

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу Мостовщиковой Елены Викторовны на тему «ВЗАИМОСВЯЗЬ ЗАРЯДОВОЙ И МАГНИТНОЙ ПОДСИСТЕМ В СЛОЖНЫХ ОКСИДАХ 3d-МЕТАЛЛОВ ПО ДАННЫМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.11 – физика магнитных явлений

Современные материаловедческие задачи предусматривают поиск новых материалов, обладающих разнообразными свойствами и характеристиками. В настоящее время наиболее распространенными и востребованными материалами являются легированные манганиты с общей формулой $Re_{1-x}A_xMnO_3$. Интерес к этим материалам связан как с фундаментальной точки зрения, поскольку для них характерно существование разных типов магнитных, зарядовых и структурных состояний и богатые фазовые диаграммы, так и с прикладной точки зрения в связи с существованием КМС, возможностью их использования в магнитооптических устройствах. Рецензируемая работа посвящена комплексному исследованию твердых растворов на основе $RMnO_3$ и $LaCoO_3$ а именно, в установлении особенностей неоднородного зарядового состояния методами ИК спектроскопии и в выяснении его связи с магнитным состоянием в сложных оксидах 3d-металлов. Поэтому избранная тема диссертации, безусловно, **является актуальной**.

Среди основных результатов, составляющих **научную новизну** работы можно выделить следующее:

1. На основе усовершенствованного метода обнаружения неоднородного зарядового состояния из данных ИК спектроскопии доказано фазовое расслоение в слаболегированных дырочных манганитах $La_{1-x}A_xMnO_3$ ($A=Sr, Ca, Ba$) и рассчитан относительный объем «металлической» фазы, которая появляется в диэлектрической матрице ниже температуры Кюри..

2. Получено доказательство существования малых решеточных поляронов в дырочно- и электронно-легированных манганитах $La_{1-x}A_xMnO_3$ ($A=Sr, Ca, Ba, x \leq 0.15$) и $Ca_{1-y}Re_yMnO_3$ ($Re=La^{3+}, y < 0.03$; $Re=Ce^{4+}, y < 0.01$) в парамагнитном состоянии.

3. Объяснены спектры поглощения и магнитопропускания в среднем ИК диапазоне для манганита $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ существованием ионов Mn разной валентности ($Mn^{2+}, Mn^{3+}, Mn^{4+}$). Обнаружено расширение температурного и спектрального интервала магнитопропускания данного манганита при наноструктурировании за счет существенного вклада поверхности наночастиц с разупорядоченными спинами и изменением зарядового состояния ионов Mn.

4. Для электронно-легированных манганитов $Ca_{1-y}Re_yMnO_{3-\delta}$ ($Re=La^{3+}, Ce^{4+}, Eu^{3+}, y \leq 0.15$) с разной стехиометрией по кислороду определена концентрация $y_{La}=0.03$ и $y_{Ce}=0.01$, при которой появляются зонные носители заряда в парамагнитном состоянии. При низких температурах показано возникновение неоднородного зарядового состояния, которое формируется вследствие сосуществования разных магнитных фаз (парамагнитной фазы и антиферромагнитной фазы С-типа, антиферромагнитной фазы С-типа и G-типа и ферромагнитных областей).

5. Для электронно-легированных манганитов с неизовалентным легированием в В позиции, $CaMn_{1-z}Me_zO_3$ ($Me=Mo^{6+}, W^{6+}$), определена концентрация допантов, при которой в антиферромагнитной фазе G-типа зарождается антиферромагнитная фаза С-типа с моноклинной структурой.

6. Показано, что в электронно-легированных манганитах с замещением в А и В позиции перовскитной решетки эволюция в магнитной подсистеме определяется концентрацией носителей заряда и не зависит от позиции замещаемого иона.

7. Подтверждено наличие зарядово-неоднородного состояния легированных кобальтитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.15, 0.25, 0.35$) и получено доказательство существования ионов Co^{3+} в промежуточном спиновом состоянии.

В диссертационной работе дано обоснование выбора и актуальности темы, определены направления, объекты и цели исследования.

В первой главе изложен общий подход к исследованию магнитного и зарядового состояния и их взаимосвязи в магнитных полупроводниках на основе сложных оксидов 3d-металлов. Дается также описание проводимых в работе экспериментальных методов исследований.

Во второй главе приводятся результаты изучения магнитных, транспортных и оптических свойств широкого класса редкоземельных манганитов: ReMnO_3 с $\text{Re}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Tm}, \text{Yb}$, рассматривается эволюция оптических свойств LaMnO_3 при замещении ионов La двухвалентными элементами и анализируются спектры поглощения и отражения для получения доказательств неоднородного зарядового состояния ниже температуры Кюри T_C , существования решеточных поляронов в ПМ состоянии, проводятся сравнения с данными о магнитном состоянии дырочно-легированных манганитов.

Для легированных манганитов $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($x \leq 0.10$) впервые обнаружено немонотонное изменение температурных зависимостей спектров поглощения $\alpha(E)$ и спектров пропускания $t(T)$ в окрестности $T=T_C$. При полупроводниковом характере проводимости $\rho(T)$ во всем температурном интервале такие поведение спектральных характеристик объясняются неоднородным зарядовым состоянием, т.е. существованием областей с «металлической» проводимостью, которые отделены друг от друга полупроводниковой матрицей и не дают вклад в проводимость материала в целом.

Для слоистых манганитов $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ (с $x=0.3$ и 0.4) анализ оптических и транспортных данных показал, что металлический характер пропускания света имеет место для обоих образцов во всем измеренном температурном интервале 80-280 К. При этом, металлический характер сопротивления для образца с $x=0.4$ наблюдается только при температурах ниже T_C . Это указывает на существование в ПМ фазе «металлических» областей в слоистом манганите с $x=0.4$, которые могут быть связаны с ФМ кластерами. Наличие «металлических» ФМ областей, возможно, является причиной появления магнитосопротивления при температурах выше T_C .

Дырочно-легированные манганиты $\text{Re}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ интересны существованием в них эффекта магнитопропускания (МП), т.е. относительного уменьшения пропускания света при приложении магнитного поля. Проведенное исследование оптических, магнитооптических и транспортных свойств пленок манганитов с большим уровнем легирования свидетельствует о существовании МП для манганитов вблизи границы между дырочным и электронным легированием.

В третьей главе приведены результаты исследования магнитного и зарядового состояния манганита $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ после перевода его в наносостояние путем длительного размола в шаровой вибромельнице. Показано, что в манганите происходит изменение магнитных, оптических и рентгено-абсорбционных свойств, которое связано с существенным вкладом в свойства манганита поверхности наночастиц.

В четвертой главе представлены данные комплексного изучения поли- и монокристаллов нелегированного CaMnO_3 и легированных манганитов $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$ ($\text{Re}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Eu}, y \leq 0.15$), выращенных в различных атмосферах. Установлено существенное влияние нестехиометрии по кислороду на сопротивление, оптическую проводимости $\sigma(E)$, спектры поглощения $\alpha(E)$ монокристаллов $\text{CaMnO}_{3-\delta}$, что объясняется появлением ионов Mn^{3+} . Значительную трансформацию претерпевают магнитные, транспортные и оптические свойства электронно-легированных манганитов в зависимости от температуры и уровня легирования в системе $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$ ($\text{Re}=\text{La}, \text{Eu}, \text{Ce}, y \leq 0.15$). При малом легировании соединения CaMnO_3 ионами La^{3+} ($y \sim 0.03$), в котором основной является G-AФМ фаза, наблюдается смена поляронного типа проводимости на зонную проводимость в ПМ со-

стоянии. При увеличении уровня легирования ионами La^{3+} и Eu^{3+} наблюдается сосуществование двух антиферромагнитных фаз – G и C-типов, в то время как для системы $\text{Ca}_{1-y}\text{Ce}_y\text{MnO}_3$ ($y=0.10-0.12$) по данным магнитных измерений имеется только C-АФМ фаза. Установлено, что температурные зависимости сопротивления, магнитосопротивления, оптических характеристик в значительной степени определяются типом магнитной фазы (G или C) твердого раствора. Проведенные исследования показали, что электронно-легированные манганиты $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$ характеризуются неоднородным магнитным и зарядовым состоянием, как и дырочно-легированные манганиты, но в отличие от системы $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ разделение фаз носит более сложный характер и является крупномасштабным.

В пятой главе представлены данные комплексного изучения электронно-легированных манганитов на основе CaMnO_3 с неизовалентным замещением ионов Mn, $\text{CaMn}_{1-z}\text{Me}_z\text{O}_3$

($\text{Me}=\text{Mo}^{6+}$, W^{6+} , $z\leq 0.12$), и сравнение полученных результатов с данными для манганитов с замещением ионов Ca. Подробное исследование магнитных, транспортных, и упругих свойств дегированных манганитов позволило определить концентрация ионов, при которой в антиферромагнитной фазе G-типа зарождается антиферромагнитная фаза C-типа с моноклинной структурой. Различие температурных зависимостей сопротивления, спектров отражения манганитов $\text{CaMn}_{1-z}\text{Me}_z\text{O}_3$ и $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$ при сопоставимых концентрациях ионов Mn^{3+} объясняется в работе различием в характере локализации носителей заряда в $\text{CaMn}_{1-z}\text{Me}_z\text{O}_3$ в зависимости от уровня допирования.

В шестой главе представлены результаты исследования магнитооптических, оптических и транспортных свойств пленок кобальтитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ с $x=0.15$, 0.25 и 0.35 . Сравнением оптических и транспортных свойств показано, что эволюция оптических, магнитооптических и транспортных свойств пленок кобальтитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ согласуется с представлением об электронном разделении фаз в этих материалах и определяется конкуренцией магнитных вкладов и вкладов в проводимость от кластеров и матрицы. Обнаруженная аномалия в температурных зависимостях пропускания света исследованных пленок, а так же немонотонный характер температурной зависимости экваториального эффекта Керра свидетельствуют о существовании ионов Co^{3+} в промежуточнospиновом состоянии, концентрация которых максимальна при $T\approx 180$ К. Полученные результаты свидетельствуют о возможности применения ИК спектроскопии для изучения электронного разделения фаз не только в манганитах, но и в других сложных оксидах на основе 3d-металлов.

В заключении диссертантом делается важный вывод о том, методами ИК спектроскопии в сопоставлении с данными магнитных и транспортных свойств установлено, что взаимосвязь зарядовой и магнитной подсистем сложных оксидов 3d-металлов проявляется в сосуществовании в магнитоупорядоченном состоянии фаз с разным типом проводимости, которое обнаруживается методом ИК спектроскопии. Существование неоднородного зарядового и магнитного состояния является общим свойством многих сложных оксидов 3d-металлов, однако количество и типы сосуществующих фаз могут различаться для разных материалов.

В ходе рассмотрения диссертации Е.В. Мостовщиковой возникли следующие замечания и вопросы.

1. В диссертации следовало привести результаты рентгенофазового анализа (структурные параметры) и их сравнение с имеющимися в литературе данными.

2. В диссертации отсутствует информация о материалах шаров и стакана мельницы. Желательно было провести исследование образцов $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, подвергнутых длительному времени измельчения, на наличие примесей и сделать соответствующие выводы.

3. Во второй главе диссертации приведены следующие два утверждения. 1. “Величина коэффициента поглощения $\alpha(E)$ в LaMnO_3 составляет величину $\alpha\sim 20-40$ см^{-1} , указывая на то, что состав данного манганита близок к стехиометрическому”. 2. “Для

LaMnO_3 из подгонки экспериментальных кривых $R(E)$ (спектры отражения) определен решеточный вклад в спектры отражения и поглощения, который, по нашему предположению, не меняется при легировании манганита, и используется в последующих подгонках оптических спектров легированных манганитов". На наш взгляд следовало разъяснить, обосновать эти два утверждения, возможно сделать соответствующие ссылки.

4. В диссертации присутствует своеобразный дуализм при объяснении магнитных и оптических спектров манганитов. В общепринятом подходе при описании магнетизма манганитов предполагается, что в В-подрешетке недопированного соединения присутствуют ионы Mn^{3+} или ионы Mn^{3+} , Mn^{4+} при неизовалентном замещении в редкоземельной подрешетке, а их взаимодействия определяют существование разных типов магнитных, зарядовых и структурных состояний, а также богатые фазовые диаграммы. Очевидно, что наличие ионов Mn^{3+} , Mn^{4+} в допированных манганитах имеет место для стехиометрических составов. Наиболее наглядно это продемонстрировано в третьей главе для манганитов с «половинным» легированием $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, где дан обзор классических работ по зарядовому и орбитальному упорядочению ионов марганца, измерен магнитный момент при 4 К, который практически совпадает с теоретическим расчетом исходя из спиновых состояний ионов Mn^{3+} , Mn^{4+} .

Во втором подходе оптические спектры поглощения в манганитах в области 0.1-0.4 эВ объясняются внутрицентровыми переходами в дырочных и электронных кластерах MnO_6^{8-} и MnO_6^{10-} , которые содержат фактически ионы Mn^{4+} и Mn^{2+} . Данная интерпретация базируется на модели, предложенной для описания комплекса свойств манганитов А.С. Москвиным, согласно которой данные центры возникают в результате реакции диспропорционирования $\text{Mn}^{3+} + \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{2+}$. На мой взгляд в диссертации следовало уделить больше внимания непротиворечивому согласованию этих двух подходов

Научная и практическая значимость работы определяется совокупностью экспериментальных данных, позволяющих установить взаимосвязь зарядовой и магнитной подсистем сложных оксидов 3d-металлов, построить более полную картину свойств и дополнить фазовые диаграммы легированных манганитов, указать область концентрации и температур существования неоднородного зарядового состояния и существования носителей заряда зонного или поляронного типа. Анализ оптических свойств исследованных материалов в среднем ИК диапазоне позволяют объяснить природу наблюдаемых магнитооптических эффектов и указать пути их практического применения. В частности, показана возможность практического применения композитов, содержащих порошки $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ и других манганитов, для использования в магнитооптических устройствах. Обнаруженный в пленках $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_{3-\delta}$ значительный по величине эффект магнитопропускания может быть использован для создания устройств ИК магнитооптики.

Развитый автором подход к постановке эксперимента хорошо обоснован, вполне корректен и согласуется с тенденциями и современными требованиями к исследованию подобных объектов, что обеспечивает высокую **достоверность полученных в работе результатов**. Автором выполнен большой объем расчетов, что указывает на высокую теоретическую квалификацию и научную продуктивность автора. **Апробация** представленной работы прошла на международных и российских конференциях, опубликован 26 статей в высокорейтинговых отечественных и зарубежных научных журналах.

Диссертация хорошо оформлена, написана ясным языком, логично структурирована. Формулировка и содержание выводов соответствуют главным достижениям диссертации. **Содержание выполненной диссертационной работы и выводы из нее достаточно полно и точно отражены в автореферате.**

Таким образом, представленная к защите диссертация Е.В. Мостовщиковой является законченной научно-исследовательской работой. Полученные автором результаты актуальны, оригинальны, достоверны, имеют научную и практическую значимость. Защищае-

мые положения и выводы обоснованы, а поставленные в диссертации цели достигнуты. Работа соответствует требованиям пункта 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней (в редакции постановления Правительства Российской Федерации от 24.09.13 № 842), предъявляемым к докторским диссертациям, а сама Елена Викторовна Мостовщикова несомненно заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.11 – физика магнитных явлений.

Официальный оппонент,
ведущий научный сотрудник лаборатории статики и кинетики процессов ФГБУН
Институт металлургии УрО РАН,
доктор физ.-мат. наук

3

В.Я. Митрофанов

Подпись доктора физ.-мат.наук В.Я.Митрофанова заверяю.
Ученый секретарь Института металлургии УрО РАН
кандидат химических наук

В.И.Пономарев

14 сентября 2016 г.

г. Екатеринбург, Амундсена 101.
e-mail: vyam@mail.ru

*С отзывом ознакомлена
19.09.2016
Лиза (Мостовщикова Е.В.)*

СВЕДЕНИЯ
об официальных оппонентах диссертанта

Митрофанов Валентин Яковлевич, доктор физ.-мат. наук по специальности 01 04 07 – физика твердого тела, ведущий научный сотрудник ФГБУН Институт металлургии УрО РАН, лаб. статики и кинетики процессов, 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101; тел.: +7(343) 232-91-56, e-mail: vyam@mail.ru.

Митрофанов В. Я. является специалистом в области структурных, спектральных, магнитных и магнитооптических свойств сложных оксидов 3d-металлов и имеет публикации в сфере исследований, которым посвящена диссертация:

1. Lubov Falkovskaya, Anatolii Fishman, Valentin Mitrofanov, Boris Tsukerblat. Magneto-optical activity of spinel type crystals with complex mixed-valence lattice irregularities. *Physics Letters A* 374 (2010) 3067–3075.
2. L.D.Falkovskaya, A.Ya.Fishman, V.Ya.Mitrofanov and B.S.Tsukerblat. Faraday rotation caused by mixed valence centres in magnetic crystal, *Solid State Phenomena Vols. 168-169* (2011) pp 173-177.
3. Lubov Falkovskaya, Valentin Mitrofanov, Peculiarities of Magneto-optical Properties in Crystals with Mixed Valence Centers, in book *Optical Lattices: Structures, Atoms and Solitons*, Nova Publishers, USA, chapter 4, 2011
4. S.A. Uporov, V. Ya. Mitrofanov, O.M. Fedorova, A.M. Yankin. Influence of thermal processing on magnetotransport characteristics of $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7+\delta}$. *Materials Research Bulletin*, 2015, V.7; p. 67.
5. A. M. Yankin, A.V. Fetisov, O. M. Fedorova, S.A. Uporov, V.Ya. Mitrofanov, Influence of oxygen non-stoichiometry on physical properties of $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7+\delta}$. *Journal of Rare Earths*, 2015, V. 33, p. 282-288.
6. S.A. Uporov, V. Ya. Mitrofanov, O.M. Fedorova, A.M. Yankin. Influence of thermal processing on magnetotransport characteristics of $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7+\delta}$. *Materials Research Bulletin*, 2015, V.7; p. 67.
7. S. Estemirova, V. Mitrofanov, G. Kozhina, A. Fetisov. Phase relationship, structural and magnetic properties of Nd-deficient $\text{Nd}_{0.95-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{2.93\pm\delta}$, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. doi:10.1016/j.jmmm.2015.09.056.

Не является членом экспертного совета ВАК.

Ученый секретарь Института металлургии УрО РАН,
кандидат химических наук

14 сентября 2016 г.

В. И. Пономарев

