

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Каланды Николая Александровича «Характеристики кристаллической структуры, магнитные и электрические свойства сверхпроводящего и магнитного металлоксидных соединений и композитов на их основе в зависимости от условий синтеза», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Соответствие содержания диссертации специальности и отрасли науки, по которому она представлена к защите

Диссертационная работа Каланды Н.А. посвящена исследованию кристаллической структуры, а также магнитных и электрических свойств нанопорошков, керамики и монокристаллов соединений $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ и композитов на их основе в зависимости от условий их синтезирования.

Содержание диссертации, ее основные результаты и положения, выносимые на защиту, соответствуют специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния и относятся к указанным в паспорте специальности областям исследований: «Элементный и фазовый состав, структура и физические свойства конденсированных сред», «Фазовые превращения и диаграммы состояния конденсированных сред», «Изменение состава, структуры и свойств конденсированных сред внешними воздействиями», «Неравновесные состояния и процессы в конденсированных средах». В работе использован широкий комплекс современных физических методов исследования структуры, фазового состава и физических свойств материалов, что соответствует фундаментальным исследованиям и отрасли физико-математических наук.

Актуальность темы диссертации

Разработка оксидных материалов с перовскитной структурой, обладающих уникальными сверхпроводящими, магнитными и гальваномагнитными свойствами имеет большое значение для создания современных устройств в различных областях техники, а именно: сверхпроводящих магнитов, сверхмощных генераторов, ротационных аккумуляторов энергии и т.п. Типичным представителем таких материалов является иттрий – бариевый купрат $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, имеющий относительно высокую температуру перехода в сверхпроводящее состояние. Вместе с тем практическое использование соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ограничивается анизотропией проводимости и влиянием дефектов кристаллической структуры купрата иттрия-бария на значения плотности критического тока. Кроме того основным способом синтезирования соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в настоящее время являются методы расплавления, что обуславливает высокую температуру синтеза и агрессивность расплава, а также низкую скорость роста кристаллов. В связи с этим поиск новых ме-

тодов получения и термической обработки монокристаллов и текстурированной керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, обладающих необходимыми физико-химическими характеристиками, а также изучение механизма их кристаллизации является актуальной задачей. В рамках этой задачи требуется проведение исследования процесса взаимодействия кислорода с плотными текстурированными и монокристаллическими образцами, что позволит найти пути оптимального насыщения и упорядочения кислорода в анионной подрешетке $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Весьма перспективными материалами с особыми магнитными и магниторезистивными свойствами являются магнитные полуметаллы с упорядоченной структурой двойного перовскита. К таким материалам относится соединение $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ со структурой двойного перовскита, обладающее уникальными магнитными и магнитотранспортными характеристиками. В частности, ферромолибдат стронция является одним из наиболее перспективных материалов для создания новых элементов спинтроники, основанной на спиновом токопереносе в твердотельных устройствах. При этом применение $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ в качестве сенсоров и функциональных элементов наноэлектроники требует выявления механизмов переноса заряда в широком интервале температур и магнитных полей. Кроме того для ферромолибдата стронция, практически отсутствуют сведения о влиянии межзеренных диэлектрических прослоек на магнитотранспортные свойства $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$, что необходимо для их использования в микроэлектронной промышленности.

В связи с этим диссертационная работа Каланды Н.А., направленная на изучение закономерностей структурных и фазовых превращений, магнитных и электрических свойств сверхпроводящего ($YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$) и ферримагнитного ($Sr_2FeMoO_{6-\delta}$) металлоксидных соединений, а также композитов на их основе в зависимости от условий синтеза, механизмов кристаллизации, процессов сорбции-десорбции кислорода, температуры, давления и магнитного поля является актуальной и характеризуется несомненной научной и практической значимостью

Степень новизны результатов диссертации, и научных положений, выносимых на защиту

В результате комплексного исследования соединений $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$, а также их композитов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Sr_2FeMoO_{6-\delta}$, $Sr_2FeMoO_{6-\delta}/SrMoO_4$, автором получен большой объем новых экспериментальных сведений, анализ которых позволил ему обосновать ряд новых научных результатов:

1. Впервые разработан метод синтеза монокристаллов соединения $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с использованием отжига смеси прекурсоров $YBa_4Cu_3O_{9-\delta}$, $BaCu_2O_2$, CuO и последующего их комбинированного охлаждения, что позволило получить монокристаллы купрата иттрия-бария объемом до 50 мм^3 , характеризующиеся высокой степенью структурного совершенства.

2. Изучены процессы сорбции - десорбции кислорода в текстурированных и монокристаллических образцах $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ при проведении ряда последовательных

отжигов, обеспечивающих насыщение соединения кислородом и равномерное его распределение в цепочечных плоскостях Cu_1O_x , что обуславливает формирование высоких сверхпроводящих характеристик соединения.

3. Проведенный анализ фазовых превращений при твердофазной кристаллизации ферромолибдата стронция из смеси прекурсоров SrFeO_3 , SrMoO_4 позволил синтезировать однофазный материал $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ с высокой степенью сверхструктурного упорядочения катионов Fe/Mo ($P = 87\%$).

4. Впервые с использованием модифицированного цитрат-гель метода синтезирован агломерированный наноразмерный однофазный порошок $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ с максимальной степенью сверхструктурного упорядочения катионов железа и молибдена ($P = 88\%$), средний размер зерен которого после ультразвуковой диспергации составил 70,8 нм.

5. Изучена корреляция между кислородной нестехиометрией, степенью сверхструктурного упорядочения катионов железа и молибдена и магнитно-неоднородным состоянием соединения $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$. Показано, что наличие кислородных вакансий в соединении приводит к росту параметров его элементарной ячейки, а увеличение степени сверхструктурного упорядочения Fe/Mo сопровождается уменьшением параметров решетки и повышением магнитной однородности соединения $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$.

6. Показано, что температурные зависимости электросопротивления композита $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}/\text{SrMoO}_4$ с диэлектрическими прослойками толщиной до 6 нм имеют полупроводниковый характер проводимости и хорошо описываются моделью флуктуационно-индуцированного туннелирования. Приложенное магнитное поле уменьшает высоту потенциального барьера, способствуя росту вероятности туннелирования электронов через диэлектрические прослойки, а магниторезистивный эффект является отрицательным, достигая максимальной величины 47,1 % в поле 10 Тл при $T = 10$ К.

7. Впервые получен композит $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ и изучены его магнитные, гальваномагнитные свойства в зависимости от соотношения магнитной и сверхпроводящей фаз. Установлено, что в высокотемпературной области наблюдается полупроводниковый тип проводимости и отрицательное магнитосопротивление, имеющее туннельную природу, обусловленное вкладом ферромолибдата стронция, а в низкотемпературной области – металлический тип проводимости, при котором доминирует положительный магниторезистивный эффект, связанный с нарушением фазовой когерентности между сверхпроводящими гранулами $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Совокупность обнаруженных явлений в исследуемых материалах, а также их трактовка и предложенные автором механизмы объяснения полученных результатов являются новыми научными достижениями в физике конденсированного состояния в области магнитных и сверхпроводящих материалов.

Обоснованность и достоверность выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Достоверность результатов проведенного Каландой Н.А. диссертационного исследования подтверждается критическим анализом выполненных ранее научно-исследовательских работ в области сверхпроводимости и магнетизма, использованием в работе широкого комплекса современных методов физического эксперимента, большим количеством выполненных наблюдений и их воспроизводимостью, а также статистической обработкой полученных результатов. Сформулированные в тексте диссертации научные положения, выводы и практические рекомендации основаны на широком комплексе фактических данных, представленных в диссертации в виде таблиц и рисунков. Обоснованность результатов подтверждается их непротиворечивостью и согласованностью с современными представлениями физики конденсированного состояния в области сверхпроводимости и электротранспортных свойств гетероструктурных материалов. Полученные в работе выводы доказательны в связи с чем их обоснованность и достоверность не вызывает сомнения.

Апробация результатов подтверждается выступлением соискателя на многочисленных научных конференциях, семинарах и публикациями в рецензируемых научных изданиях.

Научная, практическая, экономическая и социальная значимость результатов диссертации

Научная значимость работы заключается в развитии представлений о структурных превращениях, магнитных и электрических свойствах сверхпроводящих и магнитных металлооксидных материалов.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в разработке методов получения монокристаллов высокотемпературных сверхпроводников с улучшенными характеристиками, а также нанопорошков с диэлектрическими оболочками и, в целом, направлена на разработку технологий получения новых высокотемпературных сверхпроводников. Практическая значимость работы подтверждается получением автором 7 патентов на изобретения.

Результаты диссертационного исследования были использованы при выполнении ряда международных проектов, задания НТП Союзного государства «Нанотехнология СГ». Результаты диссертационной работы внедрены в научно-техническую деятельность НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники, Национального университета провинции Чунгбук (Южная Корея), а также в компании «SMALLMATEK» (Португалия). Результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс физического факультета Университета г. Авейру в курсах лекций по дисциплинам «Сенсоры и полупроводники» и «Устройства и полупроводники», в учебный процесс кафедры физики Национального университета провинции Чунгбук (Южная Корея).

Экономическая и социальная значимость заключается в том, что полученные результаты внедрены в образовательный процесс, применялись при выполнении заданий по государственным и международным программам научных исследований.

Результаты работы рекомендуется использовать при выполнении проектов государственных программ научных исследований и государственных научно-технических программ в области разработки новых материалов и технологий их обработки.

Опубликованность результатов диссертации в научной печати

Результаты, вошедшие в диссертацию, опубликованы в 135 научных работах, в том числе: 2 монографии, 1 глава в монографии, 77 статей, из них 53 статьи в рецензируемых научных журналах и 24 статьи на конференциях, 7 патентов на изобретения и 48 тезисов докладов в сборниках тезисов конференций. Общий объем опубликованных работ составляет 75,42 авторского листа.

Соответствие оформления диссертации требованиям ВАК

Диссертация и автореферат оформлены в соответствии с требованиями инструкции ВАК Беларуси, предъявляемыми к оформлению автореферата и докторской диссертации. Материал диссертации изложен в доступной форме, последовательно с большим количеством графиков, рисунков и таблиц. В конце каждой главы приводятся основные результаты, полученные в этой главе. Автореферат адекватно отражает содержание диссертации.

Соответствие научной квалификации соискателя ученой степени, на которую он претендует

Результаты работы и применяемые в ней методы исследования позволяют сделать вывод, что научная квалификация Каланды Н.А. соответствует ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Замечания и пожелания по диссертации

При чтении диссертационной работы и автореферата выявлены следующие недостатки.

1. В диссертационной работе на некоторых рисунках с представленными данными рентгеновской дифракции (рис. 1.17, 3.14, 4.5) отсутствуют индексы интерференции. Кроме того, индексы интерференции на рентгеновских дифрактограммах не должны заключаться в круглые скобки (рис. 3.2, 3.6).
2. Данные по температурной зависимости степени превращения соединений $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, SrMoO_4 и SrFeO_3 в образцах, синтезированных из стехиометрической смеси прекурсоров $\text{SrMoO}_4 + \text{SrFeO}_3$, приведенные на

рисунке 3.8, не согласуются с результатами рентгеновских съемок, представленными на рис. 3.6.

3. При исследовании зависимости сверхпроводящих характеристик и анизотропии электропроводности монокристаллов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ от температуры их отжига не исследовались температуры отжига ниже 673K (табл. 2.2).
4. В Заключении диссертационной работы имеются ошибки и неудачные формулировки (см., например, п. 4, 5). Пункт 6 заключения начинается с описания эксперимента. В пункте 8 (строка 8) ошибка в формулировании текста затрудняет его понимание.
5. В тексте диссертации имеются некоторые орфографические и пунктуационные ошибки.

Указанные недостатки не влияют на достоверность полученных в диссертации результатов и не умаляют их научной значимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация Каланды Н.А. «Характеристики кристаллической структуры, магнитные и электрические свойства сверхпроводящего и магнитного металлоксидных соединений и композитов на их основе в зависимости от условий синтеза» представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, удовлетворяющую всем требованиям Высшей аттестационной комиссии Республики Беларусь, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния. **Каланда Николай Александрович** заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук **за совокупность новых научных результатов, включающих:**

– разработку нового бестигельного метода синтеза монокристаллов соединения $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с использованием отжига смеси прекурсоров $YBa_4Cu_3O_{9-\delta}$, $BaCu_2O_2$, CuO и последующего их комбинированного охлаждения;

- установление закономерностей влияния концентрации и упорядочения анионов в линейных цепочках кристаллографических плоскостей $Cu1O_x$ монокристаллов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ на перераспределение электронной плотности, а также куперовских пар из квадратных сеток кристаллографических плоскостей $Cu2O_2$ в плоскости $Cu1O_x$, что приводит к росту сверхпроводящих характеристик сверхпроводника;

- выявление новых закономерностей механизмов развития процесса десорбции кислорода в ферромолибдате стронция при котором с увеличением коэффициента кислородной нестехиометрии наблюдается повышение подвижности и концентрации моновакансий с последующим доминированием образования ассоциатов кислородных вакансий, приводящих к росту изомерного сдвига δ_S до 0,7 мм/с и формированию промежуточного ($Fe^{2+}-Fe^{3+}$) валентного состояния катионов железа;

- разработку модифицированного цитрат-гель метода получения наноразмерного однофазного порошка $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ с максимальной степенью сверхструктурного

упорядочения катионов железа и молибдена ($P = 88\%$) и средним размером зерен порошка 70,8 нм в котором установлено суперпарамагнитное и ферромагнитное состояния;

- получение новых фундаментальных закономерностей механизмов электропереноса в зависимости от состояния межзеренных границ керамики ферромolibдата стронция. Показано, что для однофазных $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ и гетерофазных образцов, содержащих островковые вкрапления фазы $SrMoO_4$ на межзеренных границах, зависимости $\rho(T, B)$ в интервале $T = 30-140$ К имеют температурные минимумы ниже которых доминирующим механизмом рассеяния является слабая локализация электронов проводимости в результате их рассеяния на структурных неоднородностях, а при $T > T_{min}$ доминирующий механизм рассеяния обусловлен электрон - фононным и электрон - магнонным взаимодействием. Перенос заряда в образцах, имеющих непрерывную прослойку из фазы $SrMoO_4$ вокруг зерен $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$, осуществляется за счет туннелирования электронов через диэлектрические барьеры на межзеренных границах.

- разработку режимов синтеза композитов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/xSr_2FeMoO_{6-\delta}$ и исследование их магнитных, гальваномагнитных свойств в зависимости от соотношения магнитной и сверхпроводящей фаз, показавшее для композита $0,95 YBa_2Cu_3O_{7-\delta} + 0,05 Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ наличие отрицательного магнитосопротивления при $T > T_c$ (T_c - температура перехода в сверхпроводящее состояние), имеющего туннельную природу и обусловленного ролью ферромolibдата стронция, а при $T < T_c$ - положительный магниторезистивный эффект, связанный с нарушением фазовой когерентности между сверхпроводящими гранулами $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, что приводит абрикосовские вихри в движение без пинингования на межзеренных связях.

- результаты исследования температурных зависимостей электросопротивления композита $Sr_2FeMoO_{6-\delta}/SrMoO_4$ с диэлектрическими прослойками толщиной до 6 нм, показавшие полупроводниковый характер проводимости, описываемый моделью флуктуационно-индуцированного туннелирования.

что вносит существенный вклад в развитие физики конденсированного состояния в области высокотемпературной сверхпроводимости и магнетизма металлооксидных материалов.

Официальный оппонент:

начальник Центра структурных исследований и трибо-механических испытаний материалов и изделий машиностроения Объединенного института машиностроения НАН Беларуси,
доктор физико-математических наук, профессор

В.А. Кукареко

