

О Т З Ы В

**официального оппонента на диссертацию 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», представленную на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 –
физика конденсированного состояния**

**Соответствие диссертации специальности и отрасли науки, по которым
она представлена к защите**

Представленная диссертация соответствует специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния, требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, и профилю совета по защите диссертаций Д01.06.01.

Актуальность темы диссертации

Высокотемпературные сверхпроводники на основе купратных систем и магнитные полуметаллы на основе структур двойного перовскита представляют собой новые материалы, широко исследуемые в последние годы. Первые позволили за относительно короткий отрезок времени повысить температуру перехода в сверхпроводящее состояние (T_c) и достичь значений 93К. Показано, что высокие значения T_c реализуются в монокристаллических и текстурированных материалах, для получения которых в основном используют методы синтеза из расплава. Данные методы характеризуется высокими температурами (до 1700К), большой агрессивностью среды, инконгруэнтным плавлением ингредиентов и недостаточным количеством кислорода в системе раствор-расплав при кристаллизации.

Соискателем поставлена и успешно решена задача поиска новых методов получения монокристаллической и текстурированной керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, с необходимыми физико-химическими характеристиками, изучению влияния режимов отжига и концентрации кислорода на плотность электронных состояний, сверхпроводящие и электротранспортные свойства для получения образцов с оптимальными сверхпроводящими характеристиками. Для решения проблемы были использованы несколько технологических подхода – синтез из смеси оксидов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}-BaCuO_2-CuO$ в области температур до 1420К или прекурсоров $Y_2Cu_2O_5$; $Y_2Cu_2O_5$; Y_2BaCuO_5 ; $YBa_4Cu_3O_{9-\delta}$; $BaCu_2O_2$ в области температур до 1370К, что позволило синтезировать однофазные текстурированные и монокристаллические образы керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Необходимо отметить, что значительная часть диссертационной работы посвящена глубокому изучению последовательностей фазовых

переходов при многостадийном синтезе высокотемпературных сверхпроводников, а именно влиянию состава исходных реагентов, температурно-временных режимов отжига и парциального давления кислорода на кинетику и механизм кристаллизации, кристаллическую структуру, ближний атомный порядок монокристаллической и текстурированной керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Полученные результаты имеют научную значимость для выяснения кинетики и механизмов кристаллизации, влияния их на кристаллическую и атомную структуру керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Практическая значимость заключается в разработке новых, более совершенных методов получения высокотемпературных сверхпроводников.

Второй объект исследования – соединения $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ со структурой двойного перовскита – являются полуметаллами с особыми магнитными и магниторезистивными свойствами. Данные материалы характеризуются высокими значениями температуры Кюри (T_K) 400-600К, большими величинами отрицательного магнитосопротивления при низких температурах ($\approx 40\%$) и практически 100% спиновой поляризацией. Интерес к системам $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ связан с развитием нового научного направления – спинтроники, основанного на эффекте спиновой поляризации электронов. Задача, поставленная соискателем в работе, заключается в совершенствовании технологии получения качественных однофазных структур $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ со сверхструктурным упорядочением катионов Fe и Mo. Сложность решения данной проблемы обусловлена наличием слабо контролируемых процессов дефектообразования, низкой подвижностью катионов Fe и Mo и трудностями в создании межзеренных диэлектрических прослоек. В работе методом твердофазного синтеза получены однофазные материалы $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ с микрокристаллической структурой и цитрат-золь методом – нанодисперсные порошки $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$. Автором детально изучены режимы получения нанодисперсных порошков, позволяющие формировать наноразмерные зерна с локальными диэлектрическими прослойками на поверхности. Данный технологический подход важен для практических приложений, поскольку позволяет целенаправленно управлять магнитотранспортными и электрическими свойствами материалов на основе $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$.

Впервые на основе микрокристаллических порошков $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и нанодисперсных порошков $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ синтезированы композиционные материалы, изучены электротранспортные характеристики, определены области существования сверхпроводящего состояния и магниторезистивного эффекта.

В диссертационной работе с помощью широкого спектра современных методик исследования – электронной и атомной сканирующей микроскопии, оптической микроскопии, рентгеноструктурного анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, мессбауэровской спектроскопии, дифференциально-термического и гравиметрического анализов, исследований магнитных, электрических и гальваномагнитных свойств и др. – изучены закономерности фазовых превращений при кристаллизации купрата иттрия-бария и ферромолибдата стронция, роль процессов сорбции-

десорбции кислорода при формировании сверхпроводящих характеристик монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, влияние сверхструктурного упорядочения катионов Fe и Mo на кристаллическую структуру и магнитное состояние соединения $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, определены условия формирования композиционных материалов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ и доминирующие в них механизмы рассеяния электронов проводимости.

Исходя из вышеизложенного диссертационная работа Каланды Н.А., посвященная разработке методов синтеза высокотемпературных сверхпроводников на основе купратных систем и магнитных полуметаллов на основе двойных перовскитов, изучению механизмов их кристаллизации в условиях твердофазного синтеза и цитрат-золь метода, влиянии их на структуру и фазовый состав, сверхпроводящие, магнитные, и электротранспортные свойства дает существенный вклад в развитие научных основ создания новых материалов в виде порошков, плотной керамики или монокристаллов для электронной, приборостроительной и сенсорной техники.

Тема диссертационной работы Каланды Н.А. представляется актуальной как с научной, так и практической точки зрения.

Степень новизны результатов, научных положений, которые выносятся на защиту диссертации

Научная новизна полученных результатов исследования определяется наиболее значимыми положениями, выносимыми на защиту, среди которых можно выделить следующие:

установленные закономерности фазовых превращений, кинетики и механизма кристаллизации однофазного соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при твердофазном синтезе из смеси $\text{YBaCuO}_5 + 3\text{BaCuO}_2 + x\text{CuO}$ ($0 < x < 3$), что позволило в условиях многоступенчатых режимов охлаждения синтезировать монокристаллы высокой степени структурного совершенствования объемом до 50 мм^3 ;

разработка методов оптимизации режимов синтеза $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ с высоким значением степени структурного упорядочения катионов Fe и Mo (87%) синтезированных с использованием прекурсоров SrFeO_3 SrMoO_4 , влиянии концентрации кислородных вакансий на процессы сорбции-десорбции кислорода, что позволило разработать новый технологический подход получения металлооксидных материалов;

при использовании модифицированного цитрат-гель метода получен наноразмерный порошок $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ с высокой степенью сверхструктурного упорядочения катионов Fe и Mo (88%) и средним размером зерен $70,8 \text{ нм}$, в котором обнаружено неоднородное магнитное состояние, подтвержденное результатами полевых и температурных исследований намагниченности;

удельное электросопротивление композитов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ уменьшается при наложении магнитного поля в интервале температур $4,2\text{--}300\text{К}$, при этом сохраняется полупроводниковый тип проводимости и высота потенциального барьера снижается, что способствует росту вероятности

туннелирования электронов через диэлектрические прослойки, наибольшее значение магниторезистивного эффекта $-47,1\%$ достигается в поле 10 Тл при температуре 10 К;

поведение температурной зависимости электросопротивления композитов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ в магнитном поле качественно не зависит от соотношения сверхпроводящей и магнитных фаз, при изменении температуры имеет двухстадийный характер – в высокотемпературной области наблюдается полупроводниковый тип проводимости и отрицательное магнитосопротивление, а в низкотемпературной области – металлический, при котором доминирует положительный магниторезистивный эффект достигающий величины $\sim 5700\%$ в магнитном поле 10 Тл при 10 К для состава $0,95\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}+0,05\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, что перспективно для создания низкотемпературных сенсоров магнитного поля.

Следует также отметить, что научная новизна представленных в работе результатов определяется комплексным подходом автора к установлению физико-химических закономерностей формирования монокристаллических, текстурированных и композиционных материалов на основе соединений $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, взаимосвязей между изменениями кристаллической структуры, ближнего атомного порядка и условиями синтеза, физическими свойствами, определением путей и способов применения новых материалов в устройствах электроники и спинтроники.

Обоснованность и достоверность основных результатов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Достоверность полученных в диссертации результатов не вызывает сомнений, поскольку представленные выводы и научные положения подтверждаются обширным экспериментальным материалом, квалифицированным анализом, сопоставлением полученных результатов с литературными данными, использованием современных аналитических методов и подходов к решению проблемы.

Все научные положения и выводы диссертационной работы основаны на экспериментальном материале, полученном с помощью современных методов исследования. Основные результаты работы не противоречат известным физическим представлениям, опубликованы в монографии, многочисленных научных журналах, обсуждены на международных научных конференциях и семинарах.

Научная, практическая и экономическая значимость результатов и основных научных положений диссертации

Научная значимость результатов диссертационной работы Каланды Н.А. состоит в установлении закономерностей изменения кристаллической структуры, фазового состава, локального атомного порядка, сверхпроводящего и магнитных состояний, транспортных свойств монокристаллических, текстурированных и композиционных материалов на основе соединений $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, в зависимости от условий

синтеза и последующих температурно-временных режимов отжига, что является научной основой для получения сверхпроводящих и магниторезистивных материалов с улучшенными характеристиками.

Практическая значимость результатов диссертации состоит в применимости разработанных физико-технологических основ получения материалов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ в виде порошков, плотной керамики или монокристаллов для изделий электронной, приборостроительной и сенсорной техники.

Социально-экономическая значимость результатов диссертации заключается в том, что сформулированные в диссертации принципы получения материалов с особыми магнитными и сверхпроводящими свойствами, запатентованные способы их получения могут быть использованы в учебно-образовательных процессах высших образовательных школ.

Опубликованность основных положений, результатов диссертации в научной печати

Изложенные в диссертации результаты в полном объеме представлены в 2 монографиях, 53 статьях научных журналов, соответствующих требованиям ВАК; 24 статей в сборниках материалов международных научных конференций; 48 тезисах докладов на международных конференциях, 7 патентов на изобретение.

Автореферат адекватно отражает содержание диссертации.

Соответствие оформления диссертации требованиям ВАК

Содержание диссертации и автореферата изложено четко, грамотно, научным языком, а их оформление соответствует требованиям Инструкции ВАК по оформлению докторской диссертации и автореферата.

Соответствие научной квалификации соискателя ученой степени, на которую он претендует

Судя по результатам диссертации, логике ее изложения и уровню анализа полученных результатов можно сделать вывод, что Каланда Николай Александрович соответствует квалификации доктора физико-математических наук.

Недостатки диссертации

1. В работе сообщается (стр. 8), что применение синтезированного материала $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в качестве сверхпроводящих магнитов, сверхмощных генераторов, магнитных сепараторов и др. возможно только для текстурированных объемных изделий и монокристаллов. Однако, оценить перспективность применения синтезированных материалов на мой взгляд невозможно без данных по их механическим свойствам (прочность,

текучесть, вязкость и др.). Информация по механическим свойствам в работе отсутствует.

2 Разработанные соискателем рекомендации по практическому использованию содержат данные по применению результатов диссертационной работы при выполнении проектов программы Союзного государства, международных проектов, внедрении результатов в научно-техническую деятельность БГУИР, университетов Ю. Кореи и Португалии. На мой взгляд, данная информация не соответствует критерию, предъявляемому к рекомендациям по практическому использованию.

3. Имеются некоторые замечания по тексту и оформлению иллюстративного материала, затрудняющие восприятие результатов диссертационной работы, такие, например, как:

– в главе 1 содержится параграф 1.2.5, посвященный общей трактовке методов оценки погрешностей – приводятся общеизвестные описания видов погрешностей по характеру проявления, по источникам возникновения и по типам измерений. Насколько эта информация необходима для диссертации вопрос.

– стр. 37-40. На микрофотографиях микроструктуры образцов не приведены масштабы увеличения – рис. 1.10, 1.12, 1.14.

– стр. 70, строка 15 снизу «– и наблюдается для различных температуры в зависимости от скорости нагрева»

– стр.83, подпись к рис. 2.21 «после первого, второго, третьего и четвертого этапного отжига.....»

– стр. 147, строка 5 снизу «...меньше коэрцитивной силы $\mu H_c = 0,012$ Тл; $0,013$ Тл....». В системе СИ коэрцитивная сила измеряется в единицах А/м. Параметр μH_c не является коэрцитивной силой.

– стр. 175, строка 18 снизу. Параметр «ЭДА» не содержится в перечне условных обозначений.

– стр. 191 «..указывает на наличие большего количества низкоразмерных зерен с коэрцитивной силой $H_c \rightarrow 0...$ ». Суперпарамагнитные материалы не являются магнитомягкими материалами, соответственно сложно говорить о значениях $H_c \rightarrow 0$.

– стр. 211 Приведен ряд формул без обозначения их порядкового номера.

– стр. 247. Рис. 6.17 – из подписи к рисунку не ясно, что соответствует правой и левой группе графиков.

Приведенные замечания не снижают общей положительной оценки диссертации, а также не затрагивают сути защищаемых основных положений и выводов работы.

Заключение

По уровню научной новизны и практической значимости полученных результатов 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 самостоятельную законченную научно-исследовательскую работу, соответствует требованиям ВАК Республики Беларусь и пунктов 19, 20 «Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь», предъявляемым к докторским диссертациям.

Каланда Николай Александрович заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук за новые научно обоснованные результаты, включающие:

- экспериментально установленные закономерности фазовых превращений, кинетики и механизма кристаллизации однофазного соединения $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ при твердофазном синтезе из смеси $YBaCuO_5 + 3BaCuO_2 + xCuO$ ($0 < x < 3$), позволили в условиях многоступенчатых режимов охлаждения синтезировать монокристаллы высокой степени структурного совершенства объемом до 50 мм^3 ;
- впервые разработанный метод оптимизации режимов синтеза однофазного соединения $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$, синтезированного с использованием прекурсоров $SrFeO_3$, $SrMoO_4$, с выявлением роли концентрации кислородных вакансий на процессы сорбции-десорбции кислорода, позволивший значительно увеличить подвижность катионов Fe и Mo и достигнуть высоких значений степени их структурного упорядочения (87%), а также разработать новый технологический подход получения металлоксидных порошковых материалов;
- получение новых фундаментальных закономерностей взаимосвязи температуры начала ($T_c^{\text{нач}}$) и завершения ($T_c^{\text{зав}}$) перехода из парамагнитного в ферромагнитное состояние и, соответственно, ширины магнитного фазового перехода, параметров кристаллической структуры ферромолибдата стронция с его концентрацией кислородных вакансий и степенью сверхструктурного упорядочения катионов Fe и Mo;
- впервые, разработанным модифицированным цитрат-гель методом, получен наноразмерный однофазный порошок $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ с максимальной степенью сверхструктурного упорядочения 88%, средним размером зерен 70,8 нм, характеризующейся магнитно-неоднородным состоянием;
- выявленные закономерности поведения температурных зависимостей электросопротивления композитов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ при различных величинах магнитного поля, заключающиеся в двухстадийном характере изменения типа проводимости; при температурах выше температуры перехода в сверхпроводящее состояние полупроводниковый тип проводимости и отрицательное магнитосопротивление, обусловленное влиянием $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$, а при температурах ниже температуры перехода в

сверхпроводящее состояние переход в сверхпроводящее состояние с доминирующим положительным магниторезистивным эффектом, достигающим величины $\sim 5700\%$ в магнитном поле 10 Тл при 10 К для состава $0,95\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}+0,05\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$;

– разработку физико-технологических основ получения материалов на основе соединений $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ в виде порошков, плотной керамики, монокристаллов и их композитов с улучшенными параметрами синтеза и ценными физико-химическими характеристиками для изделий электронной, приборостроительной и сенсорной техники.

**Официальный оппонент,
главный научный сотрудник
НПЦ НАНБ по материаловедению,
доктор физико-математических наук**



С.С. Грабчиков

Подпись удостоверяю
Ученый секретарь ГО «НПЦ НАНБ
Беларуси по материаловедению»
М.П. «10» февраля 2023г.

