

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГБУН Институт физики
им. П.В. Китенского СО РАН.-

Н.В. Волков

2016 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу

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 Е.В. Мостовщиковой посвящена изучению неоднородного зарядового состояния и выяснению его взаимосвязи с магнитным состоянием в сложных оксидах 3d металлов с сильной корреляцией зарядовой, спиновой и решеточной подсистем.

Актуальность темы диссертации

В качестве объектов исследования выбраны легированные манганиты и кобальтиты, которые в течение более двадцати лет привлекают внимание исследователей. К началу работы над диссертацией имелся ряд спорных вопросов, которые касались доказательства существования в дырочно- и электронно-легированных манганитах неоднородного зарядового состояния, поляронного характера носителей зарядов, влияния наносостояния на зарядовую подсистему манганитов, особенно в области на границе между дырочным и электронным легированием, а так же влияния разрыва Mn-O-Mn связей на магнитные и транспортные свойства электронно-легированных манганитов. Для кобальтитов спорным являлся вопрос о существовании промежуточно-спинового состояния ионов кобальта и зарядового разделения фаз. Диссертационная работа Е.В.Мостовщиковой направлена на прояснение этих вопросов, рассмотрение и анализ свойств легированных манганитов и кобальтитов с единой точки зрения, как материалов с неоднородным магнитным и зарядовым состоянием, прояснение вопроса взаимосвязи зарядовой и магнитной подсистем сложных оксидов 3d-металлов. Результаты работы позволяют 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.

Структура и основное содержание работы

Диссертационная работа состоит из введения и шести глав, заключения и списка использованной литературы. Работа изложена на 264 страницах, в том числе 119 рисунков и 7 таблиц. Список литературы включает 272 наименования.

Во введении дан краткий обзор состояния исследования различных легированных манганитов и кобальтитов и существующие спорные и нерешенные вопросы.

Первая глава носит методологический характер. В ней описан общий подход к изучению сложных оксидов на основе 3d-металлов с неоднородным магнитным и зарядовым состоянием, экспериментальные методы проводимого в работе исследования (методики измерения структурных, магнитных, транспортных, оптических и упругих свойств).

Вторая глава диссертации посвящена изучению электронного разделение фаз и особенности носителей заряда в недопированных и дырочно-легированных манганитах $Re_{1-x}A_xMnO_3$ ($x \leq 0.15$). Для полученных экспериментально спектров отражения и поглощения монокристалла $LaMnO_3$ проведены математические обработки, позволившие получить «эталонные» спектры отражения поглощения, которые позже используются для анализа изменений оптических свойств при легировании. Доказано существование неоднородного зарядового состояния слаболегированных дырочных манганитов $La_{1-x}(Sr,Ca)_xMnO_3$, $x \leq 0.1$ и для слоистых манганитов $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$. Показано существование малых электростатических поляронов в дырочно-легированных манганитах в парамагнитном состоянии. Из анализа оптических данных делаются выводы о существовании малых поляронов в зависимости от легирующего элемента и уровня легирования, а так же о характере данных поляронов. Дается описание эффекта магнитопротекания и рассматриваются оптические и магнитооптические свойства пленок манганитов вблизи «половинного» легирования $Nd_{0.52}Sr_{0.48}MnO_3$, делаются выводы о возможности практического применения таких манганитов.

В третьей главе приводятся результаты исследования манганита с «половинным» легированием $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$, в котором имеет место зарядовое упорядочение, и изменений этих свойств при переводе данного манганита в наносостояние. Рассмотрены магнитные и транспортные свойства объемного манганита, и спектры оптической плотности и магнитопротекания в среднем и ближнем ИК диапазоне. Далее анализируются изменения свойств манганита $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ после наноструктурирования путем размола в

вибромельнице. Обнаруженные изменения магнитных, оптических и магнитооптических свойств объясняются появлением на поверхности наночастиц слоя с разупорядоченными спинами и изменением соотношения ионов Mn разной валентности после размола. Из анализа полученных магнитооптических данных делаются выводы о возможности применения наноструктурированных манганитов с половинным легированием для магнитооптических приложений.

Четвертая глава посвящена рассмотрению электронно-легированных манганитов на основе CaMnO_3 с замещением ионов Ca. При этом основной акцент делается на изучение свойств монокристаллов таких манганитов, полученных в разных атмосферах.. Из анализа оптических данных делается вывод о природе первых полос фундаментального поглощения и о поляронном характере носителей заряда в CaMnO_3 . Рассматриваются свойства манганитов, легированных ионами La, Ce, Eu, делаются выводы о концентрационных областях существования антиферромагнитных фаз G- и C- типа и влиянии на эти концентрационные зависимости дефицита по кислороду. При рассмотрении эволюции зарядовой подсистемы манганитов $\text{Ce}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$ основной акцент делается на проявление в транспортных и магнитотранспортных свойствах магнитных фазовых переходов, которые определены из анализа магнитных свойств. Из сопоставления оптических данных с данными электросопротивления делается вывод о неоднородном зарядовом состоянии электронно-легированных манганитов в магнитоупорядоченном состоянии и о существовании «металлических» областей.

В пятой главе изложены результаты изучения манганитов на основе CaMnO_3 с замещением ионов Mn. Изучен вопрос появления C-антиферромагнитной фазы в манганитах $\text{CaMn}_{1-z}\text{Mo}_z\text{O}_3$. Исследуются магнитные, транспортные и упругие свойства манганита с $z=0.04$, которые свидетельствуют о том, что C-антиферромагнитная фаза зарождается уже при этой концентрации, а не при более высоких, как указывалось в литературе. Далее приводится сопоставление эволюции магнитных, транспортных и оптических свойств манганитов, происходящей при замещении ионов Mn, с эволюцией этих свойств при замещении ионов Ca в манганитах с близким номинальным содержанием ионов Mn^{3+} . Делается вывод об общих чертах и различиях этих изменений. В частности, определяется, что в области слабого легирования (при номинальной концентрации Mn^{3+} менее 10 %) на локализацию носителей заряда значительное влияние оказывает искажение кристаллической решетки, а при более сильном легировании – разрыв Mn-O-Mn связей.

Последняя, **шестая, глава** диссертации посвящена изучению электронного разделения фаз и спиновым переходам в ионах Co в легированных кобальтитах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Представлены результаты исследования особенностей магнитной подсистемы по

данным экваториального эффекта Керра, которые объясняются переходом из парамагнитного в ферромагнитное состояние и переходом в низкоспиновое состояние ионов Co^{3+} , а так же формированием ферромагнитных областей, обогащенных дырками, возникающих вследствие неизоэлектронного легирования. При анализе особенностей зарядовой подсистемы проводится сопоставление данных сопротивления, магнитосопротивления и характера изменения ИК спектров оптической плотности с температурой (температурных зависимостей пропускания), аналогично тому, как это проводилось для легированных манганитов, и делается вывод о существовании неоднородного зарядового состояния в легированных кобальтитах. Из сравнение с данными эффекта Керра делается вывод о том, что данная аномалия связана с существованием ионов Co^{3+} в промежуточно-спиновом состоянии, для которых характерно орбитальное упорядочение.

В заключении диссертации приводятся выводы по всем результатам работы.

Научная новизна результатов диссертационной работы

В качестве новых и наиболее важных результатов работы можно отметить следующие:

1. Экспериментально доказано фазовое расслоение в слаболегированных дырочных ($\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, $\text{A}=\text{Sr}, \text{Ca}$, $0.07 \leq x \leq 0.1$) и электронных манганитах ($\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{MnO}_3$, $y=0.1, 0.12$), легированных кобальтитах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.25$), а для дырочно-легированных манганитов получены данные об относительном объеме «металлической» фазы, которая появляется в диэлектрической матрице ниже температуры Кюри.

2. Для дырочно- и электронно-легированных манганитов $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A}=\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$, $x \leq 0.15$) и $\text{Ca}_{1-y}\text{Re}_y\text{MnO}_3$ ($\text{Re}=\text{La}^{3+}, \text{Ce}^{4+}$, $y < 0.03$) в парамагнитном состоянии получено доказательство существования поляронов, и для электронно-легированных манганитов определена концентрация при которой происходит смена поляронного характера носителей заряда на зонный, определена эффективная масса зонных носителей заряда $m^*=2-3m_0$.

3. Для манганита $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ с «половинным» легированием спектры поглощения и магнитопропускания в среднем ИК диапазоне объяснены существованием ионов Mn разной валентности (Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+}), а расширение температурного и спектрального интервала магнитопропускания и изменение магнитных свойств данного манганита при переводе в наносостояние объяснено существенным вкладом поверхности наночастиц и изменением зарядового состояния ионов Mn в результате интенсивных пластических воздействий.

4. При изучении магнитных, транспортных и оптических свойств моно- и поликристаллов электронно-легированных манганитов с неизоэлектронным замещением ионов

в А или В позиции перовскитной ячейки уточнены фазовые диаграммы и определены концентрационные области, в которых на локализацию носителей заряда влияют искажения кристаллической решетки или разрыв Mn-O-Mn связей.

Достоверность результатов и обоснованность выводов

Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается использованием аттестованных образцов и методик исследования, изучением различных свойств на одних и тех же образцах, согласием и непротиворечивостью результатов с данными, опубликованными в литературе другими авторами.

Научная и практическая значимость полученных результатов

Значимость для фундаментальных исследований заключается в том, что полученные результаты позволяют лучше понять природу взаимосвязи между магнитной и зарядовой подсистемами в сложных оксидах переходных 3d металлов, уточнить и дополнить фазовые диаграммы легированных манганитов. Анализ и объяснение полученных в работе оптических данных в среднем ИК диапазоне, их зависимость от магнитного состояния исследуемых объектов, которое можно регулировать температурой и внешним магнитным полем, позволило автору указать на пути практического использования полученных результатов. Это свидетельствует о практической значимости диссертации.

В качестве замечаний/пожеланий по диссертационной работе можно отметить следующее:

1. Вызывает удивление, что в диссертации по неоднородным состояниям в замещенных многокомпонентных оксидах так мало внимания уделено кислородной нестехиометрии. Лишь в главе 4 делается попытка косвенного обсуждения этой проблемы в виде отжига в различных атмосферах. Между тем в литературе известны примеры прямых измерений кислородного содержания методами термогравиметрии. Например, в редкоземельных кобальтитах $Gd_{1-x}Sr_xCoO_3$ -у составы, близкие к стехиометрии с $y < 0.01$, получают лишь для незамещенных образцов, а при замещении Gd на Sr величина нестехиометрии $y \sim 0.1$ /Платунов М. и др., Письма в ЖЭТФ 103, 214 (2016)/.
2. Несколько выбивается из общей структуры диссертации часть, касающаяся редкоземельных нелегированных манганитов (глава 2, параграфы 2.1.2 и 2.1.3). Для этих материалов представлены лишь оптические данные, а магнитные и транспортные

– отсутствуют и, соответственно, не анализируется взаимосвязь зарядовой и магнитной подсистем в таких манганитах.

3. Как показано автором, подход для обнаружения неоднородного зарядового состояния, разработанный на основе результатов изучения оптических и транспортных свойств дырочно-легированных манганитов, может быть с успехом использован и для других сложных оксидов 3d металлов, например, электронно-легированных манганитов или кобальтитов. Однако для последних отсутствуют численные расчеты относительного объема «металлической» фазы, как это было сделано для дырочно-легированных манганитов.
4. Раздел, касающийся магнитопропускания пленок $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_3$, логичнее было бы изложить в главе, посвященной манганиту с «половинным» легированием $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, поскольку 1) составы данных манганитов близки, а отклонения от стехиометрии в катионной подрешетке всегда имеют место, и состав, как правило, определен с точностью $\pm 0.5\%$; 2) и в том и с другом случае акцент делается на изучение эффекта магнитопропускания, который может быть использован в магнитооптике.
5. Последняя часть вывода 6 о том, что получено доказательство спинового перехода в ионах Co^{3+} в промежуточнospиновое состояние, вызывает вопросы. Дискуссия о природе возбужденного состояния иона Co^{3+} в LaCoO_3 , отраженная в диссертации, закончилась в пользу высокоспинового состояния после решающих экспериментов по измерению g-фактора в ЭПР /S. Noguchi, S. Kawamata, K. Okuda, H. Nojiri, and M. Motokawa, Phys. Rev. B66, 094404 (2002)/ и по измерению спектров рентгеновского поглощения и магнитного кругового дихроизма /M.Haverkort et al, PRL 97, 176405 (2006)/. Е.В.Мостовщикова делает выбор в пользу промежуточнospинового состояния, ссылаясь на работу М.Коротина и др. ссылка /269/ из диссертации. Это некорректно, поскольку расчет LDA+U в работе /269/ справедлив для гипотетического ферромагнитного основного состояния LaCoO_3 , которое не существует в природе. Весь анализ экспериментов главы 6, касающийся спинового состояния иона Co^{3+} , основан на косвенных транспортных и магнитооптических измерениях, и качественно останется в силе, если вместо слов «промежуточнospиновое состояние» поставить слова «высокоспиновое состояние».

Сделанные замечания, однако, не снижают общую положительную оценку работы и ее научную и практическую значимость.

Общая оценка диссертационной работы

Полученные в диссертационной работе результаты соответствуют поставленной цели и задачам исследования. Содержание диссертации соответствует пункту 2. «Экспериментальные исследования магнитных свойств и состояний веществ различными методами, установление взаимосвязи этих свойств и состояний с химическим составом и структурным состоянием, выявление закономерностей их изменения под влиянием различных внешних воздействий» и пункту 5. «Разработка различных магнитных материалов, технологических приемов, направленных на улучшение их характеристик» паспорта специальности 01.04.11 – физика магнитных явлений.

Работа выполнена при частичной поддержке Президиума РАН, ОФН РАН, УрО РАН, Минобразования РФ, РФФИ, Фонда содействия отечественной науки и гранта Президента РФ, что подчеркивает актуальность и значимость проводимых исследований и полученных результатов.

Личный вклад автора в диссертационную работу не вызывает сомнения. Работа достаточно хорошо апробирована, а её результаты докладывались на многих российских и международных конференциях, школах, семинарах и симпозиумах. Основные результаты по теме диссертационной работы Е.В. Мостовщиковой опубликованы в 26 статьях в ведущих российских и зарубежных журналах, которые входят в Перечень ВАК и индексируются в системе Web of Science, а также получен один патент.

Автореферат диссертации и публикации автора полностью отражают полученные в диссертационной работе результаты.

Заключение

Резюмируя вышесказанное, можно констатировать, что диссертация Мостовщиковой Е.В. посвящена актуальной теме, содержит ряд новых, важных в научном и практическом плане результатов, которые вносят значительный вклад в понимание взаимосвязи зарядовой и магнитной подсистем в сложных оксидах 3d металлов. Диссертационная работа Мостовщиковой Е.В. удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к докторским диссертациям, и является завершенным научным исследованием, которое может быть квалифицировано, как новое крупное достижение в области физики магнитных явлений.

Таким образом, диссертационная работа «Взаимосвязь зарядовой и магнитной подсистем в сложных оксидах 3d металлов по данным ИК спектроскопии» удовлетворяет

всем требованиям, предъявляемым ВАК к докторским диссертациям, а ее автор, Мостовщикова Елена Викторовна, несомненно заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.11. – физика магнитных явлений.

Настоящий отзыв обсужден и утвержден на семинаре отдела физики магнитных явлений Института физики им.Л.В.Киренского СОРАН 13.08.2016г.

Зав.лабораторией физики магнитных пленок

ИФ СО РАН,

доктор физ.-мат. наук, профессор

Исхаков Р.С.

Почтовый адрес: 660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50, строение №38

Тел.: +7(391) 243-26-35

E-mail: dir@iph.krasn.ru

Ученый секретарь ИФ СО РАН.

кандидат физ.-мат. наук

Попков С.И.

С отзывом ознакомлена
23.08.2016

Ев. (Мостовщикова Е.В.)

Сведения о ведущей организации

По диссертационной работе

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.

1. Полное наименование и сокращенное наименование:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук (ИФ СО РАН)

2. Место нахождения:

Россия, Красноярский край, г. Красноярск, Академгородок, 50, строение 38

3. Почтовый адрес, телефон, адрес электронной почты (при наличии), адрес официального сайта в сети «Интернет» (при наличии):

660036, Красноярский край, г. Красноярск, Академгородок, 50, строение 38,
Телефон: (391)243-26-35 – приёмная, Ovchinnikov S.G. <sgo@iph.krasn.ru>
<http://kirensky.ru/ru/institute>

4. Список основных публикаций работников ведущей организации по теме диссертации соискателя в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не менее 5-ти):

1. Bondarenko G.V., Ovchinnikov S.G., Rudenko V.V., Sosnin V.M., Tugarinov V.I., Vorotynov A.M. The generalized method of quantitative description of the uniaxial anisotropy in weak ferromagnet rhombohedral calcite type structure crystals with S-state ions // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2013. – V.335. – P.90 – 96.
2. Orlov Yu.S., Solovyev L.A., Dudnikov V.A., Fedorov A.S., Kuzubov A.A., Kazak N.V., Voronov V.N., Molokeev M.S., Vereshchagin S.N., Shishkina N.N., Perov N.S., Babkin R.Yu, Lamonova K.V., Pashkevich Yu.G., Anshits A.G., Ovchinnikov S.G. Electronic, magnetic and structural properties of GdCoO₃ in wide temperature range: experiment and theory // Physical Review B. –2013. – V.88. – Issue 23. – P. 235105.
3. Kim J., Struzhkin V.V., Ovchinnikov S.G., Orlov Yu, Shvyd'ko Yu, Upton M.H., Casa D., Gavriliuk A.D., Sinogeikin S. V. Pressure-induced spin transition and evolution of the electronic excitations of FeBO₃ : Resonant inelastic x-ray scattering results // Euro.Phys.Lett (EPL)– 2014.–108. –37001. doi: 10.1209/0295-5075/108/37001

