

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по образовательной деятельности
ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский)
федеральный университет»



Гурилова Е.А.

2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Матасова Антона Владимировича
«ЭФФЕКТ ПОРОГОВОГО ПО ЭЛЕКТРИЧЕСКОМУ ПОЛЮ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ ИЗ
ВЫСОКООМНОГО В НИЗКООМНОЕ СОСТОЯНИЕ В ОБРАЗЦАХ $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ СО
СТРУКТУРОЙ ДЕЛАФОССИТА»,

представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по
специальности 1.3.11 – Физика полупроводников

Прозрачные проводящие оксиды представляют особый класс материалов, которые характеризуются одновременно высокими электропроводностью и прозрачностью в видимом диапазоне. Разработка таких материалов технологически важна и позволит создавать приборы, содержащие прозрачные проводящие слои, элементы электроники нового поколения, например, полностью прозрачные устройства, основанные на p – n -переходах, такие как транзисторы. На рынке прозрачной электроники подобные материалы имеются, однако среди них доминируют полупроводники с n -типом проводимости – это легированные оксиды индия, цинка, олова. А подходящий аналог с проводимостью p -типа на данный момент отсутствует.

Было исследовано большое количество материалов в качестве возможных прозрачных проводящих оксидов с проводимостью p -типа, однако они обладают либо низкими значениями электропроводности, либо малой прозрачностью в видимом диапазоне. Перспективными характеристиками в качестве такого материала обладает соединение CuCrO_2 со структурой делафоссита: это высокая электропроводность $278 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре и пропускание на уровне 70% в видимом диапазоне.

Несмотря на большое количество опубликованных результатов исследований этого материала, имеется недостаток информации по свойствам монокристаллических образцов делафоссита CuCrO_2 . В литературе практически отсутствуют данные о влиянии внешнего электрического поля на его электрофизические свойства. Поэтому

диссертационное исследование Матасова А.В., посвященное изучению транспортных и диэлектрических свойств 3R-фазы соединения CuCrO_2 и твердых растворов $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ на ее основе, безусловно, является **актуальным**.

В диссертационной работе Матасова А.В. представлены результаты по синтезу керамических и монокристаллических образцов соединения CuCrO_2 со структурой делафоссита, керамических образцов твердых растворов на его основе $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$, изучению их кристаллической структуры, диэлектрических и транспортных характеристик. Особый интерес представляет изучение температурно-полевых зависимостей проводимости фаз и обнаружение эффекта порогового по электрическому полю переключения образцов между высокоомным в низкоомным состояниями.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка используемой литературы.

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, определена ее цель и обозначены задачи, которые необходимо было решить. Выделены научная новизна, практическая значимость, сформулированы положения, выносимые на защиту.

Первая глава носит обзорный характер. В ней в разделе 1.1 приведена информация о прозрачных проводящих оксидах. В разделе 1.2 описана кристаллическая структура фаз со структурой делафоссита. В разделе 1.3 приведены данные о свойствах системы CuCrO_2 , включая расчеты ее зонной структуры, оптические свойства, информацию о наиболее энергетически выгодных типах собственных дефектов, влиянии стехиометрии и возможных ее отклонениях от идеальной. В разделе 1.4 приведены данные об актуальных температурно-частотных зависимостях диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь. В разделе 1.5 описаны магнитные и другие свойства, актуальные для исследований и применения соединения CuCrO_2 в ромбоэдрической 3R-фазе. В разделе 1.6 приведены свойства соединений $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$. В разделе 1.7 приводится заключение по литературному обзору, обоснование поставленной цели и задач исследования.

Вторая глава посвящена описанию методов синтеза и приготовления образцов, включая синтез по традиционной керамической технологии и метод раствор-расплавной кристаллизации. Описываются методы исследования, такие как термогравиметрический, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, сканирующую электронную микроскопию, оже-электронную, мессбауэровскую спектроскопию, измерения диэлектрической проницаемости, тангенса угла потерь, измерения электрического сопротивления и вольт-амперных характеристик на постоянном токе.

В третьей главе приводится описание синтеза керамических образцов CuCrO_2 по керамической технологии, результаты их рентгенофазового и термогравиметрического анализа. Приведены результаты и обсуждение данных мессбауэровской спектроскопии. Приводятся данные температурно-частотных зависимостей диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь. Представлены исследования температурных зависимостей электрического сопротивления образцов на постоянном токе и их зависимость от величины приложенного электрического поля. Демонстрируется эффект переключения между высоко- и низкоомным состояниями. Обсуждается возможный

механизм наблюдаемых переключений и приводится обоснование выбора физики поляронов для объяснения наблюдаемых особенностей.

В четвертой главе приводится обоснование выбора твердых растворов замещения с составом $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ для расширения номенклатуры материалов, в которых проявляются обнаруженные и описанные в третьей главе переключения между состояниями с высокой и низкой проводимостью. Описан синтез керамических образцов $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ по керамической технологии. Приводятся результаты рентгенофазового анализа, представлены данные сканирующей электронной микроскопии. Описаны изменения в морфологии образцов с изменением их химического состава. Приводятся результаты и обсуждение измерений электросопротивления на постоянном токе. Демонстрируется эффект переключения между высоко- и низкоомными состояниями для всех образцов ряда $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ от $x = 0$ до $x = 1$.

В пятой главе приводится обоснование необходимости синтеза и исследований монокристаллических образцов CuCrO_2 для дальнейшей интерпретации наблюдаемых эффектов переключения. Описывается синтез монокристаллов CuCrO_2 методом раствор-расплавной кристаллизации. Приводятся данные их рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, а также результаты исследований методом оже-электронной спектроскопии. Приводятся температурно-частотные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь. Исследования зависимостей электрического сопротивления образцов от температуры и приложенного электрического поля показывают, что наблюдаемый эффект переключения между высоко- и низкоомными состояниями присущ самому соединению CuCrO_2 в ромбоэдрической 3R-фазе и не связан с границами зерен в керамических образцах.

В Заключение сформулированы основные результаты диссертационной работы.

Научная новизна представленной диссертационной работы заключается в том, что впервые:

1. Обнаружен эффект порогового по электрическому полю переключения из высокоомного в низкоомное состояние в керамических и монокристаллических образцах 3R-политипа соединения CuCrO_2 и значительной нелинейности их вольт-амперных характеристик, имеющих участки, характеризующиеся отрицательным дифференциальным сопротивлением. Наблюдаемые особенности качественно объясняются поляронным состоянием носителей заряда в изученных системах и переходом поляронов под действием температуры и внешнего электрического поля в квазисвободное состояние.

2. Установлено, что керамические и монокристаллические образцы соединения CuCrO_2 проявляют релаксационные аномалии диэлектрических свойств в области температур 180–250 К. Показано, что при понижении температуры в области $T \sim 200$ К происходит переход от активационного механизма проводимости к прыжковому по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми.

3. Установлено, что при высокотемпературном твердофазном синтезе керамических образцов система $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ образует непрерывный по составу ряд твердых растворов, имеющих структуру делафоссита. Получены новые данные о влиянии химического состава таких твердых растворов на их структурные и

электропроводящие свойства. Установлено, что изменение состава твердых растворов не оказывает выраженного влияния на эффект переключения сопротивления.

Наиболее **важными научными результатами** диссертации являются:

1. Обнаружение и обстоятельные исследования эффекта обратимого индуцированного электрическим полем переключения между высоко- и низкоомными состояниями керамических и монокристаллических образцов соединений CuCrO_2 , CuAlO_2 и твердых растворов $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ с кристаллической структурой делафоссита.
2. Непротиворечивая интерпретация совокупности всех диэлектрических и транспортных свойств, включая эффекты переключения между высоко- и низкопроводящими состояниями, в рамках единой поляронной модели.
3. Возможность формирования непрерывного ряда твердых растворов замещения системы $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ с $x = 0 \dots 1$ со структурой делафоссита при их высокотемпературном твердофазном синтезе по традиционной керамической технологии.

Достоверность представленных результатов и выносимых на защиту положений обеспечивается применением хорошо отработанных традиционных методик проведения экспериментов в совокупности с физически обоснованным подходом к анализу данных.

Научная и практическая значимость работы определяются тем, что результаты исследований структурных и электрофизических свойств систем CuCrO_2 и $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$, представленных в диссертации, позволяют получать материалы с характеристиками, перспективными для реализации на их основе приборов прозрачной электроники нового поколения. Сравнительно низкие величины критического напряжения переключения делают изученные системы перспективными для применений в качестве активных элементов переключающих устройств.

Результаты исследований **докладывались** на профильных российских и международных конференциях. По результатам диссертационного исследования **опубликовано 7** научных работ, в том числе 3 статьи в журналах, входящих в базы данных WoS, Scopus и РИНЦ и перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ, и 4 публикации в трудах международных и российских конференций.

Основное содержание и тема диссертации **соответствует специальности 1.3.11** – Физика полупроводников (п.2 – «Структурные и морфологические свойства полупроводниковых материалов и композитных структур на их основе»; п.6 – «Электронный транспорт в полупроводниках и композиционных полупроводниковых структурах»; п.18 – «Разработка физических принципов работы приборов на базе полупроводниковых материалов и композиционных полупроводниковых структур»).

В работе следует отметить следующие **замечания и недостатки**:

1. Представляется некорректным использование автором терминов «фаза CuCrO_2 » или «ромбоэдрическая модификация фазы CuCrO_2 » вместо «соединения CuCrO_2 » или «политипа 3R соединения CuCrO_2 с ромбоэдрической симметрией».
2. Непонятна причина использования автором слова «электропроводимость», а не общепринятых «электропроводность» или «электрическая проводимость».

3. На странице 32 имеется ссылка на рисунок 1.12, где должны демонстрироваться полярные нанообласти на изображениях, полученных на сканирующем электронном микроскопе, однако содержание имеющегося рисунка 1.12 совершенно иное.
4. В обзоре литературы автор отмечает большой разброс значений ширины запрещенной зоны соединения CuCrO_2 , представленных в опубликованных работах. Каково мнение автора: может ли такой разброс быть обусловлен ложной интерпретацией проявлений дефектных состояний как зон?
5. В данных порошковой рентгеновской дифракции керамических образцов CuCrO_2 , представленных на рисунке 3.1 на странице 52, проявляются заметные различия в соотношениях интенсивностей дифракционных максимумов (006), (102) и (014). Автор, с одной стороны, верно делает заключение об однофазности образцов. Однако, хотелось бы узнать его мнение о возможных причинах различий в интенсивностях рефлексов в дифрактограммах.
6. В третьей главе диссертации (рисунки 3.7 и 3.8) сообщается о наблюдении обратимых переключений между высоко- и низкоомными состояниями керамических образцов CuCrO_2 . При этом в качестве одного из параметров проводимых экспериментов указывается напряжение, приложенное к образцам. Представляется, что напряжение (разность потенциалов) не является хорошим параметром, который характеризует наблюдаемое явление, поскольку будет зависеть от геометрии образца и электродов. Правильным будет указывать напряженность электрического поля.
7. На рисунках 3.9, 4.7 и 5.6 диссертации представлены вольт-амперные характеристики, которые автор классифицирует как S-образные. При этом ни на одном рисунке не наблюдается выход на второй «резистивный» участок с положительным наклоном. Вероятно, наблюдаемые зависимости правильнее было бы характеризовать как содержащие участок с отрицательным дифференциальным сопротивлением.
8. В обсуждении результатов обработки данных рентгеноструктурного анализа синтезированных автором монокристаллов CuCrO_2 (страница 92) утверждается, что были определены/уточнены заселенности позиций Cu, Cr и O. При этом в таблице 5.1 при этом величины населенностей для всех позиций равны 1 и не указаны погрешности их определения. Можно ли такой результат относить к уточнению параметров кристаллической структуры соединения CuCrO_2 ?

Отмеченные недостатки не влияют на общее положительное впечатление от диссертации.

Автореферат соответствует требованиям, предусмотренным п.25 «Положения о присуждении ученых степеней». Его содержание полностью отражает содержание диссертации, полученные результаты и выводы.

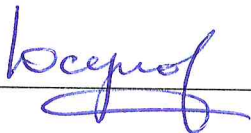
В завершении констатируем, что диссертация Матасова А.В. представляет собой законченное научное исследование и по объему результатов, достоверности, научной и

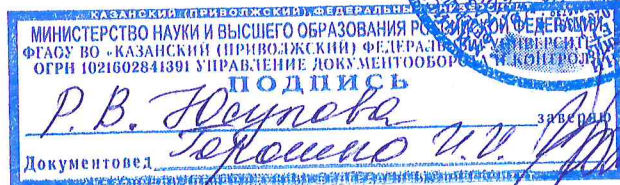
практической значимости выводов удовлетворяет п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением правительства РФ №842 от 24.09.2013, а ее автор, Матасов Антон Владимирович, заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.11 – Физика полупроводников.

Доклад по диссертационной работе Матасова А.В. заслушан и обсужден на семинаре кафедры квантовой электроники и радиоспектроскопии и лаборатории магнитной радиоспектроскопии и квантовой электроники им. С.А. Альтшулера Института физики Казанского федерального университета. На семинаре присутствовало 14 человек. Результаты голосования: «за» – 14, «против» – 0, «воздержался» – 0. Протокол заседания № 4 от 12 ноября 2025 года.

Отзыв составил:

Заведующий кафедрой квантовой электроники и радиоспектроскопии Института физики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет", канд. физ.-мат. наук, доцент
тел. +7 (917) 394-21-92,
адрес: 420008 Казань, ул. Кремлевская 18
e-mail: Roman.Yusupov@kpfu.ru

 Юсупов Роман Валерьевич



**Список основных публикаций сотрудников ФГАОУ ВО
«Казанский (Приволжский) федеральный университет» по теме
диссертации за последние 5 лет:**

- [1] Ermakova, Y.E., Gracheva, I.N., Murzakhanov, F.F. et al. Thermal Stability of Spin Defects in a 6H-SiC Crystal According to Photoluminescence and Electron Paramagnetic Resonance Data / *Jetp Lett.* – 2025. – Vol. 122. – P. 110–115.
- [2] Fadis F. Murzakhanov, Georgy V. Mamin, Ekaterina V. Dmitrieva, Irina N. Gracheva, Yuliya E. Ermakova, and Marat R. Gafurov. NV Centers Coherent Behavior in 6H-SiC Crystal under Optical Nonresonant Excitation / *The Journal of Physical Chemistry C.* – 2025. - Vol. 129. – P. 12946-12952.
- [3] Larisa R. Latypova, Irina N. Gracheva, Darya V. Shurtakova, Fadis F. Murzakhanov, Margarita A. Sadovnikova, Georgy V. Mamin, and Marat R. Gafurov. Electron–Nuclear Interactions of NV Defects in an Isotopically Purified 6H-28SiC Crystal / *The Journal of Physical Chemistry C.* – 2024. – Vol. 128. – P. 18559-18565.
- [4] Latypova, L.; Murzakhanov, F.; Mamin, G.; Sadovnikova, M.; von Bardeleben, H.J.; Rau, J.V.; Gafurov, M. Exploring High-Spin Color Centers in Wide Band Gap Semiconductors SiC: A Comprehensive Magnetic Resonance Investigation (EPR and ENDOR Analysis). / *Molecules.* – 2024. – Vol. 29. – P. 3033.
- [5] Sadovnikova, M.A.; Murzakhanov, F.F.; Fadeeva, I.V.; Forsyenkova, A.A.; Deyneko, D.V.; Mamin, G.V.; Gafurov, M.R. Study of Tricalcium Phosphate Ceramics Doped with Gadolinium Ions with Various EPR Techniques / *Ceramics.* – 2022. – Vol. 5. – P. 1154-1166.
- [6] Zinatullin A.L. Magnetic dipolar correlations in sillenite-structure bismuth ferrite: magnetic and Mössbauer effect studies / M.A. Zinnatullin, M.A. Cherosov, I. Yu. Nosov, A.G. Kiiamov, R.V. Yusupov, F.G. Vagizov // *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* - 2022. - Vol. 164. - P. 110632-1-6.
- [7] Cherosov M.A. Mössbauer effect study of a polycrystalline $\text{Fe}^{1+} \text{xCr}^{2+} \text{xO}_4$ spinel grown by solid-state synthesis / M.A. Cherosov, A.L. Zinnatullin, R.G. Batulin, A.G. Kiiamov, R.V. Yusupov, D.A. Taurskii // *Journal of Physics: Conference Series.* - 2022. - Vol. 2164. - P. 012067-1-4.
- [8] Boldyrev K. N. High-resolution spectroscopic studies of random strains in ferroelastic domains - in a $\text{LaAlO}_3\text{:Tm}^{3+}$ single crystal / K.N. Boldyrev, N.M. Abishev, I.E. Mumdzi, S.I. Nikitin, B.Z. Malkin, R.V. Yusupov, M.N. Popova. // *Optical Materials X.* - 2022. - V.14. - P. 100155.
- [9] Sadovnikova M.A. Coherence of optically addressable spin centers created in hexagonal boron nitride by proton irradiation / M.A. Sadovnikova, G.V. Mamin, R.V. Yusupov // *Magnetic Resonance in Solids.* - 2022. - Vol.24, Is.1. - Art. №22101.
- [10] Юсупов Р. В, Магнитные необратимости и невзаимность микроволнового поглощения шпинели FeCr_2O_4 / Р.В. Юсупов, М.А. Черосов,

Б.Ф. Габбасов, К.В. Васин, Р.Г. Батулин, А.Г. Киямов, М.В. Еремин // Письма в ЖЭТФ. -- 2021. -- Т. 115. № 3. Р.325-329.

[11] Biryukov Y.P. Low-temperature investigation of natural iron-rich oxoborates vonsenite and hulsite: thermal deformations of crystal structure, strong negative thermal expansion and cascades of magnetic transitions / Y.P. Biryukov, A.L. Zinnatullin, M.A. Cherosov, A.P. Shablinskii, R.V. Yusupov, R.S. Bubnova, F.G. Vagizov, S.K. Filatov, M.S. Avdontceva, I.V. Pekov // Acta Cryst. - 2021. - B77. - P. 1-14.