

Отзыв

официального оппонента на диссертацию Мостовщиковой Елены Викторовны «Взаимосвязь зарядовой и магнитной подсистем в сложных оксидах 3d-металлов по данным ИК спектроскопии», представленной на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.11 — физика магнитных явлений

Диссертационная работа Мостовщиковой Е.В. посвящена исследованию важной и сложной проблемы физики конденсированного состояния — проблемы взаимосвязи различных степеней свободы в оксидах 3d-металлов. С одной стороны, интерес к этой проблеме объясняется практическими применениями этих материалов в технике. С другой стороны, проблема взаимодействия зарядовых, магнитных, орбитальных степеней свободы в кристаллах оксидов имеет несомненный фундаментальный интерес.

Основой работы является метод ИК спектроскопии, примененный к исследованию дырочно- и электронно-легированных манганитов, наноструктурированных манганитов и кобальтитов. Исследование оптических свойств материалов поддерживается изучением транспортных и магнитных свойств. В результате комплексного исследования получена убедительная картина внутреннего строения легированных 3d-оксидов, включающая возникновение неоднородных зарядовых и магнитных состояний. Таким образом, детальное исследование проблемы взаимосвязи различных степеней свободы в оксидах 3d-металлов с привлечением метода ИК спектроскопии представляет значительный вклад в физику конденсированного состояния и магнитных явлений. У меня нет сомнения в актуальности и научной ценности предпринятого автором исследования.

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка использованной литературы, содержит 264 страницы машинного текста, в том числе 119 рисунков и 7 таблиц. Список литературы включает 272 наименования.

Во введении приведен краткий обзор исследований манганитов с дырочным и электронным легированием и кобальтитов к началу работы автора. Обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи работы и приведены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена изложению экспериментальных особенностей исследования магнитного и зарядового состояния в магнитных полупроводниках на основе сложных оксидов 3d-металлов. Описаны методики измерения структурных, магнитных, транспортных и упругих свойств, а также оптических свойств манганитов и кобальтитов в ИК диапазоне при различных температурах и при приложении магнитного поля.

Во второй главе диссертации обсуждаются электронное разделение фаз и особенности поведения носителей заряда в дырочно-легированных манганитах $\text{Re}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{Re} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Ho}, \text{Tm}, \text{Yb}$; $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Исследован оптический спектр нелегированных манганитов, которые после области фононного поглощения и до фундаментального поглощения имеют «окно прозрачности». В этой области идентифицированы полосы мультиплетных переходов в $4f^n$ оболочке РЗ иона с незаполненными оболочками. В LaMnO_3 такие полосы отсутствуют и основные исследования были проведены для $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$. При легировании двухвалентными ионами $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ в материале возникают носители заряда в марганцевой подсистеме, которые приводят к существенному росту поглощения в «окне прозрачности» и изменению магнитных свойств. Для легированных манганитов $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ с $x \leq 0.10$, которые характеризуются появлением ферромагнитного вклада ниже температуры магнитного упорядочения и полупроводниковым характером сопротивления $\rho(T)$ во всем температурном интервале, необычное поведение поглощения в «окне прозрачности» объяснено появлением внутри полупроводниковой матрицы областей с металлической проводимостью (разделение фаз). Показано, что это неоднородное зарядовое состояние не является следствием структурных неоднородностей (или межзеренных границ), а существует в однородных образцах. Автору удалось оценить относительный объем «металлической» фазы в образце и изменение его с температурой и ростом уровня легирования. В парамагнитной фазе удалось доказать существование решеточных поляронов и определить их параметры в образцах $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

В дырочно-легированных манганитах исследовался эффект магнитопротекания, который свидетельствует о существенном влиянии внешнего магнитного поля на объем «металлической» фазы в образце.

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 размола в шаровой вибромельнице в течение 2, 5 или 8 часов. Исследовались изменения в магнитных, оптических и магнитооптических свойствах после наноструктурирования. Доказано появление в образце ионов марганца разной валентности. Важным итогом проведенного исследования стало получение рекомендации для создания модуляторов ИК излучения с улучшенными характеристиками.

Четвертая глава посвящена исследованию электронно-легированных манганитов на основе CaMnO_3 с замещением ионов Ca . Исследовались поли- и монокристаллы нелегированного CaMnO_3 и легированных манганитов $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$ ($\text{Re} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Eu}$; $y \leq 0.15$). В результате комплексного изучения магнитных, транспортных и оптических

свойств электронно-легированных манганитов уточнены фазовые диаграммы и установлен характер неоднородного магнитного и зарядового состояния.

Автор убедительно показала, что свойства электронно-легированных манганитов существенно отличаются от свойств дырочно-легированных манганитов и в этом случае разделение фаз носит более сложный характер. Таким образом, установлена сильная асимметрия при переходе от электронного допирования к дырочному, возможно, обусловленная орбитальными степенями свободы.

В пятой главе изложены результаты комплексного исследования электронно-легированных манганитов на основе CaMnO_3 с замещением ионов Mn. При замещении ионов Mn заряженными немагнитными ионами молибдена и вольфрама в $\text{CaMn}_{1-z}\text{Me}_z\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Mo}^{6+}, \text{W}^{6+}; z \leq 0.12$) возникают ионы Mn^{3+} с орбитальным вырождением и разрываются цепочки обменного взаимодействия ионов Mn. Это приводит к появлению новых фаз при легировании и значительному изменению оптических и магнитных характеристик. Проведено подробное сравнение электронно-легированных манганитов при легировании в А и В позициях.

Шестая глава посвящена исследованию электронного разделения фаз и спиновым переходам в ионах кобальта в пленках $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$. Замечательной особенностью кобальта является то, что в зависимости от силы кристаллического поля ион Co^{3+} может находиться в различных спиновых состояниях (LS, HS, IS). Картина фазового расслоения при легировании в этих материалах значительно усложняется, что проявляется в появлении необычных свойств в оптике и магнетизме этих пленок.

Эта глава доказывает универсальность метода ИК спектроскопии для изучения зарядового распределения в различных материалах.

В заключении сформулированы полученные автором диссертации научные результаты. Список литературы содержит достаточно полную библиографию по вопросам, рассмотренным в работе, а автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Научная новизна работы состоит в следующем.

1. Экспериментально доказано существование неоднородного зарядового и магнитного состояния в дырочно- и электронно-легированных манганитах.

2. Установлены типы носителей заряда, дающих основной вклад в транспортные и оптические свойства манганитов с разными ионами замещения и разным уровнем легирования в магнитоупорядоченном и парамагнитном состояниях.

3. Установлены особенности зарядовой подсистемы наноструктурированных манганитов.

4. Установлены особенности образования неоднородного зарядового состояния в кобальтитах.

В качестве замечаний следует отметить следующее:

1. При анализе ИК спектров в области «окна прозрачности» был определен и решеточный вклад в спектры отражения и поглощения. Величины диэлектрических постоянных (ϵ_0 , ϵ_∞) и частоты оптических фононов получились несколько необычными ($\epsilon_\infty > \epsilon_0$ и не выполняется соотношение Лиддана-Сакса-Теллера). К сожалению, в диссертации отсутствует обсуждение этого вопроса.
2. В работе предполагается, что при легировании фононная часть ИК поглощения не меняется, что представляется слишком сильным предположением и могло отразиться на результатах. Было бы желательно сравнить решеточные вклады в ИК спектр для предельных случаев кристаллов LaMnO_3 и CaMnO_3 .
3. В работе получено убедительное доказательство существования металлических «капель» в полупроводниковой матрице и увеличения относительного объема металлической фазы с легированием. При этом не уточняется, за счет чего происходит рост объема металлической фазы: за счет увеличения количества «капель» или за счет увеличения их размеров. Отсутствует обсуждение причин зарождения данных «капель», движутся ли они по кристаллу или закреплены на каких-то центрах.

Высказанные замечания не влияют на общую высокую оценку работы. В целом, диссертация Мостовщиковой Е.В. вносит существенный вклад в физику магнитных явлений и конденсированного состояния. Получены новые фундаментальные результаты, объяснен ряд экспериментальных фактов, получен патент на модулятор инфракрасного излучения.

Достоверность полученных в диссертации результатов обеспечивается использованием аттестованных образцов и апробированных методик исследования, согласием с данными, опубликованными в литературе другими авторами.

Научная и практическая значимость работы связана с совокупностью большого числа экспериментальных данных, полученных методом ИК спектроскопии и сравнения их с магнитными, транспортными и упругими свойствами. Комплексный подход к легированным манганитам и кобальтитами позволил построить полную картину процессов фазового расслоения в этих материалах. Это открывает возможность практического применения исследованных материалов. В частности, получен патент на полезную модель модулятора ИК излучения, работающего на эффекте магнитопропускания наноразмерного манганита с «половинным» легированием.

Результаты работы опубликованы в ведущих журналах, доложены на представительных конференциях и хорошо известны специалистам.

Я полагаю, что диссертация Мостовщиковой Е.В. «Взаимосвязь зарядовой и магнитной подсистем в сложных оксидах 3d-металлов по данным ИК спектроскопии» удовлетворяет 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 ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.11 — физика магнитных явлений.

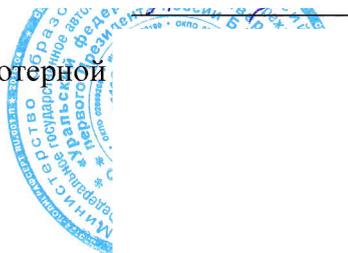
Никифоров Анатолий Елеферьевич

14.09.2016 г.

д.ф.-м.н., профессор кафедры компьютерной
физики Института естественных наук

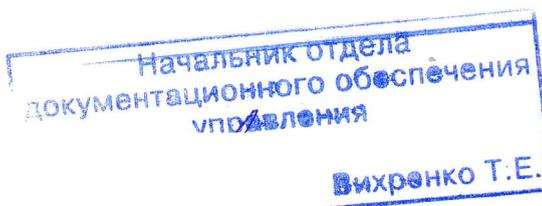
E-mail: anatoliy.nikiforov@urfu.ru

Тел. (343) 261 67 80



ФГАОУ ВО Уральский федеральный
университет им. первого Президента России
Б.Н. Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул.
Мира, 19

подпись А.Е. Никифорова заверяю



*С отзывом ознакомлена
10.09.2016
проф. Мостовщикова Е.В.)*

Сведения об оппоненте: Никифоров Анатолий Елеферьевич, доктор физ.-мат. наук по специальности 01.04.07 – «физика конденсированного состояния», профессор, профессор кафедры компьютерной физики Института естественных наук и математики Уральского федерального университета им. Первого президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, 620083, ул. Куйбышева, 48, Институт естественных наук и математики, тел.: +7 (343) 261-67-80, e-mail: anatoliy.nikiforov@urfu.ru

Никифоров А.Е. является специалистом в области физики конденсированного состояния и физики магнитных явлений имеет следующие публикации в этой области:

1. П.А. Агзамова, В.П. Петров, В.А. Чернышев, А.Е. Никифоров «Магнитные сверхтонкие взаимодействия на ядре $51V$ в пирохлоре $Lu_2V_2O_7$ » Физика Низких Температур 41 (1), С. 46-51, 2015.
2. Gontchar L.E., Nikiforov A.E. "Crucial role of orbital structure in formation of frustrated magnetic structure in $BiMnO_3$ ". Physical Review B, 88, 094401(2013).
3. Gontchar L.E., Nikiforov A.E. "The influence of nonlinear vibronic interaction on the $BiMnO_3$ orbital and magnetic structure". Optics and Spectroscopy, V.116, №6, p.823-827 (2014).

Не является членом экспертного совета ВАК.

Директор ИЕНиМ УрФУ
Профессор

 Германенко А.В.

С