

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор НовГУ

по научной работе

А. Б. Ефременков

2023 г.

Отзыв

ведущей организации на диссертационную работу
Кабирова Юрия Вагизовича на тему «**Магниторезистивные и диэлектрические свойства композитов и неупорядоченных структур на основе перовскитов**» на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук по специальностям
1.3.12. Физика магнитных явлений,
1.3.8. Физика конденсированного состояния

Актуальность избранной темы. Современную технику сложно представить себе без композитных и других гетерогенных материалов. Известно, что привлекательными являются некоторые эффективные физические свойства композитов, не присущие его компонентам. Особенно интересны композиты и неупорядоченные материалы, находящиеся в неравновесном или критическом состоянии, что, в частности, позволяет управлять их электрическими и другими свойствами с помощью внешних магнитных, механических или тепловых воздействий. Это относится, например, к композитам с объемными соотношениями компонентов вблизи порога перколяции, причем один из компонентов имеет высокую проводимость и заметные ферромагнитные свойства. Именно такие композитные материалы исследуются в диссертационной работе. Помимо проявления магниторезистивности в таких композитных материалах, автором впервые обнаружены в них магнитодиэлектрические свойства. Подобные

функциональные материалы создаются и исследуются в настоящее время, при этом актуальность приобретают вопросы управления конкретными физическими свойствами новых материалов. Кроме того, тематика диссертации нацелена на исследования фундаментальных связей в треугольнике «состав – структура – свойства» в керамиках сегнетоактивных твердых растворов, что является актуальным в плане многочисленных применений этих функциональных материалов

Диссертационная работа Кабирова Ю. В. посвящена экспериментальному исследованию и установлению связей магниторезистивных, магнитодielekтрических свойств композитных систем на основе перовскитов с их структурой, составом и морфологией, а также исследованию структурных особенностей, dielectricких свойств и фазовых переходов в ряде неупорядоченных систем. Следует отметить актуальность диссертационной тематики и большое число вопросов, которые не были решены в данной области науки до начала диссертационных исследований Кабирова Ю. В.

Новизна исследований и полученных результатов. Диссертационную работу Кабирова Ю. В. отличает высокая степень новизны исследования и полученных результатов. Это связано прежде всего с тем, что впервые:

- в результате исследований синтезированных гетерогенных керамических материалов на основе LSMO и изолирующей фазы Sb_2O_3 , GeO_2 , $Li_4P_2O_7$ на пороге перколяции показано проявление отрицательной магниторезистивности на уровне до 15 % в магнитном поле 16 кЭ;
- изучено проявление вблизи порога перколяции положительной магниторезистивности на уровне 15 % в магнитном поле до 15 кЭ в новых композитных материалах на основе LSMO и графита с различным соотношением массовых концентраций компонентов;
- экспериментально установлено проявление магнитодielekтрического эффекта с отрицательной dielectricкой проницаемостью для

композитов LSMO/GeO₂ при соотношении компонентов вблизи порога перколяции в области частот ниже плазменной. При комнатной температуре значения магнитодиэлектрического коэффициента достигают 23 %;

– показано, что композитные материалы LSMO/LDPE, проявляют вблизи порога перколяции как магниторезистивные свойства (2% в поле 15 кЭ), так и несобственную пьезорезистивность (17 % при одноосном давлении 275 кПа);

– обнаружен переход к импедансу индуктивного типа в низкочастотной области дисперсии диэлектрической проницаемости CaCu₃Ti₄O₁₂;

– показано, что в композите 0,05SrFe₁₂O₁₉/0,95CaCu₃Ti₄O₁₂ при температурах от 200 до 300 К магнитная восприимчивость не является аддитивной суммой значений восприимчивостей компонентов;

– показано существование реконструктивного фазового перехода «перовскит - ильменит» для CdTiO₃, осуществляемого с помощью механического воздействия типа «интенсивной пластической деформации» на перовскитовую фазу поликристаллического CdTiO₃;

– исследованы фазовые переходы в синтезированных твердых растворах PbZr_{1-x}Hf_xO₃ при x = 0,3; 0,5; 0,7 в области температур от 20 до 300 °С, и установлена последовательность фазовых переходов: орторомбическая фаза O₁ (Pbam) - орторомбическая фаза O₂ (A2mm) - кубическая фаза (Pm3m);

Практическая значимость. Экспериментальные результаты по магниторезистивности двухкомпонентных керамических композитов, содержащих LSMO, показали возможность управления величиной и знаком магниторезистивности данных композитов с различными матричными компонентами. Положительная и отрицательная магниторезистивности материалов могут быть использованы в датчиках постоянного магнитного поля, как по отдельности, так и в их комбинации. Предложен новый подход к исследованию магнитодиэлектрических свойств проводящих

магниторезистивных композитов, характеризующихся отрицательным диэлектрическим откликом на частотах ниже плазменной. Следует отметить также относительно простые технологические приемы изготовления предложенных магниторезистивных композитов, которые исследованы в диссертации Кабирова Ю.В. Экспериментально показано существование структурного фазового перехода «перовскит - ильменит» в CdTiO_3 , что представляется важным при сравнительном анализе фазовых переходов и физических свойств других сегнетоэлектриков и родственных материалов, испытывающих полиморфные фазовые переходы.

Основные результаты работы. В результате проведения и анализа экспериментальных исследований автор получил ряд новых и важных результатов. Отметим, что основное внимание в работе посвящено физическим процессам в функциональных материалах в определенной области критических явлений – вблизи порога перколяции или фазовых переходов. Наиболее значительными являются следующие основные результаты диссертации Кабирова Ю. В.

1. Показана возможность управления знаком магниторезистивности: вблизи порога перколяции в композитах $\text{LSMO}/\text{Sb}_2\text{O}_3$, LSMO/GeO_2 , $\text{LSMO}/\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$, LSMO/C . Вблизи порога перколяции в них достигаются высокие значения отрицательного или положительного изотропного магнитосопротивления.

2. Установлено, что в композитах $\text{LSMO}/(\text{GeO}_2, \text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7)$ с составами вблизи порога перколяции наблюдается значительный несобственный магнитодиэлектрический эффект. При этом знак диэлектрического отклика отрицателен на измерительных частотах ниже плазменной.

3. Показано, что синтезированные композитные материалы LSMO/LDPE (полиэтилен) проявляют вблизи порога перколяции как магниторезистивные свойства в постоянном магнитном поле, так и несобственную пьезорезистивность при одноосном давлении.

4. Обнаружено проявление отрицательного диэлектрического отклика в $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ в области низких частот порядка ($10^{-3} \dots 10^{-2}$) Гц после длительного отжига.

5. Показано неаддитивное изменение магнитных свойств парамагнитной компоненты $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ в керамике $0,05\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/0,95\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ в магнитном поле, которое связано с так называемым «подмагничиванием» $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ частицами гексаферрита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

6. Обнаружен реконструктивный фазовый переход перовскит - ильменит в CdTiO_3 при механическом воздействии со сдвигом.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов.
Представленные в диссертационной работе Кабирова Ю.В. результаты, являются достоверными, а выводы и основные положения вполне обоснованы с физической точки зрения. Это обеспечено использованием известных методов исследования, воспроизводимостью полученных результатов и соответствию их представлениям физики магнитных явлений, а также физики конденсированного состояния. Результаты исследований коррелируют с литературными данными по близким направлениям исследований.

Содержание диссертации, ее завершенность в целом, замечания.
Диссертация Кабирова Ю. В. состоит из введения, семи глав, которые содержат оригинальные результаты, заключения, списка литературы из 304 наименований, содержит 246 страниц текста, 104 рисунка и 14 таблиц.

Во введении сформулированы цель и задачи, решаемые в диссертационной работе, показаны их актуальность, новизна и практическая значимость.

В первой главе представлен достаточно подробный аналитический литературный обзор с учетом цели диссертационного исследования. Рассмотрены теоретические представления и экспериментальные результаты исследований по магниторезистивным свойствам композитов и неупорядоченных систем, особенно на основе манганитов. Показана

перспективность использования $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ в качестве основы для таких композитов.

Во второй главе приведено описание оригинальных методик синтеза композитов с отрицательной и положительной магниторезистивностью, а также методов их экспериментального исследования.

В третьей главе приведены результаты исследований диэлектрических свойств приготовленных композитных материалов. Важно отметить, что диэлектрический отклик таких материалов на частотах ниже плазменной отрицателен. В области частот от 1 кГц до 1 МГц показана возможность управления диэлектрическим откликом композитов с помощью постоянного магнитного поля.

В четвертой главе рассмотрены новые, синтезированные в данной работе композиты, отличающиеся следующими особенностями физических свойств: изменение электрического сопротивления при воздействии одноосного давления и магниторезистивный эффект. Приводится физическая интерпретация наблюдаемых физических явлений в данных композитах.

В пятой главе приводятся результаты исследований проявления на низких частотах отрицательного диэлектрического отклика перовскита $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ и гексаферрита $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. В этой главе также приведены и подробно обсуждены результаты исследований магнитных свойств и микроструктуры композитных образцов $(\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19})_{x_m}(\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12})(1 - x_m)$ при массовой доле $x_m = 0,05$. В композите $(\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19})_{0,05}(\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12})_{0,95}$ ферромагнитные включения гексаферрита стронция намагничивают спины ионов меди на границе раздела $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

В шестой главе приведены результаты рентгеноструктурных исследований полиморфных фазовых переходов сегнетоактивных CdTiO_3 , $\text{PbZr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$ со структурой перовскита. Для перовскита CdTiO_3 (P) обоснована возможность фазового перехода в ильменитовую фазу CdTiO_3 (I) при комнатной температуре с помощью интенсивного силового воздействия со сдвигом. С помощью рентгеноструктурных методов и методов

диэлектрической спектроскопии показано, что в керамиках твердых растворах $\text{PbZr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$ ($x = 0,3; 0,5; 0,7$) промежуточная фаза между антисегнетоэлектрической (Pbam) и высокотемпературной параэлектрической (Pm3m) является сегнетоэлектрической (A2mm), подобной сегнетоэлектрическим ромбическим фазам BaTiO_3 и KNbO_3 .

В седьмой главе установлено корреляционное соответствие температурных трансформаций атомной структуры и электрофизических свойств сегнетоактивного Pb_2CdWO_6 . В области фазового перехода в параэлектрическую фазу наблюдаются высокие значения диэлектрической проницаемости ϵ . Отдельно рассмотрены примеры поглощения энергии электромагнитного поля композитами. Показано, что в синтезированных керамических композитных образцах $75\%\text{LSMO}/10\%\text{GeO}_2/15\%\text{NaF}$ вследствие потерь энергии на перемагничивание и электрическую переполаризацию магнитных и диэлектрических кластеров величина поглощения СВЧ-энергии электромагнитного поля в диапазоне частот от (3... 12) ГГц достигает $L = 15$ дБ.

По материалам диссертации Кабировым Ю. В. опубликованы 29 статей, входящих в установленный ВАК при Минобрнауки России перечень ведущих российских и зарубежных изданий. Результаты диссертационных исследований регулярно докладывались на всероссийских и международных конференциях и хорошо известны специалистам. Содержание глав диссертации хорошо подкреплено ссылками на работы соискателя и указывает на полноту опубликования диссертационных результатов. В целом представленные в семи главах результаты в достаточной мере систематизированы, а сама диссертация по логике и полноте изложения носит завершённый характер.

По диссертации Кабирова Ю. В. можно сделать следующие замечания.

1. Задача «разработать физические основы конструирования многокомпонентных композитов» представляет собой скорее технологическую проблему, чем научную.

2. Сравнительная характеристика композитов, синтезированных в диссертации, а также известных из литературы, проведена фрагментарно. Например, не приводятся численные значения чувствительности и наименьших регистрируемых величин напряженности магнитного поля H для известных многослойных композитов, несобственных мультиферроиков типа пьезоэлектрик - магнитоотрицательный материал.

3. В диссертации отмечается уменьшение удельной намагниченности композитов манганит - оксид германия с увеличением содержания оксида германия. Однако детального изучения магнитных свойств составов вблизи порога перколяции манганит - оксид германия проведено не было. Подобное исследование могло бы привести к созданию композитов с более высокими значениями магниторезистивности.

4. При измерении намагниченности композита $0,05\text{SFO}/0,95\text{SFO}$ для повышения степени достоверности данных следовало бы выполнить их не только в поле 1 кЭ , но в постоянных магнитных полях 2 кЭ и более.

5. В диссертационной работе не всегда корректно употребляются обозначения. Например, массовые доли и атомные доли на с. 201 диссертации приведены соискателем некорректно.

Указанные выше замечания и недостатки не меняют общей положительной оценки диссертационной работы Кабирова Ю.В. Результаты его диссертации полностью опубликованы в рецензируемых журналах и являются существенным вкладом в развитие физики магнитных явлений в композитах, а также физики конденсированного состояния в области сегнетоэлектриков и родственных материалов.

В диссертации детально исследованы внешне разнородные явления, объединенные тем, что все они происходят в областях неустойчивости. Это либо фазовые переходы, либо воздействия магнитных полей в гетерогенных материалах вблизи порога перколяции, либо в области структурной неустойчивости. Во всех этих случаях достигается управление как

магнитными свойствами, так и откликами композитов (электрическим и диэлектрическим) на внешние воздействия. Безусловно, помимо чисто академического интереса эти достижения имеют и практическое значение, стимулирующее сразу несколько направлений развития таких интересных приложений, как магнитодиэлектрический отклик в магниторезистивных композитах на частотах ниже плазменной, разработка новых керамических датчиков магнитных полей и т. п. Полученные диссертационные результаты являются новыми и оригинальными, в разумной мере согласующимися с известными на сегодняшний день физическими представлениями.

Диссертация Кабирова Ю. В. является законченной оригинальной научно-исследовательской работой, соответствующей паспортам специальностей 1.3.12. Физика магнитных явлений и 1.3.8. Физика конденсированного состояния. Результаты являются обоснованными и достоверными. Название диссертации и автореферат полностью отражают содержание работы. Автореферат содержит все пункты, предусмотренные ВАК.

Результаты диссертации могут быть использованы в учебных и научных учреждениях и технологических центрах, специализирующихся на исследованиях магнитных и электрических явлений в композитах и керамиках, а также при изложении учебного материала в спецкурсах для магистрантов и аспирантов вузов. Среди организаций можно упомянуть МГУ им. М.В. Ломоносова (г. Москва), ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН (г. Санкт-Петербург), ВГТУ и ВГУ (г. Воронеж), ЮФУ (г. Ростов-на-Дону), УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (г. Екатеринбург), СФУ (г. Красноярск), КФТИ (г. Казань), КФУ им. В.И. Вернадского (г. Симферополь).

Таким образом, диссертационная работа Кабирова Ю.В. по актуальности выбранной темы, степени обоснованности научных положений и выводов, их достоверности и новизне и удовлетворяет требованиям пп. 9-14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, а ее автор – Кабиров

Юрий Вагизович – несомненно, заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальностям: 1.3.12. Физика магнитных явлений и 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Настоящий отзыв подготовлен доктором физико-математических наук, профессором, заведующим кафедрой проектирования и технологии радиоаппаратуры ФГБОУ ВО «Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого» Бичуриным Мирзой Имамовичем (специальность – Физика магнитных явлений). Адрес: 173003, г. Великий Новгород, ул. Большая Санкт-Петербургская, д.41, тел.: +7 (911)643 8285, e-mail: Mirza.Bichurin@novsu.ru

Отзыв рассмотрен и одобрен на расширенном заседании кафедры проектирования и технологии радиоаппаратуры (Протокол № 8 от 03.04.2023г).

Сведения о ведущей организации – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого».

Адрес: 173003, г. Великий Новгород, ул. Большая Санкт-Петербургская, д. 41.

Тел.: +7 (8162) 62-72-44 Факс: +7 (8162) 97-45-26

Электронная почта: novsu@novsu.ru

Сайт: <https://novsu.ru/>

Заведующий кафедрой проектирования
и технологии радиоаппаратуры

Бичурин Мирза Имамович