

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»

Актуальность. Активный научный интерес к сложным оксидным соединениям марганца, содержащим ян-теллеровские ионы Mn^{3+} обусловлен большим разнообразием проявляемых ими физических свойств. Оксидные перовскиты типа ABO_3 общей формулы $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MO}_3$ (Ln = редкоземельный элемент, A = щелочноземельный элемент, M = оксид переходных металлов) являются наиболее известными представителями класса материалов, привлекающих внимание специалистов в области конденсированных сред и материаловедения из-за их потенциального применения в устройствах спиновой электроники, магнитной памяти и сенсорной технике. Некоторые из новых свойств перовскитов уже известны, в частности, открытие колоссального магнитосопротивления (КМС) в легированных манганитах, которое вызвало большой научный резонанс в начале 90-х годов. Помимо КМС перовскитные манганиты демонстрируют богатую фазовую диаграмму, охватывающую широкий спектр магнитных свойств и явлений, связанных с сильным взаимодействием электронов, таких как: ферромагнетизм и антиферромагнетизм, переход металл-диэлектрик, эффект орбитального упорядочения, сильную электрон-фононную связь, зарядовое упорядочение и электронное фазовое расслоение. Эти явления представляют собой комбинированное взаимодействие между спиновыми, решеточными, зарядовыми и орбитальными степенями свободы. Всплеск исследовательской активности в этой области связан с прогрессом в понимании механизмов магнитного взаимодействия в этих системах. Несмотря на большое число работ, посвященных исследованию магнитных перовскитов на основе манганитов лантана, целый ряд вопросов, касающихся этих материалов, остается открытым. Прежде всего, нерешенной остается проблема появления спонтанной намагниченности, механизмов магнитных фазовых переходов и релаксационных процессов в системе манганитов лантана с замещением щелочноземельными элементами. Поиск причин возникновения наблюдаемых эффектов необходим для понимания природы искомых физических свойств, важных для

практических приложений, в том числе, в целях интеграции и миниатюризации современных электронных устройств.

Все это определяет *актуальность* и *практическую важность* поставленной в работе цели: с помощью комплекса методов (зондовой мессбауэровской спектроскопии, магнитных измерений, рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии) исследовать структурные и магнитные свойства манганитов лантана нестехиометрического и стехиометрического составов $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3+\delta}$, где $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$, в широком диапазоне температур.

Структура и объем диссертации. Представленная работа состоит из Введения, пяти Глав, перечня Основных результатов и выводов, Списка публикаций автора по теме диссертационной работы и Списка цитируемой литературы. Работа содержит 159 страниц, включая 51 рисунок, 21 таблицу и 113 библиографических наименований.

Во *Введении* обоснована актуальность исследований, приведено краткое содержание оригинальных глав, сформулированы цели и задачи исследования и положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена анализу текущего состояния исследований манганитов лантана, а также материалов на их основе. Наиболее интересный и значимый результат этой главы заключается в определении проблематики настоящего исследования.

Во *второй главе* представлено описание процедур синтеза соединений, методик исследования их структурных и магнитных свойств.

Третья глава посвящена изучению структурных и магнитных свойств $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ в широком интервале температур, включающем температуры магнитных фазовых переходов. Приведены оригинальные экспериментальные результаты: рентгеноструктурного анализа, мессбауэровской спектроскопии, магнитометрии, динамической магнитной восприимчивости для образцов нестехиометрического состава и образцов после отжига. Всесторонний анализ нескольких серий образцов позволил определить основные механизмы, приводящие к формированию специфического магнитного поведения стронций-замещенных манганитов лантана с фазовым расслоением.

В *четвертой главе* по отработанным методикам измерений, которые были использованы для соединения $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, изучены свойства кальций-замещенных манганитов лантана. Изменение типа замещающего элемента, при сохранении остальных параметров синтеза, привели к определению основных особенностей формирования магнитных структур в кальций-замещенных манганитах лантана.

Пятая глава посвящена сравнительному анализу результатов, полученных для серий образцов с различным типом замещающего элемента. В этой же главе приводятся результаты расчета эффективного размера суперпарамагнитных кластеров в исследуемых образцах.

Комплекс исследований, сочетающий методы анализа кристаллической структуры и локальной атомной структуры, локальных и интегральных магнитных характеристик в широком диапазоне температур, включающем температуры магнитных фазовых переходов в замещенных щелочноземельными металлами манганитах лантана, проведен *впервые*. Экспериментальные данные низкотемпературной зондовой мессбауэровской спектроскопии, способ математической обработки и интерпретация, комплекс магнитометрических данных, соотношения между параметрами сверхтонких взаимодействий зондовых атомов ^{57}Fe в структурах различных фаз исследованных манганитах лантана, результаты высокотемпературных *in situ* рентгенодифракционных исследований, характеристики магнитной структуры стехиометрических систем с фазовым расслоением, являются *новыми*.

Степень обоснованности и достоверности научных положений и выводов, сформулированных в диссертации. Основные научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, достаточно аргументированы, обладают внутренней логикой и непротиворечивостью, и не расходятся с результатами других авторов. Все образцы и данные их экспериментальных исследований были получены в одних и тех же условиях по определенным методикам. Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается высоким уровнем экспериментальной и теоретической работы, применением имеющих строгое математическое обоснование и широкую апробацию алгоритмов и методов обработки экспериментальных данных, согласованностью полученных разными экспериментальными методами результатов между собой. Результаты работы достаточно отражены в ведущих зарубежной и российской научной периодике, широко апробированы на профильных конференциях всероссийского и международного уровня.

Ценность работы для науки и практики. Результаты экспериментальных исследований замещенных манганитов лантана с различным содержанием кислорода имеют потенциальную ценность для создания каталитических элементов, используемых в устройствах топливной энергетики. Комплекс полученных экспериментальных данных мессбауэровских измерений и магнитометрии представляет интерес для теоретического изучения механизмов взаимодействия между спиновыми, зарядовыми и решеточными подсистемами, природы релаксационных процессов в манганитах лантана и подобных

системах, и может служить основой для новых теоретических разработок в области физики конденсированного состояния, физики магнитных явлений и физического материаловедения.

В качестве замечаний можно указать следующие вопросы:

1. Хотелось бы узнать насколько важно было использовать расчет мессбауэровского подспектра в рамках гамильтониана комбинированного сверхтонкого взаимодействия для фазы *PnmaII* в спектрах с большим сверхтонким магнитным расщеплением (80К, 400 кЭ, в отсутствие значимых компонент в области до 100 - 150 кЭ) и без сколь-нибудь видимой асимметрии в положении линий. Почему такой расчет не использовался также и для *PnmaII**? К какому результирующему сдвигу линий этот расчет привел? (с.65)
2. В диссертации не упоминается непосредственное влияние замещения лантана кальцием или стронцием на сверхтонкие взаимодействия на ядре ^{57}Fe . При 10 - 20 ат.% замещающей примеси, вероятность окружений (конфигураций) атома Fe, имеющего Ca или Sr вместо La на расстоянии $\sim 3\text{\AA}$, велика. Какого рода изменения в мессбауэровских спектрах могут возникнуть при таких вариациях окружения ^{57}Fe ?
3. Как объясняется увеличение доли «более симметричных» фаз *PnmaI* и *R-3c* в стехиометрических образцах с возрастанием степени замещения лантана кальцием или стронцием, с отличными ионными радиусами, не свойственными решетке исходного перовскита. (Следует из таблиц, приведенных на стр. 114 и с.67).
4. Один из выводов работы, отраженный в (с. 132) магнитной фазовой диаграмме, касается «возникновения суперпарамагнитных кластеров в ферромагнитной (для фаз *PnmaI* и *R-3c*) матрице за счет появления ионов Mn^{4+} , и усиления двойного обмена $\text{Mn}^{3+}-\text{O}_2-\text{Mn}^{4+}$ ». Следуя логике автора об однозначной связи количества ионов Mn^{4+} и ионов Sr^{2+} , можно предположить, что к вариациям обменных взаимодействий $(\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{3+}) \rightarrow (\text{Mn}^{3+}-\text{O}_2-\text{Mn}^{4+})$ приводит неоднородность распределения Sr или Ca по позициям La в частицах исходного перовскита, то есть неоднородности химической природы.
5. Имеют место недостатки стиля изложения материала, опечатки, пропущенные слова, неудачные выражения: «нелинейная конфигурация атомов» (стр. 24), «базовая фаза» (с.26), «2% водный раствор нитрата ^{57}Fe », отсутствие в тексте ссылок на некоторые рисунки, опечатки в нумерации ссылок ([100]).

Сделанные замечания не снижают общую высокую оценку представленной работы. Внимательное чтение диссертации убеждает, что выводы и формулировка основных положений, выносимых на защиту, верны и не вызывают возражений.

Исследования выполнены на современном высоком аналитическом и экспериментальном уровне. В целом, можно утверждать, что диссертация Пчелиной Д.И. является завершенным исследованием, выполнена на весьма актуальную тему, ее научная значимость не подлежит сомнению.

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» (по физико-математическим наукам), 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. Автореферат правильно отражает содержание диссертации. Соискатель Пчелина Диана Игоревна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «физика конденсированного состояния».

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук,
заведующий кафедрой физики твердого тела Института физики
ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»
Воронина Елена Валентиновна

14 июня 2022 г.

Контактные данные:

тел.: _____, e-mail: Elena.Voronina@kpfu.ru
Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:
01.04.11 – физика магнитных явлений

Адрес места работы:

420008, Россия, Республика Татарстан г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18,
ФГАОУ ВО КФУ, Институт физики
Тел.: 7(843)233-74-68; e-mail: Elena.Voronina@kpfu.ru