



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(ФГБОУ ВО «КГЭУ»)



УТВЕРЖДАЮ

Ректор

Абдуллазянов Э.Ю.

14 сентября 2017 г.

Отзыв ведущей организации

на диссертационную работу Баделина Алексея Геннадьевича
«Фазовые переходы в лантан-стронциевых манганитах с замещением марганца
 Zd^{10} -ионами (Zn^{2+} , Ga^{3+} , Ge^{4+}) и природа концентрационных зависимостей их
свойств», представленную на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук по специальности
01.04.07. – Физика конденсированного состояния

Актуальность темы диссертационной работы

Актуальность диссертационной работы А.Г. Баделина определяется тем, что лантан-стронциевые манганиты с замещениями базовых элементов в различных подрешетках являются твердыми растворами переменного состава и представляют обширную группу материалов, относящихся к сильно коррелированным системам, природа многих процессов в которых до сих пор до конца не ясна и является предметом исследований во всем мире. Дело в том, что содержание замещающих гетеровалентных ионов и сверхстехиометрического кислорода в этих материалах определяет состав дефектов зарядовой компенсации и, следовательно, относительные концентрации ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} . Поскольку последние связаны двойным обменным взаимодействием, то становится очевидной сильная зависимость магнитных и электротранспортных свойств исследуемых материалов от природы и количества ионов замещения и концентрации сверхстехиометрического кислорода. Однако до настоящего времени для предсказания результатов замещения базовых элементов исследуемой группы манганитов гетеровалентными примесными ионами надежной теоретической

базы не существовало, поскольку не было единого мнения о механизмах зарядовой компенсации в синтезируемых твердых растворах. Проблема в том, что в научной литературе для многокомпонентных нестехиометрических манганитов (какими и являются исследуемые системы) фазовые диаграммы не представлены, но именно они содержат значительную часть информации о разнообразных структурных, электронных и магнитных превращениях, реализующихся в указанных системах при допировании гетеровалентными примесями. Кроме того, до начала рассматриваемой диссертационной работы оставались малоизученными концентрационные и температурные зависимости физических характеристик исследуемой группы твердых растворов, а магнитные и электротранспортные свойства твердых растворов, допированных одновременно примесями цинка и германия, и проблемы, связанные с возможным влиянием указанных примесей на содержание сверхстехиометрического кислорода, оставались практически неизученными.

В то же время, одним из направлений развития магнитной и спиновой электроники является создание устройств на основе новых функциональных материалов, обладающих сильной взаимосвязью электрических и магнитных характеристик. В частности, к таким материалам относятся манганиты, в которых могут сочетаться эффекты колоссального магнитосопротивления, гигантской магнитострикции и электрического переключения.

Таким образом, рассматриваемая работа, посвященная систематическому исследованию закономерностей фазовых превращений и формирования комплекса функциональных параметров манганитов, механизмов зарядовой компенсации в зависимости от характеристик замещающих марганец ионов и их сочетания, а также от содержания кислорода и дефектов нестехиометрии в новых системах манганитов, является актуальной с научной и практической точек зрения.

Значение результатов работы для развития физики конденсированного состояния

В рассматриваемой диссертационной работе автором найдены условия синтеза лантан-стронциевых манганитов с примесными дефектами нового типа, которые позволяли поддерживать концентрацию ионов Mn^{4+} постоянной или линейно возрастающей по мере увеличения концентраций гетеровалентных примесных атомов, замещающих марганец. Здесь впервые систематически исследованы фазовые переходы в новых системах манганитов и установлены закономерности влияния катионного состава и содержания кислорода на положение фазовых границ «орторомбическая структура – ромбоэдрическая структура», «ферромагнетик – парамагнетик» и «металл – полупроводник». Показано, что замещение марганца германием, галлием и комбинацией «цинк-германий» смещает положение фазовой границы «орторомбическая структура –

ромбоэдрическая структура» в область более низких концентраций ионов Mn^{4+} , а замещение марганца цинком – в область более высоких концентраций. При этом избыточное содержание кислорода поддерживает существование ромбоэдрической фазы. Найдено, что ромбоэдрическая фаза может обладать полупроводниковым характером зависимости сопротивления от температуры даже при достаточно больших значениях концентрации ионов Mn^{4+} .

В цинк-содержащих манганитах обнаружен эффект скачкообразного изменения их сопротивления и выявлена зависимость температуры наблюдения данного эффекта от величины внешнего магнитного поля. В образцах этой же группы определены условия образования ян-теллеровской фазы O' , образующейся в областях с повышенным содержанием ионов Mn^{3+} вследствие эффективного вибронного взаимодействия основного орбитального дублета ионов Mn^{3+} с колебательной модой Q_2 .

В качестве важного результата исследований автора можно также рассматривать обнаружение тенденции к повышению содержания сверхстехиометрического кислорода при увеличении вводимых в исследуемый твердый раствор примесей цинка или германия, и к его понижению – при введении примеси галлия или при одновременном введении одинакового количества примесей цинка и германия, формирующих в исследуемом растворе ассоциативные дефекты $\{Zn^{2+} - Ge^{4+}\}$, замещающие марганец. Оказалось, что в составах с замещением марганца ассоциативными примесными дефектами $\{Zn^{2+} - Ge^{4+}\}$ температура фазового перехода «металл – полупроводник», температура Кюри и намагниченность насыщения выше, а ширина температурного интервала перехода «ферромагнетик – парамагнетик» (ΔT) и энергия активации проводимости в ряде случаев ниже, чем в аналогичных Ga-содержащих составах, в то время как средний ионный радиус ассоциата $\{Zn^{2+} - Ge^{4+}\}$ больше ионного радиуса галлия. Обнаружено также, что после отжига образцов температурный интервал перехода «ферромагнетик – парамагнетик» (ΔT) становится значительно уже, чем у исходных образцов. Выявлена корреляция величины ΔT с шириной рентгеновских дифракционных линий для данной группы манганитов.

Новые экспериментальные факты, установленные автором в процессе диссертационного исследования, теоретически значимы и являются несомненным стимулом для проведения исследований, нацеленных на дальнейшее развитие представлений о природе и механизмах влияния различных примесей и дефектов нестехиометрии на магнитные и электротранспортные свойства лантан-стронциевых манганитов, а также на выявление новых закономерностей в процессах фазовых превращений и зарядовой компенсации в условиях одновременного допирования манганитов указанной группы гетеровалентными примесями.

Практическая значимость работы

В диссертационной работе Баделина А. Г. получена новая экспериментальная информация, которая может быть использована для совершенствования технологических процессов синтеза лантан-стронциевых манганитов с требуемыми физическими характеристиками (с высокими значениями температуры Кюри, с колоссальным магнитосопротивлением в слабых внешних магнитных полях, с возможностями управления фазовыми переходами посредством внешних физических полей), необходимых для создания новых сенсорных устройств и устройств магнитоэлектроники.

Достоверность полученных результатов

Научные результаты, полученные Баделиным А. Г., сформулированы в достаточной степени четко и аргументировано и базируются на использовании комплекса хорошо апробированных и, следовательно, надежных экспериментальных методов получения достоверной физической информации. Они не противоречат данным, полученным другими исследователями и опубликованным в рецензируемой научной литературе. Оценки погрешностей не вызывают сомнений и свидетельствуют о корректности выводов.

Материалы диссертационной работы представлены и обсуждены на 13 международных и всероссийских научных конференциях, симпозиумах и семинарах, опубликованы в 3 статьях в российских рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, в 5 статьях в зарубежных журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и SCOPUS. Кроме того, 14 публикаций представлено в сборниках материалов и тезисов докладов конференций, симпозиумов, семинаров. Все публикации соответствуют содержанию работы.

Анализ содержания диссертации

Диссертация содержит 110 страниц и состоит из введения, четырех глав, заключения, списка публикаций автора по материалам диссертационной работы, списка цитируемой литературы (из 111 наименований) и приложения с дифрактограммами исследованных образцов. В работе приведено 16 таблиц и 55 рисунков (из них 16 рисунков – в приложении).

Во введении дается обоснование актуальности диссертационной работы, а также формулируются ее цели и задачи. Здесь же представлены положения, выносимые на защиту, раскрыта научная новизна и практическая ценность полученных результатов, указаны области их применения, отмечен личный вклад автора работы. Первая глава диссертации представляет собой краткий обзор работ, опубликованных в научной литературе в течение двух последних десятилетий и связанных с изучением особенностей структурных, электронных и магнитных фазовых переходов в перовскитоподобных манганитах и эффектов

нарушения стехиометрии составов по кислороду и замещения ионов марганца примесными двухвалентными и четырехвалентными ионами.

Оригинальные результаты работы изложены во второй, третьей и четвертой главах диссертации. Во второй главе представлено краткое описание особенностей синтеза исследуемых образцов и методов их исследований. Приведен список синтезированных автором керамических систем, где в качестве базовой выбрана лантан-стронциевая система, обеспечивающая высокие значения намагниченности и температуры Кюри. Дано обоснование выбора составов исследуемых керамик и представлена информация о методике определения сверхстехиометрического кислорода. **Является несомненным** то, что правильный выбор составов исследуемых керамик и условий их синтеза явился залогом успешного решения поставленных в диссертационной работе задач.

Третья глава диссертации в основном посвящена изучению фазового состава лантан-стронциевых манганитов, допированных примесными ионами замещения Zn^{2+} , Ga^{3+} и Ge^{4+} , а также зависимостей параметров кристаллической решетки и концентрации дефектов сверхстехиометрического кислорода, образующихся в исследуемых твердых растворах, от природы и количества вводимых примесных ионов. **Новыми результатами**, представленными в данной главе, являются: 1) определение условий синтеза лантан-стронциевых манганитов с новыми типами неизоэлектронных примесных дефектов и их ассоциатов; 2) обнаружение взаимосвязи между равновесными концентрациями вводимых в твердый раствор неизоэлектронных примесей замещения и сверхстехиометрического кислорода; 3) выявление условий образования янтеллеровской фазы O' , образующейся в исследуемых твердых растворах в областях с повышенным содержанием ионов Mn^{3+} .

В четвертой главе приводятся результаты изучения механизмов влияния замещающих марганец примесных катионов и дефектов нестехиометрии на магнитные и электротранспортные свойства допированных этими примесями лантан-стронциевых манганитов и на положение границ «орторомбическая фаза – ромбоэдрическая фаза», «металл – полупроводник» и «ферромагнетик – парамагнетик» на их фазовых диаграммах. **Оригинальными и важными** для физики конденсированного состояния результатами исследования, представленными в данной главе, можно считать: 1) обнаружение эффекта положительного колоссального магнитосопротивления в образцах лантан-стронциевых манганитов, содержащих примесные ассоциаты $\{Zn^{2+} - Ge^{4+}\}$ в позициях ионов марганца; 2) определение возможностей существенного повышения температуры Кюри и намагниченности насыщения лантан-стронциевых манганитов; 3) получение экспериментальных фактов, указывающих на механизм существенного влияния магнитного поля на

температуру перехода «орторомбическая фаза – ромбоэдрическая фаза» в цинк-содержащих лантан-стронциевых манганитах.

В заключительной части диссертации изложены основные результаты и выводы диссертационной работы.

Замечания по диссертационной работе

1. Содержание некоторых графиков, представленных в диссертации, практически не обсуждается в ее тексте (например, рисунки 2.2; 4.8; 4.10 и 4.14).

2. В тексте диссертации обнаружены опечатки: а) на с. 14 представлено выражение для фактора толерантности Гольдшмидта, где $\sqrt{2}$ в знаменателе дроби является сомножителем лишь для первого члена суммы, в то время как он должен быть общим сомножителем для суммы радиусов; б) на с. 61 написано: «в данном случае, это ионы Sr^{2+} и Mn^{4+} , связанные двойным обменным взаимодействием с Mn^{3+} », хотя очевидно, что речь идет о двойном обмене между ионами Mn^{4+} и Mn^{3+} ; в) на с. 77, на рисунке 4.23, а на вертикальной оси для R представлена точка « $R = 0$ » в таком месте, где ее не должно быть.

3. На рис. 4.22 представлены корреляционные связи между величиной температурного интервала магнитного превращения в твердых растворах на основе лантан-стронциевого манганита с примесями Ga и $\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ и шириной рентгеновской дифракционной линии для некоторого числа составов твердых растворов. По данному рисунку имеются два замечания: 1) хотя этот рисунок назван «диаграммой», в представленном виде он не демонстрирует явно каких-либо концентрационных зависимостей; 2) ни в тексте, ни в подписи к рисунку не указано, о какой из дифракционных линий идет здесь речь.

4. В диссертации при обсуждении некоторых результатов исследования автор использует правило Гольдшмидта, которое в данном случае сводится к утверждению, что в процессе замещений базовых катионов примесными ионами фактор толерантности не должен сильно отклоняться от значения « $t = 1$ ». При этом не делается никаких оговорок о том, что в соединениях, где в химических связях между атомами присутствует значительная ковалентная составляющая, данное правило следует использовать с осторожностью.

5. В диссертации мало говорится о том, как определялась ширина температурного интервала перехода «ферромагнетик-парамагнетик».

6. Очевидно, что описание механизмов зарядовой компенсации в исследованных системах было бы еще более убедительным, если бы автор представил для них термодинамическое обоснование.

7. В диссертации не приведены прямые экспериментальные данные, указывающие на структуру кластерных образований, образующихся в образцах

манганитов, одновременно допированных двумя примесями (цинком и германием).

Указанные замечания не являются принципиальными и не снижают научной и практической ценности, а также обоснованности выводов рецензируемой диссертационной работы.

Рекомендации по использованию результатов диссертационной работы

Результаты и выводы, полученные в рассматриваемой диссертации, а также разработанные методические подходы могут быть рекомендованы к использованию в учреждениях и организациях, занимающихся исследованиями и разработками новых оксидных магнитных материалов, в том числе манганитов и мультиферроиков: в Казанском (Приволжском) федеральном университете, Казанском государственном энергетическом университете, Казанском физико-техническом институте КазНЦ РАН, Институте физики ДагНЦ РАН, Институте металлургии и Институте физики металлов УрО РАН, Московском институте стали и сплавов, Московском государственном университете, Институте физики твердого тела РАН и др.

Заключение

Диссертация Баделина А.Г. представляет собой цельную и завершенную научно-квалификационную работу, в которой, с учетом выполненных автором исследований, содержится решение задач, имеющих существенное значение для развития физики конденсированного состояния. В частности, задач, связанных с физической природой и механизмами влияния гетеровалентных примесей в катионных позициях, дефектов зарядовой компенсации и сверхстехиометрического кислорода на фазовый состав, а также на магнитные и электротранспортные свойства твердых растворов на основе лантан-стронциевых манганитов. Полученные результаты являются новыми, имеют научную и практическую ценность.

Автореферат диссертации и **работы** из авторского списка, опубликованные в рецензируемых изданиях, включенных в перечень ВАК и входящих в международные системы цитирования, достаточно полно отражают содержание диссертации. Результаты исследований автора апробированы в достаточной мере на международных и российских научных конференциях.

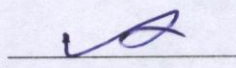
Диссертация Баделина А.Г. **соответствует** критериям пп. 9-14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842, с изменениями, принятыми Постановлением Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. №335.

На основании изучения диссертации «Фазовые переходы в лантан-стронциевых манганитах с замещением марганца $3d^{10}$ -ионами (Zn^{2+} , Ga^{3+} , Ge^{4+}) и природа концентрационных зависимостей их свойств», автореферата диссертации и опубликованных в печати работ по теме диссертации и с учетом вышеизложенного, следует заключить, что Баделин Алексей Геннадьевич **заслуживает** присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

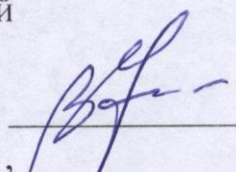
Составители отзыва:

Диссертационная работа Баделина А.Г. была обсуждена и получила положительную оценку на заседании кафедры «Промышленная электроника и светотехника» ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет» (протокол №2 от 19 сентября 2017 г.).

Заведующий кафедрой «Промышленная электроника и светотехника»
ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет»,
д.ф.-м.н., профессор
420066, г. Казань, ул. Красносельская, 51,
Тел.: (843)5194278, e-mail: alex.kutuzov@mail.ru


Голенищев-Кутузов
Александр Вадимович

Профессор кафедры «Промышленная электроника и светотехника»
ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет»,
д.ф.-м.н., профессор
420066, г. Казань, ул. Красносельская, 51,
Тел.: (843)5194278, e-mail: ulvlad@inbox.ru


Уланов Владимир
Андреевич

Абдуллазянов Эдвард Юнусович: кандидат технических наук, доцент
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Казанский государственный энергетический
университет», ректор,
420066, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Красносельская, 51.
Тел. (843)519-42-02, e-mail: rector@kgeu.ru