

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Лановского Романа Андреевича

«Магнитное упорядочение в твердых растворах $Sr_{1-x}Y_xCoO_{3-\delta}$ и $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Ni_yO_{3-\gamma}$ со структурой типа перовскита»,

представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

1. Соответствие диссертации специальностям и отрасли науки, по которым она представлена к защите

Диссертация Лановского Р.А. продолжает исследование перспективных в практическом отношении сложных оксидов переходных элементов с перовскитоподобной структурой, среди которых особенно выделяются кобальтиты $ReCoO_3$ своей уникальной взаимосвязью спиновых состояний ионов Co^{3+} с магнитными и электротранспортными свойствами.

Объектами исследования в работе были твердые растворы кобальтитов $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Ni_yO_{3-\gamma}$ и $Sr_{1-x}Y_xCoO_{3-\delta}$, полученные методом твердофазных реакций по керамической технологии. С помощью современных экспериментальных методов скрупулезно изучены их кристаллическая структура, а также магнитные и электротранспортные свойства в широких диапазонах изменения температуры и магнитной индукции и в зависимости от концентрации ионов-заместителей. Проведен тщательный анализ полученных результатов.

Кроме того, тема работы, включенной в научный план работ ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению» и выполненной в рамках нескольких договоров с БРФФИ и Госпрограмм научных исследований, тесно связана с приоритетными направлениями научной, научно-технической и инновационной деятельности Республики Беларусь.

Таким образом, диссертационная работа Лановского Романа Андреевича «Магнитное упорядочение в твердых растворах $Sr_{1-x}Y_xCoO_{3-\delta}$ и $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Ni_yO_{3-\gamma}$ со структурой типа перовскита» отвечает интенсивно развиваемому научному направлению, связанному с поиском новых оксидных материалов, обладающих уникальными структурными и магнитными свойствами, представляет практический интерес и полностью соответствует специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

2. Актуальность темы диссертации

В последние годы сложные оксиды кобальта, в силу обладания ими уникальным симбиозом свойств, таких как магнитные фазовые переходы, сверхпроводимость, переход диэлектрик-металл, сверхпроводимость, гигантское магнитосопротивление и др. стали объектом пристального внимания большой армии исследователей, предвосхищающих прорывные открытия как в области фундаментальной теории их описания, так и в сфере практического

использования разработок с отредактированным спектром требуемых для решения конкретных задач свойств.

Сформулированная в диссертационной работе цель, заключающаяся в установлении механизмов магнитного и орбитального упорядочения и выявлении взаимосвязи кристаллической структуры, магнитных и электротранспортных свойств в кобальтитах со структурой перовскита с различными значениями толеранц-фактора, соответствует генеральной линии изучения данной группы материалов, что и делает настоящую работу несомненно актуальной.

3. Степень новизны результатов, полученных в диссертации, и научных положений, выносимых на защиту

Основные результаты исследования твердых растворов кобальтитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ со структурой перовскита получены впервые и представлены в положениях, выносимых на защиту. Среди наиболее важных из них следует отметить следующие:

- ✓ показано, что у слоистых кобальтитов $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ в концентрационном диапазоне $0.05 \leq x \leq 0.35$ симметрия элементарной ячейки меняется от тетрагональной $I4/mmm$ ($2a_p \times 2a_p \times 4a_p$) к моноклинной $A2/m$ с двумя различными сверхструктурами: $4\sqrt{2}a_p \times 2\sqrt{2}a_p \times 4a_p$ ниже температуры магнитного упорядочения и $2\sqrt{2}a_p \times 2\sqrt{2}a_p \times 4a_p$ выше;
- ✓ установлено, что причиной появления высокотемпературной ферромагнитной компоненты в твердых растворах $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ являются моноклинные искажения кристаллической решетки и орбитальное упорядочение в анион-дефицитных слоях $\text{CoO}_{4+\gamma}$;
- ✓ показано, что температурный переход парамагнетик–«ферромагнетик»–антиферромагнетик для составов с $x > 0.2$ в твердых растворах $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ является следствием уменьшения объема элементарной ячейки, приводящего к орбитальному разупорядочению в анион-дефицитных слоях;
- ✓ получены твердые растворы анион-дефицитных кобальтитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\gamma}$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$, $0.05 \leq y \leq 0.25$) и обнаружено существование нескольких концентрационных областей с сильно отличающимися свойствами, меняющимися от характерных для спинового кластерного стекла с полупроводниковым типом проводимости до близких к чисто ферромагнитному металлическому состоянию по мере увеличения концентрации ионов-заместителей;
- ✓ установлена взаимосвязь кристаллической структуры с магнитными и электротранспортными свойствами анион-дефицитных кобальтитов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\gamma}$ в зависимости от концентрации ионов-заместителей Sr^{2+} и Ni^{2+} .

В целом же следует отметить, что совокупность экспериментальных данных, а также их авторская интерпретация являются новыми научными достижениями в физике магнитных материалов.

4. Обоснованность и достоверность выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Обоснованность и достоверность результатов работы обеспечены четкой реализацией всех этапов плана исследований:

- ✓ критическим анализом ранее выполненных базовых работ в рассматриваемой области исследований;
- ✓ использованием широкого спектра современных экспериментальных методов и оборудования, обеспечивающих высокую точность измерений;
- ✓ тщательной обработкой полученных результатов;
- ✓ ссылками на работы, обеспечивающие преемственность в изучении избранного класса материалов;
- ✓ непротиворечивостью сделанных выводов и рекомендаций современным положениям физики конденсированного состояния.

Основные научные положения и выводы работы достаточно широко апробированы на конференциях и отражены в ведущих научных журналах.

5. Научная, практическая, экономическая и социальная значимость результатов диссертации с указанием рекомендаций по их использованию.

Научная значимость работы заключается в развитии представлений о механизмах магнитного и орбитального упорядочений, структурных и магнитных превращений, и их корреляции с электротранспортными свойствами в материалах на основе сложных оксидов переходных металлов со структурой перовскита.

Практическая значимость полученных результатов определяется потенциальной возможностью их использования как в развитии технологической и инженерной базы электронной промышленности (например, при синтезе материалов спинтроники, термоэлектрических материалов, материала мембран в твердооксидных топливных элементах), так и при проведении научно-практических работ по разработке новых функциональных материалов с прогнозируемыми свойствами.

Экономическая значимость результатов состоит в том, что на основе изученных материалов могут быть созданы различные устройства микро- и нанoeлектроники с высоким к.п.д. и, соответственно, со сниженным потреблением энергии.

Социальная значимость работы заключается в использовании ее результатов в учебном процессе учреждений образования РБ (уже имеется акт о их внедрении в учебный процесс кафедры физики и общинженерных дисциплин УО «Военная академия Республики Беларусь» от 25.06.2021 г.). Кроме того, публикация результатов в изданиях с высоким импакт-фактором повышает международный научный рейтинг организации, в которой выполнялась диссертационная работа (ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»).

6. Опубликованность результатов диссертации в научной печати.

По теме диссертации опубликовано 13 научных работ. Из них: 5 - статьи в рецензируемых научных изданиях; 6 - статьи в сборниках материалов конференций; 2 – тезисы докладов на международных и республиканских конференциях, что соответствует требованиям ВАК РБ.

В автореферате и в статьях достаточно полно раскрыты основные положения, изложенные в диссертации.

7. Соответствие оформления диссертации требованиям ВАК.

Диссертация и автореферат оформлены в соответствии с требованиями инструкции ВАК Республики Беларусь, правда, в тексте на страницах 33, 34, 84, 87 присутствуют орфографические ошибки. Кроме того, стр. 41 и 60 содержат фразы с неопределенным смыслом.

В целом же работа подчинена единой цели, выводы аргументированы и доказательны. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертационной работы и основные защищаемые положения.

8. Замечания по диссертационной работе

К недостаткам работы можно отнести следующие:

1. В работе практически отсутствует оценка погрешностей измерений как физических характеристик образцов, так и самих методов их экспериментальных исследований. В частности, при измерении намагниченности – одной из важнейших в работе характеристик материала, обнаруживающего богатый спектр магнитных свойств различной природы, следовало бы количественно оценить значение размагничивающего фактора, который нередко существенно влияет на точность измерений.
2. В описании условий исследования не обнаружены сведения об изначальном магнитном состоянии образцов при получении полевых зависимостей намагниченности и магнитного момента. Из поведения же гистерезисных кривых следует, что измерения проводились с неразмагниченными образцами, что искажает характер хода самих кривых и отражается на оценке значения коэрцитивной силы.
3. На кривой полевой зависимости намагниченности твердых растворов $Sr_{1-x}Y_xCoO_{3-\delta}$ (рис. 3.7.) для $x = 0.20$ в магнитном поле с одной и той же магнитной индукцией $B \sim 12$ Тл обнаруживаются два четко обозначенные значения намагниченности. Ни происхождение, ни природа такой аномалии в работе не обсуждаются.
4. В процессе описания особенностей магнитного упорядочения в кобальтитах автор совершенно справедливо отмечает особую роль обменных и сверхобменных взаимодействий в формировании различных типов магнитного упорядочения. Однако при анализе результатов работы учет этой роли был ограничен использованием полуэмпирических правил Гуденафа-Канамори-Андерсона ввиду отсутствия желательных для таких случаев оценок (правда, весьма непростых) значений обменных интегралов.

Указанные недостатки не ставят под сомнение полученные результаты и не снижают высокий уровень представленной диссертационной работы.

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

Диссертационная работа представляет собой законченное исследование в области сложных оксидов переходных элементов с перовскитоподобной структурой. Анализ ее содержания в целом, используемые методы исследования, а также интерпретация 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, на которую он претендует.

10. Заключение

Оценивая работу в целом, можно утверждать, что диссертационная работа Лановского Р.А. «Магнитное упорядочение в твердых растворах $Sr_{1-x}Y_xCoO_{3-\delta}$ и $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Ni_yO_{3-y}$ со структурой типа перовскита» является завершённой квалификационной научно-исследовательской работой, выполненной в соответствии с требованиями ВАК Беларуси, предъявляемыми к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, содержит новые научно-обоснованные экспериментальные результаты, а Лановский Роман Андреевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния за новые результаты, включающие:

1. Для системы твердых растворов $Sr_{1-x}Y_xCoO_{3-\delta}$ ($0.05 \leq x \leq 0.35$):

а) обнаружение в кристаллической структуре слоистых кобальтитов чередование октаэдрических Co_6 и анион-дефицитных слоев Co_{4+y} , а также смены элементарной ячейки с ростом содержания Y^{3+} с тетрагональной ($I4/mmm$ ($2a_p \times 2a_p \times 4a_p$)) на моноклинную ($A2/m$) с двумя различными сверхструктурами: $4\sqrt{2}a_p \times 2\sqrt{2}a_p \times 4a_p$ – ниже температуры магнитного упорядочения и $4\sqrt{2}a_p \times 2\sqrt{2}a_p \times 4a_p$ – выше;

б) обнаружение орбитального упорядочения в анион-дефицитных слоях Co_{4+y} и моноклинных искажений кристаллической решетки, ставших причинами возникновения высокотемпературной ФМ – компоненты в этой группе кобальтитов;

в) установление снижения объема элементарной ячейки с ростом содержания Y^{3+} , приводящего при $x > 0.2$ к орбитальному разупорядочению в анион-дефицитных слоях и появлению температурного перехода парамагнетик – ферромагнетик – антиферромагнетик.

2. Для системы твердых растворов $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Ni_yO_{3-y}$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$, $0.05 \leq y \leq 0.25$):

а) установление трансформации магнитного состояния с ростом содержания Sr^{3+} от спинового кластерного стекла с полупроводниковым типом проводимости при $x \lesssim 0.18$ через близко к металлическому ферромагнитное до разбавленного антиферромагнитно взаимодействующими ионами Ni^{2+} ферромагнитного при $x \gtrsim 0.2$;

б) установление для всех концентраций ионов-заместителей факта существования сильной магнитной неоднородности и отсутствия дальнего антиферромагнитного порядка, обусловленных антиферромагнитно взаимодействующими ионами Ni^{2+} , наличием кислородных вакансий и моноклинных искажений.

Представленные результаты вносят существенный вклад в развивающуюся теорию комплексного описания свойств материалов на основе сложных оксидов переходных металлов со структурой перовскита, а с практической точки зрения позволяют прогнозировать и создавать элементы различных устройств с уникальными свойствами.

Официальный оппонент
кандидат физико-математических наук,
доцент кафедры общей и медицинской физики
учреждения образования
«Международный государственный
экологический институт имени А.Д. Сахарова»
Белорусского государственного университета

 Н.В. Пушкарев



Handwritten signature and date: 19.08.2019