



«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ИФТТ РАН
Член корр. РАН В.В. Кведер
27 марта 2017 года

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Глазковой Яны Сергеевны «Синтез и зондовая мессбауэровская диагностика перовскитоподобных манганитов AMn_7O_{12} ($A = Ca, Sr, Cd, Pb$) и $AMnO_3$ ($A = Tl, Bi$)», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.01 – неорганическая химия и 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертационная работа Глазковой Я.С. посвящена получению новых оксидных соединений марганца $AMnO_3$ ($A = Tl, Bi$) и AMn_7O_{12} ($A = Cd, Ca, Sr, Pb$) на основе перовскитоподобной структуры, а также их комплексному исследованию с применением структурных, магнитных, термодинамических методов. В работе подробно рассмотрены вопросы, связанные с особенностями строения этих соединений и стратегией их получения в условиях высоких давлений и температур. Особое место в представленной работе занимает детальное исследование взаимосвязи магнитной, кристаллической и орбитальной структуры полученных соединений методом зондовой мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe .

Актуальность работы обусловлена большой востребованностью в получении материалов с новыми функциональными характеристиками, а главное, в развитии фундаментальных представлений о механизмах протекающих в них процессов, связанных с орбитальным зарядовым и спиновым упорядочениями. Работы, посвященные исследованию соединений переходных металлов, обладающих орбитальной «степенью свободы» (например, ян-теллеровские катионы Mn^{3+}), интенсивно проводятся как в российских, так и зарубежных научных лабораториях. При этом особое внимание уделяется разработке и апробации принципиально новых подходов к диагностике получаемых функциональных материалов, позволяющих не только по новому взглянуть на уже известные данные об их структуре и свойствах, но и также получить совершенно новую информацию, часто недоступную для традиционных методов анализа.

Научная новизна работы определена новыми синтезированными составами манганитов $AMnO_3$ ($A = Tl, Bi$) и AMn_7O_{12} ($A = Cd, Sr, Pb$), полученными при экстремальных условиях - высокое давление и температура. Разработаны оригинальные

методики, позволившие ввести в структуру синтезированных соединений микроколичества зондовых атомов ^{57}Fe . Комплексное исследование с привлечением дифракционных методов, данных магнитных и термодинамических измерений впервые позволило установить структуру манганитов, а также определить точки их структурных и магнитных фазовых переходов. Впервые для диагностики локальной кристаллической и магнитной структур таких сложных объектов, как манганиты, применен метод зондовой мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe , с помощью которого диссертанту удалось получить новые данные о влиянии структурной модуляции двойных манганитов $A\text{Mn}_7\text{O}_{12}$ ($A = \text{Cd}, \text{Sr}, \text{Pb}$) на их магнитную подсистему, а также детально исследовать характер изменения локальной структуры манганитов $A\text{MnO}_3$ в областях их фазовых переходов, связанных с зарядовым и орбитальным упорядочением. Предложены количественные подходы к анализу сложной релаксационной сверхтонкой магнитной структуры мессбауэровских спектров, обусловленной фрустрацией магнитных моментов зондовых катионов железа в орбитально-упорядоченной структуре манганитов.

Развитие новых методик синтеза и получение новых соединений обуславливают **практическую значимость** работы с методологической точки зрения, а также со стороны фундаментальных основ взаимосвязи структуры соединения и методов синтеза. Кроме того, развитие и апробация зондовой мессбауэровской спектроскопии как локального диагностического инструмента является важным аспектом для его использования в диагностике новых классов соединений. Полученные Глазковой Я.С. результаты могут быть использованы специалистами в области неорганической химии, химии твердого тела, материаловедения, физике конденсированного состояния и физической химии в научно-исследовательских организациях соответствующих профилей: Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Институт химии твердого тела УрО РАН, Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Институт проблем химической физики РАН, и другие, а также предприятий, занятых в производстве функциональных материалов, таких, например, как компания СуперОкс, группа компаний АМТ&С и другие.

Достоверность полученных результатов определена воспроизводимостью результатов исследований на изоструктурных образцах разного состава, а также согласованностью мессбауэровских данных с результатами структурных, магнитных и термодинамических измерений. Проведенные структурные исследования на синхротронном рентгеновском излучении показали высокое качество всех полученных

образцов. Взаимодополняющие методики обеспечивают достоверность результатов и непротиворечивость сделанных на их основе выводов. Результаты работы опубликованы в ведущих профильных журналах, рекомендованных ВАК, и докладывались как на всероссийских, так и на международных конференциях.

Диссертации Глазковой Яны Сергеевны построена по классическому принципу:

Во введении обоснованы актуальность и цели диссертационной работы, охарактеризованы новизна и практическая значимость работы, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, личный вклад автора и апробация.

В обзоре литературы представлены шесть разделов. В первом разделе приведена общая характеристика перовскитоподобных оксидов переходных металлов и функциональных свойств, проявляемых этими соединениями. Во втором разделе рассматриваются структурные особенности различных перовскитоподобных оксидов переходных металлов, связанных с влиянием размерных факторов. В третьем разделе показаны особенности искажений структуры перовскита, происходящие по различным причинам и приводящие к различным типам искажений: ротационному, искажению кислородных октаэдров и искажению параметров кристаллической решетки. В четвертом разделе подробно описаны физические явления, определяющие свойства перовскитоподобных оксидов, связанные с электронной структурой переходного металла в этих соединениях. Пятый раздел посвящен особенностям синтеза перовскитоподобных оксидов в условиях высокого давления и температуры, систематизирована информация об используемом оборудовании и методиках, а также необходимости в использовании таких экстремальных условий. В шестом разделе на примере других классов перовскитоподобных материалов рассмотрено применение методов зондовой мессбауэровской спектроскопии для исследования их локальных кристаллографической и магнитной структур.

Экспериментальная часть состоит из трех основных разделов, первый из которых, содержит информацию о методике синтеза в условиях высоких давлений и температур, об особенностях введения примесных атомов железа в структуру рассматриваемых манганитов. Подробно указаны условия для каждого манганита. Во втором разделе этой части указаны использованные для исследования образцов методы и приведены краткие характеристики, как использованного оборудования, так и программного обеспечения. Третья часть содержит данные о «макроскопической» характеристике полученных образцов: структурных, термодинамических и магнитных данных, с помощью которых были зафиксированы фазовые переходы.

Основная часть, посвященная **обсуждению результатов**, логически разделена на два крупных раздела. Первый раздел посвящен исследованиям электрических квадрупольных сверхтонких взаимодействий ядер ^{57}Fe в манганитах $A\text{Mn}_7\text{O}_{12}$ ($A = \text{Cd}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$) и $A\text{MnO}_3$ ($A = \text{Tl}, \text{Bi}$). В разделе проведена кристаллохимическая идентификация примесных атомов железа, независимо доказанная с помощью полуэмпирических количественных расчетов параметров градиента электрического поля (ГЭП). На основе данных мессбауэровской спектроскопии продемонстрированы и охарактеризованы фазовые переходы, связанные с зарядовым упорядочением в $A\text{Mn}_7\text{O}_{12}$ ($A = \text{Cd}, \text{Sr}, \text{Pb}$) и орбитальным упорядочением в $A\text{Mn}_7\text{O}_{12}$ ($A = \text{Cd}, \text{Ca}, \text{Sr}$) и BiMnO_3 . Кроме того, впервые зондовая мессбауэровская спектроскопия в совокупности с разработанной методикой теоретического расчета параметров ГЭП, была применена для исследования структурного фазового перехода в двойных манганитах $A\text{Mn}_7\text{O}_{12}$ ($A = \text{Cd}, \text{Ca}, \text{Sr}$) с модулированной кристаллической структурой. Во втором разделе собраны результаты мессбауэровского исследования манганитов $A\text{MnO}_3$ ($A = \text{Tl}, \text{Bi}$) и $A\text{Mn}_7\text{O}_{12}$ ($A = \text{Cd}, \text{Ca}, \text{Sr}$) в магнитоупорядоченной области температур. Показано, что примесные атомы железа демонстрируют в основном динамический характер поведения, связанный в случае манганитов таллия и висмута с «орбитальными» особенностями поведения этих атомов в магнитной структуре манганитов, а для двойных манганитов дополнительно на примере манганита кальция $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ продемонстрирована взаимосвязь между модулированной кристаллической структурой и сложным распределением сверхтонких магнитных полей. На основании проведенного мессбауэровского исследования в низкотемпературной области выдвинуто предположение о модулированном характере и других двойных манганитов $A\text{Mn}_7\text{O}_{12}$ ($A = \text{Cd}, \text{Sr}$), что независимо подтверждается результатами, полученными в предыдущем разделе.

К диссертационной работе имеются некоторые замечания:

1. В представленных исследованиях не обсуждаются возможные механизмы зарядовой компенсации примесных гетеровалентных катионов Fe^{3+} в структуре двойных манганитов в позициях Mn^{4+} . Кроме того, общеизвестно, что в манганитах ионы Fe^{3+} замещают Mn^{3+} . Хотелось бы иметь экспериментальное подтверждение, что Fe^{3+} может замещать еще и позиции Mn^{4+} , как утверждает диссертант.

2. В работе не исследуется анионная стехиометрия представленных образцов, в то время как для перовскитоподобных оксидов и манганитов (например, LaMnO_3), в частности, в зависимости от состава и условий синтеза нередко наблюдается отклонение от состава ABO_3 .

3. Представляло бы определенный интерес сравнить структуры манганита кальция, полученного по «нитратной» методике и в условиях высокого давления.

4. Хорошо было бы иметь все образцы с одинаковым содержанием ^{57}Fe , чтобы затем проводить сравнение результатов. Причем, для мессбауэровской спектроскопии желательно иметь минимальное количество ^{57}Fe (1.5-2%), поскольку с увеличением содержания Fe возникает примесь-примесное взаимодействие, которое может исказить реальную картину.

Отмеченные выше замечания не носят принципиального характера, а имеют скорее рекомендательный характер, и не влияют на общую положительную оценку диссертации. Диссертация выполнена на высоком экспериментальном уровне, является законченной научно-исследовательской работой, в которой решены задачи по синтезу новых перовскитоподобных манганитов, а также применению зондовой мессбауэровской спектроскопии для изучения взаимосвязи между локальной структурой и процессами зарядового, орбитального и спинового упорядочений подрешетки марганца. Результаты работы имеют важное значение для развития современной *неорганической химии* и *материаловедения*, а также для *орбитальной физики*. Положения, выносимые на защиту, и выводы в работе можно квалифицировать как новые научные достижения в развитии неорганической химии и физики конденсированного состояния вещества.

Результаты диссертации апробированы на 15-ти международных и всероссийских конференциях, а также опубликованы в 7-ми научных статьях в рекомендованных ВАК РФ изданиях.

Автореферат диссертации и научные публикации Глазковой Я.С. в полной мере отражают содержание ее диссертационной работы.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальностей 02.00.01 – неорганическая химия и 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа Глазковой Я.С. «Синтез и зондовая мессбауэровская диагностика перовскитоподобных манганитов $A\text{Mn}_7\text{O}_{12}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Cd}, \text{Pb}$) и $A\text{MnO}_3$ ($A = \text{Tl}, \text{Bi}$)» полностью отвечает всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в соответствии с пп.9-14 «Положение о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор, Глазкова Яна Сергеевна, несомненно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.01 – неорганическая химия и 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа Глазковой Я.С. заслушана и обсуждена на семинаре Института физики твердого тела РАН «Кристаллические структуры и фазовые превращения при атмосферном и высоких давлениях» и получила положительную оценку, протокол №.65 от 15 марта 2017 г.

Отзыв на диссертацию и автореферат Глазковой Я.С. заслушан и утвержден на заседании Ученого совета Института физики твердого тела РАН, протокол № 6. от 27. марта 2017 г.

Отзыв составили:

Ведущий научный сотрудник лаборатории
структурных исследований ИФТТ РАН,
Д-р физ.-мат. наук
Седых Вера Дмитриевна
01.04.07 – физика конденсированного состояния



Ведущий научный сотрудник лаборатории
спектроскопии дефектных структур ИФТТ РАН,
Д-р хим. наук
Кедров Виктор Викторович
02.00.04 - физическая химия



Адрес: 142432 г. Черноголовка, Московская обл.

Ул. Академика Осипьяна, д. 2

Тел. 8(496) 52 219 82, +7 906 095 4402

sedykh@issp.ac.ru

kedr@issp.ac.ru