

ОТЗЫВ 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

Исследование сложных оксидных соединений марганца, содержащих ян-теллеровские ионы $Mn^{3+}(3d^4)$, представляет повышенный интерес, который связан с большим разнообразием проявляемых ими физических свойств. Многие функциональные свойства манганитов связаны с явлениями зарядового упорядочения разновалентных катионов Mn^{3+}/Mn^{4+} и кооперативного эффекта Яна-Теллера катионов Mn^{3+} . В связи с этим **актуальность** данного исследования определяется, в том числе вопросами, связанными с характером протекания процессов зарядового и орбитального упорядочений, до сих пор являются предметом различных исследований.

Для продвижения в решении этих вопросов необходимо получить новые материалы, что связано с развитием и совершенствованием уже существующих синтетических методов. Кроме того, не менее важной задачей при исследовании манганитов является развитие новых подходов к исследованию их локальной структуры, в частности, - зондовую мессбауэровскую спектроскопию.

Научная новизна работы определяется синтезом новых составов перовскитоподобных манганитов, ранее не изученных методом зондовой мессбауэровской спектроскопии. При этом автором работы получен ряд важных результатов, связанных с разработкой методик синтеза (с привлечением методов химии высокого давления) новых составов манганитов $TlMnO_3$ и AMn_7O_{12} ($A = Sr, Cd, Pb$). Кроме того, проведены мессбауэровские исследования манганитов $AMn_{7-x}^{57}Fe_xO_{12}$ ($A = Sr, Cd, Pb; x = 0.04, 0.08$) и показано сосуществование ромбоэдрической ($R\bar{3}$) и кубической ($Im\bar{3}$) фаз, а в области температур орбитального упорядочения наблюдаемые «аномалии» в поведении сверхтонких параметров зондовых атомов ^{57}Fe в изоструктурных манганитах $AMn_{7-x}^{57}Fe_xO_{12}$ ($A = Ca, Cd, Sr; x = 0.04, 0.08$) связаны с модулированной кристаллической структурой этих манганитов. Также автор работы

показала, что стабилизация зондовых катионов Fe^{3+} в октаэдрической подрешетке всех манганитов сопровождается фрустрацией их магнитных моментов, в результате которой образуются магнитно-неэквивалентные позиции.

Практическая значимость работы связана с продемонстрированной высокой эффективностью зондовой мессбауэровской спектроскопии, с помощью которой удалось получить ранее недоступную информацию о поведении отдельных примесных атомов ^{57}Fe (валентном состоянии, структуре локального окружения) в перовскитоподобных оксидах.

Результаты работы прошли достаточную **апробацию** в качестве докладов на российских и международных конференциях, а также в виде публикаций в научных изданиях рекомендованных ВАК.

Работа выполнена на высоком во всех отношениях уровне и существенных замечаний нет. Однако у меня возникло два вопроса.

1. Первый по своему характеру – академический. На рис. 1 приводятся результаты макроскопических исследований, в частности, температурные зависимости теплоемкости «чистых» и замещенных двойных манганитов. Полученные результаты автором диссертационной работы корректно аргументированы. Однако, из классических работ по мессбауэровской спектроскопии хорошо известно, что характер поведения, например, такого мессбауэровского параметра как вероятность эффекта, должен быть связан с изменением теплоемкости, поскольку обе величины выражаются через интегралы по фононному спектру. Поэтому возникает вопрос: есть ли какая-то корреляция между данными, полученными из температурной зависимости для теплоемкости и мессбауэровскими параметрами соответствующих спектров?
2. Второй по своему характеру – методический и состоит из двух частей. Например, в случае манганита $\text{BiMn}_{0.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$ наличие в спектрах плохо разрешенной или «размытой» магнитной структуры автор работы связывает с проявлением спин-спиновой релаксации. Возникает вопрос, почему тогда не учитываются процессы, связанные с эффектом спин-решеточной релаксации, или они малы? Вторая часть вопроса – проводился ли мессбауэровский эксперимент во внешнем магнитном поле, поскольку при его наличии существенно упрощается последующий математический анализ релаксационных спектров.

Несмотря на вышеуказанные замечания, считаю, что они не снижают высокий уровень проведенных Глазковой Я.С. исследований. Таким образом, диссертационная работа «Синтез и зондовая мессбауэровская диагностика перовскитоподобных манганитов AMn_7O_{12} ($A = Ca, Sr, Cd, Pb$) и $AMnO_3$ ($A = Tl, Bi$)» полностью соответствует требованиям пп. 9,14 Положения о присуждении ученых степеней ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям по химии, а ее автор – Глазкова Яна Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям: 02.00.01 – Неорганическая химия и 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Кандидат физ.-мат. наук, доцент
Залуцкий Александр Альбертович
доцент кафедры физики

А.А. Залуцкий

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Ярославский государственный технический университет»
150023, г. Ярославль, Московский проспект, 88
Тел.: +7(4852)440679
E-mail: zalutskii@mail.ru

31.03.2017

Подпись А.А. Залуцкого заверяю.

Начальник управления кадров
ФГБОУ ВО «ЯГТУ»



М.А. Андрейчева