

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.075.01 НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО НАУЧНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ «ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КРАСНОЯРСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК» (ФИЦ КНЦ СО РАН) ОБОСОБЛЕННОЕ ПОДРАЗДЕЛЕНИЕ «ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ИМ. Л.В. КИРЕНСКОГО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК» (ИФ СО РАН), ФАНО ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК.

аттестационное дело N _____

решение диссертационного совета от 07 апреля 2017 г. № 5

О присуждении Князеву Юрию Владимировичу, гражданину России, учёной степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «Влияние катионного замещения на магнитные свойства кобальтовых людвигитов» по специальности 01.04.11 - физика магнитных явлений принята к защите 30 декабря 2016 года протокол №2. диссертационным советом Д 003.075.01 на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН) Обособленное подразделение «Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук» (ИФ СО РАН), ФАНО, 660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50, приказ Минобрнауки России №1513/НК от 25.11.2016г.

Соискатель Князев Юрий Владимирович 1989 года рождения в 2011 году окончил Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Сибирский федеральный университет» (СФУ). В 2017 году соискатель освоил программу подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре на базе Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Сибирский федеральный университет» (СФУ). В настоящее время работает младшим

научным сотрудником в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН) Обособленное подразделение «Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук» (ИФ СО РАН), ФАНО.

Диссертация выполнена на кафедре физики в Институте инженерной физики и радиоэлектроники СФУ (Минобрнауки) и в лаборатории физики магнитных явлений ИФ СО РАН, (ФАНО).

Научный руководитель – кандидат физ.-мат. наук Казак Наталья Валерьевна – старший научный сотрудник лаборатории физики магнитных явлений ИФ СО РАН.

Официальные оппоненты: д. ф.-м. н. Волкова Ольга Сергеевна профессор Физического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова» и к. ф.-м. н Лавров Александр Николаевич старший научный сотрудник лаборатории физики низких температур ФГБУН Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация: Новосибирский государственный университет г. Новосибирск в своём положительном заключении, подписанном д.ф.-м.н., профессором, зав. кафедрой физических методов исследования твердого тела С. В. Цыбулей и д.ф.-м.н., профессором Л. А. Боярским, указала, что впервые проведено экспериментальное исследование кристаллической структуры, зарядовых состояний и магнитных свойств монокристаллов оксидов со структурой людвигита. Проведен анализ локального окружения катионов. Установлено влияние магнитного замещения на параметры магнитных состояний в кобальтовых людвигитах. Построена диаграмма магнитных состояний Co-Fe людвигитов. Определены величины и знак интегралов косвенных обменных взаимодействий, проведён анализ возможных магнитных структур и показано, что фрустрирующие взаимодействия между спиновыми лестницами являются критически важными для описания процессов, связанных с

установлением дальнего порядка в Co_3BO_5 и Fe_3BO_5 и состояния спинового стекла в $\text{Co}_{1,7}\text{Mn}_{1,3}\text{BO}_5$.

Соискатель имеет 23 опубликованные работы, в том числе по теме диссертации - 12 научных работ; 5 работ опубликованы в рецензируемых научных изданиях:

1) N.B. Ivanova, N.V. Kazak, Yu.V. Knyazev et al. Structure and magnetism of copper substituted cobalt ludwigite $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ // Физика низких температур. – 2013. – № 39(8). – С. 913 – 917. 2) Ю.В. Князев, Н.Б. Иванова, О.А. Баюков, и др. Эволюция мёссбауэровских спектров людовигита $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_2\text{BO}_3$ при замещении кобальта железом. // Физика твёрдого тела. – 2013. – № 55. – С. 1088 – 1092. 3) Yu.V. Knyazev, N.B. Ivanova, N.V. Kazak, et al. Crystal structure and magnetic properties of Mn substituted ludwigite $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$. // Journal of magnetism and magnetic materials. – 2012. – № 324. – С. 923 – 927. 4) J. Bartolomé, A. Arauzo, N. V. Kazak, N. B. Ivanova, S. G. Ovchinnikov, Yu. V. Knyazev and I. S. Lubutin. Uniaxial magnetic anisotropy in $\text{Co}_{2,25}\text{Fe}_{0,75}\text{O}_2\text{BO}_3$ compared to $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ and $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ ludwigites. // Physical Review. B. – 2011. – № 83. – С. 144426 (1-12). 5) N. V. Kazak, N. B. Ivanova, O. A. Bayukov, S. G. Ovchinnokov, A. D. Vasiliev, V. V. Rudenko, J. Bartolome, A. Arauzo, Yu. V. Knyazev. The superexchange interactions in mixed Co-Fe ludwigite. // Journal of magnetism and magnetic materials. – 2011. – № 323. – С. 521–527. П.л.3.9

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

Ведущая организация. Отзыв положительный. Замечания 1. Отмечено наличие огрехов в правилах русской грамматики. 2. для экспериментальной работы необходимо было провести тщательный анализ возможных погрешностей измерений. Погрешности в ряде случаев приводятся, но анализа как такового нет. Во всех других случаях погрешности измерений и воспроизводимость результатов не обсуждаются. 3. Приведены значения температур магнитных фазовых переходов в изученных образцах, однако, эти переходы никак не анализируются.

Д.ф.-м.н. Волкова О. С. – официальный оппонент. Отзыв положительный. Замечания: 1) В исследованиях Мессбауэровских спектров $\text{Co}_{2,25}\text{Fe}_{0,75}\text{BO}_5$ при

80 K (ниже температуры магнитного упорядочения 115 K) обнаружен дублет D1, который приписан ионам Fe^{2+} в кристаллографической позиции 1, что требует дополнительных пояснений. 2) В Таблице 5.1 для Fe_3VO_5 приведены три температуры магнитного упорядочения - 30, 70 и 112 K и дополнительно введена температура спиновой переориентации - 40 K. Видимо, следует рассматривать нижний магнитный фазовый переход и спин-переориентационный переход как один.

К.ф.-м.н. Лавров А. Н. – официальный оппонент. Отзыв положительный.
Замечания: **1)** Из текста диссертации не ясно, каковы точность структурных данных и точность расчета по методу валентных усилий и насколько значимыми являются обсуждаемые изменения при замещениях. Не ясно как сделан вывод о переходе Co^{3+} в позицию 2. **2)** При рассмотрении полной намагниченности образцов суммой вкладов от остаточной намагниченности M_r и некоторого «антиферромагнитного» вклада, природа этого вклада требует дополнительного изучения **3)** При использовании интерпретации увеличения коэрцитивной силы при катионных замещениях ростом числа дефектов и усилением пиннинга доменных стенок следовало привести аргументы в пользу наличия запиннированных доменных стенок в области полей вне непосредственной окрестности поля H_c . **4)** Определение температур T_{M1} и T_{M2} по положению *пиков* на кривых $M(T)$ достаточно необычно и требует обоснования. **5)** В качестве реперного образца для ионов Cu^{2+} взята металлическая фольга. Если это не опечатка, то требуется обоснование такому подходу. **6)** Смысл утверждения «под влиянием ионов металла электронная оболочка лиганда становится магнитной» следовало бы разъяснить, поскольку магнетизм ионов кислорода в оксидах/оксиборатах рассматривается крайне редко.

Д.ф.-м.н., Любутин И. С. Отзыв положительный, критических замечаний нет. Д.т.н., Лепешев А. А. Отзыв положительный. Замечание: следовало сделать больший упор на анализ обнаруженных эффектов в материалах, чем их характеристику. Д.ф.-м.н., Бебенин Н. Г. Отзыв положительный. Замечание: в работе не удалось избежать неудачных выражений типа «уменьшение зарядового состояния», правильнее говорить об уменьшении заряда иона и «анизотропия

типа «лёгкая ось», о которой можно говорить при описания анизотропии одноосных кристаллов. *Д.г.-м.н., Сазонов А. М.* Отзыв положительный. Замечания: 1) Учитывал ли соискатель возможные примеси при исследовании? 2) В автореферат не включена методика получения образцов. Не ясно, учитывалась ли автором возможность «заражения» синтезируемых кристаллов примесными атомами. Автор не показывает термодинамические характеристики синтеза образцов. 3) Из текста автореферата не ясно на основании каких аналитических данных получены формулы образцов. 4) В работе не указано, проводилось ли изучение природных образцов людвигита. 5) Не отмечена возможность применения результатов работы для палеомагнитных исследований.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обусловлен тем, что оппоненты и сотрудники ведущей организации являются ведущими, как в России, так и в мире специалистами в области физики магнитных явлений, в частности экспериментальных и теоретических исследований новых магнитных материалов.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований: 1) Впервые проведено экспериментальное исследование кристаллической структуры, зарядовых состояний и магнитных свойств монокристаллов кобальтовых оксиборатов со структурой людвигита и замещением катионами Mn, Cu, Fe ($\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{BO}_5$ ($0 < x < 0,1$), $\text{Co}_{2,25}\text{Fe}_{0,75}\text{BO}_5$, $\text{Co}_{2,88}\text{Cu}_{0,12}\text{BO}_5$ и $\text{Co}_{1,7}\text{Mn}_{1,3}\text{BO}_5$). На основе данных рентгеновской дифракции для всех исследованных кристаллов выполнен анализ локального окружения катионов Прямым методом *XANES*-спектроскопии в образцах $\text{Co}_{1,7}\text{Mn}_{1,3}\text{BO}_5$ и $\text{Co}_{2,88}\text{Cu}_{0,12}\text{BO}_5$ определено зарядовое состояние катионов. 2) Методом мёссбауэровской спектроскопии в концентрационном ряду $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{BO}_5$ наглядно продемонстрировано изменение заселённости неэквивалентных позиций в структуре людвигита. 3) В результате магнитометрических измерений на температурной зависимости намагниченности вдоль оси *b* обнаружен магнитный фазовый переход при 112 К и изменение оси лёгкого намагничивания ($a \rightarrow b$) при 40 К. Построенная диаграмма магнитных состояний Co-Fe людвигитов позволяет суммировать все

имеющиеся данные по магнитному поведению этих образцов. С помощью расчёта интегралов косвенного обмена в людвигитах Co_3VO_5 , $\text{Co}_{2,25}\text{Fe}_{0,75}\text{VO}_5$, Fe_3VO_5 , $\text{Co}_{1,7}\text{Mn}_{1,3}\text{VO}_5$ и $\text{Co}_{2,88}\text{Cu}_{0,12}\text{VO}_5$ проведён анализ возможных магнитных структур в людвигитах. 4) Предложенная модель магнитной структуры Fe_3VO_5 как системы двух слабосвязанных ортогональных подсистем полностью подтверждена экспериментальными результатами.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что на монокристаллах со структурой людвигита с помощью расчёта косвенных обменных взаимодействий были обнаружены фрустрирующие взаимодействия.

Значение полученных соискателем результатов исследования *для практики* подтверждается тем, что экспериментальные результаты работы привели к более глубокому пониманию природы основного магнитного состояния и механизмов взаимодействий в соединениях с сильными электронными корреляциями. Полученная информация может быть использована для прогнозирования и улучшения свойств новых магнитных материалов.

Оценка *достоверности* полученных результатов показала, что в работе применены современные экспериментальные методики: монокристаллическая дифракция, XANES-спектроскопия, SQUID и вибрационная магнитометрия, мёссбауэровская спектроскопия. Полученные экспериментальные результаты подкреплены расчётами косвенных обменных взаимодействий. Такое применение различных экспериментальных методики теоретического расчёта позволило провести качественную паспортизацию новых образцов магнитных материалов.

Личный вклад автора заключается в измерении и обработке мессбауэровских спектров и теоретическом расчете интегралов косвенного обменного взаимодействия. Автором диссертации выполнен комплексный анализ экспериментальных результатов (структурных, магнитных и мёссбауэровских); произведён теоретический расчёт интегралов косвенного обменного взаимодействия, а также интерпретация полученных результатов.

На заседании 07 апреля 2016 года диссертационный совет принял решение присудить Князеву Юрию Владимировичу учёную степень кандидата физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человек, из них 9 докторов физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния» и 10 по специальности 01.04.11 – «Физика магнитных явлений», участвовавших в заседании, из 20 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени – 19, против присуждения учёной степени – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель
диссертационного совета Д 003.075.01
д.ф.-м.н., академик РАН

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 003.075.01
д.ф.-м.н., с.н.с.

07.04.2017 г.



Шабанов В.Ф.

Втюрин А.Н.