

ОТЗЫВ

официального оппонента, доктора физико-математических наук, Титовой Светланы Геннадьевны на диссертационную работу Баделина Алексея Геннадьевича «**Фазовые переходы в лантан-стронциевых манганитах с замещением марганца $3d^{10}$ -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 диссертации

Во всем мире ведутся разработки и исследования перовскитоподобных манганитов с колоссальным магнитосопротивлением, публикации по этой теме занимают ведущее место в тематике международных и российских научных журналов и конференций. Интерес к изучению манганитов стимулируется сочетанием в одном типе соединений свойств, характерных для металлов и полупроводников, с возникновением спинового, орбитального и зарядового упорядочений, фазового расслоения и т.д. Одной из особенностей манганитов является возможность существования в них значительных отклонений от стехиометрического содержания кислорода в пределах области гомогенности, что необходимо учитывать при анализе физических свойств. Механизмы зарядовой компенсации, валентное и спиновое состояние катионов зависят не только от элементного состава, но и от условий синтеза. Управление свойствами манганитов может достигаться регулированием содержания кислорода. В то же время, применительно к сложным составам манганитов использование известных моделей тех или иных физических процессов оказывается проблематичным, а экспериментальные данные часто недостаточно полны и противоречивы, это особенно касается изменений кристаллофизических и электромагнитных характеристик при окислительно-восстановительных процессах. Во многом это обусловлено отсутствием фазовых диаграмм и, тем более, диаграмм состояния для сложно-замещенных нестехиометрических манганитов.

Таким образом, диссертационная работа Баделина А.Г., исследующая фазовые переходы в лантан-стронциевых манганитах с замещением марганца на Zn^{2+} , Ga^{3+} , Ge^{4+} , несомненно, является актуальной.

Новизна исследования и полученных результатов

В диссертационной работе А.Г. Баделина впервые систематически изучены и сопоставлены структурные и электромагнитные характеристики манганитов с

замещением марганца $3d^{10}$ -ионами (Zn^{2+} , Ga^{3+} , Ge^{4+}) и комбинацией ($Zn_{0.5}Ge_{0.5}$). Составы выбраны таким образом, что в предложенных четырех системах концентрация ионов Mn^{4+} не зависит от содержания заместителей, а в двух системах с увеличением содержания галлия и пары цинк-германий концентрация четырехвалентного марганца линейно повышается.

В рассмотренных системах манганитов с различным содержанием кислорода впервые получены данные о структурных, электронных и магнитных фазовых переходах.

Установлено влияние заместителей на положение границы концентрационного фазового перехода «орторомбическая–ромбоэдрическая структуры», при этом показано, что сверхстехиометрическое содержание кислорода способствует формированию ромбоэдрической фазы, а манганиты с ромбоэдрической структурой могут проявлять полупроводниковый характер температурной зависимости сопротивления даже при достаточно высоких концентрациях ионов Mn^{4+} .

В манганитах с замещением марганца цинком изучено образование ян-теллеровских фаз O' после восстановительного отжига. В одном из цинк-содержащих образцов обнаружен температурный переход, управляемый магнитным полем.

Найдено, что в составах с замещением марганца комбинацией ($Zn_{0.5}Ge_{0.5}$) температура фазового перехода «металл-полупроводник», точка Кюри и намагниченность насыщения выше, чем в «эквивалентных», с точки зрения зарядовой компенсации, Ga-содержащих составах, в то время как средний ионный радиус комбинации больше ионного радиуса галлия. Ширина температурного интервала перехода «ферромагнетик-парамагнетик» (ΔT) существенно меньше у ($ZnGe$)-замещенных манганитов, причем в исходных (спеченных) образцах с возрастанием концентрации ионов Mn^{4+} ΔT может изменяться немонотонно, а после отжига интервал перехода значительно сужается.

По экспериментальным данным о параметрах кристаллической решетки вычислены индексы кислородной нестехиометрии спеченных образцов манганитов. В результате впервые выявлено влияние замещающих элементов на содержание избыточного кислорода. Так, введение цинка или германия повышает сверхстехиометрическое содержание кислорода, а галлия или комбинации ($Zn_{0.5}Ge_{0.5}$) – понижает.

Показано, что уменьшение объема элементарной ячейки ряда манганитов с высоким содержанием ($Zn_{0.5}Ge_{0.5}$) после восстановительного отжига при практически не изменившихся магнитных параметрах может быть объяснено возникновением однозарядных ионов кислорода.

Таким образом, основные результаты диссертации следует признать новыми, полученными в результате комплексных исследований впервые полученных материалов.

Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций диссертанта

Принципиально важным представляется обнаружение существенного различия концентрационных зависимостей свойств манганитов с парным замещением марганца ($Zn_{0.5}Ge_{0.5}$) и галлием, свидетельствующего о различном пространственном распределении заместителей с учетом роли кулоновского взаимодействия, стерических и размерных факторов. При этом стоит учесть противоположное влияние на сверхстехиометрическое содержание кислорода комбинации цинк-германий и отдельно цинка или германия, а также невыполнение для твердых растворов Zn- и Ge-замещенных манганитов правила аддитивности. Эти результаты в комплексе могут послужить основой для развития новых направлений исследований.

В работе предложен способ расчета индекса кислородной нестехиометрии спеченных образцов манганитов по приращению объема элементарной ячейки после отжига в условиях, обеспечивающих получение стехиометрического содержания кислорода. Знание величины отклонения от стехиометрии по кислороду необходимо для интерпретации свойств манганитов и происходящих в них явлений.

Важным для понимания зарядовой компенсации в манганитах является установление возможности возникновения при определенных условиях однозарядных ионов кислорода.

В целом результаты и выводы диссертации А.Г. Баделина расширяют и углубляют представления о закономерностях и механизмах формирования структуры и свойств манганитов при одновременном введении донорных и акцепторных замещений.

Практически значимым является предложенный способ повышения температуры Кюри, намагниченности, температуры перехода «металл-полупроводник» в системе (Zn,Ge)-составов, контролируя содержание стронция и (Zn,Ge).

Автором синтезированы манганиты с высокой абсолютной величиной магнитосопротивления (до 700%) в сравнительно слабых полях (<10 кЭ). Получен манганит состава $La_{0.810}Sr_{0.190}Mn_{0.850}(Zn_{0.5}Ge_{0.5})_{0.150}O_3$, у которого магнитосопротивление изменяется незначительно в широком диапазоне температур – от 200 до 300 К. Этот материал представляет интерес для создания на его основе элементов датчиков магнитного поля.

Комплекс полученных экспериментальных данных и выявленные в диссертационной работе закономерности могут быть использованы для дальнейшего поиска составов и управления технологическими процессами получения новых материалов с необходимыми эксплуатационными параметрами.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Полученные в рассматриваемой диссертации результаты и выводы, а также методические подходы, могут быть рекомендованы к использованию в учреждениях и организациях, занимающихся разработками и исследованиями новых магнитных материалов для электроники, в том числе манганитов: в Институте металлургии и Институте физики металлов УрО РАН, Московском институте стали и сплавов, Московском государственном университете, Институте физики твердого тела РАН и др.

В частности, установленные зависимости структурных, магнитных и электрических характеристик манганитов от состава и условий синтеза рекомендуется использовать в качестве ориентиров при построении фазовых диаграмм для рассматриваемых систем.

Разработанная методика определения индекса кислородной нестехиометрии и выведенные структурные формулы манганитов могут быть использованы также в процессе обучения студентов-физиков и материаловедов.

Оценка содержания и оформления диссертации и автореферата

Диссертационное исследование А.Г. Баделина в целом может быть расценено как удачная попытка охарактеризовать сложную систему манганитов с парным замещением марганца двух- и четырехвалентными ионами на основе ее сопоставления с монозамещенными системами, содержащими те же ионы, а также с Ga^{3+} -замещенной системой, формально эквивалентной с точки зрения зарядовой компенсации. При этом в качестве заместителей выбраны ионы с одинаковой конфигурацией электронных оболочек ($3d^{10}$) и не изменяющие степень окисления в рассматриваемых соединениях.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка публикаций по теме диссертации, списка использованных литературных источников и приложения, изложена на 110 страницах.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы с привлечением публикаций последних лет, сформулированы цель и задачи работы, научная новизна и практическая ценность полученных результатов, представлены положения, выносимые на защиту, а также приведены сведения о личном вкладе диссертанта, об апробации работы и публикациях по теме диссертации.

В первой главе содержится обзор литературы об особенностях структурных, электронных и магнитных фазовых переходов в перовскитоподобных манганитах, о влиянии замещающих марганец ионов и дефектов нестехиометрии на их свойства. Проведена обширная работа по подбору и анализу соответствующих литературных источников. Рассмотрены данные о механизмах зарядовой компенсации, о зависимости структурных, магнитных и электрических характеристик манганитов от валентного и

спинового состояния ионов, их пространственного распределения и взаимодействия, образования неоднородностей различного масштаба. Результаты анализа имеющихся публикаций послужили основой для постановки задач диссертационного исследования. Кроме того, ряд источников был использован далее при интерпретации и сопоставления полученных экспериментальных данных.

Во второй главе диссертации дается описание построения исследованных систем манганитов и принципов выбора их параметров. Приводятся данные о технологических процессах синтеза манганитов и условиях последующей термообработки для получения стехиометрического содержания кислорода, характеризуются методы определения структурных, электрических и магнитных параметров. Выведены формулы для расчета индекса кислородной нестехиометрии по экспериментальным данным об объеме элементарной ячейки. Описываются методы измерения магнитных и электрических свойств, магнитосопротивления.

В третьей главе представлены результаты исследований фазового состава и структурных характеристик манганитов. Приведены расчеты фактора толерантности и индекса кислородной нестехиометрии, рассмотрено выполнение правила аддитивности для объема элементарной ячейки манганитов с комбинированным замещением марганца цинком и германием. Проведен анализ характеристик фаз манганитов с орторомбической структурой. Установлено влияние замещающих марганец ионов и содержания кислорода на концентрационный фазовый переход «орторомбическая-ромбоэдрическая структуры».

Четвертая глава посвящена комплексному исследованию электромагнитных параметров манганитов в диапазоне температур и определению закономерностей влияния замещающих марганец ионов и дефектов нестехиометрии на характеристики фазовых превращений «металл-полупроводник», «ферромагнетик-парамагнетик», положение фазовых границ.

В Заключении перечислены основные результаты работы и четко сформулированы полученные выводы.

В Приложение вынесены рентгеновские дифрактограммы исходных и восстановленных образцов.

Поставленные в работе задачи решены достаточно полно. Предложенные автором новые решения аргументированы и критически оценены по сравнению с другими известными решениями.

Достоверность результатов, полученных в работе А.Г. Баделина, не вызывает сомнений, поскольку они получены с помощью набора взаимодополняющих методов (рентгенография, магнитометрия, измерение электросопротивления и

магнитосопротивления), подтверждены хорошим согласием собственных опытных данных с результатами других авторов для отдельных составов. Основные положения и выводы диссертации находятся в рамках современных теоретических представлений о взаимосвязи структурных и электромагнитных характеристик манганитов, о влиянии нестехиометрии на физические характеристики оксидных материалов, обладают внутренним единством.

Основные материалы диссертации были представлены и обсуждены достаточно широко на 13-ти международных научных конференциях и семинарах, опубликованы в 8-ми статьях в ведущих российских и зарубежных рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК.

Содержание диссертационной работы соответствует паспорту специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния».

Автореферат отвечает требованиям, предусмотренным в п. 25 «Положения о присуждении ученых степеней», отражает основные положения и содержание диссертации, полученные результаты и выводы.

Оформление диссертация и автореферата соответствуют нормам.

Вопросы и замечания по работе:

1. В работе используются формальные валентности марганца, основанные на рассмотрении механизмов зарядовой компенсации с учетом баланса зарядов. Было бы полезно иметь экспериментальные подтверждения этим величинам, например, с помощью РФЭС или других методов.

2. На рис. 4.1 состав с $s=0.35$ имеет металлический характер электрического сопротивления ниже 250 К. В тексте же указано, что зависимости для всех составов полупроводниковые.

3. Есть сомнения, все ли материалы однофазны (содержат только перовскитоподобные фазы). В Приложении приведены рентгенограммы, но желательно было бы указать индексы всех дифракционных линий.

4. Данные электрических и магнитных свойств (таблицы 3.9, 4.4) не содержат указания погрешностей.

5. Большое значение в работе имеют определяемые параметры элементарной ячейки образцов различных систем. Следовало бы указать, каким образом рассчитывали параметры ячейки, по скольким линиям; оставались ли линии, которые не брали в расчет в использованном угловом интервале.

б. Для подтверждения того, что внедряемый металл действительно занимает позиции марганца, полезно было бы выполнить полнопрофильный анализ методом Ритвельда.

Указанные замечания не снижают научную и практическую ценность диссертационной работы.

Заключение

Диссертация Баделина А.Г. представляет собой научно-квалификационную работу, в которой содержится решение научной задачи, имеющей существенное значение для физики конденсированного состояния, в частности, для физики сильно коррелированных систем. Диссертация отвечает требованиям пп. 9-14 действующего «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям.

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», публикаций по теме диссертации и с учетом вышеизложенных результатов анализа работы, следует заключить, что Баделин Алексей Геннадьевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Доктор физико-математических наук,
заведующий лабораторией статики и
кинетики процессов ИМЕТ УрО РАН

С.Г. Титова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии
Уральского отделения Российской академии наук
(сокращенное название - ИМЕТ УрО РАН)
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101
Телефон: 8 (343) 232-90-75
E-mail: sgtitova@mail.ru

Подпись С.Г. Титовой заверяю:

Ученый секретарь ИМЕТ УрО РАН, к.х.н.



Пономарев В.И.

18.09.17