

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук Пчелиной Дианы Игоревны
на тему: «Структурные и магнитные свойства легированных
манганитов лантана: $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}$; $x=0.05, 0.10, 0.20$)»
по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

Тематика исследований Д.И. Пчелиной, которая находится на стыке физики конденсированного состояния и физики магнитных явлений, представляется важной и интересной. Перовскитоподобные манганиты лантана, исследуемые в диссертации, относятся к системам с сильными корреляциями между зарядовыми и спиновыми упорядочениями, изучение которых является одним из наиболее актуальных направлений современной физики конденсированного состояния. Это связано не только с особенностями их структуры и разнообразием элементного состава, влияющих на физические свойства манганитов, но и с возможностями широкого практического применения. Так формулируется одна из важнейших задач физики конденсированного состояния – изучению особенностей физических свойств манганитов лантана в зависимости от химического состава и внешних воздействий. Отличительная особенность таких материалов состоит в тесной взаимосвязи решеточных, магнитных и электронных подсистем, в разнообразии их фазовой диаграммы и сложных механизмах фазовых переходов. Пристальное внимание исследователей привлекают оксидные соединения со сложной магнитной структурой, содержащие щелочноземельные и редкоземельные элементы, а также ионы с орбитальным вырождением или квазивырождением электронных уровней (ян-теллеровские ионы) – ионы Mn^{3+} , входящие в состав перовскитоподобных манганитов. В таких оксидах указанная связь проявляется наиболее ярко – это наличие конкурирующих обменных взаимодействий (двойного обмена и суперобмена), эффект Яна-Теллера и

разрушение орбитального порядка. Число экспериментальных методик, чувствительных к изменениям сверхтонких взаимодействий, довольно ограничено. К таким относится мессбауэровская спектроскопия, благодаря высокому разрешению по энергии порядка 10^{-8} эВ позволяющая проследить на уровне отдельных атомов за их структурным и магнитным состоянием и получить новые сведения о характере вносимых ими возмущениях микроструктуры. Дополнительное рассмотрение результатов, полученных при помощи методик современной магнитометрии верифицируют полученные результаты и расширяют понимание причин возникновения наблюдаемых эффектов.

В связи с вышеизложенным, представленное в диссертации Д.И. Пчелиной многостороннее исследование, включающее удачно выбранную комбинацию взаимодополняющих современных методов: зондовой мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe , разнообразных магнитных измерений, рентгеновской дифрактометрии, в том числе высокотемпературных *in situ* измерений, сканирующей электронной микроскопии; структурных и магнитных свойств оксидных материалов с янтеллеровскими ионами является актуальным и перспективным. В работе большое внимание уделено рассмотрению вопросов, связанных с выяснением взаимосвязи между кристаллической структурой и магнитными свойствами легированных стронцием и кальцием манганитов лантана $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}$; $x=0.05, 0.10, 0.20$). Новизной является детальное исследование обнаруженных ферромагнитных кластеров с флуктуациями их магнитного момента, приводятся возможные механизмы их формирования и рассчитывается оценивается их характерный размер. Особое внимание отводится на изучение взаимосвязи сверхтонких параметров примесных атомов ^{57}Fe с процессами зарядового и магнитного упорядочений, протекающих в этих соединениях.

Диссертационная работа Пчелиной Д.И. представляет собой законченное оригинальное научное исследование в области физики

конденсированного состояния, состоит из введения, пяти глав, заключения, списка публикаций автора по теме диссертационной работы, списка используемой литературы.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы работы, отображены ее новизна и практическая значимость.

В обзоре литературы проведен анализ текущего состояния исследований структурных и магнитных превращений в перовскитоподобных манганитах лантана. Большое внимание уделено кристаллографическим и магнитным особенностям, структурным искажениям манганитов лантана. Подробно разобраны различия между структурными модификациями, что позволило автору корректно интерпретировать данные, полученные в диссертационной работе. В обзоре также приводятся теоретические основы магнитных и транспортных свойств соединений, и описывается роль релаксационных процессов в легированных манганитах лантана.

Вторая глава посвящена описанию получения исследованных образцов манганитов лантана и использованных экспериментальных методик. Далее приводятся условия проведения мессбауэровских, рентгендифракционных и магнитных экспериментов. В одном из разделов приводятся способы обработки мессбауэровских спектров – использованные модели в работе.

Обсуждение результатов состоит из трех глав, которые можно рассматривать в виде двух логически следующих друг за другом частей. Именно в этих главах получен целый ряд новых фундаментальных результатов, среди которых отмечу следующее. В первой части (Глава 3 и Глава 4) представлены исследования структурных и магнитных свойств легированных манганитов лантана $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}$; $x = 0.05, 0.10, 0.20$) нестехиометрического (исходных, $\delta \neq 0$) и стехиометрического (отожжённых в вакууме, $\delta=0$) составов в широкой области температур, включая температуры в окрестности смены типа магнитного упорядочения.

Результаты анализа данных сверхтонких взаимодействий ядер ^{57}Fe зондовых атомов Fe в соединениях получены в широком температурном диапазоне. Это позволило автору проследить изменения параметров системы в зависимости от магнитного состояния образца. Данные магнитометрии позволили охарактеризовать магнитную структуру до и после вакуумного отжига, получить магнитостатические и магнитодинамические свойства легированных манганитов лантана, описать трансформацию магнитной структуры. Особый интерес вызывает часть работы, связанная с выяснением механизмов формирования кластеров с фрустрированными магнитными моментами в зависимости от стехиометрии образца. Так, поведение суперпарамагнитных кластеров размером порядка нескольких постоянных решетки с релаксациями их магнитного момента связывается с наличием фрустрированных связей с антиферромагнитной матрицей соединения. Кроме того, автором впервые установлено, что магнитное упорядочение одной из орторомбических фаз ($PnmaII^*$) – антиферромагнитное.

Во второй части (Глава 5) приводится сравнительный анализ двух систем. Автор наглядно демонстрирует возникновение и трансформацию фазового расслоения, которое проявляется в наличии комбинаций различных фаз с разным относительным содержанием. Отдельно отмечу проведенный расчет вкладов в компоненты тензора градиента электрического поля, в результате которого были получены теоретические величины квадрупольного смещения для спектров ядер ^{57}Fe , соответствующих нескольким орторомбическим фазам фазово-расслоенных систем. Важным дополнением работы является понятная и уместная графическая визуализация полученных результатов – зависимости концентрации ионов Mn^{4+} от концентрации легирующего элемента с координатами состояний выявленных фаз, магнитные фазовые диаграммы, включающие температуры магнитного упорядочения исследованных составов.

По тексту диссертационной работы имеются следующие замечания и вопросы:

1. В диссертации интерпретация мессбауэровских спектров легированных манганитов основывается на утверждении, что зондовые атомы железа ^{57}Fe садятся на позиции марганца Mn. Существует ли физический механизм, гарантирующий отсутствие железа на других позициях?

2. В работе исследуются образцы со степенью легирования до 20 %. Чем вызван такой выбор, и можно ли экстраполировать результаты исследования на случай более высокого содержания легирующего элемента.

3. Прокомментировать значительное падение эффекта поглощения на рис 3.6 а) (мессбауэровский спектр образца стехиометрического $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, с $x=0$, измеренный при 80 К) по сравнению с комнатным спектром этого же образца на рис 3.4 а)

4. В работе исследуются 15 различных образцов манганитов лантана, отличающихся степенью легирования, стехиометрией, состоянием до/после отжига и т.п. В связи с этим, не всегда ясно какой именно образец имеет ввиду автор, например, во фразе «образец с $x=0.20$ ». На мой взгляд, следует ввести общую кодировку образцов, из которой можно однозначно идентифицировать каждый образец на каждом этапе исследования.

Тем не менее, высказанные замечания не ставят под сомнение достоверность полученных в работе результатов и не снижают ее научную значимость. Также отмечу, что диссертационная работа Д.И. Пчелиной прошла основательную апробацию. По материалам работы опубликовано 5 статей в ведущих специализированных журналах (в частности в журналах перового и второго квартиля), имеется также 9 печатных работ в материалах конференций. Такой публикационный список свидетельствует не только об актуальности, но и о важности полученных результатов.

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния» (по физико-математическим наукам), удовлетворяет критериям, определённым пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском

государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена согласно п. 3.1 этого Положения. Автореферат правильно отражает содержание диссертации. Соискатель Пчелина Диана Игоревна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния».

Официальный оппонент:

кандидат физико-математических наук,
начальник группы гамма-резонансной спектроскопии, НБИКС-пт,
Национального исследовательского центра "Курчатовский институт",
Габбасов Рауль Рамилевич

Дата: 16.06.2022

Контактные данные:

тел.: 8(499)196-7791, e-mail: gabbasov_rr@nrcki.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

01.04.07 – «Физика конденсированного состояния».

Адрес места работы:

123182 г. Москва, пл. ак. И.В. Курчатова, д. 1.

НИЦ "Курчатовский институт"

Подпись сотрудника НИЦ «Курчатовский институт»

Габбасова Р.Р. удостоверяю:

Главный ученый сек

НИЦ «Курчатовский

Сергунова К.А.