

"УТВЕРЖДАЮ"

Заместитель проректора по науке
Уральского федерального
университета



Иванов А.О.
2019 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию Ханнанова Бориса Хакимжановича

«Электрическая поляризация, индуцированная
локальными полярными областями фазового расслоения в мультиферроиках
 RMn_2O_5 ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Bi}$) и $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ »

представленной автором на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук
по специальности 01.04.07 – физика конденсированных сред.

В последнее время в физике твердого тела большое внимание уделяется изучению многофункциональных материалов. К таким материалам, в частности, относятся мультиферроики, в которых сосуществуют магнитное и сегнетоэлектрическое упорядочения и возникает магнитоэлектрическая связь, позволяющая управлять их свойствами с помощью магнитного и электрического поля. Наиболее привлекательными являются мультиферроики II-рода, в которых близки температуры магнитного и сегнетоэлектрического упорядочения и сегнетоэлектрическое упорядочение индуцируется магнитным. При этом возникает гигантская магнитоэлектрическая связь, которая представляет интерес для практических применений. Все открытые и исследованные к настоящему времени мультиферроики II-го рода имеют низкие температуры магнитного и сегнетоэлектрического упорядочений (30 – 40 К), а для практического применения необходимо иметь температуры превращений выше комнатно).

Диссертация Ханнанова Б.Х. посвящена изучению мультиферроиков II-го типа RMn_2O_5 , которые при комнатной температуре имеют centrosymmetric состояние. В этих материалах наблюдается зарядовое упорядочение ионов различной валентности (Mn^{3+} и Mn^{4+}). двойной обмен между соседними парами ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} изменяет их пространственное распределение и обеспечивает энергетическую выгодность локальных областей фазового расслоения с ферромагнитными и дипольными корреляциями, которые создают большую магнитоэлектрическую связь при температурах, значительно превышающих температуру сегнетоэлектрического перехода. Наряду с этим, большое фундаментальное значение имеет изучение природы локальных областей фазового расслоения, влияния на эти области типа R иона, внешних электрического и магнитного полей, а также изучение их магнитной и электродипольной динамики. Разбавление ионов R^{3+} ионами Ce^{4+} позволяет управлять концентрациями областей фазового расслоения и появлением сверхструктур при их взаимодействии.

Для исследования в данной работе были выбраны модельные мультиферроики II-го рода $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$. Ион Gd^{3+} находится в S состоянии, и не приводит к локальным искажениям решетки, тогда как немагнитный ион Bi^{3+} , сильно искажает ближайшее окружение. В GdMn_2O_5 и $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ локальные области фазового расслоения подобны, но их концентрация в разбавленном кристалле значительно больше.

Целью работы является установление природы и свойств низкотемпературных магнитного и сегнетоэлектрического упорядочений в GdMn_2O_5 , $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ и BiMn_2O_5 , а также поиск и изучение природы электрической поляризации, индуцированной локальными полярными областями фазового расслоения в интервале температур 5 – 350 К.

Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов и списка цитируемой литературы.

Основное содержание диссертации:

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы ее цели и задачи, приведены основные положения, выносимые на защиту, показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В **первой** главе приведен литературный обзор об истории открытия и основных характеристиках мультиферроиков. Обсуждается природа магнитоэлектрической связи и приводится классификация мультиферроиков. Рассмотрены основные механизмы возникновения сегнетоэлектрического упорядочения, индуцированного магнитным упорядочением в мультиферроиках II-го типа, и подробно рассматриваются свойства изучаемых в диссертации мультиферроиков $R\text{Mn}_2\text{O}_5$ с зарядовым упорядочением ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} . Приводятся данные по механизму формирования локальных областей фазового расслоения в манганитах LnAMnO_3 ($A=\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$). Представлена постановка задачи исследований мультиферроиков.

Во **второй** главе рассмотрены объекты и методы исследования. Описаны методы выращивания монокристаллов и аттестации их структуры, состава и качества. Представлены все использованные методики экспериментального исследования: диэлектрической проницаемости и проводимости; электрической поляризации методом термостимулированного пироэлектрического тока и PUND методом петель гистерезиса; намагниченности и низкотемпературной СВЧ магнитной динамики областей фазового расслоения; высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии. Оригинальным является использование динамического PUND метода измерения петель электрической поляризации локальных полярных областей, позволяющий исключить вклад локальной проводимости.

В **третьей** главе представлены результаты исследования особенностей магнитных свойств GdMn_2O_5 , $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ и BiMn_2O_5 и низкочастотной СВЧ магнитной динамики локальных полярных областей фазового расслоения в интервале температур 5-40 К. При этих температурах области фазового расслоения представляют собой одномерные сверхрешетки, состоящие из ферромагнитных проводящих слоев с ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} в различных соотношениях. Выявленный набор ферромагнитных резонансов отдельных слоев, позволил охарактеризовать их свойства. Наблюдение

магнитной динамики одномерных сверхрешеток подтвердило существование мультиферроидных областей фазового расслоения при низких температурах.

В четвертой, пятой и шестой главах представлены результаты комплексных экспериментальных исследований диэлектрических свойств и электрической поляризации в GdMn_2O_5 , $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ и BiMn_2O_5 в интервале температур 5 – 330 К и высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии, а также проведен их анализ.

Установлено, что в GdMn_2O_5 , $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ и BiMn_2O_5 сегнетоэлектрическое упорядочение возникает лишь при температурах меньше 30-40 К, хотя оно и было ранее предсказано по результатам структурного исследования ряда RMn_2O_5 кристаллов. Методом синхротронного резонансного рентгеновского рассеяния удалось обнаружить слабоинтенсивные рефлексы, которые не могли быть описаны центральной симметрией.

Впервые было показано, что в GdMn_2O_5 без внешнего электрического поля при $T \leq T_C$ образуется однородное моноклинное сегнетоэлектрическое упорядочение в сильном внутреннем поле, формируемом вдоль оси *b* обменной стрикцией. Приложение однородного поля вдоль этой оси лишь ослабляет обменно-стрикционную поляризацию. Заметное влияние поля наблюдается лишь вблизи точки Кюри. Этот эффект менее выражен в $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ и BiMn_2O_5 легированием ионами Ce^{4+} и искажениями решетки ионами Bi^{3+} , нарушающими однородность обменной стрикции.

Впервые было установлено, что благодаря наличию в GdMn_2O_5 , $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ и BiMn_2O_5 ионов Mn с различными валентностями в результате баланса сильных конкурирующих взаимодействий, при температурах выше комнатной формируются наноразмерные динамически равновесные полярные области фазового расслоения. Конкурирующими взаимодействиями являются: двойной обмен, обусловленный туннелированием электронов между парами ионов Mn^{3+} - Mn^{4+} ; взаимодействие Яна-Теллера, приводящее к локальным искажениям октаэдров вблизи ионов Mn^{3+} ; а также Кулоновское отталкивание электронов в локальных областях фазового расслоения, благодаря первым двум взаимодействиям. Наноразмерные области наряду с сегнетоэлектрическим упорядочением обменно-стрикционной природы, определяют температурные зависимости диэлектрических свойств и электрической поляризации.

Впервые, наряду с сегнетоэлектрическим упорядочением обменно-стрикционной природы, обнаружена электрическая поляризация иной природы, существующая при температурах больше T_C , которая вызвана локальными полярными областями фазового расслоения, формирующими замороженное суперпараэлектрическое состояние. Отклик электрической поляризации на электрическое поле имеет вид петель гистерезиса с остаточной поляризацией.

Установлено, что в исследованных мультиферроиках выполняются все рассмотренные в статье Глинчук с соавторами условия, необходимые для возникновения суперпараэлектрического и замороженного суперпараэлектрического состояний системы наноразмерных сегнетоэлектрических областей в центросимметричной диэлектрической матрице. Проведенное исследование является первым экспериментальным наблюдением этого замороженного суперпараэлектрического состояния.

Существование наноразмерных полярных областей при комнатной температуре было подтверждено расщеплением Брэгговских рефлексов, полученных высокоразрешающей трех-кристальной рентгеновской дифракцией. Существование таких областей при низких температурах подтверждено измерениями СВЧ магнитной динамики при отклике магнитной системы областей фазового расслоения на приложенное магнитное поле. Обнаруженное влияние магнитного поля на электрическую поляризацию локальных областей фазового расслоения указывает на мультиферроидную природу таких областей.

В **заключении** подводятся итог работы и кратко излагаются основные результаты диссертационной работы.

Достоверность полученных результатов и **обоснованность** выводов и основных положений, выносимых на защиту, обеспечивается устойчивой воспроизводимостью экспериментальных результатов; использованием аттестованных измерительных приборов и экспериментальных установок; аттестованных методик измерений и методов обработки экспериментальных данных; согласием результатов, полученных различными методами, и отсутствием противоречий известным в литературе данным и представлениям.

Замечания по диссертации:

1. В обзорной части диссертационной работы указано, что существование локальных областей фазового расслоения в мультиферроиках $R\text{Mn}_2\text{O}_5$ было обнаружено ранее. Вместе с тем, автор диссертационной работы отмечает этот факт среди своих главных результатов.
2. Следовало более четко разделить результаты исследований GdMn_2O_5 , полученные без участия автора диссертационной работы, в частности, опубликованные в [50] и с его участием.
3. В диссертационной работе отсутствует последовательное сравнение характеристик исследованных материалов с ранее хорошо изученными EuMn_2O_5 с указанием аналогий и особенностей.
4. Диссертант использует терминологию, отличающуюся от общепринятой: (а) *мультиферроичная* природа, вместо мультиферроидная, (б) *однодоменное сегнетоэлектрическое упорядочение* вместо монодоменное состояние, (в) *поляризация* вместо спонтанная поляризация.
5. Текст диссертационной работы не свободен от опечаток и стилистических ошибок, например: на стр. 5 - *проблемы выяснения природы*, на стр. 17 - программа обработки *результатов экспериментальных данных*,
6. Ошибочно указано название конференции *Российская - Балтийская – Японская конференция 14-TH RCBJSF* вместо
7. Выращиванию исследованных кристаллов в диссертационной работе посвящен отдельный раздел, однако вся информация сводится к одному предложению.

Представленные замечания не влияют на обоснованность выносимых автором на защиту положений. Основные результаты работы опубликованы, доложены на конференциях, апробированы на авторитетных научных семинарах.

Автореферат правильно отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа Ханнанова Б.Х. полностью отвечает требованиям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года (№ 842), ред. От 02.08.20116, а ее автор Ханнанов Борис Хакимжанович заслуживает присвоения ученой степени кандидата

физико-математических наук по специальности 01.04.07 “физика конденсированного состояния”.

Результаты, представленные в диссертации Б.Х. Ханнанова, могут быть использованы в научных исследованиях, проводимых в области физики магнетизма и сегнетоэлектричества в ФТИ РАН им А.Ф. Иоффе, ИОФ РАН им. А.М. Прохорова, ФИ РАН им П.Н. Лебедева, ИФТТ РАН, ИФ СО РАН им. Л.В. Киренского, КФТИ РАН им. Е.К. Завойского, ИФМ УрО РАН им М.Н. Михеева, МГУ им М.В. Ломоносова, МФТИ, СПбГУ, ПИЯФ им Б.П. Константинова, ИКРАН им Л.В. Шубникова, РНЦ Курчатовский Институт, Казанском (Приволжском) Федеральном Университете, Южном (Ростовском) Федеральном Университете и Санкт-Петербургском государственном университете “ЛЭТИ”.

Отзыв о диссертации Б.Х. Ханнанова обсужден и утвержден на заседании кафедры физики конденсированного состояния и наноразмерных систем института естественных наук и математики УрФУ, протокол № 5 от 07 мая 2019 года. Присутствовало на заседании: 27 человек. Результаты: «за» - 27 человек, «против» - 0 человек, «воздержались» - 0 человек.

Отзыв составлен главным научным сотрудником научно-исследовательского института физики и прикладной математики, профессором кафедры физики конденсированного состояния и наноразмерных систем института естественных наук и математики ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», доктором физико-математических наук (специальность 01.04.10 – Физика полупроводников и диэлектриков), профессором Шуром Владимиром Яковлевичем.

Я согласен на обработку моих персональных данных:

Шур Владимир Яковлевич

Место работы: ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Должность: главный научный сотрудник

Адрес места работы: 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

E-mail: vladimir.shur@urfu.ru

Сайт: www.urfu.ru, nanocenter.urfu.ru

Телефон: (343)3899568

A handwritten signature in blue ink, consisting of stylized, overlapping loops and lines, positioned to the right of the contact information.