

ОТЗЫВ официального оппонента

на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Бельской Надежды Алексеевны

на тему: «Влияние катионного распределения и магнитные свойства оксиборатов со структурой варвикита и людвигита»
по специальности 1.3.8. физика конденсированного состояния

Диссертационная работа Н.А. Бельской посвящена исследованию такого класса сложных оксидных соединений на основе переходных металлов как оксибораты. Изучение таких спиновых систем находится в фокусе внимания специалистов по физике конденсированного состояния, магнетизма, физики низких температур и материаловедения вследствие потенциального разнообразия физических свойств в зависимости от особенностей состава и структуры. Благодаря сильной взаимосвязи спиновых, зарядовых, структурных и электронных степеней свободы в этих веществах ожидается появление коллективных эффектов: магнитное, орбитальное и зарядовое упорядочения и связанные с ними фазовые переходы. В диссертационной работе подробно рассматриваются оксибораты с общей формулой $Me_n^{2+}Me^{3+}BO_{3+n}$, формирующие кристаллические структуры варвикита ($n = 1$), ортопинакиолита, халсита, такеучиита, людвигита ($n = 2$). Автор ставит амбициозную цель выявить зависимость механизмов формирования дальнего магнитного порядка, магнитной поляризации и других функциональных свойств оксиборатов переходных металлов от особенностей состава и структуры, что делает тему *актуальной* и открывает путь к созданию качественных материалов с заданными характеристиками. Это тем более важно в свете потенциального практического применения таких систем для изготовления микро- и наноразмерных компонентов для электроники и спинтроники, устройств хранения информации, элементов

схем слаботочной сверхпроводниковой электроники, чувствительных сенсоров и так далее.

Для достижения поставленных целей автор использует *комплексный подход*, сочетающий разработку методов приготовления монокристаллических и поликристаллических образцов различного состава, детальное исследование их кристаллической структуры и магнитных и термодинамических свойств, фокусируясь на их зависимости от катионного распределения. Экспериментальные методики, такие как метод спонтанной кристаллизации из раствора-расплава, твердофазный синтез, рентгеноструктурные исследования, сканирующая электронная микроскопия, рентгено-флюорисцентный анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, измерение магнитной восприимчивости и намагниченности, измерения теплоемкости, удачно дополнены расчетами косвенных обменных взаимодействий, тензора градиента электрического поля и др. Одно только перечисление использованных методов демонстрирует разносторонность и комплексность проведенных исследований, и характеризует высокий уровень представленной работы.

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения, списка авторской и цитируемой литературы и двух приложений, содержащих дополнительную информацию о характеристике поликристаллических образцов и кристаллографическую информацию. Общий объем работы составляет 174 страниц, включая 67 рисунков и 42 таблицы, а также библиографию из 229 наименований.

В первой главе автор делает обзор опубликованных данных по синтезу, характеристике, известным структурным формам оксиборатов, а также исследованиям магнетизма и термодинамики, доказывающим, что свойства этих соединений зависят не только от кристаллической

структуры (в значительной степени связанной с составом), но и катионного распределения по неэквивалентным кристаллографическим позициям. Глава сообщает информацию, обосновывающую мотивацию исследования и необходимую читателю для понимания результативных глав диссертации.

Во второй главе автор описывает экспериментальные и теоретические методики синтеза и/или характеристики кристаллической структуры и физических свойств экспериментальных образцов. В этой главе кратко характеризуются выбранные методы исследования, рассматриваются детали экспериментальных установок.

Главы с третьей по шестую содержат оригинальные результаты.

В третьей главе изложены сведения о получении моно- и поликристаллических образцов оксиборатов различного состава.

Четвертая глава посвящена исследованию кристаллических структур и магнитных свойств и теплоемкости в зависимости от катионного распределения в соединениях вида $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_n\text{MnBO}_3\text{O}_n$, где $0.5 \leq x \leq 0.8$ и $n = 1$ и $0.8 \leq x \leq 1$ и $n = 2$.

В пятой главе автор исследует структуру и свойства монокристалла Cu_2CrBO_3 , обладающего структурой людвигита.

Шестая глава рассматривает еще одно соединение со структурой людвигита - Ni_2CrBO_3 , характеризующееся необычным распределением ионов хрома и никеля по структурным позициям.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы.

На защиту вынесено четыре научных положения. все выводы хорошо обоснованы и не вызывают возражений. в работе получен ряд новых результатов. Не останавливаясь на их полном перечислении, назову наиболее, с моей точки зрения, интересные из них.

1. Разработан метод, позволяющий получать монокристаллы $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_n\text{MnBO}_3\text{O}_n$ высокого кристаллического совершенства и относительно больших размеров, что имеет огромное значение для последующих экспериментальных исследований физических свойств материала

2. Обнаружена и детально исследована связь между составом, структурными особенностями и магнитными свойствами систем вида $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x)_n\text{MnBO}_3\text{O}_n$, где $0.5 \leq x \leq 0.8$ и $n = 1$, включая особенности установления статической магнито-упорядоченной фазы и метамагнитных переходов при более низких температурах.

3. Обнаружено упорядоченное распределение катионов хрома и меди по неэквивалентным кристаллографическим позициям в соединении Cu_2CrBO_3 .

4. Показано, что в Ni_2CrBO_3 кристаллографическая позиция металлокатиона M2 свободна от катионного беспорядка, что снимает фрустрацию и может играть решающую роль в установлении трехмерного магнитного порядка.

К несомненным достоинствам диссертационной работы нужно отнести также использование комплексного подхода, состоящего в применении весьма значительного числа экспериментальных и расчетных методов синтеза соединений и анализа их структуры и свойств, что позволяет получить достоверную информацию и сделать значимые выводы по результатам исследований.

Эти результаты, несомненно, *значимы* для понимания природы магнетизма оксиборатов, важны для перспектив их практического применения и являются новыми. *Достоверность* полученных данных подтверждается использованием современного оборудования, согласием с экспериментальными результатами других методов исследования,

непротиворечивостью известным физическим моделям и верификацией результатов в процессе реферирования публикаций в известных научных журналах. Результаты, представленные в диссертации, доложены и обсуждены на международных и российских конференциях. Положения, выносимые на защиту, хорошо сформулированы, выводы диссертационной работы обоснованы. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации, которое соответствует специальности 1.3.8. физика конденсированного состояния, а именно следующим ее направлениям 1) Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы и свойств неорганических и органических соединений как в кристаллическом (моно- и поликристаллы), так и в аморфном состоянии, в том числе композитов и гетероструктур, в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления. 2) Теоретическое и экспериментальное исследование физических свойств упорядоченных и неупорядоченных неорганических и органических систем, включая классические и квантовые жидкости, стекла различной природы, дисперсные и квантовые системы, системы пониженной размерности. 6) Разработка экспериментальных методов изучения физических свойств и создание физических основ промышленной технологии получения материалов с определенными свойствами.

Вопросы и замечания:

1. В целом ряде случаев анализа температурной зависимости магнитной восприимчивости материалов не указан метод получения параметров C и Θ в каждом конкретном случае. Судя по описанию, не во всех случаях был учтен параметр χ_0 (или не указана его величина и из каких соображений она выбрана таковой), что может сильно влиять на кривизну зависимости $\chi^{-1}(T)$ и, соответственно, величину получаемых

параметров. В ряде случаев (см., например, рис. 4.8 или рис. 5.3) величина линейного участка меньше получаемой из его анализа величины Θ .

2. Как можно объяснить указанное на рисунках 4.15, 4.16, 6.2, различие в результатах измерений магнитных свойств в режимах FC и ZFC?

3. Для твёрдых растворов $Mn_{1-x}Mg_xMnBO_4$ ($x=0.5, 0.6, 0.7, 0.8$) убедительно продемонстрировано, что избирательное замещение ионов Mn^{2+} на ионы Mg^{2+} происходит в кристаллографической позиции M2. Каким образом данное замещение может воздействовать на локальные искажения ионов Mn^{3+} в позиции M1?

4. В ходе исследования была проведена колоссальная работа с большим объемом кристаллографических данных. В связи с этим возникает вопрос: были ли предприняты автором попытки оптимизировать анализ локальных октаэдрических искажений и валентных состояний на узлах кристаллической решетки?

5. К техническим замечаниям можно отнести отсутствие полной расшифровки используемых переменных и коэффициентов в большом количестве приведенных в диссертации формул и уравнений. Также иногда сбивает с толку использование жаргонных выражений, например, «проба» в значении «серия образцов».

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости и высокого уровня представленного диссертационного исследования. Я считаю, что диссертационная работа Н.А. Бельской «Влияние катионного распределения и магнитные свойства оксиборатов 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 Н.А. Бельская заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук.

Официальный оппонент:

Доктор физико-математических наук,
с.н.с. Лаборатории Физики Ферроиков и
Функциональных Материалов Казанского физико-
технического института им. Е.К. Завойского -
обособленного структурного подразделения
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки «Федеральный
исследовательский центр «Казанский научный центр
Российской академии наук»

ВАВИЛОВА Евгения Леонидовна

Контактные данные:

тел.: 7 (843) 272 05 03, e-mail: e.vavilova@knc.ru.

Специальность, по которой официальным оппонентом
защита докторская диссертация:

1.3.12 – физика магнитных явлений

Адрес места работы:

420029, г. Казань, ул. Сибирский Тракт, д.10/7,

КФТИ им. Е.К. Завойского - структурного подразделения Федерального государственного
бюджетного учреждения науки <<Федеральный Исследовательский Центр «Казанский
Научный Центр РАН»>>

Тел.: 7 (843) 272 05 03; e-mail: e.vavilova@knc.ru

Подпись Е.Л. Вавиловой удостоверяю

Заместитель директора КФТИ им. Е.К. Завойского -

ОСП ФИЦ «Казанский Научный Центр РАН»

Т.П. Гаврилова

