

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Каланда 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 диссертации специальности и отрасли науки, по которым она представлена к защите**

В диссертационной работе Каланда Н. А. «Характеристики кристаллической структуры, магнитные и электрические свойства сверхпроводящего и магнитного металлоксидных соединений и композитов на их основе в зависимости от условий синтеза» в первую очередь рассмотрены вопросы физического материаловедения, включающие особенности синтеза и образования текстурированной керамики и монокристаллов купрата иттрия бария ( $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ) и ферромолибдата стронция ( $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ ), а также однофазного нанопорошка ферромолибдата стронция и композита (керамики) на их основе. Это относится к паспорту специальности 01.04.07- методы получения, измерения параметров и модификации материалов физические и технические аспекты. Проведенные автором исследования: рентгеноструктурный и фазовый анализ, оптическая и электронная микроскопия, дифференциально-термический и термогравиметрический анализ, мессбауэровская спектроскопия, измерение температурной зависимости намагниченности в режимах ZFC и FC, а также температурных зависимостей сопротивления и магнитопольных зависимостей магнитосопротивления, а также их анализ на основе современных механизмов электронного транспорта, магнитотранспорта и формирования магнитного упорядочения через суперпарамагнитное состояние наноструктурированного композита без сомнения относятся к физико-математическим наукам и специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

**Актуальность темы диссертации**

Открытие высокотемпературной сверхпроводимости на базе сложнооксидных соединений и в частности купрата иттрия бария ( $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ) создало принципиально новые возможности их практического применения. Конечно, это в первую очередь обусловлено повышением рабочих температур функционирования приборов со сверхпроводящими элементами до температур жидкого азота. Однако такие соединения имеют недостаточно высокую критическую плотность свехпроводящего тока.

Проведенный автором анализ позволил ему установить причину низкой величины критической плотности сверхпроводящего тока в поликристаллическом  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , что может быть обусловлено наличием анизотропии проводимости, и сделать, на мой взгляд, правильное заключение о необходимости использовать текстурированные и монокристаллические образцы. Здесь необходимо отметить, что в период выполнения этих исследований кинетика и механизмы процесса синтеза, последовательность фазовых превращений при кристаллизации купрата иттрия бария и особенности процессов сорбции и десорбции кислорода оставались не только малоизученными, но и мало понятными.

В связи со сказанным проведенное комплексное изучение фазовых превращений и механизмов кислородного обмена в сверхпроводящих оксидах, определяющих их электронно-транспортные свойства сверхпроводника, и позволяющее целенаправленно управлять их электрическими свойствами, представляется актуальным как с чисто научной, так и практической, в первую очередь, так сказать технологической точек зрения.

Подтверждением актуальности проведенных в диссертации исследований может служить и резкое увеличение научных и прикладных исследований в достаточно молодом и новом научно-техническом направлении, которое получило название спинтроники. Центральной проблемой физического материаловедения в этом направлении является создание полупроводникового материала с магнитным упорядочением и температурой Кюри выше комнатной, что позволило бы легко управлять концентрацией спин-поляризованных носителей заряда. Из проведенного автором анализа можно заключить, что не меньшей важностью обладает и проблема сверхпроводимости композиционных материалов с разным видом магнитного упорядочения. И особую актуальность процессы спин-зависимого рассеяния и спин-зависимого туннелирования играют именно в композиционных материалах, в которых достаточно простыми технологическими приемами можно реализовать разные виды перехода диэлектрик-металл и варьированием магнитной компоненты управлять знаком, величиной и видом магнитолевой зависимости таких кинетических эффектов как эффект Холла и магниторезистивный эффект. Поэтому проведенные исследования магнитных и магниторезистивных свойств перспективного в этом отношении материала  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ , полученного методом твердофазных реакций, а также наноразмерных порошков  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ , синтезированных модифицированным цитрат-гель методом, и керамики на его основе с диэлектрическими межзеренными прослойками несомненно, выполнены в актуальном научно-техническом направлении. Они могут быть использованы при изготовлении наноразмерных приборных структур спинтроники или производстве магниточувствительных датчиков с широким спектром прикладных применений.

В заключение отмечу актуальность и существенный вклад проведенных исследований и в криоэлектронику, где разработка и создание слабых джозефсоновских контактов в сверхпроводящих материалах также представляется актуальным. Таким образом, вышеприведенный анализ целей и задач исследования позволяет заключить, что выполненный комплекс исследований несомненно проведен в актуальном научном направлении и представляются важными и востребованными как с научной, так и практической точек зрения и в особенности в плане их синтеза, что подтверждается наличием полученных автором патентов.

### **Степень новизны результатов и научных положений, выносимых на защиту**

В диссертационной работе представлены технологические маршруты получения текстурированной керамики и монокристаллов купрата иттрия-бария  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  их композитов на их основе  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ ,  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}/\text{SrMoO}_4$ , которые защищены патентами, а также широкий спектр экспериментальных исследований их структурных, электронно-транспортных, магнитных и гальваномагнитных характеристик, которые в доказательной форме аргументированно и убедительно интерпретированы в рамках современных моделей описания электронных состояний и процессов в конденсированных средах. Это позволило автору сформировать целостное представление о электронных состояниях и процессах в достаточно сложных многокомпонентных оксидных материалах, выделить общие тенденции их синтеза с разным структурным совершенством и обобщить полученные результаты в виде положений, представленных к защите, и выводов. Наиболее важными и значимыми результатами следует считать:

- разработан метод получения монокристаллов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , который при использовании прекурсоров  $\text{YBa}_4\text{Cu}_3\text{O}_{9-\delta}$  и  $\text{BaCu}_2\text{O}_2$ , обеспечивает проведение прямого синтеза сверхпроводника без промежуточных фаз, а применение комбинированных условий охлаждения позволяет синтезировать монокристаллы объемом до  $V = 50 \text{ мм}^3$ . Это открывает возможности выращивания монокристаллов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  в ходе твердо-жидкофазных реакций;

- с использованием совокупности физических методов исследования: кулонометрического титрования, термогравиметрического анализа, измерений электропроводности, намагниченности, сверхпроводящих и кристаллоструктурных параметров проведено комплексное изучение особенностей процессов сорбции кислорода монокристаллами  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  и, на основании полученных данных, разработаны режимы отжига монокристаллов, позволяющие не только насытить, но и упорядочить кислород в линейных группах  $\text{O4}-\text{Cu1}-\text{O4}$  вдоль кристаллоструктурной оси ( $Oy$ ) элементарной ячейки;

- на основании изучения динамики изменения кислородной нестехиометрии и степени сверхструктурного упорядочения катионов Fe/Mo в  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  показано, что скорость десорбции кислорода в несколько раз большая по сравнению со скоростью сверхструктурного упорядочения дальнего порядка;

- методом нейтронной дифрактометрии показано, что при увеличении параметра кислородной нестехиометрии наблюдается более быстрое увеличение параметра элементарной ячейки  $a$ , чем  $c$ , а при его постоянстве доминирует влияние сверхструктурного упорядочения в результате чего параметр решетки  $c$  уменьшается быстрее чем  $a$ . При этом установлено, что значения длины связи Fe–O1 уменьшаются, а Mo–O1 увеличиваются, что указывает на сжатие октаэдра  $\text{FeO}_6$  и растяжение октаэдра  $\text{MoO}_6$  вдоль оси OZ;

- методом мессбауэровской спектроскопии определены температуры начала и завершения перехода из парамагнитного в ферромагнитное состояние и, соответственно, ширина магнитного фазового перехода;

- разработан комбинированный режим синтеза однофазного наноразмерного порошка  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  модифицированным цитрат гель методом со средним размером зерен 70,8 нм, находящегося в магнитно-неоднородном состоянии, что подтверждено температурными зависимостями намагниченности, измеренными в ZFC и FC режимах, а также аппроксимацией намагниченности функцией Ланжевена;

- разработан метод получения композита  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  и изучено влияние магнитного поля на его гальваномагнитные характеристики. Показано, что в композите на основе купрата иттрия бария и ферромolibдата стронция наблюдается смена знака магниторезистивного эффекта с изменением температуры, что обусловлено нарушением фазовой когерентности между сверхпроводящими гранулами  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

### **Обоснованность и достоверность выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации**

В диссертационной работе представлен широкий спектр современных взаимодополняющих экспериментальных исследований структуры, электрических, магнитных и магниторезистивных характеристик синтезированных объектов исследования, технология получения которых защищена патентами. Обоснованность и достоверность выводов и рекомендаций диссертационного исследования в первую очередь определяется методологией исследования как целостного. Действительно, цепочка проведенных исследований выстроена логично и последовательно, что особенно важно при изучении магнитотранспортных характеристик в магнитоупорядоченной среде. Экспериментальные исследования проведены на современном оборудовании в широком температурном диапазоне с применением сильных магнитных полей, а при обработке

экспериментальных результатов использованы апробированные численные математические методы, а также устоявшиеся и проверенные временем физические представления о слабой и сильной электронной локализации, квантовой интерференции электронных волн и спиновой зависимости электронных процессов переноса. Можно отметить согласованность с экспериментальными данными других авторов и представлениями современной физики твердого тела, в частности, с теориями сверхпроводимости и магнетизма и очень широкий круг исследований в рамках международного сотрудничества.

Все основные выводы и рекомендации в диссертации сформулированы корректно, в доказательном ключе, имеют законченный характер и содержат все необходимые ссылки на работы других авторов. Поэтому достоверность и обоснованность результатов и выводов не вызывает сомнений.

### **Научная, практическая, экономическая и социальная значимость результатов диссертации с указанием рекомендаций по их использованию**

Научная, практическая, экономическая и социальная значимость результатов настоящей работы вытекает из того, что в ней было предложено четыре метода, открывающих перспективу получения монокристаллов высокотемпературных сверхпроводников с улучшенными свойствами, а также нанопорошков с диэлектрическими оболочками. Это прежде всего безтигельный метод синтеза плотной текстурированной керамики и монокристаллов  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , а также метод этапной термообработки для насыщения и упорядочения кислорода в анионной подрешетки сверхпроводника, позволяющий повысить его сверхпроводящие характеристики. Это позволило автору установить оптимальные режимы синтеза текстурированной керамики и монокристаллов купрата иттрия-бария. Вышеотмеченное в сочетании с выявленными режимами термообработки сверхпроводников могут служить методологической основой для совершенствования технологии получения новых высокотемпературных сверхпроводников. Практическая значимость этих исследований подтверждается тремя патентами.

Отмечу также существенную как научную, так и практическую значимость получения модифицированным цитрат гель методом однофазного нанопорошка  $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$  с диэлектрическими прослойками, что позволило получить новые научные результаты о магниторезистивных характеристиках наноразмерных структур на основе двойных перовскитов. Целенаправленное формирование композита с диэлектрическими прослойками и магнитным упорядочением свидетельствует о желании соискателя получить возможность исследовать спин-зависимые процессы туннелирования или рассеяния и получать прогнозируемые результаты, что исключительно важно для спинтроники.

Приоритетную научную, практическую и социальную значимость имеют результаты получения и изучения композитов  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ , поскольку выявленные особенности взаимосвязи их магнитных, электрических и гальваномагнитных характеристик не только важны, как новые научные данные, но и могут быть востребованы при разработке и создании новых сверхпроводящих композиционных приборов, а также сенсоров магнитного поля широкого спектра практических применений.

В заключение отмечу экономическую и социальную значимость, которая состоит в разработке или модификации и внедрении новых методов синтеза, которые позволяют получать композиционные материалы с заранее заданными характеристиками. Более того, практическая и социальная значимость проведенных автором исследований прекрасно подтверждается пятью актами о практическом применении как технологии синтеза, так и в образовательном процессе естественных факультетов классических университетов.

### **Опубликованность результатов диссертации в научной печати**

Основные положения и результаты диссертации в исчерпывающем объеме отражены в 135 научных работах: 2 монографии, 1 глава в монографии, 77 статей, из них 53 статьи в рецензируемых научных журналах и 24 статьи в материалах конференций, 7 патентов на изобретения и 48 тезисов докладов в сборниках тезисов конференций.

### **Соответствие оформления диссертации требованиям ВАК**

Диссертационная работа оформлена в соответствии с требованиями инструкции ВАК по оформлению диссертационных работ. В ней содержится незначительное число несоответствий оформления редакционного плана, например:

1. При обозначении критических параметров физических процессов автор (в перечне условных обозначений и по тексту) использует заглавные и строчные буквы без относительно относятся они к именам собственным или нет. Температура Кюри  $T_C$  и критическая температура тоже  $T_c$  должны отличаться величиной (как часто использует соискатель ростом) буквы с. В перечне условных обозначений отсутствует ряд аббревиатур и обозначений, некоторые используются дважды без расшифровки или в нормированном или ненормированном виде.
2. В диссертации можно встретить не совсем удачные выражения: “температурная зависимость сопротивления проявляет различные характеры поведения”, “.реактор, промываемый газом” и др.
3. Из рис. 1.7 трудно оценить размеры кластеров из-за отсутствия масштаба на изображении, а на стр. 242 отсутствует формула 6.24.

4. При оформлении диссертации можно было без ущерба опустить рисунки: рис. 2.3- фото универсальной измерительной установки, рис.4.1 –установка для изучения рассеяния нейтронов, или рис. 5.1.- фото ультразвукового гомогенизатора. Однако если автор считает это принципиальным, то надо мотивировать отсутствие других инструментов для проведения измерений, например, ДРОН-3 или современный сканирующий микроскоп.

5. Представляется излишним приведенная на стр.29 и 30 информация определения погрешностей результатов измерений, она общеизвестна, а вот приведение формулы оценки погрешности измерений удельного сопротивления (формула 1.7) сразу просит приведения численной величины погрешности с учетом точности изменения размеров образца.

Однако отмеченные недостатки оформления не искажают ее выводов и не затрудняют понимание смысла проведенных исследований так как после формул приводится расшифровка.

Кроме замечаний по оформлению по работе требуется пояснение или уточнение по следующим вопросам:

1. Следует уточнить смысл обозначения  $\tau_{au}$  в формуле 2.4 и списке обозначений, расшифрованному как “время между столкновениями свободных носителей заряда”. В концепция проводимости по Друде введение времени свободного пробега электрона в твердом теле предполагает его смысл как среднего времени между двумя последовательными столкновениями.
2. Следует уточнить смысл “...зависит от упругого электронного рассеяния на неупорядоченных квазистатически распределенных кислородных вакансиях” (стр. 67).
3. Следует пояснить смысл используемого автором определения “суперпарамагнитная частица”, если в ней имеется обменное взаимодействие, приводящее к магнитному упорядочению.
4. Требуется пояснения, как “не ярко выраженный полупроводниковый тип проводимости указывает на наличие слабых межзеренных связей (рис.6.1a)”. Что подразумевает межзеренная связь? стр.218.
5. При интерпретации результатов изучения электронно-транспортных характеристик использовано два теоретических приближения, описывающие процессы электронного переноса в режимах сильной и слабой локализации. Однако если для теории слабой локализации нет альтернативы, то для описания процессов туннелирования использована модель флуктуационно-индуцированного туннелирования, а классические модели резонансного туннелирования между проводящими кластерами в изолирующей матрице или модели прыжкового переноса Мотта и Шкловского-Эфроса с участием фононов не рассматриваются. Хотелось бы услышать дополнительную аргументацию в пользу использования одной модели.

## Соответствие (несоответствие) научной квалификации соискателя ученой степени, на которую он претендует

Отмеченные недостатки не уменьшают научной значимости диссертации в целом. Судя по результатам диссертации, логике ее построения, стилю изложения и уровню анализа полученных экспериментальных данных, Каланда Н.А. является специалистом высокой квалификации в области физики электронных состояний и процессов в сложных многокомпонентных сверхпроводящих системах с магнитным упорядочением. Хорошо владеет современными технологиями получения материалов и методами экспериментальной физики. Научная квалификация соискателя Каланда Н.А. несомненно соответствует присуждения ему ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния.

### Заключение

Оценивая работу в целом, считаю, что диссертационная работа Каланды Николоя Александровича на тему “Характеристики кристаллической структуры, магнитные и электрические свойства сверхпроводящего и магнитного металлоксидных соединений и композитов на их основе в зависимости от условий синтеза” на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния представляет собой завершённую квалификационную работу, удовлетворяющую требованиям ВАК РФ, а ее автор заслуживает присуждения искомой степени за концептуальное развитие актуального научно-технического направления в области физического материаловедения сложных многокомпонентных металлоксидных сверхпроводящих систем с магнитным упорядочением для наноэлектроники и спинтроники, выразившееся в установлении новых научно-обоснованных экспериментальных и теоретических результатов, включающих:

- установление закономерностей процессов сорбции-десорбции кислорода в текстурированной керамике и монокристаллах  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , а также критической величины анизотропии проводимости, позволяющие разработать режимы этапных отжигов приводящих к насыщению и упорядочению кислорода в линейных цепочках кристаллографических плоскостей  $\text{Cu}_1\text{O}_x$  и улучшению сверхпроводящих характеристик керамики;

- фундаментальные закономерности взаимосвязи параметров кристаллической структуры ферромолибдата стронция с ее кислородной нестехиометрией и степенью сверхструктурного упорядочения в сочетании с выявленной магнитной неоднородностью;

- определенные температуры начала ( $T_c^{\text{нач}}$ ) и завершения ( $T_c^{\text{зав}}$ ) перехода из парамагнитного в ферромагнитное состояние и, соответственно, ширины



магнитного фазового перехода, на основании изучения динамики изменения интенсивности парамагнитных линий ( $I_m$ ) мессбауэровских спектров;

- установление магнитно-неоднородного состояния в ферромолибдате стронция с присутствием магнитных областей, имеющих различную магнитную природу, на основании данных температурной зависимости удельной намагниченности и малоуглового рассеяния нейтронов;

- оценку критических размеров суперпарамагнитных и однодоменных частиц на основании использования закон Блоха с поправкой Дайсона для ферромагнитных частиц с учетом ланжевенского суперпарамагнетизма частиц;

- разработку методов синтеза композитов  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Sr_2FeMoO_{6-\delta}$  различного состава и установление закономерностей влияния магнитного поля на параметры отрицательного и положительного магниторезистивного эффекта, обусловленного пинингованием абрикосовских вихрей в сверхпроводящих зернах купрата иттрия бария, влияющих на индукцию магнитного поля в межзеренных джозефсоновских связях.

Доктор физико-математических наук,  
профессор, профессор кафедры полупроводников и  
наноэлектроники Белорусского  
государственного университета

*М.Г. Лукашевич*

М.Г. Лукашевич

