостей нелінійних матеріалів на основі твердих розчинів $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$.

О. М. Суслов показав, що утворення твердих розчинів $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ методом твердофазного синтезу є багатостадійним процесом, який включає в себе фазові переходи вихідних оксиду титану з анатазу в рутил, карбонату барію з α-модифікації в β-модифікацію та утворення проміжних фаз Ba_2TiO_4, $BaTiO_3$, $BaZrO_3$. Утворення твердого розчину $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ спостерігається при температурах вище 1300 °С

О. М. Суслов показав, що використання золь-гель методу синтезу дозволяє отримувати однофазні наночастки твердих розчинів $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ з високим рівнем хімічної однорідності при температурах 600-650 °С в одну стадію, що дозволяє знизити температуру спікання кераміки на 200-300 °С в порівнянні з методом твердофазного синтезу.

Тонкі плівки $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ (x=0.3, 0.4, 0.5) було нанесено на підкладки з полікристалічного α-Al_2O_3. Результати РФА показали, що утворення

кристалічної фази твердих розчинів відбувається при температурі 600 °С в одну стадію.

Наночастки складу $BaTi_{0.6}Zr_{0.4}O_3$, синтезовані золь-гель методом були використані для нанесення товстих плівок. Одержані товсті плівки були однофазними.

Дослідження електрофізичних властивостей кераміки на основі твердих розчинів $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ в радіочастотному діапазоні показали, що збільшення вмісту цирконію приводить до зсуву максимуму діелектричної проникності в сторону низьких температур.

Результати вимірювань нелінійних характеристик керамічних матеріалів на основі твердих розчинів $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ при кімнатній температурі в радіочастотному діапазоні показали, що при збільшенні вмісту цирконію відбувається зниження коефіцієнта нелінійності.

Виявлено значний вплив методу синтезу на рівень електрофізичних характеристик керамічних матеріалів на основі твердих розчинів $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$.

Дослідження електрофізичних характеристик товстих плівок в надвисокочастотному діапазоні вказують на відносно низькі значення діелектричної проникності порівняно з тонкими плівками та керамічними матеріалами, що пов'язано з відносно високою пористістю товстих плівок.

В **п'ятому розділі** О. М. Суслов наводить результати досліджень особливостей утворення і властивостей нелінійних матеріалів на основі твердих розчинів $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$. Встановлено, що утворення твердих розчинів $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$ при синтезі їх твердофазним методом є багатостадійним процесом. При спіканні кераміки при температурах вище 1200 С в атмосфері повітря тверді розчини $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$ розкладаються з утворенням додаткових кристалічних фаз $Ag_2(Nb,Ta)_4O_{11}$, $Ag_2(Nb,Ta)_8O_{21}$, $Ag_8(Nb,Ta)_{26}O_{69}$ та металічного срібла.

Для зниження температури спікання в склад твердих розчинів вводили легкоплавкі домішки Zn_2TiO_4 та ZnB_2O_4. Ведення легкоплавких домішок

привело до зниження температури спікання на 100-200 °С.

Розроблено золь-гель метод синтезу твердих розчинів $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$. Показано, що використання золь-гель методу дозволяє отримувати однофазні наночастки $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$ при відносно низьких температурах (600-650 °С) та забезпечує високий рівень їх хімічної однорідності.

Одержані золь-гель розчини було використано для нанесення тонких плівок на підкладки з полікристалічного α-Al_2O_3. Показано, що формування кристалічної фази $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$ в плівковому вигляді супроводжується утворенням додаткових фаз $Ag_2(Nb,Ta)_4O_{11}$, $Ag_2(Nb,Ta)_8O_{21}$.

Однофазні наночастки $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$, синтезовані золь-гель методом були використані для нанесення товстих плівок.

Дослідження електрофізичних характеристик керамічних матеріалів $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$, отриманих твердофазним методом та спечених з додаванням легкоплавких домішок показали, що одержані керамічні матеріали характеризуються в радіочастотному діапазоні при кімнатній температурі значеннями діелектричної проникності $\varepsilon \sim 400\text{-}500$, та відносно низькими діелектричними втратами $\mathrm{tg}\,\delta \sim 1\cdot10^{-3}$. Керамічні матеріали на основі твердих розчинів $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$, леговані 1 мас % Zn_2TiO_4 характеризуються в радіочастотному діапазоні при кімнатній температурі коефіцієнтом нелінійності 9-12 %.

Керамічні матеріали, отримані спіканням наночасток як стехіометричного складу, так і з надлишком арґентуму, синтезованих золь-гель методом демонстрували при кімнатній температурі в радіочастотному діапазоні значення діелектричної проникності ε~320-370 та відносно низькі діелектричні втрати $\mathrm{tg}\,\delta \sim 2\cdot10^{-3}$.

Дослідження електрофізичних властивостей в надвисокочастотному діапазоні показали, що тонкі плівки $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$ демонструють розмитий максимум діелектричної

При всіх позитивних враженнях від роботи, по ній можна зробити такі зауваження:

1. З дисертації не зовсім зрозуміло, що мав на увазі автор, коли написав, що «при введені магнієвмісних добавок спостерігається … зростання щільності кераміки (табл.3.1.)» (стор. 56).

2. Не можна говорити про «зменшення параметра гратки від 3,965 до 3,962», бо це стоїть на межі точності обчислення (стор. 57).

3. Межі чутливості рентгенівського аналізу не дозволяють помітити 1 мас % MgO, тому він може знаходитись як окрема фаза і не впливати на параметр кристалічної решітки (стор.69) як це вказано на стор. 73.

4. Не вірно зроблено підписи до рисунків, на яких зображені термограми, оскільки шихта не є $BaTi_{0.6}Zr_{0.4}O_3$, а являє собою суміш гідроксокарбонатів для синтезу такого складу. Наприклад рис. 4.5 (стор.90).

5. Не «варто зазначати, що кераміка отримана з наночасток синтезованих гель-золь методом, характеризується дещо вищи значенням параметрів кристалічної решітки (a=4,089 Å), ніж у випадку твердо фазного методу синтезу (a=4,089 Å)» (стор. 98), оскільки це знаходиться на межі точності обчислення .

6. На рис.5.16 не зрозуміло, які фази позначені літерами C, D та E (стор.134).

Оцінюючи дисертаційну роботу О. М. Суслова в цілому слід визнати, що вона має закінчений характер, достовірність наведених даних визначається ретельністю виконання і використанням сучасних хімічних і фізичних методів дослідження, а також теоретичних підходів. Розроблені автором наукові положення обґрунтовані. Це ж можна сказати і про висновки дисертації. Зауваження, які було зроблено, не мають принципового характеру і не впливають на загальну позитивну оцінку роботи.

Сформульовані у дисертації наукові положення, висновки і рекомендації відображено у 16 опублікованих працях, в тому числі в 8 статтях у фахових

виданнях і 8 тезах наукових доповідей. Публікації і автореферат об'єктивно і в достатній мірі відображають зміст дисертаційної роботи.

Вважаю, що дисертаційна робота Суслова Олександра Миколайовича «Синтез, структура та властивості об'ємних та плівкових нелінійних матеріалів на основі сегнетоелектриків зі структурою перовськіту: $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$, $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ ТА $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$» за обсягом експериментальних даних та теоретичних узагальнень повністю відповідає сучасному рівню розвитку хімічної науки та вимогам п. 9, 11, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника» (постанова Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 р.), що висуваються до кандидатських дисертацій і свідчить про наукову зрілість автора та вміння самостійно вирішувати актуальні проблеми у галузі неорганічної хімії, а її автор О. М. Суслов заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Офіційний опонент -
професор кафедри неорганічної
хімії Київського національного
університету імені Тараса Шевченка,
доктор хімічних наук, професор С.А. Неділько

Підпис засвідчую
Вчений секретар
Караульна
04.10.