

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

1. Актуальність та практичне значення роботи.

Леговані манганіти є одним із типів матеріалів, в яких виявлено ефект колосального магнітоопору – явища, яке знаходить широке практичне застосування, наприклад, в магнітних головках для зчитування та запису інформації, сенсорах електроструму та магнітного поля, тощо. Інтенсивні дослідження, що були проведені і проводяться з метою визначення природи ефекту колосального магнітоопору, здійснюються і в напрямку дослідження нанорозмірних порошкових і керамічних легованих манганітів, за результатами яких було виявлено ряд нових ефектів. Зокрема, окрім ефекту колосального магнітоопору при температурі фазового переходу у керамічних манганітах, через наявність границь зерен, з'являється низькотемпературний магніторезистивний ефект в значно широкому інтервалі температур нижче температури переходу і при меншому магнітному полі, яким можна керувати, змінюючи розмір зерна. Хоча і в літературі наведено багато результатів по дослідженню розмірних ефектів в порошкових матеріалах, проте досить мало інформації про вплив структури та характерних її розмірів на властивості компактованих матеріалів.

До недавнього часу практично не вивчено вплив надлишкового марганцю на формування структури та фізичних властивостей порошкових та керамічних манганітів. Саме тому вивчення структури і магнітотранспортних властивостей легованих манганітів з надлишком марганцю під дією температури спікання є **актуальним**, як для отримання нових знань щодо природи виникнення колосального магніторезистивного ефекту, так і для практичного використання цих матеріалів.

2. Загальна характеристика роботи

Дисертаційна робота є завершеною науковою працею. Вона складається зі вступу, п'яти розділів, висновків та списку використаних джерел із 108 найменувань.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи та її зв'язок з науковими програмами, сформульовані мета та задачі дослідження, визначені методи, об'єкт і предмет дослідження, вказані наукова новизна і практична цінність отриманих результатів, особистий внесок автора, а також наведені дані щодо апробації роботи і кількості публікацій та дані про структуру та обсяг дисертації.

У **першому розділі** наведено глибокий та критичний аналіз виконаних наукових досліджень в напрямку теми дисертаційної роботи. Його глибина свідчить про достатню обізнаність дисертанта в цьому напрямку. На основі такого аналізу і були сформульовані напрямки подальших досліджень

В **другому розділі** представлено обґрунтування вибору об'єктів дослідження, представлено методи синтезу вихідних нанорозмірних порошків, температурні режими спікання для отримання керамічних зразків. Розглянуто методи, які використано для дослідження їх властивостей. Приведено основні технічні характеристики використовуваного обладнання.

В **третьому розділі** представлено результати дослідження фізичних властивостей нанорозмірних легованих манганітів з і без надлишкового марганцю. Проведено вивчення властивостей $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ манганіту з розмірами кристалітів від 6 до 170 нм.

В цьому розділі також проведено дослідження впливу надлишкового марганцю на особливості синтезу манганітів складів $(\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$, $(\text{La}_{0,65}\text{Ca}_{0,35})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$, $(\text{Nd}_{0,67}\text{Sr}_{0,33})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3\pm\Delta}$ ($x=0$ і $0,2$), та визначено оптимальні умови цього синтезу. Проаналізовано роль марганцю у формуванні структури і у феромагнітному упорядкуванні.

В **четвертому розділі** наведено результати дослідження еволюції формування мікроструктури та магнітних властивостей легованих манганітів з надлишковим марганцем при спіканні в широкому діапазоні температур від 800

до 1500°C. За результатами дослідження структури легованих манганітів різних складів встановлено вплив надлишкового марганцю на еволюцію структури при спіканні за різних температур та зв'язок структур з магнітними властивостями.

В п'ятому розділі наведені результати досліджень магнітотransпортних властивостей манганітової кераміки без і з надлишковим марганцем, спеченої в діапазоні температур від 800 до 1500 °C. Визначено роль легування марганцю та ефектів, пов'язаних з його впливом на структуру та склад, у формуванні електротransпортних, магнітотransпортних та магнітних властивостей. Для пояснення отриманих результатів запропоновано якісну модель каналів провідності в легованих керамічних манганітах в залежності від мікроструктури зерна.

3. Обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій.

Метою роботи є управління магнітними та електротransпортними властивостями легованих манганітів в нанокристалічному та керамічному станах за допомогою впливу надлишкового марганцю і зміни температури спікання на формування їх мікроструктури.

Обґрунтованість наукових результатів забезпечується коректним застосуванням методів дослідження та аналізом отриманих результатів з урахуванням сучасних уявлень щодо структури порошкових і керамічних легованих манганітів і їх магнітних і резистивних властивостей

4. Достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій.

Достовірність результатів, отриманих в дисертаційній роботі Новохацької А.О., обумовлена застосуванням сучасних і апробованих технологічних методик формування керамічних матеріалів, експериментальних методів дослідження їх структури, фазового складу, магнітних та електричних властивостей.

Коректність результатів підтверджується їх комплексністю; повторюваністю, узгодженням із результатами інших авторів, а запропоновані у роботі моделі якісно пояснюють експериментальні результати.

5. Повнота викладу результатів дисертації в опублікованих працях

Основні результати дисертації висвітлені в 34 наукових роботах, з них 7 статей у фахових журналах, 7 статей у наукових журналах та 20 тез наукових конференцій.

У публікаціях відсутні матеріали, що дублюються, а автореферат повністю відповідає змісту дисертації.

6. Наукова новизна результатів дослідження.

Знайомство з оригінальними результатами дисертаційної роботи дозволяє сформулювати положення, які визначають її наукову новизну:

– Вперше проведено систематичне та комплексне дослідження впливу надлишкового марганцю в керамічних манганітах і встановлено, що надлишок марганцю у початковій шихті дозволяє отримувати однофазні порошки з розміром частинок порошку у два рази меншими, ніж у манганітах без надлишку марганцю. Зроблено припущення, що основним механізмом гальмування росту частинок порошку є часткова сегрегація іонів надлишкового марганцю на їхню поверхню. Показано, що надлишковий марганець сприяє збереженню фазового складу манганітової фази та рівномірному розподілу легуючих елементів і при одержанні компактованих матеріалів.

– Вперше виявлено, що формування субструктури зерна в манганітах з надлишковим марганцем обумовлює збільшення магнітної однорідності матеріалу, зниження питомого опору на 1-4 порядки та зростання колосального магніторезистивного ефекту у 2-3 рази.

– Запропоновано модель залежності магнітотранспортних властивостей в легуваних керамічних манганітах, що враховує структурні особливості одержаних керамічних манганітів.

7. Наукове та практичне значення результатів дослідження

Отримані дані мають безпосереднє практичне значення і є науковою основою обґрунтування для створення легуваних манганітів з розміром від 10 нм зі стабільними фазовим складом і структурою. У подальшому отримані результати можуть бути використані для розроблення подібного роду керамічних матеріалів для різних практичних цілей. Визначені закономірності зміни

мікроструктури керамічних легованих манганітів при спіканні в інтервалі 800-1500°C дозволяють прогнозувати особливості магнітних та резистивних властивостей при наявності надлишкового марганцю, що особливо важливо в практиці.

7. Дискусійні положення та зауваження до дисертації

1. Розмір кристалітів синтезованих порошків $\text{La}_{0,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_{3\pm\Delta}$ складає 6 ± 1 нм, що встановлено за результатами досліджень ТЕМ (або рентгенівського фазового аналізу). Однак в тексті не наведено, яким чином визначався цей розмір (та й розмір інших часточок), а саме зображення (рис.3.1) не дає чіткого уявлення про розмір частинок. Крім того, посилання [60] не є авторським, і його використання на стор.68 є недоцільним.

2. Рис.3.1 підписано як «рентгенограма», а рис.3.3 – «дифрактограми». Посилання в тексті до рис.3.1 містить «за результатами рентгенофазного аналізу ... (рис.3.1)» синтезовані порошки є однофазними, але наведена дифракційна картина не містить «маркерних» позначень, що могли б ідентифікувати цей матеріал, як однофазний.

3. Висновок про те, що надлишковий Mn "дрейфує" в поверхневий шар було отримано з порівнянь іонних радіусів, але безпосереднього експериментального підтвердження цьому не надано. Даний висновок можна було б підтвердити, провівши дослідження елементного складу часточок, або принаймні провівши дослідження "концентраційного" впливу Mn на структуру та властивості, а фіксований надлишковий вміст не є достатнім для такого висновку.

4. Не обгрунтованим і не зрозумілим є твердження, що " зниження внеску поверхневого натягу зі зростанням розміру частки, призводить до зменшення товщини «магнітно мертвого» приповерхневого шару і збільшення магнітної однорідності матеріалу всередині кристалітів" (стор.70), оскільки товщина поверхневого шару наближено повинна залишатися однаковою для різних за розміром частинок. Зміни ж магнітних властивостей можуть відбуватися і по іншим причинам, наприклад, внаслідок стиснення чи розтягу структури при зростанні долі поверхневого натягу зі зменшенням розміру частинки,

трансформації (дискретизації) електронної структури для частинок малих розмірів та інші.

5. В розділі 4 наведені результати досліджень температурних залежностей уявної частини динамічної магнітної сприйнятливості χ'' . Складна їх форма пояснюється з точки зору наявності декількох феромагнітних фаз з температурами Кюрі, що визначаються з мінімумів $d^2\chi''/dT^2$. Однак це не завжди відповідає дійсності. Наприклад, як можна пояснити той факт, що на залежності дійсної частини магнітної сприйнятливості χ_{ac} на рис.4.18 наявний лише один магнітний перехід (одна T_c), в той же час $d^2\chi''/dT^2$ має декілька мінімумів, тобто наявно декілька T_c .

6. Апроксимаційна точність не є адекватним підтвердженням моделі для опису температурних залежностей електроопору, оскільки рівнянням (5.1) містить аж сім апроксимаційних параметрів. Крім того, розглянута модель не враховує низку ефектів, пов'язаних із зернограничним розсіюванням, що особливо важливо при малому розмірі зерен, та внесків, обумовлених немагнітними фазами.

7. Не зовсім зрозуміло, що вкладається в поняття "ширина магнітного переходу". Цей термін практично не використовується у фізиці магнітних матеріалів, а принцип визначення ΔT за температурними залежностями магнітної сприйнятливості, наведений на рис.3.2,г, має певну "невизначеність" особливо для температури, що характеризує "початок" такого переходу (див. особливо залежність $\chi_{ac}(T)$ для зразків з розміром зерен 90 нм). Чи не можна розглядати цей параметр, як певний параметр, що характеризує певну композиційну або структурну неоднорідність різних зерен? Останні будуть характеризуватися певним розподілом T_c . Саме наявність цього розподілу і може обґрунтувати введення температурно-залежних долей феромагнітної (або парамагнітної) фаз, що також використано для інтерпретації температурних залежностей електроопору.

8. Значення χ_{ac} залежить від величини магнітного поля (див. наприклад рис.32,д). Однак в роботі не вказано при якому магнітному полі визначено цю величину, що досить важливо при аналізі магнітних властивостей.

9. В роботі бажано було б провести дослідження дефектності структури манганітної фази. Як на мій погляд, вона і може відігравати важливу роль у визначенні магнітних, магніторезистивних та резистивних параметрів.

10. Робота містить низку орфографічних, стилістичних та граматичних помилок. Переважно вони обумовлені використанням русизмів, або не зовсім коректним перекладом термінів та слів на українську мову.

8. Відповідність дисертації встановленим вимогам

Усі вказані зауваження не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи Новохацької А.О. Без сумніву, робота представляє собою завершену кваліфікаційну працю, яка базується на значному обсязі експериментального матеріалу, надійності та коректності отриманих результатів.

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».

Офіційний опонент,
професор кафедри фізики металів
Київського національного університету
імені Тараса Шевченка, доктор
фізико-математичних наук, професор



М. П. Семенко

