

ОТЗЫВ
официального оппонента на диссертацию
Винника Дениса Александровича
«Физико-химические основы получения монокристаллических
материалов на основе гексагональных ферритов для применения в
электронике сверхвысоких частот»,
представленную на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности 02.00.04 – физическая химия

Актуальность темы исследования

Развитие электроники предъявляет новые требования к применяемым в её устройствах материалам. Все более востребованной становится возможность оптимизации свойств материала под требования конкретного изделия. Общепринятым вариантом решения задачи модифицирования структуры и свойств материалов является легирование функциональными примесями и/или создание твердых растворов на основе базовых кристаллических матриц.

Заметное место среди материалов электроники, в том числе материалов, работающих при высоких частотах, занимают гексагональные ферриты, в частности, гексаферрит бария и твердые растворы на его основе. Одним из главных преимуществ данного материала является сильная анизотропия структуры и свойств, что обеспечивает высокие значения частот резонанса. При этом замещение атомов железа в кристаллической решетке $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ позволяет варьировать рабочие характеристики получаемых материалов.

В работе Винника Д. А. проведено комплексное исследование условий получения кристаллов на основе гексаферритов, замещенных широким рядом легирующих элементов, изучение их структуры и свойств. Отдельное внимание уделено физико-химическому анализу условий получения гексагональных ферритов, что позволило обоснованно подойти к выбору условий роста, обеспечивающих кристаллизацию фазы гексаферрита.

Структура диссертации

Объем диссертации составляет 215 страниц. Диссертация состоит из введения, пяти глав и основных результатов. Список литературы включает 239 наименований.

Введение содержит обоснование цели и задач исследования. Цель работы заключается в разработке и реализации системного подхода к изучению физико-химических основ получения монокристаллических гексагональных ферритов и твердых растворов на их основе путем термодинамического проектирования ферритсодержащих систем, выращивания монокристаллов и изучения их структуры и свойств, в том числе обоснование возможности их применения в устройствах электроники сверхвысоких частот. Для достижения указанной цели автор запланировал решить следующие задачи:

1) осуществить термодинамическое моделирование фазовых равновесий, реализующихся в системах $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-PbO}$, $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$;

2) создать универсальный лабораторный комплекс для получения кристаллических материалов;

3) разработать методику выбора физико-химических параметров, обеспечивающих получение объемных гексагональных ферритов $(\text{Ba,Sr})_{1-y}\text{Pb}_y\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ и твердых растворов $\text{Ba}_{1-y}\text{Pb}_y\text{Fe}_{12-x}\text{Me}_x\text{O}_{19}$ ($\text{Me} - \text{Al/Ti/Mn/Co/Ni/Cu/W/Zn/Cr}$); вырастить объемные монокристаллы перечисленных составов;

4) изучить влияние условий получения и химического состава гексагональных ферритов $(\text{Ba,Sr})_{1-y}\text{Pb}_y\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, а также растворов $\text{Ba}_{1-y}\text{Pb}_y\text{Fe}_{12-x}\text{Me}_x\text{O}_{19}$ на кристаллическую структуру и магнитные свойства; установить механизмы замещения атомов железа при образовании $\text{Ba}_{1-y}\text{Pb}_y\text{Fe}_{12-x}\text{Me}_x\text{O}_{19}$, установить связь между кристаллическим строением, магнитной структурой и свойствами полученных материалов;

5) провести исследование электродинамических характеристик полученных монокристаллов; подтвердить возможность их применения в устройствах электроники сверхвысоких частот.

Глава 1 содержит обзор литературных сведений о современных представлениях в области кристаллического строения и свойств гексагональных ферритов. В данном разделе диссертации также подробно рассмотрены методы получения и области применения матриц гексаферритов и твердых растворов на их основе.

В Главе 2 представлено описание разработанного для решения задач исследования оборудования для выращивания кристаллов, приведены его характеристики, а именно – скорости вращения и вытягивания кристаллов, рабочие диапазоны температур и т.д. Следует отметить, что созданное оборудование является в определенной степени универсальным: оно полностью обеспечивает решение задач создания новых материалов, в том числе монокристаллических, и дает возможность реализовать все этапы (подготовка исходных компонентов, синтез, выращивания монокристаллов методом спонтанной кристаллизации и на затравку).

Глава 3 содержит результаты фундаментальных исследований - анализ фазовых равновесий, реализующихся в системах, являющихся основой растворов для выращивания монокристаллов гексаферрита бария. Данная глава является основой созданного диссертантом комплексного подхода, позволяющего проводить прогнозируемый и обоснованный выбор физико-химических параметров, что обеспечивает кристаллизацию заданной фазы феррита. В Главе 3 приведены результаты собственных экспериментальных исследований. Кроме того, систематизированы и обобщены ранее опубликованные данные по оксидным системам BaO–Fe₂O₃, PbO–Fe₂O₃, Na₂O–Fe₂O₃, BaO–PbO, BaO–Na₂O, Fe₂O₃–B₂O₃, BaO–B₂O₃, PbO–B₂O₃. Для проведения моделирования применён современный программный комплекс FactSage. Исследование квазидвойных систем дали возможность провести анализ и промоделировать квазитрёхкомпонентные и более сложные системы – BaO–Fe₂O₃–Na₂O, BaO–Fe₂O₃–PbO, BaO–Fe₂O₃–B₂O₃, BaO–Fe₂O₃–PbO–B₂O₃. В результате были построены политермические сечения – BaFe₁₂O₁₉–Na₂O, BaFe₁₂O₁₉–PbO, BaFe₁₂O₁₉–BaB₂O₄, BaFe₁₂O₁₉–(PbO)_{0,9}(B₂O₃)_{0,1}, BaFe₁₂O₁₉–(PbO)_{0,8}(B₂O₃)_{0,2}, BaFe₁₂O₁₉–(PbO)_{0,7}(B₂O₃)_{0,3}.

В Главе 4 представлены результаты работ по получению и исследованию структуры и свойств гексагональных ферритов и твердых растворов на их основе: Ba_{1-y}Pb_yFe₁₂O₁₉, где y от 0 до 0,8; BaFe_{12-x}M_xO₁₉, где M= Al, Ti, Mn, Co, Ni, Cu, W, Zn, Cr, степень замещения x(Al) – до 1,1, x(Ti) – до 1,3, x(Mn) – до 1,7, x(Ni) – до 0,29, x(Co) – до 0,31, x(Cu) – до 0,032, x(W) – до 0,06, x(Zn) – до 0,065, x(Cr) – до 0,07;

$Ba_{1-y}Pb_yFe_{12-x}M_xO_{19}$, где $M = Al, Ti$, степень замещения $x(Al)$ – до 5, $x(Ti)$ до 1, y – до 0,3. Исследование влияния такого ряда легирующих примесей на структуру и свойства исходной матрицы, проведенное в идентичных условиях роста кристаллов, реализовано впервые.

В Главе 5 представлены сформулированные закономерности структурных параметров и функциональных характеристик твердых растворов ферритов, а также результаты исследования функциональных характеристик полученных монокристаллов. Для монокристаллов $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ установлена частотная зависимость поглощения, ее зависимость от содержания алюминия, замещающего железо, и приложенного магнитного поля. По результатам исследования был сделан обоснованный вывод о возможности применения полученных материалов в качестве элементов устройств электроники сверхвысоких частот.

Научная новизна

В диссертационной работе:

- впервые посредством термодинамического моделирования построены согласованные фазовые диаграммы систем Fe_2O_3-PbO , $BaO-PbO$, $Fe_2O_3-B_2O_3$, $PbO-B_2O_3$, $BaO-Fe_2O_3-Na_2O$, $BaO-Fe_2O_3-PbO$, $BaO-Fe_2O_3-B_2O_3$, $BaO-Fe_2O_3-PbO-B_2O_3$;
- опираясь на результаты проведенного моделирования впервые выполнена оценка эффективности использования в качестве растворителей Na_2O , B_2O_3 , PbO , $PbO-B_2O_3$;
- впервые определен комплекс физико-химических параметров (состав питающего раствора, температурный режим), обеспечивающих получение объемных монокристаллов составов $Ba_{1-y}Pb_yFe_{12-x}M_xO_{19}$: ($M = Al, Ti, Mn, Co, Ni, Cu, W, Zn, Cr$), x до 5, y – до 0,8);
- впервые установлено влияние частичного замещения железа атомами $Al, Ti, Mn, Co, Ni, Cu, W, Zn, Cr$ в объемных монокристаллах твердых растворов на основе гексагональных ферритов, выращенных из раствора на основе оксидов натрия и свинца, на структуру и магнитные свойства полученных монокристаллов;
- впервые установлена возможность использования полученных объемных монокристаллов $Ba_{1-y}Pb_yFe_{12-x}Al_xO_{19}$ в качестве элементов устройств электроники

высоких частот. Выращенный из раствора на основе оксида натрия монокристалл состава $\text{BaFe}_{11,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{19}$ обладает резонансной частотой 78,5 ГГц и полосой пропускания 1,6 ГГц на уровне -3 дБ от максимального значения вносимых потерь. Выращенный из раствора на основе оксида свинца монокристалл состава $\text{Ba}_{0,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ характеризуется резонансной частотой 80–90 ГГц в зависимости от регулирующего внешнего магнитного поля, полной шириной кривой резонанса 170 Э, гиромагнитным соотношением 2,8 МГц/Э.

Обоснованность и достоверность результатов проведенного исследования определяется применением современных программных пакетов, методик и средств измерений химического состава, морфологии, структуры и свойств монокристаллов: программное обеспечение для термодинамического моделирования FactSage 7.0, растровая электронная микроскопия, порошковая и монокристаллическая дифрактометрия, спектроскопия рентгеновского поглощения, дифференциальная сканирующая калориметрия, вибрационная магнитометрия, микроволновая характеристика.

Значимость полученных автором диссертации результатов для науки и производства

Результаты работы могут быть использованы при решении широкого ряда задач физической химии, химии твердого тела, кристаллохимии. На их основе становится возможным проводить дальнейшее моделирование многокомпонентных оксидных систем с целью оптимизации условий получения твердых растворов на основе гексагональных ферритов. Полученные материалы целесообразно использовать в промышленности при изготовлении устройств электроники сверхвысоких частот.

Рекомендации по использованию результатов диссертационной работы

Результаты работы целесообразно использовать в учебных курсах по физической химии, химическим технологиям, кристаллографии. Созданные базы термодинамических параметров могут быть применены для моделирования других многокомпонентных оксидных систем. Разработанные методики целесообразно

использовать для получения монокристаллических материалов, пригодных для разработки новых устройств электроники сверхвысоких частот.

Замечания по диссертационной работе

1. Анализ *фазовых равновесий, реализующихся в системах, являющихся основой растворов для выращивания монокристаллов гексаферрита бария* (глава 3) выполнен при условии, что компонентами системы являются исходные оксиды (BaO , Fe_2O_3 , PbO , Na_2O , B_2O_3 , FeO , Na_2O). С точки зрения химической термодинамики выбор компонентов при анализе фазовых диаграмм действительно может быть произвольным. Однако, при анализе таких сложных систем ($\text{BaO-B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{BaO-Na}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ и т.д.) надо принимать во внимание, что в действительности данные системы являются квазибинарными, а полученные фазовые диаграммы являются политермическими разрезами (или в первом приближении квазибинарными сечениями). Более корректно рассчитывать их как T-X-Y изобарические сечения P-T-X-Y диаграмм тройных систем (Ba-O-B , Pb-O-Fe и т.д.). Этот вопрос является принципиальным для контроля нестехиометрического состава фаз химических соединений, из которых выращиваются монокристаллы. Также при численном описании фазовых равновесий необходимо охарактеризовать качество аппроксимации.

2. Раздел 2.3 диссертационной работы *«Установки для роста кристаллов»* составляет важную часть диссертационной работы, что отражено в разделе «ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ» в пункте 4. Однако при детальном описании схемотехнических решений, автор не указывает характеристики конструкционных материалов, в частности, не достаточно точно описаны материалы теплового модуля и тигли, их примесная чистота и реакционная способность по отношению к газовой среде и парам расплавов. К существенным недостаткам конструкций ростовых систем следует отнести отсутствие возможности управления паро-газовой атмосферой. С учетом того, что структурные характеристики и функциональные свойства сложных оксидных кристаллов, которые являются объектами исследований, зависят от дефектов нестехиометрии (в частности, отклонения от

стехиометрии по кислороду), контроль парциального давления кислорода в процессе выращивания кристаллов является весьма актуальным.

3. Современные технологии монокристаллов неразрывно связаны с качеством исходных материалов. К сожалению, в работе автор не уделил должного внимания проблеме примесной чистоты, как исходных веществ, так и выращенных кристаллов. Отсутствует информация о происхождении и квалификации используемых исходных веществ. Также не проведен анализ влияния примесей на структурные и функциональные характеристики выращенных кристаллов.

4. Автор в работе многократно упоминает о выращивании монокристаллов. При этом структурное совершенство полученных кристаллов (кривые качания, плотность дислокаций, микро- и макроблочность) охарактеризовано слабо.

5. В разделе «ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ» автор пишет «3. *Разработана методика обоснованного выбора режимов выращивания кристаллов из флюса*». На самом деле речь идет о выращивании кристаллов из раствора в расплаве.

6. Имеются досадные неточности и опечатки, так на стр.146 написано «В таблице 41 приведены результаты измерений концентрации алюминия, формула полученного кристаллического материала, параметры решетки, а также магнитные характеристики – температура Кюри и намагниченность насыщения», при этом в Таблице 41 алюминий не упоминается.

Высказанные замечания не снижают теоретической и практической значимости работы.

Диссертационная работа оформлена в соответствии с требованиями ВАК. Достоверность и новизна научных положений и выводов и рекомендаций не вызывает сомнений. Автореферат соответствует основному содержанию диссертации. Полнота исследований подтверждается наличием 33 публикаций в рейтинговых отечественных и зарубежных журналах, а также многочисленными выступлениями на отечественных и международных конференциях.

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – Физическая химия по пунктам 2,7,11 области исследования.

