

О Т З Ы В

на автореферат диссертации Глазковой Яны Сергеевны "Синтез и зондовая мессбауэровская 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.

Тематика исследований Я.С. Глазковой, выполненных на стыке неорганической химии и физики конденсированного состояния, представляется важной и интересной. Действительно, перовскитоподобные манганиты, исследуемые в диссертации, относятся к системам с сильными межэлектронными корреляциями, изучение которых является одним из наиболее актуальных направлений современной физики конденсированного состояния вещества. Отличительная особенность подобных материалов состоит в тесной взаимосвязи спиновых, зарядовых и орбитальных степеней свободы, а также в богатстве их фазовой диаграммы, привлекающих к ним интерес, как с точки зрения фундаментальной физики и химии, так и возможных приложений. При этом пристальное внимание исследователей привлекают сложные оксидные материалы, содержащие ионы с орбитальным вырождением или квазивырождением электронных уровней (ян-теллеровские ионы), например, ионы Mn^{3+} , входящие в состав перовскитоподобных манганитов. В таких оксидах указанная взаимосвязь проявляется наиболее ярко и приводит к весьма нетривиальным эффектам уже на локальном уровне. К сожалению, число экспериментальных методов, чувствительных именно к локальным характеристикам довольно ограничено. Весьма перспективным в этом отношении является использование мессбауэровской спектроскопии, хотя интерпретация получаемых данных представляет собой трудоёмкую задачу. Тем не менее, мессбауэровская спектроскопия, благодаря своему рекордному разрешению по энергии ($\sim 10^{-8}$ эВ), является одним из немногих методов, которые не только позволяют проследить на уровне отдельных атомов за их валентным, структурным и магнитным состоянием, но и получить новые сведения о характере вносимых ими возмущениях микроструктуры исследуемого соединения. При этом возникают и весьма важные задачи, относящиеся к неорганической химии, а именно разработка оптимальных методов синтеза манганитов, позволяющих не только получать однофазные образцы, но и стабилизировать в их структуре небольшие количества мессбауэровских зондовых атомов ^{57}Fe . Поэтому предпринятое в диссертации Я.С. Глазковой многостороннее исследование, включающее усовершенствование методики синтеза перовскитоподобных манганитов при высоких давлениях, изучение методами мессбауэровской спектроскопии зарядового, орбитального и спинового упорядочения в довольно широком классе оксидных материалов с ян-теллеровскими ионами и теоретический анализ мессбауэровских спектров является актуальным и перспективным.

В диссертации получен целый ряд новых фундаментальных результатов, среди которых особо следует отметить следующие. Усовершенствована методика синтеза перовскитоподобных манганитов при высоких давлениях и разработаны методы введения в их структуру мессбауэровских зондовых атомов ^{57}Fe . Это позволило синтезировать ряд новых соединений этого класса и провести их комплексное исследование. Методом мессбауэровской спектроскопии обнаружена широкая область сосуществования фаз с разной кристаллографической симметрией вблизи температуры зарядового упорядочения в некоторых двойных перовскитах. Анализ квадрупольного расщепления мессбауэровских пиков позволил выявить структурную модуляцию в манганитах вблизи температуры орбитального упорядочения, причём такая модуляция не обнаруживается с помощью других методов исследования кристаллической структуры. Обнаружена взаимосвязь модулированной кристаллической и геликоидальной магнитной структуры в двойных перовскитах.

Диссертационная работа прошла основательную апробацию. По материалам диссертации опубликовано 7 статей в ведущих химических и физических журналах (в частности, в таких

журналах с очень высоким импакт-фактором, как Inorganic Chemistry, Journal of Physical Chemistry C и Physical Review B), имеется также 12 публикаций в материалах конференций. Такой солидный публикационный багаж свидетельствует не только об актуальности, но и о достоверности полученных результатов.

У меня имеется несколько замечаний. В разделе главы II, посвящённом методике синтеза образцов, указывается, что синтез проводился при давлении 6 ГПа, но никак не обосновывается выбор именно этого значения. В главе III приводятся интересные результаты, касающиеся широкой температурной области сосуществования фаз вблизи температур как зарядового, так и орбитального упорядочения. Но тогда само понятие температуры перехода перестаёт быть определённым, и не вполне понятно, к какой именно точке области относятся приводимые автором в таблицах значения соответствующих температур переходов. Термин "фрустрированная связь", неоднократно используемый при описании результатов главы IV, не очень удачный. Сама связь (а точнее, знак взаимодействия) может быть либо положительной, либо отрицательной, а понятие фрустрации применимо уже к системе в целом, где имеются конкурирующие взаимодействия. Приведённые выше замечания касаются скорее формы изложения, чем сути результатов работы, и не влияют на общую положительную оценку диссертации, которая представляет собой законченное комплексное исследование, посвящённое актуальным проблемам неорганической химии и физики конденсированного состояния и выполненное на высоком научном уровне.

По объёму и оригинальности полученных результатов, достоверности, научной и практической ценности диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям, а её автор Я.С. Глазкова несомненно заслуживает присуждения ей учёной степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.01 – неорганическая химия и 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Ведущий научный сотрудник лаборатории теоретической
электродинамики конденсированных сред,
ФГБУН Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН
к. ф.-м. н.

Климент Ильич Кугель

125412 Россия, г. Москва, ул. Ижорская 13, ИТПЭ РАН
тел: 8 495 3625147, e-mail: kugel@orc.ru

"Подпись К.И. Кугеля удостоверяю"
Учёный секретарь ИТПЭ РАН
к. ф.-м. н.

А.Т. Кунавин

125412 Россия, г. Москва, ул. Ижорская 13, ИТПЭ РАН
тел: 8 495 4859172, e-mail: akunavint45@mail.ru

