

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

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

Поиск новых материалов с функциональными характеристиками является одной из важнейших задач современного материаловедения. В процессе решения этой задачи исследователи вынуждены расширять спектр синтетических методик, в том числе и в экстремальных условиях, для получения новых классов, составов и структурных типов материалов. Изучение самих функциональных характеристик соединений не возможно без развития новых фундаментальных и теоретических представлений о происходящих в них процессах, что подразумевает внедрение и использование методов локальной физико-химической диагностики.

Диссертационная работа Глазковой Я.С. посвящена синтезу и мессбауэровскому исследованию на ядрах атомов  $^{57}Fe$  перовскитоподобных манганитов  $AMnO_3$  ( $A = Tl, Bi$ ) и  $AMn_7O_{12}$  ( $A = Cd, Ca, Sr, Pb$ ). В работе большое внимание уделено рассмотрению вопросов, связанных с кристаллической структурой этих новых соединений и их получению при высоких давлениях и температурах. Особое внимание в представленной работе обращено на детальное изучение взаимосвязи сверхтонких параметров примесных атомов  $^{57}Fe$  с процессами зарядового, орбитального и магнитного упорядочений, протекающих в этих соединениях.

Настоящая диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование и состоит из нескольких основных разделов: введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 151 странице, содержит 75 рисунков, 24 таблицы и 146 ссылок на литературные источники.

**Достоверность** полученных результатов определена высоким качеством полученных образцов и комплексом современных физико-химических методов исследования. Все полученные в работе различными методами экспериментальные данные

самосогласованны, а положения, выносимые на защиту, логически связаны с полученными результатами.

**Во введении** обоснована актуальность выбора темы работы, отображены ее новизна и практическая значимость.

**В обзоре литературы** рассмотрена общая характеристика перовскитоподобных оксидов переходных металлов, в том числе особенности влияния природы переходного металла на различные типы искажений этой структуры. Большое внимание уделено особенностям электронной структуры переходного металла, а также связанным с ними процессами спинового упорядочения, кооперативного эффекта Яна-Теллера и существования быстрого электронного обмена между катионами переходных металлов. Подробно рассмотрены механизмы возникновения обменных магнитных взаимодействий в перовскитоподобных оксидах, их особенности и конкуренция. В обзоре также обобщены методы синтеза перовскитоподобных оксидов в условиях высокого давления и температуры: необходимости, методиках и используемом оборудовании. Один из разделов посвящен применению метода зондовой мессбауэровской спектроскопии для исследования кристаллической и магнитной структур перовскитоподобных оксидов.

**В экспериментальной части** автор подробно описывает методику получения каждого из заявленных образцов, как не содержащих примесных атомов железа, так и при их введении в структуру исследуемых соединений. Далее описаны методы аттестации полученных образцов различными физико-химическими методами, указаны основные характеристики и режимы работы оборудования, а также используемое программное обеспечение. В этом же разделе содержатся основные экспериментальные данные о структурах и точках фазовых переходов полученных образцов.

**Обсуждение результатов** состоит из двух логически следующих друг за другом частей. В первой части приведены результаты мессбауэровского исследования манганитов  $AMn_7O_{12}$  ( $A = Cd, Ca, Sr, Pb$ ) и  $AMnO_3$  ( $A = Tl, Bi$ ) в широком диапазоне температур, в котором манганит висмута претерпевает структурный фазовый переход, связанный с проявлением кооперативного эффекта Яна-Теллера, а аналогичные переходы для двойных манганитов  $AMn_7O_{12}$  ( $A = Cd, Ca, Sr, Pb$ ) рассмотрены с точки зрения появления структурной модуляции. Для количественной интерпретации сверхтонких параметров  $^{57}Fe$  в модулированной структуре двойных манганитов, в работе Глазковой Я.С. проведены

теоретические расчеты параметров тензора градиента электрического поля на ядрах мессбауэровской примеси, результаты которых находятся в согласии с экспериментальными данными. Кроме того, на основании анализа параметров мессбауэровских спектров для двойных манганитов, установлен и охарактеризован структурный фазовый переход ромбоэдрической структуры в кубическую.

Вторая часть содержит основные результаты исследования манганитов  $AMnO_3$  ( $A = Tl, Bi$ ) и  $AMn_7O_{12}$  ( $A = Cd, Ca, Sr$ ) при низких температурах, когда образцы находятся в магнитоупорядоченном состоянии. В этой части автором работы достоверно продемонстрирована сильная взаимосвязь между сверхтонкими параметрами примесных атомов железа и магнитной структурой манганитов. В частности, показано, что динамическое поведение сверхтонких магнитных полей, на ядрах  $^{57}Fe$  связано с особенностями орбитальной структуры манганитов. Так, существенное усложнение экспериментальных спектров связано с появлением нескольких магнитно-неэквивалентных позиций атомов железа в манганитах  $AMnO_3$  ( $A = Tl, Bi$ ), а для двойных манганитов  $AMn_7O_{12}$  ( $A = Cd, Ca, Sr$ ) структурная модуляция приводит к квазинепрерывному распределению сверхтонких параметров.

**Актуальность работы** и ее ценность обусловлены как необходимостью расширения класса перовскитоподобных оксидов, обладающих, благодаря своей сложной «физике», целым спектром свойств, так и собственно развитием локальных методов исследования их структуры. В научной литературе, издаваемой в нашей стране и за рубежом, в последнее время издается большое количество как теоретических, так и экспериментальных работ, посвященных исследованию перовскитоподобных манганитов, что связано с высоким интересом к рассматриваемым объектам. Там же отмечается необходимость использования локальных методов исследования, позволяющих устанавливать взаимосвязь между различными подсистемами - электронной и магнитной - для объяснения и прогнозирования функциональных свойств этих объектов.

**Наиболее значимыми результатами** являются:

1. Получение новых перовскитоподобных манганитов  $TlMnO_3$  и  $AMn_7O_{12}$  ( $A = Sr, Cd, Pb$ ), в том числе и легированных атомами  $^{57}Fe$ .
2. Наглядно продемонстрированные и изученные методом зондовой мессбауэровской спектроскопии на ядрах  $^{57}Fe$  фазовые переходы, связанные с зарядовым, орбитальным и спиновым упорядочениями, для всех рассматриваемых составов манганитов.

3. Теоретическое моделирование параметров тензора градиента электрического поля для исследуемых манганитов для кристаллохимической идентификации атомов железа в структуре манганитов  $AMnO_3$  ( $A = Tl, Bi$ ) и для структурно-модулированных двойных манганитов  $AMn_7O_{12}$  ( $A = Cd, Ca, Sr, Pb$ ).
4. Показанная методами зондовой мессбауэровской спектроскопии взаимосвязь между сверхтонкими параметрами атомов железа и орбитальной структурой манганитов.

По диссертационной работе имеются следующие **замечания**:

1. В обзоре литературы автор значительное место уделит структурным особенностям и физическим явлениям, протекающим в перовскитах. В тоже время выбору объектов для исследования уделено меньше внимания. Отсутствуют выводы из обзора литературы и постановка задачи
2. В работе не представлены сведения о фазовых равновесиях в системах A-Mn-Fe-O. В связи с этим остается не совсем ясным вопрос, существуют ли твердые растворы на основе перовскитов, содержащие в своем составе ионы марганца и железа.
3. Результаты дифференциально сканирующей калориметрии следовало дополнить данными термогравиметрического анализа. Это позволило бы получить сведения о процессах деградации, которые могут происходить в этих материалах.
4. В работе практически не представлены данные о воспроизводимости результатов исследований.

Тем не менее, высказанные замечания не ставят под сомнение достоверность полученных в работе результатов. Диссертационная работа Глазковой Я.С. является законченной научной квалификационной работой в области неорганической химии и физики конденсированного состояния, в которой решена актуальная задача синтеза с применением высокого давления новых перовскитоподобных манганитов  $AMnO_3$  ( $A = Tl, Bi$ ) и  $AMn_7O_{12}$  ( $A = Ca, Sr, Cd, Pb$ ), в том числе легированных мессбауэровскими нуклидами  $^{57}Fe$  и зондовое мессбауэровское исследование взаимосвязи между локальной структурой полученных манганитов и процессами зарядового, орбитального и спинового упорядочений подрешетки марганца. По актуальности темы, научной новизне, практической значимости и достоверности результатов Работа соответствует "Положению о присуждении ученых степеней" (Постановление Правительства РФ от 24.09.2013 № 842, пункты 9 и 14), а также паспортам специальностей по формуле и области исследований, а ее автор Глазкова Яна Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата

химических наук по специальности: 02.00.01 – неорганическая химия и 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Заведующий Центром коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов ИОНХ РАН, доктор химических наук (специальность 02.00.21 – «Химия твердого тела»)

27.03.2017г. 

Кецко Валерий Александрович

Почтовый адрес: 119991 Россия, Москва, Ленинский проспект, д.31

Рабочий телефон: +7(495)955-48-71

Мобильный телефон: +7(916)4749378

Электронная почта: ketsko@igic.ras.ru

