

ФАНО РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.С.
КУРНАКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИОНХ РАН)

119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31. Тел. (495) 952-0787, факс (495) 954-1279, E-mail: info@igic.ras.ru

_____ № _____

на № 159/219 от 14.11.16

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ИОНХ РАН

Чл.-корр. РАН Иванов В.К.



« 12 » декабря 2016 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации

на диссертационную работу Адамцова Артёма Юрьевича

«Получение и свойства гексагональных ферритов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{12-x}\text{MxO}_{19}$ для постоянных магнитов и подложек приборов СВЧ-электроники»,

представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.27.06 – «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники».

Гексаферриты бария нашли широкое применение в производстве постоянных магнитов благодаря уникальному сочетанию высокой коэрцитивной силы, удельного электросопротивления и низкой стоимости.

Благодаря высоким значениям удельного электросопротивления и магнитной анизотропии, модифицированные гексаферриты бария могут быть использованы в качестве подложек приборов СВЧ-электроники. Однако это требует разработки технологии получения гексаферритов с низким значением тангенса угла потерь и высокими значениями магнитной текстуры и плотности.

Для достижения необходимых электромагнитных свойств гексаферритов бария известны работы Смита, Вейна, Канагесана, Созери и др. по применению изоморфных замещений катионов бария и железа катионами других металлов, позволяющие как повысить, так и снизить величину коэрцитивной силы. Однако, влияние изоморфных замещений на физические свойства и эксплуатационные характеристики гексаферритов бария еще недостаточно изучены, что предопределяет актуальность исследований в данном направлении.

Гексаферриты бария обычно получают по классической керамической технологии при высоких температурах спекания до 1350 °С. В значительной степени повышение уровня свойств можно обеспечить изменением технологических режимов измельчения, синтеза и спекания гексаферритов бария, формированием заданной текстуры. Весьма перспективны исследования по разработке поверхностно-активных веществ (ПАВ) для активации порошков при измельчении, позволяющие активировать процессы синтеза и спекания гексаферритов. Увеличение плотности сырых пресс-заготовок также способствует активированному спеканию гексаферритов, что определяет также актуальность разработки связующих веществ и методов, обеспечивающих увеличение плотности сырых заготовок.

С учетом вышеизложенного, тема представленной диссертационной работы, является весьма актуальной.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы из 135 наименований.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы её цель и задачи, охарактеризованы научная новизна и практическая значимость результатов, изложены научные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведен анализ работ, связанных с изучением свойств модифицированных и не модифицированных гексаферритов бария. Из литературных источников вытекает актуальность разработки гексаферритов бария с модифицированными составами для постоянных магнитов и подложек приборов СВЧ-электроники.

Во второй главе приводится описание объекта исследования и методик проведенных экспериментов. Основными объектами исследований являлись порошки и объемные образцы гексаферритов бария, полученные с использованием различных сырьевых компонентов. В качестве исходных материалов для гексаферритов М-типа $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ использовали BaCO_3 , Fe_2O_3 марки ВЧ (высокой чистоты). Для приготовления гексаферритов с общей формулой $\text{BaFe}_{12-x}\text{Me}_x\text{O}_{19}$ с изоморфным замещением оксида железа использовали оксиды алюминия, скандия, галлия.

В третьей главе представлены результаты исследования влияния изоморфных и модифицирующих добавок на структуру и свойства гексаферритов бария на эксплуатационные характеристики изделий. Изоморфные замещения оксида железа в гексаферритах с общей формулой $\text{BaFe}_{12-x}\text{Me}_x\text{O}_{19}$ позволяют увеличить коэрцитивную силу, если радиус катиона металла меньше радиуса Fe^{3+} , и снизить этот параметр, если радиус катиона металла больше радиуса Fe^{3+} .

В четвертой главе предложены новые поверхностно-активные и связующие вещества, улучшающие реологические свойства порошков и суспензий, снижающие температуру спекания.

В пятой главе исследованы особенности технологии получения гексаферритов бария для приборов СВЧ-электроники и постоянных магнитов. В работе получены поликристаллические гексагональные

ферриты для подложек СВЧ-техники с низкой коэрцитивной силой и высоким удельным электросопротивлением.

Основной целью диссертационной работы является исследование механизмов влияния изоморфных замещений на свойства гексаферритов бария с целью выбора добавок для получения материалов с заданным уровнем свойств.

К числу основных задач можно отнести разработка легирующих и модифицирующих добавок к гексаферритам бария для увеличения коэрцитивной силы и магнитной энергии постоянных магнитов. Разработка легирующих и модифицирующих добавок к гексаферритам бария для подложек приборов СВЧ-электроники с целью уменьшения коэрцитивной силы и тангенса угла потерь, увеличения электросопротивления, плотности и магнитной текстуры. Разработка технологии активированного спекания гексаферритов бария с модифицированным составом и заданной текстурой для получения постоянных магнитов и подложек приборов СВЧ-электроники с улучшенными частотными и электромагнитными характеристиками.

Разработаны базовые составы модифицированных гексаферритов бария, обеспечивающие получение постоянных магнитов и подложек для СВЧ-приборов с заданными свойствами.

Установлено, что изоморфные замещения оксида железа в гексаферритах с общей формулой $\text{BaFe}_{12-x}\text{Me}_x\text{O}_{19}$ оксидом алюминия позволяет увеличить коэрцитивную силу в 2,5 раза, а изоморфные замещения оксидом скандия приводят к снижению этого параметра в 3 раза.

Разработаны новые составы поверхностно-активных веществ на основе лимонной кислоты, изопропилового спирта и полиэлектролитов, повышающие активность порошков к синтезу и спеканию, снижающие вязкость и повышающие устойчивость водных суспензий гексаферритов.

Разработаны составы связок для гранулирования тонкодисперсных порошков гексаферритов, химически устойчивых к легирующим добавкам,

повышающих производительность операции гранулирования в 2...3 раза, плотность пресс-заготовок на 10...15 %.

Вышеперечисленные исследования и результаты позволили разработать технические условия на изготовление гексаферритов с низкой температурой спекания.

Научная новизна заключается в определении характера и степени влияния комплексных добавок, содержащих кальций, кремний, бор, алюминий, галлий, скандий, лантан и др. на температуру спекания, процессы формирования микроструктуры и магнитные свойства гексагональных ферритов. Установлена связь между изменением параметров кристаллической решетки гексаферрита бария и коэрцитивной силой при использовании изоморфных замещений оксида железа.

Показано, что мокрое измельчение исходных ферритообразующих компонентов и синтезированной шихты гексаферритов с использованием поверхностно-активных веществ на основе лимонной кислоты и изопропилового спирта, формирующих слабокислую среду с $\text{pH} = 5-6$, обеспечивает формирование активных гелеобразных прослоек на поверхности частиц, позволяющее активировать последующие операции синтеза и спекания гексаферритов.

Установлено, что заметное повышение плотности и текстуры анизотропных гексагональных ферритов бария достигается мокрым прессованием в магнитном поле при введении полиэлектролитов в водные суспензии. Полиэлектролиты, адсорбируясь на поверхности частиц феррита, формируют двойной электрический слой, снижающий межчастичное трение и облегчающий ориентацию частиц во внешнем магнитном поле.

Разработан способ повышения активности частиц гексаферритов бария при мокром измельчении с помощью поверхностно-активных веществ и дополнительным введением карбоната кальция, позволяющий снизить температуры синтеза и последующего спекания на 30-50⁰С.

Установлены закономерности влияния состава связки на реологические свойства суспензий, гранул и паст, что позволило заметно снизить энергозатраты на операциях сушки и гранулирования порошков, а также на операции изготовления пресс-заготовок из гексаферритов.

Практическая значимость полученных автором результатов заключается в разработке способа измельчения смеси карбонатов бария и оксида железа в производстве гексаферрита бария, что подтверждено 4 заявками на патент (№2015156766 от 29.12.2015, №2015156767 от 29.12.2015, №2015156769 от 29.12.2015, №2015156770 от 29.12.2015).

Достоверность и обоснованность основных положений и выводов диссертационной работы подтверждены применением современных методов исследований, воспроизводимостью результатов эксперимента, согласованием полученных результатов с литературными данными, а также практической апробацией полученных в работе результатов.

Основные результаты работы доложены и обсуждены на 4 конференциях и симпозиумах. Автором опубликовано 17 печатных работ, в том числе 3 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК России, 3 статьи в журналах, входящих в базу WoS и 1 статья, входящая в базу Scopus.

В соответствии с поставленной целью, настоящая диссертационная работа является логически завершенным научным исследованием, содержащим новое решение актуальной задачи: получение гексагональных ферритов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{12-x}\text{M}_{\text{ex}}\text{O}_{19}$ для постоянных магнитов и подложек приборов СВЧ-электроники.

Результаты работы могут быть рекомендованы для промышленного получения гексаферритов бария с модифицированным составом и заданной текстурой для получения постоянных магнитов и подложек приборов СВЧ-электроники с улучшенными частотными и электромагнитными характеристиками. С результатами работы следует ознакомиться АО «НПП «ИСТОК»», ООО «Нева – Феррит», АО «НИИ «Феррит-Домен».

Полученные в диссертационной работе результаты имеют важное фундаментальное значение для развития науки в нашей стране.

Диссертация изложена в логически последовательной форме, а ее содержание соответствует паспорту заявленной специальности 05.27.06: «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники», п.п. 1 – 4.

Диссертация оформлена в соответствии с требованиями ВАК. Автореферат в достаточной степени полно отражает содержание работы и дает представление о достигнутых результатах.

По диссертационной работе имеются **следующие замечания:**

1. Не приведены результаты распределения Al^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+} по подрешеткам, данные результаты важны для изучения магнитных параметров гексагональных ферритов: удельной и остаточной намагниченности, коэрцитивной силы, прямоугольности петли гистерезиса.

2. В главе 5 не представлена информация о фазах, образующихся при спекании гексагонального феррита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, модифицированного оксидами Sc_2O_3 и La_2O_3 .

3. В главе 3 отсутствуют сравнительные результаты мёссбауэровской спектроскопии для классического гексаферрита бария и гексаферрита бария, легированного Al_2O_3 .

4. В диссертации присутствуют опечатки на стр. 73, 129.

Данные замечания не снижают общую высокую оценку работы, которая выполнена на современном научно – техническом уровне, а ее результаты могут быть использованы в научном и прикладном плане.

Заключение

Диссертационное исследование Адамцова Артёма Юрьевича представляет завершённую научно – исследовательскую работу, выполненную на актуальную тему: получение гексагональных ферритов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{12-x}\text{Me}_x\text{O}_{19}$ для постоянных магнитов и подложек приборов СВЧ-электроники.

Представленные в работе результаты исследования достоверны, выводы и рекомендации обоснованы. Работа выполнена на высоком теоретическом, экспериментальном и аналитическом уровне.

Диссертационная работа Адамцова А.Ю. «Получение и свойства гексагональных ферритов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ для постоянных магнитов и подложек приборов СВЧ-электроники» соответствует требованиям ВАК РФ п.24 «Положение о порядке присуждения ученых степеней» (в редакции Постановления Правительства РФ от 24.09.2013 №842), а ее автор, Адамцов А.Ю., заслуживает присуждение ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.27.06 – «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники».

Содержание работы, автореферат и отзыв на диссертацию Адамцова А.Ю. рассмотрены и одобрены на заседании секции «Синтез и изучение новых неорганических веществ и материалов» Ученого совета Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук «08» декабря 2016 года, протокол №9.

Главный научный сотрудник, д.х.н.

член-корреспондент РАН



Изотов А.Д.

Зав. лабораторией полупроводниковых

и диэлектрических материалов



Васильев М.Г.

д.т.н., профессор

