

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Глазковой Яны Сергеевны

«Синтез и зондовая мёссбауэровская диагностика перовскитоподобных манганитов AMn_7O_{12} ($A = Ca, Sr, Cd, Pb$) и $AMnO_3$ ($A = Tl, Bi$)», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям:

02.00.01 – «Неорганическая химия» и 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

Установление взаимосвязи между структурой оксидных материалов и функциональными свойствами, которые они проявляют, является одной из важнейших задач современного материаловедения. В то же время, поиск и развитие методик получения новых функциональных материалов с целью расширения как круга самих объектов, так и методов диагностики таких соединений, является самостоятельной научной проблемой.

Работа Глазковой Яны Сергеевны посвящена синтезу под давлением новых перовскитоподобных манганитов $AMnO_3$ ($A = Tl, Bi$) и AMn_7O_{12} ($A = Ca, Sr, Cd, Pb$), в том числе легированных мёссбауэровскими нуклидами ^{57}Fe составов $AMn_{1-x}^{57}Fe_xO_3$ и $AMn_{7-x}^{57}Fe_xO_{12}$ ($0.04 < x < 0.08$) и комплексному исследованию процессов зарядового, орбитального и спинового упорядочений подрешётки марганца. Интерес к сложным оксидным соединениям марганца, содержащим ян-теллеровские ионы $Mn^{3+}(3d^4)$, связан в первую очередь с разнообразием проявляемых ими физических свойств и большим набором структурных и магнитных фазовых переходов. Характер, динамика и структурно-обусловленные особенности процессов формирования упорядоченных состояний являются предметом активной научной дискуссии. Все эти факторы, а также исключительно удачное использование автором для изучения локальной структуры манганитов зондовой мёссбауэровской спектроскопии в сочетании с традиционными экспериментальными методами определяют несомненную новизну, актуальность и практическую значимость диссертационной работы.

В качестве наиболее интересных и важных можно выделить следующие результаты:

- в условиях высоких давлений синтезированы новые перовскитоподобные манганиты, физические свойства которых тесно сочетаются с процессами зарядового, орбитального и спинового упорядочений;

- продемонстрирована эффективность и перспективность метода зондовой мёссбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe , показано, что результаты мёссбауэровских измерений гармонично дополняют данные других методов, наблюдается согласованность между структурными особенностями и экспериментальными значениями сверхтонких параметров ядер ^{57}Fe , в т.ч. их температурными зависимостями;

- получены новые экспериментальные данные об особенностях и динамике зарядового, орбитального и магнитного упорядочений ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} в манганитах $AMn_{7-x}^{57}Fe_xO_{12}$ ($A = Sr, Cd, Pb; x = 0.04, 0.08$);

- предложено теоретическое описание сложной магнитной структуры мёссбауэровских спектров манганитов $AMn_{6.96}^{57}Fe_{0.04}O_{12}$ ($A = Ca, Cd$) и $SrMn_{6.92}^{57}Fe_{0.08}O_{12}$ на основе данных о модулированной кристаллической и геликоидальной магнитной структурах $CaMn_7O_{12}$.

Отдельно стоит отметить высокий уровень графического представления полученных экспериментальных результатов.

По представленному автореферату имеется три незначительных замечания.

1. В пункте 5 в списке основных решавшихся автором задач (стр. 5) указана

«разработка ... методов расчета параметров тензора градиента электрического поля (ГЭП) на ядрах зондовых атомов с учетом данных о модулированных кристаллографической и магнитной структурах исследуемых соединений». Однако в описании научной новизны, практической значимости, личного вклада автора, в тексте автореферата и в перечне результатов работы разработка методов расчёта практически не отражена.

2. В разделе 2.3 «Результаты «макроскопического» исследования» (стр. 9-11) описано влияние зондовых атомов ^{57}Fe на температуры структурных и магнитных фазовых переходов исследованных манганитов. Показано, что температуры переходов при введении примесного железа меняются на величины от 1 до 10 К в низкотемпературной области и от 20 до 60 К в высокотемпературной. Однако существенного анализа наблюдавшихся изменений, выводов о значимости температурных сдвигов, необходимости и способах их учёта при использовании метода зондовой мёссбауэровской спектроскопии в автореферате не представлено.

3. При обсуждении релаксационного механизма возникновения сложной структуры низкотемпературных мёссбауэровских спектров магнитоупорядоченных манганитов $\text{BiMn}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$ в разделе 4.1 (стр. 18-20) довольно поверхностно описано различие в форме парциальных спектров $\text{Fe}(1)_\text{A}$, $\text{Fe}(1)_\text{B}$ и $\text{Fe}(2)$, представленное на рисунке 9. Использованный для описания формы секстета $\text{Fe}(1)_\text{B}$ термин «необычный профиль» не отражает подробностей теоретической модели и несколько усложняет корректную оценку различий мёссбауэровских сверхтонких параметров для сильно уширенного парциального спектра $\text{Fe}(1)_\text{B}$ и компонент $\text{Fe}(1)_\text{A}$ и $\text{Fe}(2)$, имеющих вид классических мёссбауэровских секстетов.

Указанные замечания в основном касаются изложения материала и не снижают высокий уровень диссертационной работы Глазковой Я.С. Научная значимость и достоверность полученных результатов подтверждается публикациями в профильных рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК, а так же докладами на национальных и международных научных конференциях.

Диссертационная работа «Синтез и зондовая мессбауэровская диагностика перовскитоподобных манганитов $\text{AMn}_7\text{O}_{12}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Cd}, \text{Pb}$) и AMnO_3 ($A = \text{Tl}, \text{Bi}$)» является законченной оригинальной научно-квалификационной работой, полностью соответствующей требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям по химии, а её автор – Глазкова Яна Сергеевна заслуживает присуждения ей учёной степени кандидата химических наук по специальностям: 02.00.01 – «Неорганическая химия» и 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния».

И.о. заведующего сектором мёссбауэровской спектроскопии
отдела ядерных методов и магнитных структур
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН
кандидат физико-математических наук

Фролов Кирилл Владимирович

Федеральное государственное учреждение «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук»;
119333, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 59;
Тел: +7(495) 330-8329; e-mail: green@crys.ras.ru

05 апреля 2017 г.

Подпись Фролова Кирилла Владимировича заверяю

Заместитель начальника отдела кадров
Фролов Кирилл Владимирович