

ОТЗЫВ

официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук Пчелиной Дианы Игоревны
на тему:
«Структурные и магнитные свойства легированных манганитов лантана:
 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}; x=0.05, 0.10, 0.20$)»
по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

В работе Пчелиной Д.И. в широком диапазоне температур проведены комплексные структурные и магнитные исследования гетеровалентно легированных манганитов лантана $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}; x = 0.05, 0.10, 0.20$), синтезированных золь-гель методом с последующей вакуумной термообработкой для получения стехиометрических составов.

Манганиты лантана $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, легированные ионами щелочноземельных металлов Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} , очень важны для прикладной науки: создание современных устройств магнитной и спиновой электроники, твердотельных накопителей памяти, катодов твердооксидных топливных элементов (SOFC), медицинских систем для гипертермии. Интересны они и для фундаментальной науки из-за разнообразия магнитных и кристаллических структур, а также проявляемых ими физических свойств (эффект колоссального магнитосопротивления, нетривиальные электрокаталитические свойства). Эти соединения происходят от исходного манганита лантана LaMnO_3 и обычно существуют в нестехиометрическом состоянии $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3+\delta}$. В $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ нестехиометрического состава марганец может быть как Mn^{3+} , так и Mn^{4+} . Однако в LaMnO_3 стехиометрического состава марганец находится только в трехвалентном состоянии (является ян-теллеровским ионом Mn^{3+}), что вызывает сильнейшие искажения кристаллической решетки. Уменьшение концентрации Mn^{3+} приводит к фазовым переходам с изменением симметрии кристаллической структуры. Известно, что стехиометрический состав ($\delta = 0$) может быть получен двумя способами: (i) увеличением концентрации двухвалентного легирующего элемента A , который за счет компенсации заряда стабилизирует увеличивающееся содержание неян-теллеровских ионов Mn^{4+} , или (ii) путем удаления межузельного кислорода. До настоящего времени такие соединения стехиометрического состава с малым содержанием ($x \leq 0.2$) легирующего элемента, полученные в результате вакуумной термообработки, исследовались крайне редко, что обуславливает актуальность данной работы. Недавние исследования таких соединений были направлены на

поиск фазово-расслоенных систем с разным магнитным и структурным упорядочением. Легирование, и, соответственно, изменение марганцевого валентного состояния соединений, приводит к конкуренции между кооперативным эффектом Яна-Теллера – орбитальным упорядочением ионов Mn^{3+} и зарядовым упорядочением Mn^{3+}/Mn^{4+} . Такие типы зарядового упорядочения индуцируют сильные корреляции между решеточными, магнитными и электронными подсистемами в этих материалах. Конкуренция магнитных взаимодействий (двойной и суперобмен) в легированных манганитах лантана приводит к разным состояниям спиновой структуры и различному магнитному упорядочению (ферромагнитное, антиферромагнитное) в зависимости от кристаллической структуры. Выявление причин появления спонтанной намагниченности в системе легированных манганитов лантана, механизмов возникновения фазовых переходов и природы релаксационных процессов, а также выяснение взаимосвязи между кристаллической структурой и магнитными свойствами во многом определяет *практическую важность* и успех дальнейшего использования таких перовскитов в технике.

Структура и объем диссертации. Представленная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка цитируемой литературы из 113 наименований и публикаций автора по теме. Работа изложена на 159 страницах, включает 51 рисунок и 21 таблицу.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи, основные положения, выносимые на защиту, ее научная новизна и практическая значимость.

В первой главе приводятся имеющиеся в литературе сведения о кристаллической структуре перовскитоподобных манганитов лантана, данные о типах их магнитного упорядочения, описываются факторы, влияющие на структурные и магнитные превращения.

Во второй главе диссертации соискатель описывает условия синтеза образцов манганитов лантана $La_{1-x}A_xMnO_{3+\delta}$ ($A = Ca, Sr$; $x = 0.05, 0.10, 0.20$) и результаты рентгендифракционных исследований. Здесь же охарактеризованы использованные методы экспериментального исследования, а также конкретизированы методы анализа мессбауэровских спектров и магнитных измерений.

Третья глава состоит из пяти параграфов, в которых объединены исследования структурных и магнитных свойств легированных стронцием

манганитов лантана $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($x = 0.05, 0.10, 0.20$) исходного нестехиометрического ($\delta \neq 0$) и отожжённого в вакууме, стехиометрического ($\delta = 0$) составов. В главе представлены **проведенные впервые** исследования влияния условий вакуумного отжига на термостабильность и магнитно-структурные свойства изучаемых манганитов лантана. Методом рентгенодифракционного анализа автором показано, что вакуумный отжиг образцов (пр. гр. $R-3c$) приводит к удалению межузельного кислорода ($\delta = 0$) и к формированию фазово-расслоенных систем, представляющих собой совокупности орторомбических фаз (пр. гр. $Pnma$). Особый интерес представляют результаты анализа электрических и магнитных сверхтонких взаимодействий ядер ^{57}Fe зондовых атомов Fe, введенных в структуру исследуемых манганитов лантана в виде примеси концентрацией 2%. При этом сделано обоснованное допущение, что 2% примеси не влияют на магнитные свойства исследуемых соединений. В области магнитного упорядочения для расшифровки спектров была использована модель суперпарамагнитной релаксации. Выявлено динамическое поведение магнитных флуктуаций в ромбоэдрической и орторомбических фазах соединения, что обусловлено наличием магнитных кластеров в суперпарамагнитном состоянии. Результаты вибрационной магнитометрии показали, что образование кластеров происходит за счет наличия конкурирующих процессов ферромагнитного и антиферромагнитного упорядочений. Антиферромагнитное упорядочение магнитных спиновых моментов атомов марганца в фазе $PnmaII^*$ **установлено впервые**.

В четвертой главе представлены структурные и магнитные свойства легированных кальцием манганитов лантана $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$, проведенные по методикам измерений, предложенным в третьей главе. Показано, что изменение типа легирующего элемента приводит к перераспределению относительных интенсивностей парциальных спектров, соответствующих каждой из фаз от щелочно-земельного элемента для спектров ядер ^{57}Fe в структуре фаз $R-3c$, $PnmaI$, $PnmaII^*$, $PnmaII$. Сделанные на основе обработки мессбауэровских спектров выводы о влиянии легирующего элемента на значения квадрупольного расщепления и сверхтонкого магнитного поля на ядрах резонансных атомов не противоречат имеющимся литературным данным. На основе анализа данных, полученных с помощью измерений динамической магнитной восприимчивости, были определены температуры магнитных фазовых переходов. Результаты вибрационной магнитометрии, полученные в широком диапазоне температур, включающем температуры обоих магнитных фазовых переходов – из ферро-/антиферромагнитного в

парамагнитное, позволили впервые установить наличие **однонаправленной магнитной анизотропии**.

Пятая глава содержит изложение общих особенностей двух исследуемых систем соединений: корреляции их структурных и магнитных свойств. Детальные исследования сверхтонких взаимодействий ядер ^{57}Fe в легированных кальцием и стронцием манганитах лантана позволили определить для двух соединений соотношения между величинами квадрупольных расщеплений и сверхтонких магнитных полей. Расчет вкладов в компоненты тензора ГЭП, выполненный для определения величин квадрупольного смещения для спектров ядер ^{57}Fe , соответствующих орторомбическим фазам, также был реализован впервые. Проведённые оценки констант магнитной анизотропии в совокупности с численными результатами параметров релаксационной модели из данных Мессбауэровской спектроскопии позволили рассчитать размеры обнаруженных магнитных кластеров. Среди новых важных результатов стоит отметить построение диссертантом магнитных фазовых диаграмм соединений легированных манганитов лантана.

Научные положения и выводы, сформулированные в работе, достаточно аргументированы и не противоречат опубликованным результатам других авторов, обладают внутренней логикой и непротиворечивостью. Степень обоснованности и достоверности полученных результатов обеспечивается высоким уровнем экспериментальной и аналитической работы, согласованностью полученных результатов. Результаты работы получили своевременное и достаточное отражение в ведущих мировых научных журналах, неоднократно представлены на международных конференциях.

Ценность работы для науки и практики. Результаты экспериментальных исследований легированных манганитов лантана, полученные в диссертационной работе, представляют интерес для определения основных механизмов фазовых переходов в оксидных перовскитах и релаксационных процессов намагниченности, могут служить основой для разработок новых устройств спинтроники и базисом при планировании технологических процессов для создания материалов с необходимыми заданными свойствами.

В качестве замечаний можно указать следующее:

- в литературном обзоре «§1.4 Релаксационные процессы в легированных манганитах лантана» можно отметить несколько неудачную последовательность изложения.

- автором не проведены измерения мессбауэровских спектров в температурном интервале от 300 К до 80 К с целью определения температуры блокировки для каждого из составов, а также более точной оценки размеров суперпарамагнитных кластеров.

Сделанные замечания не снижают общую высокую оценку представленной работы. Внимательное чтение диссертации убеждает, что выводы и основные защищаемые положения, сделанные автором верны и не вызывают возражений. Новизна исследования характеризуется выбором незатронутой темы, оптимизированным подходом к выбору экспериментальных методик. Можно утверждать, что диссертация Д.И. Пчелиной является законченным исследованием, практическая значимость которого не вызывает сомнений. Автореферат полностью соответствует тексту диссертации, в полной мере передает ее суть и формулировки основных результатов.

Объем полученных результатов, новизна, актуальность, практическая и научная значимость позволяют считать, что диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание степени кандидата физико-математических наук.

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 01.04.07 – «физика конденсированного состояния», удовлетворяет критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена согласно п. 3.1 этого Положения. Соискатель Д.И. Пчелина заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «физика конденсированного состояния».

Официальный оппонент:
доктор физико-математических наук,
профессор

/ Новакова А.А. /

Контактные данные:
тел.: e-mail: j

Подпись гнс, д.ф.м.н. Новаковой А.А. за
Ученый секретарь физического факульте

Караваев В.А./