

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о диссертации Абдулвахидова Башира Камалудиновича «Фазовые переходы, динамика решетки и электрофизические свойства  $\text{PbMnVO}_3$  (V - Nb, Ta) и  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  в композиции с  $\text{PbTiO}_3$ », представленную на соискание степени кандидата физико-математических наук по специальности 2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы.

Развитие современного приборостроения, электроники, оптомеханических и микроэлектромеханических систем, специального медицинского оборудования тесно связано с поиском и применением новых материалов, обладающих уникальными функциональными свойствами. Среди таких материалов особое место занимают соединения, обладающие одновременно сегнетоэлектрическими и ферромагнитными свойствами. Их принято называть сегнетомагнетиками, или мультиферроиками. Они были открыты еще в 1961 году нашими соотечественниками – Г.А. Смоленским, В.А. Исуповым, Н.Н. Крайник и А.И. Аграновской. Однако на сегодняшний день известны преимущественно сегнетомагнетики с антиферромагнитным типом упорядочения спинов, что, очевидно, обусловлено правилами симметрийного отбора, допускающими сосуществование намагниченности и поляризации только в тринадцати точечных группах симметрии из ста двадцати двух шубниковских групп. Это обстоятельство значительно ограничивает практическое использование известных науке сегнетомагнетиков.

В связи с этим представляется весьма важным осуществлять поиск и исследование новых соединений, обладающих магнитоэлектрическим эффектом, а также создавать композиционные материалы, состоящие из сегнетоэлектрика и ферромагнетика.

Среди кристаллов, обладающих сегнетоэлектрическими и магнитными свойствами, малоизученными остаются такие составы, как  $\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PMnN) и  $\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$  (PMnT) и твердые растворы на основе каждого из них в композиции  $\text{PbTiO}_3$  (PMnN-PTO и PMnT-PTO). Наличие в составах PMnN и PMnT ионов марганца Mn, обладающих магнитным моментом, и сегнетоактивных ионов ниобия  $\text{Nb}^{5+}$  и тантала  $\text{Ta}^{5+}$  делает эти два состава претендентами на соответствующие места среди ферроупорядоченных веществ, обладающих релаксорным поведением поляризации, а введение титаната свинца в качестве дополнительной компоненты позволит варьировать параметры их физических свойств.

Другими интересными объектами для изучения как с теоретической, так и с практической точек зрения, являются композиты  $(1-x)(\text{CoFe}_2\text{O}_4)-x\text{PbTiO}_3$  (CFO-PTO), представляющие собой гетерогенные системы, состоящие из двух компонентов, отличающихся по химическому составу, физическим свойствам и разделённых в материале чётко выраженной границей. Им характерны такие

физические свойства, которыми не обладает каждая из компонент в отдельности. Соединение  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (CFO) представляет собой обращенную ферритовую шпинель с высокой диэлектрической проницаемостью и высоким удельным электрическим сопротивлением в сочетании с достаточно высоким значением магнитной восприимчивости и отрицательной магнитострикцией. Физические свойства этого композита до сих пор практически не были изучены.

В связи с этим диссертация *Б.К. Абдулвахидова*, основными **целями** которой стали оптимизация условий получения сегнетомагнетиков  $\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ,  $\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$  и  $(1-x)(\text{CoFe}_2\text{O}_4)\text{-xPbTiO}_3$  и выявление взаимного воздействия сегнетоэлектрических и магнитных подсистем, а также установление связи между структурой и физическими свойствами этих материалов несомненно, представляется **актуальной** как в области физического материаловедения, так и в области физики конденсированного состояния.

В соответствии с поставленными целями диссертантом был решен **ряд задач**, обладающих научной новизной:

1. Оптимизирована методика получения беспримесных твердых растворов  $\text{PbMn}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3$ .
2. Исследовано формирование целевых свойств путем «разбавления»  $\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  и  $\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$  классическим сегнетоэлектриком  $\text{PbTiO}_3$ .
3. Установлена область морфотропного фазового перехода твердых растворов  $(1-x)\text{PbMn}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3\text{-xPbTiO}_3$ .
4. Изучены диэлектрические и транспортные свойства и структурные параметры  $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-xPbTiO}_3$ ,  $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3\text{-xPbTiO}_3$  и  $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-xPbTiO}_3$ .
5. Показано, что совместное твердофазное спекание  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{PbTiO}_3$  сопровождается образованием дополнительных фаз: гексаферрита свинца  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ , композита  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-PbTiO}_3$  и дефектных твердых растворов.
6. Установлена связь динамики кристаллической решетки с размерностью и структурным совершенством составов.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и библиографического списка из 178 наименований и списка публикаций автора. Объем диссертации составляет 194 страниц, в том числе 72 рисунка, 5 приложений, 20 таблиц.

Работа **хорошо апробирована**. Ее основные результаты были представлены на 7 международных и российских конференциях и семинарах, опубликованы в 14 научных трудах. Список авторских публикаций включает

6 научных статей, опубликованы в изданиях, индексируемых в базах Scopus и Web of Science. Одна работа опубликована в издании, рекомендованном ВАК РФ.

Диссертация отвечает паспорту специальности 2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы. Ее автореферат соответствует содержанию и структуре диссертации и адекватно отражает полученные в работе результаты. Публикации соискателя соответствуют изложенному материалу.

*Во введении* соискателем обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели, определены объекты исследования, отмечены новизна и практическая ценность полученных результатов. Отмечен личный вклад автора. Изложены основные научные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения о публикациях, апробации работы, ее структуре и объеме.

*Первая глава* содержит литературный обзор по теме диссертации. Представлены общие сведения по вопросам, касающимся классификации ферроиков и общих сведений о физических свойствах сегнетоэлектриков, сегнетоэластиков, ферромагнетиков и мультиферроиков.

Акцентировано внимание на структурных особенностях и физических свойствах классических мультиферроиков, а также шпинелевых композитов.

Обсуждаются магнитные свойства ряда сегнетомагнетиков со структурой перовскита.

*Во второй главе* представлены сведения об исходных химических реактивах и технологии получения из них используемых для экспериментов образцов. Изложены данные об измерительной аппаратуре, применяемой соискателем в ходе работы над диссертацией, а также о методиках проведения различных измерений, электронной микроскопии и рентгеноспектральной характеристики керамических образцов. Описана методика получения наноструктурированных керамических материалов с использованием наковален Бриджмена.

*Третья глава* посвящена исследованию кристаллической структуры составов  $(1-x)\text{PMnN}-x\text{PFO}$ ,  $(1-x)\text{PMnT}-x\text{PFO}$  и  $(1-x)\text{CFO}-x\text{PFO}$  методом рентгеновской дифракции до и после обработки порошковых материалов на наковальнях Бриджмена. Анализ дифрактограмм после «наноструктурирования» показывает уширение и сдвиг брэгговских пиков по шкале углов вправо.

Обнаружено, что процесс синтеза  $\text{PMnT}$  сопровождался образованием примесной пироклорной фазы  $\text{PbTa}_2\text{O}_6$ , параметры ячейки которой также увеличивается после интенсивной механической обработки.

Установлено, что при комнатной температуре симметрия соединения  $\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  описывается пространственной группой  $R3m$  и сохраняется

после интенсивной механической обработки под давлением 1 ГПа. В концентрационном интервале  $0.15 \leq x \leq 0.25$  твердый раствор  $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$  соответствует морфотропной области, граничащей с областями ромбоэдрической R3m и тетрагональной сингонии P4mm.

Анализ рентгеновских дифрактограмм показал, что совместное спекание соединений  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{PbTiO}_3$  приводит к образованию композита состава  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  -  $\text{PbTiO}_3$  -  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{PbFe}_{0.42}\text{Ti}_{0.86}\text{O}_{3.35}$ - $\text{PbFe}_{0.52}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_{3.68}$  и  $\text{PbCo}_{1.55}\text{Fe}_{9.46}\text{Ti}_{1.21}\text{O}_{19.16}$ -  $\text{PbCo}_{1.69}\text{Fe}_{8.24}\text{Ti}_{1.26}\text{O}_{17.57}$ .

При этом интенсивная механическая обработка составов  $(1-x)\text{CFO}$ - $x\text{PbTiO}_3$  приводит к уменьшению элементарной ячейки  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

*В четвертой главе* представлены результаты исследования комплексной диэлектрической проницаемости, электрического импеданса и магнитодиэлектрического эффекта для составов  $(1-x)\text{PMnN}$ - $x\text{PbTiO}_3$ ,  $(1-x)\text{PMnTO}$ - $x\text{PbTiO}_3$  и  $(1-x)\text{CFO}$ - $x\text{PbTiO}_3$ .

Для твердого раствора  $(1-x)\text{PMnN}$ - $x\text{PbTiO}_3$  с увеличением содержания титаната свинца происходит «ослабление» релаксорных свойств материала, проявляющееся в уменьшение размытия максимума диэлектрической проницаемости в области сегнетоэлектрического фазового перехода.

Показано, что для релаксорных составов  $(1-x)\text{PMnN}$ - $x\text{PbTiO}_3$  и  $(1-x)\text{PMnTO}$ - $x\text{PbTiO}_3$  зависимость температуры максимума диэлектрической проницаемости от частоты измерительного поля подчиняется эмпирическому соотношению Фогеля – Фулчера – Таммана.

Методом импедансной спектроскопии изучено поведение комплексного сопротивления  $(Z^*) = Z' - jZ''$  составов  $\text{PMnN}$ ,  $\text{PMnT}$  и  $\text{CFO}$  в композиции с титанатом свинца при различных температурах и в широком интервале частот.

Установлено, что проводимость составов является термически активированной, и дисперсия проводимости носит недебаевский характер.

Обнаружено, что интенсивная механическая обработка, предваряющая спекание образцов, приводит к заметному увеличению удельного сопротивления материала вследствие уменьшения электропроводности межзеренного пространства.

Результаты исследования магнитодиэлектрических свойств твердых растворов  $(1-x)\text{PMnN}$ - $x\text{PbTiO}_3$  и  $(1-x)\text{PMnT}$ - $x\text{PbTiO}_3$  выявили на зависимостях магнитодиэлектрического коэффициента и коэффициента магниторезистивности от напряженности магнитного поля два участка с разными знаками, зависящими от частоты измерительного поля.

Проведенный анализ показал, что эти зависимости могут быть описаны моделью, представляющей собой набор последовательно соединенных плоских конденсаторов и резисторов.

Исследования магнитных характеристик составов  $(1-x)\text{PMnN}$  -  $x\text{PbTiO}_3$ ,  $(1-x)\text{PMnT}$  -  $x\text{PbTiO}_3$  и  $(1-x)\text{CFO}$  -  $x\text{PbTiO}_3$  показали, что в них формируется стохастическая магнитная структура с неоднородным распределением намагниченности.

С помощью модели Прейзаха были получены комбинации частных петель магнитного гистерезиса (гистеронов) для системы  $(1-x)\text{СFO-хРТО}$ .

По экспериментальным результатам, изложенным в данной главе, сформулировано второе научное положение, выносимое на защиту.

**В пятой главе** обсуждаются результаты изучения динамики кристаллической решетки исследуемых материалов методами оптической, инфракрасной и рамановской спектроскопии. По данным ИК спектроскопии определены зависимости ширины запрещенной зоны  $E_g$  от содержания титаната свинца.

Сравнение колебательных мод связей  $\text{Pb} - \text{O}$ ,  $\text{Mn} - \text{O}$  и  $\text{Ta} - \text{O}$  исходных и подвергшихся интенсивной механической обработке образцов показывает, что для всех твердых растворов частота колебательной моды связи  $\text{Pb} - \text{O}$  растет, а остальные моды немонотонно изменяются в зависимости от концентрации  $x$ .

Анализ совокупности полученных результатов показал, что процедура интенсивной механической обработки приводит к некоторому увеличению ширины запрещенной зоны.

Изучение спектров комбинационного рассеивания в композитах  $(1-x)\text{CoFO-хРТО}$  в диапазоне значений от 40 до  $950 \text{ см}^{-1}$  обнаружило некоторое размытие и смещение спектральных линий.

Вместе с тем, все пики колебательного спектра для чистого феррита кобальта соответствуют известным колебательным модам, наблюдаемым ранее. По мере увеличения концентрации РТО в спектрах появляются колебательные моды, характерные для феррита свинца. Таким образом, из анализа рамановских спектров видно, что ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , относящиеся к ферриту кобальта вместе с ионами свинца формируют примесную фазу образования гексаферрита свинца.

Спектры комбинационного рассеяния твердых растворов  $(1-x)\text{PMnT-хРТО}$  представляет собой типичный для структуры перовскита спектр.

**В заключении** сформулированы основные результаты выводы по диссертации.

На основании проведенных экспериментальных исследований соискателем получен ряд важных, принципиально **новых результатов**:

1. При комнатной температуре симметрия  $\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  описывается пространственной группой  $R3m$ . В концентрационном интервале  $0.15 \leq x \leq 0.25$  твердый раствор  $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$  соответствует морфотропной области, граничащей с областями ромбоэдрической  $R3m$  и тетрагональной сингоний  $R4mm$ .

2. Рассеяние носителей заряда на границах зерен механоактивированных  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  и композитах системы  $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{PbTiO}_3$  с концентрацией  $x > 0.2$  обуславливает рост реальной части импеданса  $\rho'(\omega)$  и сдвиг максимума мнимой части импеданса  $\rho''(\omega)$  в область низких частот (10-100 Гц).

3. Интенсивная механическая обработка, проводимая до спекания образцов твердых растворов  $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$  приводит к увеличению ширины запрещенной зоны  $E_g$  в области морфотропного фазового перехода до максимальной величины, равной 3.58 эВ, по сравнению с исходными составами, характеризующимися шириной запрещенной зоны  $E_g$  около 3.10 эВ. Данная тенденция сохраняется в случае проведения интенсивной механической обработки на этапе формирования образцов составов  $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4 - x\text{PbTiO}_3$ , но меняется на обратную для составов  $(1-x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ .

Отметим, что полученные в работе результаты представляются **достоверными**, а выводы и основные положения, выносимые на защиту - **обоснованными**, что, в частности обеспечивается использованием апробированных экспериментальных методик, воспроизводимостью полученных результатов и их соответствием основным законам физики твердого тела, а также известным литературным данным.

Диссертация Б.К. Абдулвахидова имеет важное *практическое значение*.

Наиболее значимыми практическими результатами, на наш взгляд, являются:

а) Оптимизация методики получения керамического материала  $\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ .

б) Установленный экспериментально факт, что интенсивная механическая обработка, проводимая до спекания образцов композитов системы  $(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4 - x\text{PbTiO}_3$ , приводит к существенному повышению электрического сопротивления межзеренных прослоек.

Полученная в ходе работы над диссертацией совокупность экспериментальных данных представляют интерес для лабораторий и научных центров, занимающихся проблемами сегнетоэлектричества. Такими центрами, в частности, являются: ИК РАН (г. Москва), Институт физики имени Л. В. Киренского СО РАН, Институт физики ЮФУ (г. Ростов-на-Дону), Воронежский государственный университет, Тверской государственный университет, ФТИ РАН им. Иоффе, г. С.-Петербург, Московский технологический университет (МИЭРА), Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» и др.

Вместе с тем, работа не лишена *недостатков*, некоторые из которых отмечены ниже.

1. В работе не представлены сведения о погрешностях измерений экспериментально определяемых физических величин, .

2. В вводной части диссертации и в автореферате сообщается что диссертация состоит из 6 глав, тогда как фактически их пять.

3. Глава 3 диссертации содержит результаты рентгенодифракционного эксперимента и их анализ. К сожалению, при обсуждении представленных данных соискатель не уточняет, получены ли они для синтезированных порошков, или уже для образцов спеченной керамики?

Было бы целесообразно выяснить, насколько изменились размеры областей когерентного рассеяния и значения микронапряжений в ходе спекания образцов?

4. На стр. 75 - 78 обсуждаются концентрационные зависимости константы и температуры Кюри – Вейсса для твердых растворов  $(1 - x)\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ . Однако, в работе не показано подчиняются ли температурные зависимости диэлектрической проницаемости закону Кюри – Вейсса? Вместе с тем, из представленных графиков видно, что для ряда составов диэлектрические аномалии сильно размыты и, очевидно, температурные зависимости диэлектрического отклика в их окрестностях не могут быть описаны законом Кюри – Вейсса.

5. Следовало бы дать ссылку на литературный источник, из которого заимствована формула (26) на стр. 83.

6. Использование соотношения Фогеля – Фулчера – Таммана (27) для описания зависимости температуры максимума диэлектрической проницаемости ( $T_m$ ) от частоты измерительного поля не является корректным. Вероятно, по этой причине некоторые параметры, полученные в работе путем аппроксимации экспериментальных данных соотношением Фогеля – Фулчера – Таммана (27), не имеют физического смысла.

Например, для состава  $0.35\text{PbMn}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3 - 0.65\text{PbTiO}_3$  (рис. 34ж, стр. 88) значение энергии активации  $E_a = 0,002$  эВ, что гораздо меньше энергии тепловых колебаний  $kT$  при температуре Фогеля – Фулчера (460 К).

7. Для оценки степени размытия сегнетоэлектрического фазового перехода взята формула (28), в которой показатель размытия  $\gamma$  может принимать значения от 1 до 2-х. Надо заметить, что эта формула корректна лишь в случае, когда  $\gamma = 2$ . Только тогда числитель и знаменатель дроби имеют одинаковую размерность, что соответствует безразмерной обратной диэлектрической проницаемости в левой части равенства (28).


**В заключении** следует отметить, что сделанные замечания имеют частный характер и не снижают общей положительной оценки работы. Основные защищаемые положения диссертации обоснованы, характеризуются научной новизной и практической значимостью.

Все вышеизложенное позволяет с полным основанием считать, что представленная к защите диссертационная работа Абдулвахидова Б. К. выполнена на высоком научном уровне и полностью отвечает критериям раздела 2 Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего

образования «Южный Федеральный Университет», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а соискатель Абдулвахидов Башир Камалудинович заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы (физико-математические науки).

*Согласен на обработку моих персональных данных.*

01.08.2025

  
\_\_\_\_\_ Коротков Леонид Николаевич,  
доктор физико-математических наук по специальности  
01.04.07 Физика конденсированного состояния, профессор,  
ФГБОУ ВО "Воронежский государственный технический университет"  
Министерства науки и высшего образования РФ,  
кафедра "Твердотельной электроники", профессор,  
**официальный оппонент**

Подпись Короткова Л.Н. удостоверяю

Проректор по науке и инновациям ВГТУ

Банкиров А.В.

*Воронежский государственный технический университет*

*Адрес: 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84*

*Тел. +7(960) 118-17-48; e-mail: l\_korotkov@mail.ru*

