

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Новохацької Анастасії Олександрівни «Вплив надлишкового марганцю на формування структури і магніторезистивних властивостей легованих манганітів»**, подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

Актуальність теми дисертації не викликає сумнівів, оскільки присвячена вивченню найбільш складного питання про основний стан систем сильно корельованих електронів у конденсованих середовищах зі змішаною валентністю. Дане завдання безпосередньо пов'язане і з вирішенням такої основної проблеми століття, як встановлення механізму високотемпературної надпровідності. До зазначених об'єктів відносяться й леговані манганіти, які з практичної точки зору їх застосування в приладах магнітного запису, в якості робочих тіл рефрижераторів, у сенсорах електроструму і магнітного поля і т. д. мають величезні перспективи. В дисертаційній роботі А.О. Новохацької представлені результати експериментального дослідження впливу надлишкового марганцю на формування структури і магніторезистивних властивостей порошкових і керамічних легованих манганітів.

Незважаючи на те, що за останні 20 років накопичено досить великий об'єм експериментальних і теоретичних даних для вивчення природи магніторезистивного ефекту в манганітах, дотепер не встановлено твердо конкретний механізм цього явища. Основна причина в тому, що манганіти мають досить складну кристалографічну й електронну структуру, яка в значній мірі може істотно залежати від умов одержання зразків. Ряд таких факторів, як неконтрольована наноструктуризація, нестехіометрія і структурні неоднорідності, породжують додаткові труднощі в сертифікації зразків, що створює проблеми при інтерпретації отриманих експериментальних даних. В літературі наведено багато результатів лише для порошкових зразків із різним розміром частинок. Майже відсутні дані щодо впливу структури кераміки, яка сформована при різних температурах

спікання, на магнітні й магніторезистивні властивості легованих манганітів. Також практично не вивчено вплив надлишкового марганцю на формування структури й фізичних властивостей порошкових і керамічних манганітів. Тому дослідження дисертантом структурних і магнітотранспортних властивостей легованих манганітів з надлишком марганцю і різними температурами спікання є **актуальним** і має **практичне значення** як з точки зору одержання нових знань щодо природи виникнення колосального магніторезистивного ефекту, так і для технологічного використання цих наноструктурованих матеріалів зі стабільним фазовим складом.

Наукова цінність дисертації полягає в тому, що в роботі запропоновано метод керування магнітними і електротранспортними властивостями легованих манганітів у нанокристалічному і керамічному станах за допомогою впливу надлишкового марганцю і температури спікання на формування їх мікроструктури.

Наукові положення, висновки і рекомендації дисертації досить **обґрунтовані і достовірні**, що підтверджується комплексним підходом при одержанні експериментальних даних з використанням рентгенофазового аналізу, скануючої електронної мікроскопії, рентгенівського мікроаналізу магнітометрії і чотирьохзондової вимірювальної методики для електронного транспорту. Для досягнення поставленої мети А.О. Новохацька дослідила магнітні властивості нановимірних легованих манганітів з надлишковим марганцем залежно від розміру кристалітів і встановила закономірності впливу надлишкового марганцю на формування їх структури і фізичних властивостей. **Вперше** встановлено, що для лантан-стронцієвих порошкових манганітів зі стехіометричним вмістом марганцю не спостерігається спікання кристалітів аж до температури 1200 °С, тоді як у зразках з надлишком марганцю вже при 1000 °С виявлено зростання зерна і виділення марганцю на границях зерна. Також **новим** є висновок про те, що надлишковий марганець у манганітовій кераміці обумовлює шарову

субструктуру зерна і зберігається склад стехіометричної манганітової фази. Це обумовлює істотний вплив на магнітні властивості легованих манганітів.

Дисертація А.О. Новохацької виконана згідно з напрямком наукових досліджень Донецького фізико-технічного інституту ім. О.О. Галкіна НАН України, а також відповідно до бюджетної тематики і конкурсних проектів відділу. Результати роботи були представлені на міжнародних конференціях.

Основні результати дисертації опубліковані в 34 наукових роботах, з них 7 статей у професійних журналах, 7 статей у наукових журналах і 20 тез наукових конференцій.

Структура дисертаційної роботи А.О. Новохацької є внутрішньо логічною, а тому й легко зрозуміла. Дисертація складається із вступу і п'яти розділів, висновків і списку використаних джерел з 108 найменувань.

У **вступі** обґрунтована актуальність теми дисертаційної роботи і її зв'язок з науковими програмами. Сформульована мета й завдання дослідження, а також експериментальні методи вимірів і наведені дані щодо апробації роботи й кількості публікацій.

У **першому розділі** представлено літературний огляд по темі дисертаційної роботи. Розглянута теорія подвійного обміну, яка описує природу феромагнетизму в манганітах. Досліджується вплив різних видів нестехіометрії на магнітні й транспортні властивості манганітів. Також аналізуються феноменологічні моделі стрибкової провідності.

У **другому розділі** представлено комплекс експериментальних методів досліджень, а також методи синтезу вихідних нановимірних порошків, температурні режими спікання для одержання керамічних зразків. Наведені основні конструкційні характеристики використовуваного устаткування для досліджень в широкому інтервалі температур і величин магнітних полів.

У **третьому розділі** досліджується вплив надлишкового марганцю на структуру й магнітні властивості нановимірних легованих манганітів. Встановлено, що в наноструктурованому манганіті $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ феромагнітна фаза виникає при мінімальному розмірі кристалітів порядку 10

нм. Також надлишковий марганець сприяє одержанню однофазного матеріалу з меншими розмірами кристалітів.

У **четвертому розділі** наведені результати дослідження еволюції формування мікроструктури й магнітних властивостей легованих манганітів залежно від надлишкового марганцю при спіканні в широкому діапазоні температур 800-1500 °С. Тут варто відзначити висновок про те, що наявність надлишку марганцю змінює механізм зростання зерна кераміки з формуванням його складної шаруватої субструктури.

У **п'ятому розділі** з порівняльного аналізу питомого опору встановлено, що з ростом температури спікання манганіти з надлишком марганцю демонструють структурну стійкість, пов'язану зі слабкою зміною залишкового опору на відміну від стехіометричних сполук. Наявність надлишкового марганцю в керамічних легованих манганітах послабляє процеси розсіювання, які практично не залежить від розміру зерна зі збільшенням температури спікання. Формування субструктури зерна сприяє збільшенню об'ємної частки ФМ фази й відображаються в зниженні питомого опору на кілька порядків і підвищенні ефекту КМО в 2-3 рази в порівнянні з керамікою з однорідною структурою зерна. Для пояснення отриманих результатів в главі запропонована якісна модель каналів провідності в легованих керамічних манганітах залежно від мікроструктури зерна.

Необхідно відзначити деякі зауваження щодо змісту дисертації.

1. На рис.1.13 (в) сказано, що при $s'' > s' > s$ реалізується суперпарамагнітний стан. Як видно з рис. 1.12, нижче T_C реалізується магнітний порядок. Тому тут не може існувати суперпарамагнетизм. Якщо говорити про блокування магнітного моменту, то на сприйнятливості повинен спостерігатися при $T \sim T_B$ максимум, що не показують криві на рис. 12 а.

2. На с. 43 дається посилання на роботу 1995 р. [40], у якій зазначено, що інтеграл перескоку $t \sim \cos(\theta)$ і кут θ піддається впливу магнітного поля. Численні наступні дослідження суперечать даному твердженню (див. огляд

J. M. D. Coey, M. Viret. Adv.in Phys. V. 48, N2.- P. 167-293), тому що θ визначається в основному анізотропією обмінної взаємодії і концентрацією іонів Mn^{4+} . Тому на розмір полярона температура впливає слабо. Розмір полярона визначається зворотною величиною константи електрон-фононої взаємодії. Таким чином, твердження «Характерний розмір полярона може змінюватися від "малого" при високій температурі до "великого" при низькій не зовсім коректно.

3. В дисертації не відображена повною мірою роль електрон-фононої і хундівської взаємодій при описі магнітних і транспортних явищ у лантан-стронцієвих і лантан-кальцієвих манганітах. Представлена в розділі 5.4 якісна модель магнітотранспортних властивостей залежно від структури в керамічних манганітах не пояснює аналогічних явищ у монокристалічних і плівкових манганітах.

4. В дисертації результати дослідження зразків з надлишковим марганцем показали, що іони надлишкового марганцю виділяються на границях зерен. Таким чином, у досліджуваних зразках повинні змінитися індекси хімічних формул. У той же час у таблицях і на графіках зазначено сполуки з первинними хімічними формулами. Тому важко встановити об'єкт дослідження в кожному конкретному випадку.

Зазначені недоліки не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи А.О. Новохацької, на її високий науковий рівень і остаточні висновки. Результати роботи підтверджуються також списком публікацій, який містить в собі провідні вітчизняні й закордонні наукові видання.

Автореферат дисертації А.О. Новохацької відповідає змісту роботи й повністю відображає всі результати, положення й висновки, що виносяться на захист.

Вважаю, що дисертаційна робота «Вплив надлишкового марганцю на формування структури і магніторезистивних властивостей легованих манганітів» відповідає вимогам пп. 9, 11, 12, 13 „Порядку присудження

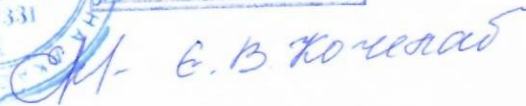
наукових ступенів”, затвердженою постановою КМУ №567 від 24.07.2013 р. з відповідними наступними змінами і є закінченою науковою працею виконаною на високому науковому рівні, а Новохацька Анастасія Олександрівна безумовно заслуговує присвоєння наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Головний наук. співр.
Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова
НАН України,
д-р фіз.-мат. наук, ст. наук. співр.



/ Зубов Е.Є. /



 Е. В. Кочелаб