

Отзыв официального оппонента,

доктора физико-математических наук

Успенской Людмилы Сергеевны

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

В последние годы широкое развитие получило новое направление исследований - спиновая электроника, которая основана на управлении спиновыми степенями свободы в твёрдотельных системах, в том числе на использовании магниторезистивного эффекта. Манганиты, обладающие колоссальным магнитосопротивлением, гигантской магнитострикцией, электрическим переключением, являются одним из известных классов перспективных материалов для магнитной и спиновой электроники, а также вызывают интерес во всем мире в качестве объектов фундаментальных исследований. Это обусловлено тем, что многие проблемы в понимании механизмов зарядовой компенсации, структурных, магнитных и электронных фазовых превращений, процессов формирования электромагнитных свойств манганитов в зависимости от характеристик элементов состава и содержания кислорода остаются нерешенными. Надежные данные о вышеуказанных механизмах и процессах весьма разрозненны и требуют дальнейшего осмысления с позиций современных представлений физики конденсированного состояния, что важно для понимания характеристик сильно коррелированных систем, к которым относятся манганиты. Фазовые диаграммы для манганитов сложного состава с учетом кислородной нестехиометрии практически отсутствуют.

Все вышеизложенное определяет актуальность темы диссертационной работы А.Г. Баделина.

Научная новизна исследования и полученных результатов

В диссертационной работе впервые разработаны, получены и систематически исследованы новые системы манганитов с концентрацией ионов Mn^{4+} , независимой от содержания замещающих марганец двух-, четырех- и трехвалентных элементов, а также с ее линейным повышением при увеличении содержания заместителей. Выполнено сопоставление свойств манганитов, содержащих различные замещающие элементы.

Автором установлены закономерности структурных, электронных и магнитных фазовых переходов в манганитах новых систем с различным

содержанием кислорода. Показано, что замещение марганца германием, галлием и комбинацией ($Zn_{0.5}Ge_{0.5}$) вызывает сдвиг границы концентрационного фазового перехода «орторомбическая–ромбоэдрическая структуры» в сторону более низких концентраций ионов Mn^{4+} , а цинком – более высоких концентраций, причем сверхстехиометрическое содержание кислорода поддерживает существование ромбоэдрической фазы. В цинк-замещенном манганите выявлено существование температурного перехода, управляемого магнитным полем. Обнаружено, что в некоторых цинк-содержащих составах после восстановительного отжига возникают орторомбические фазы O' с ян-теллеровскими искажениями.

Из экспериментальных данных о параметрах кристаллической решетки по разработанной оригинальной методике впервые найдено, что сверхстехиометрическое содержание кислорода в спеченных образцах манганитов при введении цинка или германия повышается, а при введении галлия или комбинации ($Zn_{0.5}Ge_{0.5}$) – понижается.

Впервые показана возможность реализации в манганитах с высоким содержанием галлия и ($Zn_{0.5}Ge_{0.5}$) после восстановительного отжига механизма зарядовой компенсации путем образования однозарядных ионов кислорода, концентрация которых зависит от состава, что может приводить к возникновению проводимости по анионной подрешетке при практически неизменных магнитных характеристиках.

Установлено, что парное замещение марганца цинком и германием в меньшей степени разрушает металлическое/ферромагнитное состояние манганитов, чем эквивалентное, с точки зрения зарядовой компенсации, замещение галлием. Поэтому температура фазового перехода «металл-полупроводник», точка Кюри и намагниченность насыщения оказываются выше, а энергия активации проводимости в ряде случаев ниже, чем в аналогичных Ga-содержащих составах, несмотря на то, что средний ионный радиус пары ($Zn^{2+}_{0.5}Ge^{4+}_{0.5}$) больше ионного радиуса Ga^{3+} .

Найдено, что манганиты с ромбоэдрической структурой даже при достаточно большой концентрации ионов четырехвалентного марганца могут обладать полупроводниковым характером температурной зависимости сопротивления (в исследованном интервале температур).

Показано, что ширина температурного интервала перехода «ферромагнетик-парамагнетик» (ΔT) существенно меньше у ($ZnGe$)-замещенных манганитов, чем у Ga-замещенных, причем в исходных образцах ΔT увеличивается с повышением содержания Ga и ($Zn_{0.5}Ge_{0.5}$), а с возрастанием концентрации ионов Mn^{4+} может изменяться немонотонно. Отжиг приводит к сужению интервала перехода. Выявлена слабая корреляция величины ΔT с шириной рентгеновских дифракционных линий w для определенных групп составов: спад ΔT с увеличением w у ($ZnGe$)-манганитов и повышение у галлий-содержащих составов.

Таким образом, постановка и методы представленного диссертационного исследования А.Г. Баделина, так же как и основные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, являются новыми.

Практическая ценность и использование научных результатов и выводов диссертации

Установленные закономерности влияния содержания замещающих марганец элементов, стронция и кислорода на электрические и магнитные параметры манганитов могут служить исходными данными при прогнозировании свойств манганитов для применения в перспективных устройствах.

Способ определения сверхстехиометрического содержания кислорода, выводы о его влиянии на фазовые превращения в манганитах и их характеристики целесообразно применять для интерпретации свойств манганитов в зависимости от условий окислительно-восстановительных термообработок.

Найден способ повышения точки Кюри, намагниченности, температуры перехода «металл-полупроводник» в системе манганитов с увеличивающимся содержанием комбинации $(\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_x$ путем увеличения содержания стронция по закону $c = 0.2+x$.

Получены манганиты с высокими значениями колоссального магнитосопротивления (до 733% по модулю) в поле 9.2 кЭ, считающимся сравнительно слабым по сравнению с обычно используемыми полями в несколько десятков кЭ. Синтезирован (ZnGe) -манганит с незначительно изменяющимся (в пределах $\pm 5\%$) положительным эффектом колоссального магнитосопротивления в температурном диапазоне 190-300 К, что дает возможность создавать на его основе устройства для работы при комнатных и более низких температурах без термостабилизации чувствительных элементов. Некоторые составы были использованы в экспериментальных образцах сенсоров, разработанных в ФГБОУ ВО «АГУ».

Полученные результаты могут быть использованы в деятельности учреждений и организаций, занимающихся исследованиями и разработками оксидных магнитных материалов и технологии их изготовления.

Оценка содержания диссертации, автореферата и их соответствия требованиям Положения о присуждении ученых степеней

А.Г. Баделиным выполнена очень содержательная научно-исследовательская работа, содержащая значительный объем оригинальной информации о структуре и формировании свойств манганитов систем с четырьмя типами заместителей марганца. Продуманное и интересное сочетание замещающих марганец элементов, применение комплекса структурных, электромагнитных и расчетных методов исследования позволили получить важные для фундаментальной и прикладной науки новые результаты.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка публикаций по теме диссертации, списка литературных источников из 111 наименований и приложения, изложена на 110 страницах. В приложение вынесены дифрактограммы исследованных образцов манганитов.

Во введении показана актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы, обозначены научная новизна и практическая ценность результатов, представлены основные положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации работы и публикациях по теме диссертации.

Первая глава содержит критический анализ современного состояния вопросов, затрагиваемых в диссертации. Рассмотрены современные представления о зависимости структурных и электромагнитных характеристик манганитов от катионного состава, нестехиометрии по кислороду, состояния ионов переменной валентности. Уделено особое внимание результатам исследований ведущими учеными фазовых превращений в лантан-стронциевых манганитах в результате введения в подрешетку марганца разновалентных ионов

Во второй главе дано обоснование выбора объектов исследований, приведены описания условий синтеза и термообработки манганитов, методов теоретических и экспериментальных исследований, представлены оценки погрешностей. Получены выражения для расчета сверхстехиометрического содержания кислорода.

Третья глава посвящена изучению и анализу зависимостей фазового состава, структурных параметров исследуемых манганитов, особенностей структурных превращений от замещающих элементов, фактора толерантности и нестехиометрии по кислороду. Определено содержание сверхстехиометрического кислорода в исходных образцах. Рассмотрен проблемный вопрос о возникновении в ряде составов манганитов однозарядных ионов кислорода при восстановительном отжиге. Изучено образование в манганитах цинк-содержащей системы ян-теллеровских фаз O' . Изучено выполнение правила аддитивного сложения объемов элементарной ячейки компонентов для твердых растворов Zn- и Ge-содержащих манганитов.

В четвертой главе представлены результаты исследования концентрационных и температурных зависимостей электрических и магнитных характеристик манганитов предложенных систем, а также физических механизмов формирования их свойств.

Изучены фазовые переходы «металл-полупроводник» и «ферромагнетик-парамагнетик» в зависимости от катионного состава и отклонения от стехиометрии по кислороду.

В частности, выявлены интересные корреляционные связи ширины температурного интервала перехода «ферромагнетик-парамагнетик» с шириной рентгеновских дифракционных линий. Показана возможность повышения точки Кюри, намагниченности, температуры перехода «металл-полупроводник» в системе (Zn,Ge)-составов при согласованном увеличении содержания стронция.

Приведенные данные по энергии активации манганитов, проявлявших чисто полупроводниковые свойства в исследованном температурном диапазоне, в целом коррелируют с результатами исследования фазового превращения «металл-полупроводник» в рамках развитых представлений о влиянии рассматриваемых замещающих марганец ионов на электрические и магнитные свойства манганитов.

Получены манганиты с высоким магнитосопротивлением в сравнительно слабых полях, в том числе в области комнатных температур. Рассмотрены особенности применения манганитов в датчиках магнитного поля с учетом роли контактов.

В Заключение подведены итоги работы и представлены сформулированные выводы.

Цель исследования достигнута, поставленные задачи решены достаточно полно. Взаимосвязи структурных и электромагнитных характеристик манганитов дана убедительная интерпретация на основе представлений о двойном обмене, кулоновском и упругом взаимодействиях, роли дефектов нестехиометрии, переходах $Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{4+}$ при окислительно-восстановительных процессах, магнитопримесном фазовом расслоении. Показано, что вследствие различия зарядов и радиусов двух- и четырехвалентных замещающих ионов, пространственные распределения этих катионов при одновременном присутствии в манганитах принципиально отличаются от распределения трехвалентных заместителей. Указанные факторы способствуют формированию сегрегаций, кластеров, магнитных неоднородностей, электронных дефектов.

В итоге диссертация содержит весьма представительную совокупность новых научных результатов и положений, выдвигаемых автором для публичной защиты, имеющую внутреннее единство и свидетельствующую о достойном личном вкладе автора в науку. Все положения, основные результаты работы и выводы вполне обоснованы, сопоставлены с данными других авторов. В целом результаты работы расширяют представления о свойствах, реальной кристаллической и электронной структуре манганитов изученных систем.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, представленных в диссертации, обеспечена применением сочетания взаимно дополняющих и хорошо зарекомендовавших себя достаточно точных методов исследования, анализом экспериментальных данных с учетом погрешностей измерений и сопоставлением их с данными других авторов. Полученные экспериментальные результаты не противоречат друг другу, в главных чертах укладываются в развитые модельные представления, согласующиеся с устоявшимися теоретическими концепциями и рядом новых положений, опубликованных в последние годы.

Новизну и значимость полученных результатов подтверждает их представление на многих крупнейших международных конференциях («Новое в магнетизме и магнитных материалах»: Москва, 2009; Астрахань, 2012; Joint

European Magnetic Symposia: Krakow, 2010; Parma, 2012; Glasgow, 2016; The European Conference «Physics of Magnetism»: Poznań, Poland, 2011, 2014), опубликование в ведущих отечественных и зарубежных журналах, таких как «Физика твердого тела», «Известия РАН. Серия физическая», «European Physical Journal», «Acta Physica Polonica» и др. Публикации полностью отражают основные научные результаты диссертации.

Автореферат соответствует требованиям в п. 25 «Положения о присуждении ученых степеней», отражает основные идеи и материалы диссертации, результаты и выводы.

Следует отметить хорошее оформление диссертация и автореферата, продуманное использование символов на рисунках. Язык и стиль изложения в автореферате и диссертации соответствуют литературным нормам и общепринятым научным традициям.

Замечания по работе

1. На стр. 71 диссертации приводятся данные о невыполнении правила аддитивного сложения значений температуры Кюри и намагниченности компонентов для исходных образцов твердых растворов $\text{La}_{1-c}\text{Sr}_c\text{Mn}_{1-x}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_x\text{O}_{3+\gamma}$, аналогичные данным для объемов элементарной ячейки, что на стр. 54 связываются с различием зависимости величины γ от содержания замещающих марганец элементов. В дополнение интересно было бы рассмотреть возможное влияние на этот эффект образования кластеров, о которых идет речь на стр. 76.

2. В разделе 4.3 не дано объяснение возникновению положительного эффекта магнитосопротивления.

3. В выводе 7 неточно сформулировано следующее положение: «Для образцов с согласованным повышением концентрации стронция по закону $c = 0.2+x$ при увеличении содержания галлия или комбинации $(\text{Zn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_x$ температура Кюри возрастает, намагниченность уменьшается незначительно, в то время как Ga-замещенные манганиты проявляют резкий спад T_c и σ ». Следовало указать: «...у манганитов с парным замещением марганца температура Кюри возрастает, намагниченность уменьшается незначительно,...», хотя из контекста приведенной фразы понятно, о каких манганитах идет речь.

4. На стр.67 в конце последнего предложения неверно дана ссылка на раздел 4.2.5, отсутствующий в диссертации (должен быть указан раздел 4.2.3).

Указанные замечания не снижают общего положительного впечатления от диссертационной работы, выполненной на высоком научном уровне.

Заключение

Диссертационная работа Баделина А.Г. представляет собой научно-квалификационную работу, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для физики конденсированного состояния, в частности, для

развития представлений о свойствах, реальной кристаллической и электронной структуре манганитов в зависимости от состава и температуры. Работа соответствует критериям, установленным «Положением о присуждении ученых степеней».

Таким образом, на основании результатов анализа 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» и изучения опубликованных работ по теме диссертации, 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,
ведущий научный сотрудник
лаборатории Реальной структуры
кристаллов, ФГБУН Институт физики
твердого тела Российской академии наук



Л.С. Успенская

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики
твердого тела Российской академии наук
142432, Московская область, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 2
Телефон: 8(496-52) 28-208
E-mail: uspenska@issp.ac.ru

Подпись



перенесено

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
ИФТТ РАН
АБРОСИМОВА Г.Е.