

ОТЗЫВ
официального оппонента на диссертационную работу
БЕЛЬСКОЙ НАДЕЖДЫ АЛЕКСЕЕВНЫ
«ВЛИЯНИЕ КАТИОННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НА МАГНИТНЫЕ
СВОЙСТВА ОКСИБОРАТОВ СО СТРУКТУРОЙ ВАРВИКИТА И
ЛЮДВИГИТА», представленную на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук по специальности 1.3.8 – физика
конденсированного состояния

Диссертационная работа «Влияние катионного распределения на магнитные свойства оксиборатов со структурой варвикита и людвигита» по специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния, представленная на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, выполнена Бельской Надеждой Алексеевной в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской Академии Наук.

Актуальность темы диссертационной работы Бельской Надежды Алексеевны не вызывает сомнений: работа направлена на решение фундаментальной научной проблемы – установление взаимосвязи между распределением катионов в кристаллической структуре и магнитными свойствами боратов структурных типов варвикита, ортопинакиолита, халсита и людвигита ($Me^{2+}_nMe^{3+}BO_{3+n}$, где $n = 1$ и 2). Именно боратам переходных металлов на протяжении последних 5–10 лет уделяется повышенное внимание со стороны исследовательских групп благодаря проявлению ими множества экзотических свойств, преимущественно магнитных, на исследование которые и направлена работа. Новые магнитные материалы, превосходящие уже известные современные, востребованы практикой. Важной характеристикой материала служит его размер, для решения многих задач требуются довольно крупные монокристаллы хорошего качества, поэтому разработка и совершенствование методик роста таких монокристаллов с учетом особенностей выращиваемого соединения весьма актуальная задача, которой в большой степени посвящена настоящая работа.

К достижениям и «изюминкам» работы можно отнести выявленные корреляции степени упорядочения катионов в исследуемых структурах и магнитных свойств. В частности, показано, что частично упорядоченное распределение катионов по нескольким позициям, обнаруженное в варвикитах $Mn_{1-x}Mg_xMnBO_4$ (две системы эквивалентных позиций), людвигитах Cu_2CrBO_5 и Ni_2CrBO_5 (четыре системы эквивалентных позиций) коррелирует с дальним магнитным порядком в этих фазах. Учитывая трудности выращивания монокристаллов этих структурных типов, особое внимание уделено разработке подходов и оптимизации процессов их выращивания, исследованию распределения катионов разной степени окисления в кристаллической структуре и их влиянию на физические, в основном, магнитные свойства.

К исследованиям привлечен комплекс экспериментальных методов, обусловленных поставленными задачами – методы рентгеноструктурного анализа, электронной и энергодисперсионной спектроскопии, рентгенофлуоресцентного

анализа, дифференциально-сканирующей калориметрии, измерений магнитных свойств и теплоемкости, а также некоторых расчетных методов.

Общая характеристика работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, главы, посвященной описанию экспериментальных методик; главы, посвященной получению образцов; трех глав, посвященных исследованию соединений, с выводами к каждой главе; заключения; списков сокращений и условных обозначений и литературы (243 источника); приложений А и Б с дополнительными данными. Работа представлена на 174 страницах, 67 рисунках и 42 таблицах.

В **главе 1** приводится обзор литературы, посвященный характеристике изучаемых соединений, их кристаллохимическим особенностям и магнитным свойствам. Рассмотрено фазообразование в системе $\text{MgO—MnO—Mn}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3$. В **главе 2** описаны используемые в работе методы синтеза и исследования вещества. Соединения были получены методами кристаллизации из раствора в расплаве и твердофазных реакций, описываются методики их получения. Подробно описаны основные методы исследования, подходы к планированию экспериментов и обработке данных. **Главы 3–6** – экспериментальные результаты и обсуждение основных результатов в каждом из подразделов глав. **Глава 3** посвящена выращиванию моно- и поликристаллов боратов со структурами варвикита, ортопинакиолита и халсита, содержащих переходные металлы (Cu, Fe, Ni, Mn, Cr). В **главе 4** изложены результаты структурных исследований, магнитных и термодинамических свойств нескольких рядов твердых растворов $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_n\text{MnBO}_3\text{O}_n$, $n = 1, 2$. **Глава 5** посвящена исследованию структуры и магнитных свойств бората Cu_2CrBO_5 , **Глава 6** – таким же исследованиям бората Ni_2CrBO_5 . Работа завершается представлением **основных результатов** (выводов).

К работе имеется несколько вопросов и замечаний:

1. **Главы 2 и 3.** Как контролировали химический состав полученных образцов? Данные рентгеноспектрального микроанализа по элементному составу приведены только для образцов, полученных методом твердофазных реакций. В частности, хорошо известно, что при высоких температурах ($\sim 1000^\circ\text{C}$) возможно вхождение Cu в Pt (имеются ввиду Pt-тигли). Не менялось ли содержание Cu в боратах?
2. **П. 3.1, стр. 68, табл. 3.2.** Непонятно, с использованием какой методики «по данным рентгенофазового анализа» уточняли химический состав выращенных монокристаллов. Проводилось уточнение структурных параметров для каждой пробы методом Ритвельда с учетом химического состава, заданного равным шихте? Или же проводилось сопоставление экспериментальных рентгенограмм с эталонными данными? Какими?
3. **Табл. 4.1.** Возникает вопрос, чем обоснован выбор установки пространственной группы $P2_1/n$ вместо привычной для варвикита $P2_1/c$? Более того, структура пробы 9 уточнена в группе $P2_1/a$, чему в тексте не уделено внимания.

И с чем связано резкое увеличение угла β для пробы 9? Кроме того, на **рис. 4.2** при сравнении параметров моноклинной ячейки твердых растворов угол β берется тупым, однако для $x_{Mg} = 0.76$ из работы [91] – острым.

Чем вызвано завышенное значение M_T и D_x пробы 7 (**табл. 4.1**) относительно других?

4. Показано (напр. **стр. 91**, см. также **табл. 4.2**), что значения T_N имеют тенденцию к уменьшению с ростом концентрации магния в твердых растворах структурного типа варвикита. Однако, температуры переходов различаются на ± 1 К. Какова погрешность их определения?
5. **Табл. Б.2, рис. 4.2 и текст к ней.** Уточнение заселенности катионных позиций в варвикитах $(Mn_{1-x}Mg_x)MnVO_4$ ($x = 0.0-0.8$) показало, что при шихте $x = 0.5$ (**табл. Б.2**) фактически значение x превышает 0.63, однако на **рис. 4.2** и в обсуждении значение x выбрано как $x = 0.5$. Почему? Нет доверия к структурным данным?
6. Насколько видно из текста работы, увеличение содержания магния в твердых растворах приводит к последовательным структурным переходам, при этом наблюдается зависимость уменьшения температуры магнитного перехода. Однако, осталось неясным, помимо искажения координационного окружения атомов переходных металлов и слагаемых ими магнитных подсистем, вносит ли какой-либо вклад в эту зависимость изменение симметрии соединений?
7. **Глава 4, стр. 100, 101, 102 (табл. 4.5), 111 и др. Вопрос:** Что подразумевается под термином «четные и нечетные кристаллографические позиции»?
8. **Главы 5 и 6.** Для бората Ni_2CrVO_5 автор приводит результаты уточнения структуры как при свободном, так и фиксированном распределениях катионов переходных металлов по позициям, что подтверждает выбор структурной модели для уточнения. При свободном распределении вводили ли дополнительные ограничения?
Однако для остальных боратов такая информация не приводится. Напрашивается вопрос относительно экспериментальной обработки данных для остальных боратов – проводились ли попытки уточнения их структур как при свободном, так и фиксированном распределениях? Если да, то к каким результатам это приводило?
9. Между структурами Cu_2CrVO_5 и Ni_2CrVO_5 происходит структурный переход с изменением симметрии, меняется заселенность позиций. Меняются ли объемы катионных М-октаэдров в зависимости от заселенности позиций в этих структурах?
10. В названии и в тексте работы подчеркивается наличие в данных боратах дополнительного аниона – кислорода, влияет ли его присутствие на свойства?
11. **Приложения.** Вероятно, для анализа структурных данных изучаемых боратов следовало бы привести таблицы с длинами связей для всех уточненных структур, поскольку сложно сопоставлять эти данные, например, связи в Cu_2CrVO_5 (**табл. Б.11**) с данными Ni_2CrVO_5 (отсутствуют) и др.
В таблицах нередко отсутствуют ошибки уточнения заселенности позиций. Почему?
12. **Из технических замечаний** – в работе имеют место опечатки, орфографические, стилистические и иные ошибки и др., к чести автора, их немного.

Сделанные замечания, конечно, не затрагивают существа данной работы. Диссертационная работа производит хорошее впечатление. Замечания и вопросы не снижают значимости полученных результатов и не влияют на общую положительную оценку работы в целом.

Резюме. Изложенный в диссертации материал представляет собой результаты законченного научного исследования с перспективно поставленной задачей. Результаты исследований работы являются новыми, оригинальными, представлены в 14 публикациях, 5 из которых – в индексируемых международными базами данных Web of Science и Scopus, в основном, в высокорейтинговых рецензируемых журналах. Очевидно, что все статьи прошли жесткую систему рецензирования, что обуславливает **высокую достоверность полученных результатов**. Содержание автореферата полно соответствует содержанию диссертации.

Считаю, что представленная диссертационная работа Бельской Наде: Алексеевны «Влияние катионного распределения на магнитные свойства оксидов со структурой варвикита и людвигита» отвечает всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 «Физика конденсированного состояния» согласно Положению о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук, а ее автор Бельская Надежда Алексеевна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук.

Бубнова Римма Сергеевна
Доктор химических наук
(специальность 02.00.04 – физическая химия)
Главный научный сотрудник
Лаборатории структурной химии оксидов (ЛСХО)
Филиала Федерального государственного бюджетного учреждения
«Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» —
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова
(филиал НИЦ «Курчатовский институт» — ПИЯФ – ИХС)
199034, Санкт-Петербург наб. Макарова, д. 2
тел./факс: (812) 328-85-89; e-mail: rimma_bubnova@mail.ru

Я, Бубнова Римма Сергеевна, даю согласие на обработку своих персональных данных.

/ Бубнова Р.С. /

12 марта 2025

Подпись Бубновой Р.С. (автора отзыва) заверяю

И.о. директора
филиала НИЦ "Курчатовский институт" — ПИЯФ – ИХС,
к.х.н.

/ Тюрнина Н.Г. /