

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Мостовщиковой Елены Викторовны «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.

Диссертационная работа Мостовщиковой Елены Викторовны посвящена исследованию сложных оксидов 3d-металлов, относящихся к классу сильно-коррелированных электронных систем. Интерес к этим материалам обусловлен существованием в них сильной взаимосвязи магнитной, электрической и решеточной подсистем, которая проявляется в виде необычных свойств этих материалов, в частности, магнитострикции, сверхпроводимости, сегнетоэлектричества, колоссального магнитосопротивления (КМС) и других. Легированные манганиты с общей формулой $Re_{1-x}A_xMnO_3$, где Re – редкоземельные элементы La, Nd, Pr и другие, A – щелочноземельные элементы Ca, Sr, Ba (реже – Pb или щелочные элементы Na, K) являются представителями сильно-коррелированных материалов. Особенность этих материалов состоит в том, что для них характерно существование разных типов магнитных, зарядовых и структурных состояний, а также богатых фазовых диаграмм и существование КМС. При объяснении изменений их магнитного состояния и проводимости в зависимости от типа и уровня легирования, а также природы наблюдаемого магнитосопротивления, используется идея о «разделении фаз». Суть ее состоит в том, что в однородном с химической точки зрения образце манганита носители заряда собираются в области с проводимостью, отличающейся от остальной части образца. Это неоднородное состояние в электронной подсистеме было обозначено как «неоднородное зарядовое состояние». Однако вопрос о разделении фаз в электронной подсистеме в указанных выше материалах был не ясен. Не было прямых экспериментальных доказательств существования областей с «металлической» проводимостью, особенно при слабом легировании. Отсутствовали количественные оценки относительных объемов сосуществующих фаз. Перечисленное выше и предопределило одно из направлений исследований, выполненных в данной диссертации, состоящее в изучении неоднородного зарядового состояния и его связи с магнитным состоянием легированных манганитов.

Другая проблема, возникающая при исследовании свойств легированных манганитов, состояла в анализе типа носителей заряда, характера проводимости в парамагнитной (ПМ) области, участии в проводимости носителей заряда поляронного типа, которые возникают вследствие сильной электрон-фононной связи. Решение перечисленных выше проблем было осуществлено диссертантом с помощью

оптических методов в ближнем и среднем инфракрасном (ИК) диапазоне. Следует отметить, что поскольку вклад в спектры ИК отражения и поглощения носителей заряда разного типа (зонного, поляронного) различается, оптическая спектроскопия была использована также для доказательства существования поляронов, определения их параметров и роли в транспортных свойствах материала.

Следующим объектом исследования, заслуживающим внимания, были манганиты с «половинным» легированием ($Re_{0.5}A_{0.5}MnO_3$) в наносостоянии. Предполагалось, что изменение размера кристаллитов до наномасштаба может приводить к разрушению зарядового упорядочения и появлению новых свойств. Экспериментальное исследование выше указанных материалов было затруднено из-за большого вклада границ наночастиц и необходимости использования локальных методов исследования, в частности, локальных магнитооптических методов, которые и были применены диссертантом.

Наконец, другими сильно-коррелированными материалами, привлекающими внимание исследователей, были кобальтиты со структурой перовскита $Re_{1-x}A_xCoO_3$. Интерес к ним связан с возможностью существования ионов Co^{3+} в разных спиновых конфигурациях (высокоспиновой, низкоспиновой и промежуточнospиновой), обуславливающих особенности физических свойств. Конкуренция между спиновыми состояниями определяет магнитные, электрические, структурные и оптические свойства кобальтитов и приводит к возникновению неоднородного магнитного состояния. Вопрос о существовании неоднородного зарядового состояния оставался нерешенным, поскольку в основном исследовались спектры оптической проводимости в области фундаментального поглощения. Это указывало на необходимость изучения кобальтитов с помощью ИК спектроскопии.

Из выше сказанного следует, что выбранное Мостовщицкой Е.В. направление диссертационного исследования, посвященное экспериментальному изучению особенностей неоднородного зарядового состояния методами ИК спектроскопии и выяснению его связи с магнитным состоянием в сложных оксидах 3d-металлов является **актуальным**.

Диссертационная работа состоит из введения и шести глав, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 264 страницах, включая 119 рисунков и 7 таблиц. Список литературы содержит 272 наименования. **Во введении** приведен обзор результатов исследования различных манганитов с дырочным, электронным и «половинным» легированием, а также кобальтитов; обоснована актуальность диссертационной работы, цель и задачи работы; сформулированы научная новизна,

научная и практическая значимость работы; приведены основные результаты и положения, выносимые на защиту.

В первой главе обосновывается комплексный подход к изучению манганитов, кобальтитов, заключающийся в исследовании на одних и тех же образцах магнитных, транспортных, упругих, оптических свойств и сопоставлении полученных результатов, позволяющим обнаружить корреляцию изменений в различных подсистемах исследуемых объектов, а также объяснить природу наблюдаемых свойств. Описываются изучаемые образцы; технологии их получения и методы подготовки образцов для оптических исследований; оптические методы их исследования и экспериментальная установка для исследования оптических свойств в ИК диапазоне; приводятся формулы для расчетов измеряемых оптических величин и погрешности их определения.

Во второй главе приведено описание электронного разделения фаз и особенностей носителей заряда в дырочно-легированных манганитах $Re_{1-x}A_xMnO_3$ ($x \leq 0.15$); приведен расчет относительного объема «металлической» фазы в монокристаллах легированных манганитов; описаны методы обнаружения неоднородного зарядового состояния в слоистых манганитах $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$; поляронов в парамагнитной фазе, эффект магнитопропускания пленок $Nd_{0.52}Sr_{0.48}MnO_3$.

В третьей главе представлены результаты исследования манганитов с «половинным» легированием, в частности, особенности магнитных, оптических и транспортных свойств, а также влияния наносостояния на изучаемые характеристики и зарядовое состояние; обсуждаются возможности практического применения полученных экспериментальных данных.

В четвертой главе представлены результаты исследования электронно-легированных манганитов на основе $CaMnO_3$ с замещением ионов Ca. Описываются способы получения монокристаллов $CaMnO_{3-\delta}$; приводятся полученные экспериментальные данные о их магнитных свойствах, особенностях зарядовой подсистемы, транспортных и оптических свойствах, а также результаты исследований электронно-легированных $Ca_{1-y}Re_yMnO_3$ манганитов.

В пятой главе представлены результаты исследований магнитных, оптических и транспортных свойств электронно-легированных манганитов на основе $CaMnO_3$ с замещением ионов Mn; проводится сравнение свойств, найденных для $Ca_{1-y}Re_yMnO_3$ и $CaMn_{1-z}Me_zO_3$.

В шестой главе приведены результаты экспериментальных исследований электронное разделение фаз и спиновые переходы в ионах Co в пленках $La_{1-x}SrxCoO_3$,

анализируются особенности магнитной и зарядовой подсистем пленок $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, а также проблема спинового состояния ионов кобальта в кобальтитах LaCoO_3 и фазовые переходы с изменением спинового состояния ионов кобальта.

Все решаемые в диссертационной работе задачи являются **новыми**. Полученные результаты вносят существенный вклад в понимание

- проблемы существования неоднородного зарядового состояния, его особенностей и взаимосвязи с магнитным состоянием в дырочно- и электронно-легированных манганитах;

- вопроса о типе носителей заряда, дающих основной вклад в транспортные и оптические свойства манганитов с разными ионами замещения и разным уровнем легирования в магнитоупорядоченном и парамагнитном состоянии;

- особенностей зарядовой подсистемы наноструктурированных манганитов с «половинным» легированием; проявление неоднородного зарядового состояния в ИК свойствах сложных оксидов 3d металлов на примере легированных кобальтитов.

Наиболее важными новыми результатами, имеющими наибольшую научную и практическую значимость являются следующие.

1. Обнаружение неоднородного зарядового состояния на основе сопоставления температурных зависимостей проводимости и поглощения света в среднем ИК диапазоне, где доминирует взаимодействие света с носителями заряда, позволившего рассчитать для дырочно-легированных манганитов относительный объем проводящей фазы, существующей внутри полупроводниковой матрицы ниже температуры Кюри.
2. Определение условий существования (тип легирующего элемента и уровень легирования) и параметров электростатических (решеточных) поляронов в дырочно- и электронно-легированных манганитах в парамагнитном состоянии, а также концентрации легирующего элемента, при которой вместо носителей заряда поляронного типа появляются зонные носители заряда в электронно-легированных манганитах.
3. Обнаружение изменений оптических свойств $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ манганитов в наносостоянии при приложении магнитного поля, позволившие указать пути практического применения наноструктурированных манганитов в устройствах магнитооптики.
4. Определение характера неоднородного магнитного и зарядового состояния в виде сосуществования G-антиферромагнитной полупроводниковой фазы, C-антиферромагнитной изолирующей фазы с моноклинной структурой и

орбитальным упорядочением, парамагнитной металлической или ферромагнитной металлической фазы в зависимости от концентрации и вида легирующего элемента и стехиометрии по кислороду в моно- и поликристаллах электронно-легированных манганитах.

5. Доказательство существования в легированных кобальтитах металлической проводимости в ферромагнитных кластерах, а также спинового перехода в ионах Co^{3+} в промежуточное спиновое состояние с помощью методов ИК спектроскопии.

По диссертационной работе можно сделать следующие замечания.

1. При описании экспериментальных методик и установок, используемых при выполнении диссертационной работы, не всегда указываются ошибки измерений. Вместо определения «плоско-поляризованный свет» принято использовать «линейно-поляризованный свет».
2. В работе исследован большой набор образцов. В разделе, посвященном описанию изучаемых образцов, целесообразно было бы представить обобщающую таблицу, в которой были бы указаны методы их приготовления и основные характеристики образцов, а также привести информацию о структурных исследованиях. Эти данные способствовали бы пониманию возможных отклонений от стехиометрии, которые могут существенно влиять на свойства манганитов.
3. При анализе оптических спектров, позволяющем сделать вывод о существовании поляронов, используются формулы, полученные для поляронов малого радиуса. При этом диссертант не обсуждает возможность существования поляронов большого радиуса, магнитных поляронов, би-поляронов. Не вполне ясно, возможно ли из полученных данных сделать вывод о сосуществовании поляронов нескольких типов.
4. В главе 3 рассматриваются изменения свойств манганита $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ при переводе его в наносостояние. Показано, что реальный состав данного исходного манганита имеет отклонение от стехиометрии. Однако данный факт не учитывается при анализе полученных результатов.
5. В главе 4, посвященной электронно-легированным манганитам на основе CaMnO_3 , большое внимание уделяется сравнению свойств монокристаллов, выращенных в разных атмосферах. Показано, что общие тенденции, касающиеся взаимосвязи магнитной и зарядовой подсистем, сохраняются. В связи с этим в данной главе можно было оставить только данные, полученные для образцов, выращенных в одних условиях (например, в кислороде).
6. В параграфе 5.1.1 рассматривается манганит $\text{CaMn}_{0.96}\text{Mo}_{0.04}\text{O}_3$. На основании данных о скорости звука и внутреннего трения делается вывод о существовании

малого объема С-антиферромагнитной фазы с моноклинной структурой. При этом особенность, наблюдаемая в области температур 170-220 К, по мнению диссертанта может быть связана с орбитальным упорядочением. Целесообразно было бы пояснить, на основании чего делается это предположение.

Указанные недостатки не снижают ценность работы и не затрагивают основного содержания диссертации.

Резюмируя сказанное, можно констатировать, что диссертационная работа Мостовщиковой Е.В. выполнена на высоком научном уровне, и представляет собой самостоятельное законченное исследование, в котором содержится решение важных задач, **научная и практическая значимость** которых определяется совокупностью экспериментальных данных, позволивших построить более полную картину свойств легированных манганитов, дополнить фазовые диаграммы, указать область концентрации и температур существования неоднородного зарядового состояния и носителей заряда зонного или поляронного типа, объяснить природу наблюдаемых магнитооптических эффектов и указать пути их практического применения.

Автореферат диссертации и публикации автора в высоко рейтинговых научных изданиях полностью отражают научную новизну и содержание работы.

Диссертационная работа «Взаимосвязь зарядовой и магнитной подсистем в сложных оксидах 3d-металлов по данным ИК спектроскопии» отвечает всем требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор, Мостовщикова Елена Викторовна заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.11 – физика магнитных явлений.

Официальный оппонент

Главный научный сотрудник

Физического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

Е.Е. Шалыгина

Подпись доктора физ.-мат. наук, профессора Шалыгиной Елены Евгеньевны удостоверяю.

11.08.2016 г.

ДЕКАН

Физического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

Профессор

Н.Н. Сысоев

С отзвном
ознакомлена 23.08.2016
6
проф. (Мостовщикова Е.В.)

Сведения об оппоненте: Шалыгина Елена Евгеньевна, доктор физ.-мат. наук по специальности 01.04.11 – «физика магнитных явлений», профессор, главный научный сотрудник кафедры магнетизма физического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова, 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, МГУ имени М.В.Ломоносова Дом 1, строение 2, Физический Факультет; тел.: +7 (495) 939-24-35, E-mail: shal@magn.ru.

Шалыгина Е.Е. является специалистом в области физики магнитных явлений и имеет следующие публикации в сфере магнитооптических исследований магнитных материалов:

1. Shalygina E.E.E. Шалыгина, А.В. Агапонова, О.Н. Тараканов, И.А. Рыжиков, А.Н. Шалыгин // Влияние химической обработки на магнитные свойства ферромагнитных тонкопленочных систем // Письма в ЖТФ, 37, №9 (2011) 37-44.
2. Shalyguina E. , Rozhnovskaya A. , Shalygin A. // The Influence of Quantum Size Effects on Magnetic Properties of Thin-film Systems // Solid State Phenomena, том 190 (2012) 514-517.
3. Elena E. Shalygina, Elena. A. Gan'shina, Anna M. Kharlamova, Aleksander N. Mukhin, Galina V. Kurlyandskaya , Andrey V. Svalov // The Influence of Si on Magnetic and Magneto-optical Properties of Co/Si/Co Thin-Film Systems // Solid State Phenomena Vols. 233-234 (2015) pp 653-656.

Не является членом экспертного совета ВАК.

ДЕКАН

Физического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

Профессор



И.Н. Сысоев