

## ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации **Кабирова Юрия Вагизовича** "*Магниторезистивные и диэлектрические свойства композитов и неупорядоченных структур на основе перовскитов*", представленной на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по двум научным специальностям 1.3.12. Физика магнитных явлений и 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Одной из наиболее важных материаловедческих задач, решаемых сегодня, является синтез новых функциональных материалов с заданными физическими свойствами для различных устройств и, прежде всего, изделий электронной техники. Здесь можно выделить направление, связанное с разработкой новых материалов, обладающих значительными магнитоэлектрическим, магнитодиэлектрическим и магниторезистивным эффектами, а также материалов, характеризующихся специфическими диэлектрическими свойствами.

Разработка таких материалов ведется различными путями. Одним из них является развитие технологии получения сложных магнитодиэлектрических и других композиционных систем различной связности и состава и различным масштабом неоднородностей. Разработка таких материалов невозможна без решения ряда фундаментальных проблем физики и химии твердого тела.

Наряду с этим существуют и другие подходы. Например, такие как варьирование химического состава, субструктуры химически однородного материала, искусственное создание в нем дефектов определенного типа и т.д.

Установление связи между реальной структурой твердого тела и его физическими свойствами уже продолжительное время остается одной из наиболее важных и в тоже время одной из наиболее сложных проблем физики конденсированного состояния.

В связи с вышеизложенным диссертация *Кабирова Ю.В.*, основной **целью** которой стало экспериментальное исследование и установление связей магниторезистивных, магнитодиэлектрических свойств композитных систем на основе перовскитов с их структурой, составом и морфологией, а также исследование структурных особенностей и фазовых переходов в таких неупорядоченных системах», представляется, несомненно, **актуальной**.

Для достижения поставленной цели автором были решены следующие задачи:

1. Разработаны физические основы конструирования многокомпонентных композитов, содержащих магнитный полупроводник  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  и диэлектрическую фазу ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$  и другие диэлектрики) или графит, а также полиэтилен низкой плотности (LDPE) с различными массовыми

концентрациями, и исследовать электрические, магниторезистивные и пьезорезистивные свойства этих композитов.

2. Установлена связь между величиной отрицательного диэлектрического отклика композита на основе твердого раствора  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  с изолирующими фазами  $\text{GeO}_2$  или  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$  вблизи порога перколяции и величиной напряженности магнитного поля (магнитодиэлектрический эффект).

3. Показана возможность одновременного существования несобственного пьезорезистивного отклика и магниторезистивности в синтезированных композитах LSMO/полиэтилен (LDPE).

4. Установлено влияние структурных особенностей керамики  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  на проявление отрицательного диэлектрического отклика в ней в области частот от  $10^{-3}$  до 1 Гц.

5. Выявлены причины эффекта «подмагничивания» в новых композитах  $0,05\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/0,95\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  в магнитном поле.

6. Проведен анализ особенностей синтеза и реконструктивных фазовых переходов в  $\text{CdTiO}_3$  «ильменит - перовскит» рентгеноструктурным методом «in situ» и показать возможность обратного перехода «перовскит-ильменит» после механоактивации.

7. Установлена последовательность температурных фазовых переходов в твердых растворах  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$  при  $x = 0,3; 0,5; 0,7$  по рентгеноструктурным данным методом «in situ».

8. Установлены корреляции электрофизических параметров и структурных фазовых изменений  $\text{Pb}_2\text{CdWO}_6$  в области температур от 20 до 500 °С.

9. Изучены физические причины значительного поглощения композитами на основе LSMO энергии электромагнитного излучения в СВЧ-диапазоне.

Предваряя обсуждение работы, следует заметить, что объекты, задачи и результаты диссертации *Кабирова Ю.В.*, коррелируют с формулами обоих заявленных специальностей: 1.3.12. Физика магнитных явлений и 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Авторский список работ по теме диссертации содержит статьи, опубликованные в журналах, по своей тематике относящихся как к одной, так и другой специальности.

Считаю, что отнесение диссертации сразу к двум достаточно близким, по сути, специальностям разумным, поскольку было бы трудно в рамках только одной из специальностей изложить достаточно обширный и разносторонний материал диссертации.

Работа состоит из введения, семи глав, заключения, списка литературы из 304 наименований, а также списка основных публикаций автора по теме диссертации. Она изложена на 246 страницах, включая 104 рисунка, 14 таблиц.

Работа хорошо *апробирована*. Ее основные результаты были представлены на многочисленных российских и международных конференциях и семинарах и опубликованы в 29 научных статьях, в входящих в перечень изданий, рекомендованный ВАК РФ для докторских диссертаций. По результатам исследований получен патент РФ.

Автореферат диссертации *соответствует содержанию* и структуре диссертации и адекватно отражает полученные в работе результаты.

**Достоверность** полученных в работе Ю.В. Кабирова результатов обеспечена путем комбинированного использования комплекса взаимодополняющих современных экспериментальных методов, согласия теоретических и экспериментальных результатов, применения апробированных методов экспериментальных исследований и метрологически аттестованной измерительной аппаратуры, проведения исследований на большом числе образцов каждого состава.

Все это дает основание считать полученные результаты достоверными и надежными, а сформулированные положения и выводы – обоснованными.

**Во введении** дана общая характеристика работы. Обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы основные научные цели и задачи исследования, определены объекты исследования. Особое внимание уделено обоснованию новизны, научной и практической ценности полученных результатов. Сформулированы основные научные положения, выносимые на защиту, представлены сведения о личном вкладе автора в диссертационную работу, приведены данные об апробации результатов работы, публикациях, объеме и структуре работы.

**В первой главе** приведен литературный обзор по теме исследования. Представлен анализ экспериментальных и теоретических работ касающихся явлений магниторезистивности в неупорядоченных системах (композитах и твердых растворах). Рассмотрены физические механизмы проявления отрицательной изотропной магниторезистивности в керамических композитах, приведены существующие теоретические модели явления. Показана перспективность использования манганита  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LSMO) в качестве основы для композитов, обладающих магниторезистивным эффектом.

**Вторая глава** содержит описание методов получения композиционных материалов с отрицательной и положительной магниторезистивностью, а также результаты их аттестации. Представлена информация относительно экспериментального оборудования, используемого при проведении исследований.



*В третьей* главе представлены результаты исследования влияния магнитного поля на диэлектрические свойства композитов, в которых концентрация одного из компонентов близка к концентрации, соответствующей к порогу перколяции: 80%LSMO/20%GeO<sub>2</sub> и 85%LSMO/15%Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Эти составы отличающихся управляемой по величине диэлектрической проницаемостью с отрицательным знаком на частотах ниже плазменной частоты.

Показано, что магнитодиэлектрический отклик обусловлен возрастанием проводимости вблизи порога перколяции под действием магнитного поля, то есть магниторезистивным эффектом. На частотах ниже плазменной такие материалы характеризуются отрицательной диэлектрической проницаемостью.

*В четвёртой главе* подробно рассмотрены результаты исследования материала (100 - xm)LSMO/xmLDPE при xm = 7; 8; 9; 12; 15; 17; 18; 22 массовых процентов (LDPE - полиэтилен низкой плотности), обладающего одновременно магниторезистивным и несобственным пьезорезистивным эффектами.

В качестве эластичного матричного материала выбран полиэтилен низкой плотности. Проводящий компонент - LSMO манганит, имеющий сравнительно низкое удельное сопротивление.

Наилучшие значения коэффициента пьезорезистивности относятся к композиту 85%LSMO/(15%LDPE) при внешнем одноосном давления Pp = 2,7·10<sup>5</sup> Па и средней чувствительности около 8,40 мОм/Па. Магниторезистивные свойства сильнее всего проявляются у композита 88%LSMO/12%LDPE, для которого при напряженности поля H = 15 кЭ магниторезистивность составляет 2,5 %.

Таким образом, исследованные полимерсодержащие композиты типа LSMO/LDPE с определенными массовыми концентрациями компонентов могут одновременно играть роль сенсоров как механического давления, так и магнитных полей.

*Пятая глава* затрагивает вопросы, касающиеся наблюдения отрицательной диэлектрической проницаемости в диэлектрических материалах CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (CCTO) и SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> (SFO) в области низких частот от 10<sup>-3</sup> до 10<sup>-1</sup> Гц. Помимо этого обсуждаются результаты исследований магнитных свойств и микро-структуры композита 0,05(SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>)xm – 0,95(CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>).

Соединение CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (CCTO) характеризуется колоссальным значением диэлектрической проницаемости (порядка 10<sup>5</sup>) на частотах до 1 МГц при комнатной температуре. Экспериментально показано, что повышение концентрации дефектов различного рода, происходящее после длительного

отжига (20 часов и более), приводит к проявлению отрицательных значений диэлектрической проницаемости на частотах  $f$  около  $10^{-2}$  Гц.

Обнаружено, что для композита  $0.05\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/0.95\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  при температурах от 200 К до 300 К линии электронного парамагнитного резонанса объединяются в одну, что указывает на общность магнитного отклика композита. При этом экспериментальное значение эффективного магнитного момента композита не может быть представлено просто как сумма магнитных моментов компонентов. Показано, что парамагнитный отклик композита  $0.05\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/0.95\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  области температур от 200 до 300 К является результатом взаимодействия магнитных систем SFO и ССТО. В данном композите ферромагнитные включения SFO поляризуют спины ионов меди на границе раздела SFO - ССТО.

В **шестой главе** изложены результаты рентгеноструктурных исследований полиморфных фазовых переходов следующих синтезированных перовскитов:  $\text{CdTiO}_3$ ,  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$ , проведенные в широком интервале температур. Представлены экспериментальные результаты исследований фазового перехода перовскит - ильменит в соединении  $\text{CdTiO}_3$  в результате интенсивного силового воздействия (ИСВ) со сдвигом. Эффекты воздействия ИСВ сравниваются для различных модельных сегнетоэлектриков:  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{PbTiO}_3$ .

Для титаната бария и титаната свинца воздействие ИСВ привело к увеличению объемов кристаллической ячейки, расширению дифракционных отражений - аналогично наблюдаемому при измельчении кристаллов. Рентгеноструктурные данные свидетельствуют о тенденции к переходу в кубическую фазу сегнетоэлектриков титаната бария и титаната свинца.

Результаты рентгеноструктурных и диэлектрических исследований показали, что в твердых растворах  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$  ( $x = 0,3; 0,5; 0,7$ ) промежуточная фаза между антисегнетоэлектрической ( $\text{Pbam}$ ) и высокотемпературной параэлектрической ( $\text{Pm3m}$ ) фазами является сегнетоэлектрической ( $\text{A2mm}$ ).

В **главе 7** обсуждаются результаты исследования атомной структуры и диэлектрических свойств сложного оксида  $\text{Pb}_2\text{CdWO}_6$  (PCW). Установлено, что фазовый переход из орторомбической  $\text{Pmmm}$  ( $\text{D2h1}$ ) в кубическую фазу  $\text{Fm3m}$  ( $\text{Oh5}$ ) сопровождается резким скачком диэлектрической проницаемости, достигающей в максимуме 14000.

Обсуждаются радиопоглощающих композитные материалы с содержанием компонентов LSMO,  $\text{GeO}_2$ , NaF,  $75\%\text{LSMO}/10\%\text{GeO}_2/15\%\text{NaF}$ . Величина поглощения СВЧ-энергии для таких образцов в частотном диапазоне от 3 ГГц до 12 ГГц достигает 15 дБ. Показана связь температурного фазового перехода

ферромагнетик - парамагнетик LSMO в композите 85%LSMO/15%СМС с максимумом поглощения СВЧ-энергии в области частот 3,2 - 11,5 ГГц.

В **заключении** автором приведены основные результаты и сформулированы выводы по диссертационной работе.

На основании большого объема проведенных экспериментальных исследований и их анализа автором получен ряд важных, принципиально **новых результатов**:

1. В композитах  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3/\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3/\text{GeO}_2$ ,  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3/\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3/\text{C}$  с составом близким к порогу перколяции достигаются высокие значения как отрицательного, так и положительного изотропного магнитосопротивления, обусловленного спинзависимым туннелированием электронов в магнитных туннельных контактах и взаимодействием спин-поляризованных носителей заряда с диамагнитными включениями графита.

2. В композитах  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3/\text{GeO}_2$ ,  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3/\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , близких по составу к порогу перколяции, наблюдается значительный магнитодиэлектрический эффект, вызванный изменением отрицательного диэлектрического отклика Друде на частотах ниже плазменной при воздействии магнитного поля.

3. Синтезированные композиционные материалы  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  – полиэтилен проявляют при концентрации компонентов, соответствующей порогу перколяции, как магниторезистивные, так и пьезорезистивные свойства.

4. В композите  $0,05\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/0,95\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  взаимодействие малых ферримагнитных включений  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  с  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  приводит к значительному увеличению магнитной восприимчивости в интервале температур от 200 до 300 К.

5. Экспериментально обнаружен реконструктивный фазовый переход перовскит - ильменит в  $\text{CdTiO}_3$  при механическом воздействии со сдвигом.

Диссертация *Ю.В. Кабирова* имеет важное **практическое значение**.

Им получены и исследованы новые материалы, обладающие высокими магниторезистивным и магнитодиэлектрическим эффектами, которые могут быть использованы в качестве чувствительных элементов датчиков постоянного магнитного поля.

Предложен новый материал  $75\%\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3/10\%\text{GeO}_2/15\%\text{NaF}$ , обладающий высокими радиопоглощающими свойствами в диапазоне СВЧ.

Результаты исследований представляют несомненный интерес для научных центров, занимающихся синтезом и исследованиями новых функциональных материалов. Разработанные в диссертации методы и подходы, а так же совокупность, полученных автором экспериментальных данных



относительно условий синтеза и структуры марганец содержащих и родственных соединений, могут быть востребованы такими научными и производственными коллективами, как ИК РАН (г. Москва), Институт физики имени Л. В. Киренского СО РАН, АО «Элпа» (г. Москва, Зеленоград), Воронежский государственный университет, Тверской государственный университет, ФТИ РАН им. Иоффе, г. С.-Петербург, Белгородский национальный университет, Московский технологический университет (МИЭРА) и др.

Отдельные результаты могут быть включены в учебные курсы по дисциплинам: «Физика конденсированного состояния», «Технология материалов электронной техники» и др., для аспирантов и студентов, обучающихся по направлению «Техническая физика».

Вместе с тем, диссертация не лишена *недостатков*, некоторые из которых отмечены ниже:

1. В работе не приведены оценки погрешностей измерений. Недостаточно обсуждается влияние электродов образцов на результаты измерений.

2. На стр. 49 автор утверждает: «...нелинейные вольтамперные характеристики свидетельствует о наличии многочисленных туннельных барьеров проводник - диэлектрик...». Вместе с тем нелинейность ВАХ может быть обусловлена действием и других механизмов, которые следовало бы рассмотреть.

3. Значительная часть результатов объясняется в рамках модели термически активированного туннелирования электронов, но сама модель не обсуждается. Не анализируются и другие известные модели проводимости в диэлектриках, например, резонансное неупругое туннелирование, прыжковый механизм проводимости по локализованным состояниям и т.д.

4. На стр. 104 написано: «Зависимости... описываются соотношениями: ...  $J_0 = 0,17 \cdot U^{1,26}$ , ... и  $J_{275} = 0,17 \cdot U^{1,29}$  ...». В этих уравнениях размерности физических величин в левых и правых частях различаются.

5. В работе присутствуют стилистические и технические ошибки, например, совершенно не заполнена стр. 241 диссертации. Нередко используются жаргонные выражения. Например, многократно встречается слово «интерфейс» (стр. 22, 25, и др.) смысл которого в русскоязычной литературе не определен, поэтому не ясно, что имеет в виду автор.

6. Известно, что тангенс угла диэлектрических потерь определяется соотношением  $\text{tg} \delta = J_{\text{Re}}/J_{\text{Im}}$ . Поэтому при изменении импеданса с емкостного на индуктивный естественно ожидать изменения знака  $\text{tg} \delta$ . Вместе с тем, видим (рис. 34), что  $\text{tg} \delta > 0$  и в условиях, когда емкость образца отрицательна.

Перечисленные выше замечания, часть из которых имеет характер пожеланий, не снижают общей положительной оценки диссертационной работы.

Диссертация *Кабирова Юрия Вагизовича* на тему: «*Магниторезистивные и диэлектрические свойства композитов и неупорядоченных структур на основе перовскитов*», представленная на соискание учёной степени доктора физико-математических наук, является завершённой научно-квалификационной работой, выполнена на высоком научном уровне и по объёму выполненных исследований, их новизне и актуальности, практической и теоретической значимости соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, действующего «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 года за № 842. Диссертация соответствует паспорту специальности 1.3.12. Физика магнитных явлений и паспорту специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния. Ее автор - *Кабиров Юрий Вагизович* - заслуживает присуждения ему искомой ученой степени доктора физико-математических наук по специальностям 1.3.12. Физика магнитных явлений и 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент:

\_\_\_\_\_ Коротков Леонид Николаевич,  
доктор физико-математических наук (специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния), профессор,  
Воронежский государственный технический университет,  
профессор кафедры твердотельной электроники

Я согласен на обработку моих персональных данных:

Коротков Леонид Николаевич

Место работы: Воронежский государственный технический университет

Должность: профессор кафедры твердотельной электроники

Адрес места работы: 394026, г. Воронеж, Московский пр-т, 14,

E-mail: [l\\_korotkov@mail.ru](mailto:l_korotkov@mail.ru)

Раб. телефон: 4732 46 66 47