

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу **ЛЕДЕНЬОВА Микити Олексійовича «МАГНІТОТРАНСПОРТНІ ТА ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НЕСТЕХІОМЕТРИЧНИХ СКЛАДІВ ВІСМУТ-ВМІЩУЮЧИХ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ МАНГАНІТІВ ЗІ СТРУКТУРОЮ ПЕРОВСКІТУ»**, поданої на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

Дисертаційну роботу Леденьова Микити Олексійовича присвячено вирішенню **актуальної** проблеми фізики твердого тіла по встановленню закономірностей впливу домішкових атомів і точкових дефектів вакансійного типу на формування структурних, магнітних, діелектричних, магніторезонансних, резистивних і магніторезистивних властивостей керамічних зразків рідкісноземельних манганітів і феритів вісмуту із різним відхиленням від стехіометрії. Удосконаленим експрес-методом швидкого рідкого спікання отримані однофазні склади мультифероїків фериту вісмуту  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ , діелектричні властивості яких було досліджено в широких частотних діапазонах  $1 - 10^6$  Гц та  $8 - 12$  ГГц. Встановлено, що всі зразки мають аномально великі значення відносної діелектричної проникності в низькочастотному діапазоні. У роботі також експериментально побудовані фазові діаграми магнітного та провідного станів, які дозволяють встановлювати взаємозв'язок між складом, дефектністю структури та властивостями рідкісноземельних манганітів. Проведені дослідження щодо встановлення впливу надстехіометричного марганцю на збільшення магнітоопору та діелектричної проникності у НВЧ діапазоні. Особливої уваги заслуговує вирішення питання стосовно транспортних властивостей вісмут-вміщуючих рідкісноземельних манганітів із заміщенням надстехіометричного марганцю  $3d$ -іонами перехідних металів. У наближенні моделі полярону малого радіуса отримано інформацію щодо поведінки  $e_g$ -електронів провідності та встановлено, що серед домішкових  $3d$ -іонів Cr, Fe, Co і Ni найбільший вплив на зміни магнітних, резистивних і магніторезистивних властивостей мають іони заліза.

Обрана тема дисертаційної роботи Леденьова М. О. є **актуальною** та відповідає напрямку фізики твердого тіла, оскільки в дисертації розглядаються та вивчаються вплив зовнішніх факторів (температури, магнітних і електричних полів), дефектів кристалічної будови та домішкових атомів на структурні, кінетичні, резонансні, магнітні та діелектричні властивості твердих тіл.

**Відповідність теми дисертації науковим програмам, планам, темам.** Дисертаційна робота Леденьова М. О. виконана у відділі фазових перетворень Донецького фізико-технічного інституту імені О. О. Галкіна НАН України в рамках тематичного плану інституту відповідно до відомчої

теми: «Розробка комплексних середовищ на основі складних оксидів для пристроїв з електричними і магнітними взаємодіями» (номер державної реєстрації 0112U000107, термін виконання 2012–2014 рр.), «Вплив статичних і динамічних взаємодій на властивості багатофункціональних матеріалів різної розмірності і дефектності» (номер державної реєстрації 0112U000106, термін виконання 2012–2016 рр.), «Зміна фізичних станів багатофункціональних матеріалів в критичних умовах, та пошук шляхів використання цих змін на практиці» (номер державної реєстрації 0117U000250, термін виконання 2017–2021 рр.).

Дисертація складається з анотації, переліку умовних позначень і скорочень, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних літературних джерел та одного додатка.

У вступі викладено актуальність теми дисертації, її зв'язок із науковими програмами, сформульовані мета та завдання досліджень, наукова новизна, практична цінність отриманих результатів, наведено результати про наукові публікації здобувача, вказано структуру та об'єм дисертації.

У першому розділі «Дефектність структури та властивості рідкісноземельних манганітів і феритів вісмуту зі структурою перовскіту (огляд літератури)» стисло представлені основні дані літературних джерел стосовно манганітів і феритів вісмуту зі структурою перовскіту.

У другому розділі «Способи отримання та методи дослідження зразків» описано дві методики приготування керамічних зразків і десять експериментальних методів їх дослідження.

Третій розділ «Вплив ізовалентного заміщення в *A*-підгратці на дефектність структури та функціональні властивості рідкісноземельних перовскітів» присвячено дослідженню структури, її дефектності та функціональних властивостей рідкісноземельних манганітів і вісмут-вміщуючих мультифероїків із ізовалентним заміщенням *A*-катіона.

У четвертому розділі «Вплив неізовалентного заміщення в *A*-підгратці та надстехіометричного марганцю на дефектність структури, магнітні та діелектричні властивості рідкісноземельних манганітів» проведено експериментальні дослідження по впливу неізовалентних заміщень *A*-катіона та надстехіометричного марганцю на структуру, її дефектність, магнітотранспортні, магніторезонансні та діелектричні властивості нестехіометричних складів рідкісноземельних манганітів.

П'ятий розділ «Вплив заміщень марганцю *3d*-іонами на дефектність структури та функціональні властивості вісмут-вміщуючих рідкісноземельних манганітів» присвячено встановленню закономірностей впливу заміщень стехіометричного марганцю *3d*-іонами перехідних металів (Cr, Fe, Co, Ni) на структурні, магнітні, резистивні, магніторезистивні, мікроструктурні та діелектричні властивості нестехіометричних складів Ві-вміщуючих рідкісноземельних манганітів. На основі аналізу магнітних і

магніторезистивних даних визначено склад рідкісноземельного манганіту  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$  в якості базового з оптимальною концентрацією вісмуту, що володіє найбільшою величиною намагніченості та магнітоопору поблизу температури Кюрі.

У дисертаційній роботі Леденьова М. О. отримано, на мою думку, наступні **нові найбільш вагомні результати**:

1. Показано, що зменшення температур фазових переходів у рідкісноземельних манганітах при ізовалентному заміщенні *A*-катиону іоном із ряду лантановидів  $Ln = \text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$  і  $\text{Eu}^{3+}$  обумовлено збільшенням дефектності структури в результаті не тільки підвищення температури відпалу, а й зменшення розміру іону *Ln*.
2. Вперше встановлено, що реальна перовскітова структура мультифероїка  $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  є дефектною, містить катіонні та аніонні вакансії, а також різновалентні іони заліза  $\text{Fe}^{2+}$  та  $\text{Fe}^{3+}$ . Удосконалено експрес-методику отримання однофазних Ві-вміщуючих перовскітів із високими значеннями діелектричної проникності.
3. Вперше виявлено, що поліпшення магнітних і провідних властивостей у рідкісноземельних манганітах із надстехіометричним марганцем при неізовалентному заміщенні *A*-катиону одновалентними іонами  $\text{Ag}^+$  та  $\text{K}^+$  обмежено діапазоном концентрацій до 20% і при подальшому заміщенні *A*-катиону незначні зміни магнітотранспортних властивостей обумовлено зміною дефектності структури.
4. Показано, що покращення магнітотранспортних властивостей і збільшення відносної діелектричної проникності в НВЧ діапазоні у рідкісноземельних манганітах із надстехіометричним марганцем обумовлено зменшенням концентрації катіонних вакансій у *B*-позиціях і збільшенням концентрації іонів  $\text{Mn}^{2+}$  в *A*-позиціях.
5. Вперше встановлено, що у Ві-вміщуючих рідкісноземельних манганітах  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1-x}\text{B}_x\text{O}_{3-\delta}$  при заміщенні надстехіометричного марганцю *3d*-іонами  $B = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$  відбувається зниження температур фазових переходів, збільшення питомого опору, зменшення магніторезистивного ефекту та розширення температурного діапазону магнітного фазового розшарування. Найбільш сильний вплив на зміну магнітотранспортних властивостей мають іони заліза, для яких константа електрон-фононної взаємодії набуває максимальних значень.

**Наукова та практична цінність отриманих результатів** полягає в тому, що отримано склади манганітів  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{K}_x\text{Mn}_{1+x}\text{O}_{3-\delta}$  із  $x \geq 0.2$ , що представляють інтерес їхнього практичного застосування в якості матеріалів для покриття резонаторів у НВЧ техніці; отримано склад  $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$  із найбільш високими значеннями діелектричної проникності в діапазоні

кімнатних температур та визначено оптимальні умови отримання однофазних мультифероїків фериту вісмуту; досліджено склад  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$ , який має найбільшу намагніченість і магнітоопір при температурі близької до температури Кюрі.

Слід зазначити, що отримані результати в дисертаційній роботі є **науково обґрунтованими**, мають фізичну інтерпретацію, проаналізовані, добре узгоджуються з іншими літературними даними та зроблені на високому рівні завдяки використанню 10 різних сучасних наукових експериментальних методик. **Достовірність** одержаних результатів та зроблених висновків не викликає сумнівів.

Наукові положення, що зроблені в дисертаційній роботі, отримано Леденьовим М. О. **вперше**. Сама дисертація логічно викладена, має багато наглядно ілюстрованих рисунків, графіків і таблиць, а також теоретичних розрахунків із використанням сучасних моделей фізики твердого тіла.

Переходячи до критики дисертації Леденьова М. О., вважаю за необхідне висловити наступні зауваження:

1. У тексті дисертації існують випадки використання слів у неправильному відмінку («параметру» стор. 104, 115, 124, 150, 157; «катіону» стор. 176, 177 і т. ін.), а також іншомовних слів із невірним перекладом (див. рис. 2.2 «Эхо» стор. 73). Вважаю, що у Розділі 4.1.1 на вставці до рисунку 4.2 (стор. 115) необхідно вказати похибку експериментальних даних.
2. У Висновках (стор. 176-177) вважаю, що перше та останнє положення, що виносяться на захист, відносяться більше до основних результатів роботи ніж до самих висновків. На мою думку їх необхідно було б переформулювати або замінити.
3. У Розділі 5 (стор. 138-140), автор дисертації розглядає температурні залежності намагніченості вісмут-вміщуючий рідкісноземельних манганітів  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.3-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1.1}\text{O}_{3-\delta}$  в широкому концентраційному діапазоні. Не зрозуміло, чому із зростанням концентрації іонів вісмуту в таких складах спостерігається немонотонний характер зміни намагніченості, а також з'являються додаткові АФМ і ферімагнітні фази?
4. У роботі автором досліджено нестехіометричні склади із надлишком марганцю та зроблено висновок про те, що в деяких випадках існує двовалентний іон марганцю в А-позиції перовскітової структури. На основі яких міркувань або припущень зроблено такий висновок і чи має це твердження якесь підтвердження у світовій науковій літературі?
5. В попередніх дослідженнях керівника дисертаційної роботи так і в роботах самого дисертанта, широко використовується термін «дефектність структури» як основи модифікації властивостей кераміки. Зазвичай наявність дефектів розглядається як випадковий фактор, що псує функціональні

властивості системи. На мій погляд дослідницькій групі слід вже ввести власний термін, який би характеризував фактор незаповнених вакансій, як інструмент для покращення фізичних властивостей заміщених манганітів.

Проте зроблені зауваження не ставлять під сумнів отримані Леденьовим М. О. основні наукові та практичні результати, а також не впливають на високу позитивну оцінку дисертаційної роботи в цілому.

Основні результати дисертаційної роботи Леденьова М. О. опубліковано в 27 наукових роботах – 9 статтях у фахових виданнях і 18 тезах доповідей на міжнародних наукових конференціях, симпозіумах і школах.

За об'ємом проведених досліджень, актуальністю вибраної теми, ступенем новизни, наукової та практичної цінності отриманих результатів, вважаю, що дисертаційна робота Леденьова Микити Олексійовича **«Магнітотранспортні та діелектричні властивості нестехіометричних складів вісмут-вміщуючих рідкісноземельних манганітів зі структурою перовскіту»** є завершеною кваліфікаційною науковою працею. Вона повністю відповідає всім вимогам МОН України до кандидатських дисертацій відповідно до пунктів 9, 11, 12 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника» (постанова КМУ від 24.07.13 № 567), а її автор Леденьов Микита Олексійович заслуговує на присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент:

доктор фізико-математичних наук, професор  
завідувач відділу фізики мезо- та  
нанокристалічних магнітних структур

Інституту магнетизму НАН України та МОН України (м. Київ)



Ю. І. Джежеря

Підпис Ю. І. Джежері засвідчую:

Вчений секретар

Інституту магнетизму НАН України та МОН України,  
к.ф.-м.н., старший науковий співробітник.



А.О.Хребтов