

УТВЕРЖДАЮ
Ректор учреждения
образования «Белорусский
государственный
университет информатики
и радиозлектроники»

В.А. Богуш
«14» 02 2023 г.

ОТЗЫВ

оппонирующей организации о диссертационной работе

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»,

представленной на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

1. Соответствие содержания диссертации заявленной специальности и отрасли науки

Диссертационная работа Н.А. Каланды «Характеристики кристаллической структуры, магнитные и электрические свойства сверхпроводящего и магнитного металлоксидных соединений и композитов на их основе в зависимости от условий синтеза», соответствует отрасли «физико-математические науки» и специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

2. Научный вклад соискателя в разработку научной проблемы с оценкой его значимости

В диссертационной работе изложены результаты исследований, полученные соискателем лично в ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению». Автором самостоятельно проведен анализ

литературных данных, определена цель, поставлены и решены задачи диссертационного исследования. Были отработаны режимы выращивания монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, синтеза керамики $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ и их композитов: $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}/\text{SrMoO}_4$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$. Проведена аттестация полученных образцов методом дифракции рентгеновских лучей, исследованы их магнитные и электротранспортные свойства. Совместно с к.ф.-м.н., зав. отделом Ярмолич М. В. был проведен синтез и исследования фазовых превращений нанопорошка цитрат-гель методом. Анализ параметров кристаллической и магнитной структур проведено методом дифракции нейтронов совместно с к.ф.-м.н., с.н.с. Бобриковым И. А. и к.ф.-м.н., н.с. Турченко В. А. (ОИЯИ, г. Дубна, РФ). Установление корреляций между режимами синтеза, кислородной нестехиометрией и параметрами кристаллической структуры осуществлялось совместно с д.ф.-м.н., проф. Балагуровым А. М., д.ф.-м.н., проф. Юшанхаем В. Ю., д.ф.-м.н., зав. отделом Авдеевым М. В. (ОИЯИ, г. Дубна, РФ). Изучение морфологии исследуемых структур методами атомно-силовой и электронной микроскопии высокого разрешения проводилось совместно с к.ф.-м.н., с.н.с. Ковалёвой С. А. (ГНУ «Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси»), проф. Тамулявичусом С. (Технический университет г. Каунас, Литва), д-м Сиваковым В. (институт фотонных технологий им. Лейбница, г. Йена, ФРГ) и д-м Лайпл Д. (Центр им. Гельмольца «Гереон», г. Гестхатт, ФРГ). Исследования методом РФЭС проводились совместно с проф. Террином Г. (Университет Врийе, г. Брюссель, Бельгия). Исследования валентного состояния катионов Fe методом мёссбауэровской спектроскопии проводились совместно с группой д.ф.-м.н., проф. Раевского И. П. (Южный Федеральный Университет, г. Ростов-на-Дону, РФ) и совместно с соавторами по соответствующим публикациям. Анализ и интерпретация полученных данных исследования магниторезистивных характеристик и подготовка научных публикаций обсуждались с научным консультантом д.ф.-м.н., проф., г.н.с. Демьяновым С. Е. Положения, выносимые на защиту, и основные выводы по диссертационной работ обсуждались с академиком НАН Беларуси Олехновичем Н. М. (ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению») при участии научного консультанта д.ф.-м.н., проф., г.н.с. Демьянова С. Е.

Проведенная систематическая диагностика структуры, фазового состава, сверхпроводящих, магнитных и магниторезистивных свойств сверхпроводника, нанопорошков ферромолибдата стронция, керамик и композитов на их основе составляет важный класс исследований в области физики конденсированного состояния. Полученные результаты Каландой Н. А. могут быть применены при создании новых композиционных материалов, перспективных в производстве магниточувствительных структур и устройств спинтроники нового поколения.

3. Конкретные научные результаты (с указанием их новизны и практической значимости), за которые соискателю может быть присуждена искомая ученая степень

Соискателю Каланда Николаю Александровичу может быть присуждена искомая ученая степень доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния за следующие новые научные результаты:

- установлена последовательность фазовых превращений, кинетика и механизм кристаллизации однофазного соединения $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в системе $Y_2BaCuO_5 + 3BaCuO_2 + xCuO$ ($0 < x < 3$), что позволило отработать многоступенчатые режимы охлаждения в температурной области 1260–1240 К со скоростью 0,5 град/ч, а в интервале $T=1240-1210$ К – со скоростью 1,2 град/ч для синтеза монокристаллов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ объемом $V=50$ мм³ с шириной кривых качания $w=0,36$ град на полувысоте рентгеновского рефлекса (006);

- выявлено, что увеличение значений T_c согласуется с уменьшениями параметра проводимости σ_c/σ_{ab} , что указывает на перераспределение электронной плотности между структурно-неоднородными плоскостями Cu_2O_2 и Cu_1O_x за счет формирования длинноцепочечного упорядочения кислорода вдоль оси (Oy) и устранения кислородных дефектов в квадратных сетках плоскостей Cu_2O_2 ;

- согласно данным нейтронографических исследований наряду с результатами РФА изучена кристаллическая структура соединения $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$. Показано, что увеличение концентрации кислородных вакансий δ приводит к росту длин химических связей Fe–O1, Fe–O2, Mo–O1 и Mo–O2, и, соответственно, к повышению a и c параметров элементарной ячейки.

- на основании данных температурных зависимостей намагниченности для наноразмерных порошков выявлено магнитно-неоднородное состояние: ферримагнитное, метастабильное суперпарамагнитное состояние при $T < 20$ К и стабильное суперпарамагнитное состояние при $T > 20$ К;

- отработаны режимы формирования диэлектрических оболочек в результате чего было приготовлено несколько серий образцов: неотожжённая серия (SFMO–I), отожжённая при $T = 700$ К и $p(O_2) = 10$ Па в течение $t=3$ ч (SFMO–II) и отожжённая при $T=700$ К и $p(O_2) = 10$ Па в течение $t = 5$ ч (SFMO–III). В образцах SFMO–II, обнаружено появление рефлексов диэлектрической фазы $SrMoO_4$, а в образцах SFMO–III $SrMoO_4$

полностью обволакивает зерна, создавая диэлектрические барьеры на межзеренных границах;

- установлено, что зависимости $\rho(T)$ для SFMO-I и SFMO-II в интервале температур $T = 30-140$ К имеют минимумы. Выяснено, что при $T < T_{\min}$ доминирующим механизмом рассеяния является слабая локализация электронов проводимости в результате их рассеяния на примесях, а при $T > T_{\min}$ рассеяние свободных носителей заряда установлено на фононах и магнонах;

- обнаружено, что проводимость SFMO-III, имеет полупроводниковый характер во всем интервале температур, а перенос заряда осуществляется между зернами за счет туннелирования электронов проводимости через диэлектрические прослойки SrMoO_4 ;

Установленные закономерности и полученные результаты в совокупности вносят заметный вклад в развитие физики сверхпроводящих, магнитных сложных металлооксидных материалов и их композитов.

Заявленные результаты являются новыми, что подтверждается публикациями соискателя в международных изданиях с высокими индексами цитирования.

Практическая значимость полученных результатов заключается в том, что на основе исследованных материалов могут разрабатываться инжекторы спин-поляризованных электронов, электроды для твердоотопивных элементов, спиновые транзисторы и газочувствительные и магниточувствительные датчики широкого спектра применений.

4. Соответствие научной квалификации соискателя ученой степени, на которую он претендует

Содержание диссертации Каланды Н. А., научная и практическая значимость полученных в ней результатов, их опубликованность, характер поставленных задач, объем выполненных исследований, достоверность сделанных выводов, научная грамотность и стиль изложения, используемые в работе методы исследования и идентификация полученных результатов позволяют сделать вывод о том, что научная квалификация автора соответствует ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

5. Рекомендации по использованию результатов диссертации

Результаты диссертационного исследования были использованы при выполнении следующих проектов: задание № 1.2.1 «Разработать технологическую инструкцию и опытные образцы магнитоуправляемых

сенсоров на основе наноразмерных гранулированных и мультислойных структур» научно-технической программы Союзного государства «Разработка нанотехнологий создания материалов, устройств и систем космической техники и их адаптация к другим отраслям техники и массовому производству» - «Нанотехнология СГ» (№ ГР 20100335 от 24.03.2010); международного проекта 7-й рамочной программы Евросоюза «FP7-PEOPLE-2010-IRSES» (PIRSES-GA-2011-295273-NANEL) (грантовое соглашение № 295273), а также в международных проектах H2020-MSCA-RISE-2017 (№ 778308, <http://spinmultifilm.myscispot.eu>) и H2020-MSCA-RISE-2018 (№ 823942, <https://hzig.de/ms/funcoat>), выполняемых в рамках программы HORIZON-2020.

Результаты диссертационной работы внедрены в научно-техническую деятельность Центра 9.1 «Электронные технологии и техническая диагностика технологических сред и твердотельных структур» НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники (Акт о практическом использовании результатов научно-исследовательских работ от 28.02.2022), в научнотехническую деятельность Национального университета провинции Чунгбук (Южная Корея) (Акт о практической реализации результатов исследований от 16.02.2022), а также в компании «SMALLMATEK» (Португалия) (Акт о практической реализации результатов исследований от 09.03.2022). Также результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс физического факультета Университета г. Авейру в курсах лекций по дисциплинам «Сенсоры и полупроводники» и «Устройства и полупроводники» (Акт о практической реализации результатов исследований), в учебный процесс кафедры физики Национального университета провинции Чунгбук (Южная Корея) (Акт практического внедрения результатов исследований в учебный процесс от 16.02.2022).

Исходя из того, что соискателем было предложено четыре метода, открывающих перспективу получения монокристаллов высокотемпературного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с улучшенными свойствами, а также нанопорошков $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ с диэлектрическими оболочками $SrMoO_4$ и их композитов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Sr_2FeMoO_{6-\delta}$, то выявленные особенности взаимосвязи их магнитных и электрофизических свойств не только важны, как новые научные данные, но и могут быть востребованы при разработке и создании новых сверхпроводящих композиционных приборов, газовых сенсоров, мемристоров, а также высокочувствительных сенсоров слабых магнитных полей.

6. Замечания по работе

В качестве недостатков в работе необходимо отметить следующие.

1. Принимая во внимание правила грамматики русского языка, название диссертации должно быть отредактировано и дано как либо «Характеристики кристаллической структуры, магнитные и электрические свойства сверхпроводящего и магнитного состояния металлоксидных соединений и композитов на их основе в зависимости от условий синтеза», либо «Характеристики кристаллической структуры, магнитные и электрические свойства сверхпроводящих и магнитных металлоксидных соединений и композитов на их основе в зависимости от условий синтеза».
2. Точность определения размеров используемым оборудованием не позволяет измерять размеры 1 нм и менее, поэтому соискателю следует пояснить каким образом были получены измеренные размеры вышеотмеченного диапазона.
3. На части рисунков с изображениями, полученными электронной микроскопией, отсутствует размерная шкала, что затрудняет восприятие представленных результатов.
4. В работе имеются противоречия между графическими и расчетными параметрами. В частности, дисперсия на рисунке 5.17 и расчетная дисперсия на основе тех же данных отличаются более, чем на порядок.
5. В перечне условных обозначений отсутствует расшифровка символа δ , сокращения ДРС.
6. В работе имеются опечатки. Учитывая инструкцию о порядке оформления диссертации ВАК Республики Беларусь (гл.3) (Опечатки и графические неточности, обнаруженные в тексте диссертации, допускается исправлять подчисткой или закрашиванием белой краской), рекомендуем устранить опечатки и графические неточности до передачи диссертации в ВАК Республики Беларусь.

Необходимо подчеркнуть, что отмеченные замечания не уменьшают впечатление о научной значимости диссертации в целом и не затрагивают защищаемых положений.

Заключение

Диссертационная работа 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», представленная на соискание ученой степени доктора физико-

математических наук, соответствует требованиям ВАК Республики Беларусь, предъявляемым к докторским диссертациям согласно “Положению о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь”, а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени наук в соответствии с п. 20 указанного положения по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния за следующие научные результаты, имеющие важное значение для развития физики наноструктурированных материалов и разработки физико-технологических основ создания новых приборов и компонентов твердотельной электроники и включающие:

1. Закономерности синтеза монокристаллов куприта иттрия бария $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ объемом до 50 мм^3 с полушириной кривой качания $w = 0,36$ град, в которых увеличение содержания кислорода обеспечивает рост величины анизотропии электропроводности и обуславливает формирование высоких сверхпроводящих характеристик монокристаллов купратов иттрия бария.
2. Закономерности синтеза сложных металлоксидных материалов (ферромолибдата стронция $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$) с высоким значением степени сверхструктурного упорядочения катионов Fe/Mo ($P=87\%$) при контроле кислородного индекса, что открывает перспективы для разработки промышленной технологии синтеза новых металлоксидных материалов.
3. Особенности процесса синтеза наноструктурированного порошка $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, модифицированным цитрат-гель методом с последующим ультразвуковым диспергированием, который позволяет получить наноструктурированный порошок $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ с высокой степенью упорядочения катионов Fe/Mo ($P = 88 \%$) и средним размером зерен $d_{\text{cp}} = 70 \text{ нм}$, в котором обнаружено неоднородное магнитное состояние.
4. Режимы получения нанодисперсного порошка ($\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$) с диэлектрическими прослойками SrMoO_4 и установление механизмов электропереноса свободных носителей заряда в таких структурах в рамках предложенной модели флуктуационно-индуцированного туннелирования электронов между проводящими зернами через диэлектрические прослойки с учетом влияния магнитного поля.
5. Температурные зависимости электросопротивления композитов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ в магнитном поле, показавшие что: в высокотемпературной области наблюдается полупроводниковый тип проводимости и отрицательное магнитосопротивление, обусловленное ролью ферромолибдата стронция, а в низкотемпературной области наблюдается металлический тип проводимости, при котором доминирует положительный магниторезистивный эффект, достигающий величины $MC \sim 5700 \%$ в магнитном поле 10 Тл при $T=5 \text{ К}$ для

композита $0,95\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} + 0,05\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, что перспективно для создания низкотемпературных сенсоров магнитного поля.

Отзыв оппонировавшей организации рассмотрен и утвержден открытым голосованием на расширенном заседании кафедры микро- и нанoeлектроники БГУИР, которое состоялось 13.02.2023 (протокол № 10), проведенном в соответствии с приказом ректора от 31.01.2023 № 18-О где соискатель Каланда Н. А. выступил с докладом по теме диссертации «Характеристики кристаллической структуры, магнитные и электрические свойства сверхпроводящего и магнитного металлоксидных соединений и композитов на их основе в зависимости от условий синтеза».

В голосовании принимали участие члены научного собрания, имеющие ученые степени. Результаты голосования:

Голосовали: «за» – 14
 «против» – нет
 «воздержались» – нет

Протокол заседания № 10 от 13 февраля 2023 г.

Председатель заседания

Зам. зав. кафедрой МНЭ БГУИР,
к.т.н., доцент

А.А. Степанов

Эксперт

доктор физ.-мат. наук, доцент

С. К. Лазарук

Ученый секретарь

ассистент кафедры МНЭ БГУИР

О.М. Чернаусик