

Отзыв

официального оппонента на диссертацию Князева Юрия Владимировича «Влияние катионного замещения на магнитные свойства кобальтовых людвигитов», представленную на соискание ученой степени кандидата физико - математических наук по специальности 01.04.11 – физика магнитных явлений.

Диссертационная работа Князева Ю.В. посвящена исследованию магнитных свойств семейства людвигитов переходных металлов и теоретическому моделированию в них косвенных обменных взаимодействий. Среди исследованных объектов можно выделить кобальт – железные оксибораты составов $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{BO}_5$, кобальт – марганцевое $\text{Co}_{1.7}\text{Mn}_{1.3}\text{BO}_5$ и кобальт – медное $\text{Co}_{2.88}\text{Cu}_{0.12}\text{BO}_5$ соединения. В этих системах магнитные ионы формируют лестницы с тремя направляющими с искаженными треугольными мотивами, что приводит к реализации в них низкоразмерных магнитных эффектов. Актуальность работы определяется установлением взаимосвязи различных степеней свободы (спиновых, орбитальных, электронных, решеточных).

Диссертация содержит введение; обзор литературы, методическую главу и четыре экспериментальные главы по исследованию кристаллической структуры и катионного распределения, эффекта Мессбауэра, магнитных свойств и расчетов косвенных обменных взаимодействий с теоретическим описанием магнитной структуры людвигитов, результатов работы, списка цитируемой литературы и двух приложений.

Во введении определена актуальность выбранной темы диссертации, перечислены задачи исследований, показана ее научная новизна и практическая значимость. Приведены сведения о статьях и докладах на конференциях по теме диссертации.

В первой главе приведен обзор литературы по устройству кристаллической структуры, транспортным и магнитным свойствам людвигитов. Приведена сводка магнитных параметров, включая температуру магнитного упорядочения, формирования спин – стекольного состояния и параметр фрустрации, для оксиборатов со структурой людвигита. Отдельное внимание уделяется анализу свойств родительских соединений оксиборатов железа и кобальта, а также их трансформации при легировании родительского соединения различными металлами. Приведено описание теоретических

06.03.2017 г.

356-03/6215-68

подходов, использовавшихся для анализа основного магнитного состояния в родительском и легированных людвигитах.

Во второй главе описаны экспериментальные методики, использовавшиеся при выполнении работы. Так, в диссертации исследовались монокристаллы систем $\text{Co}_{3-x}\text{M}_x\text{VO}_5$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cu}$), которые охарактеризовывались методом рентгеновской дифракции на соответствие фазового состава. Валентные и спиновые состояния переходных металлов устанавливались в исследованиях краев поглощения рентгеновского излучения. Методом Мессбауэровской спектроскопии была получена дополнительная информация о парамагнитном и магнитоупорядоченном состояниях в системах, содержащих атомы железа. В этой же главе приведены основные сведения об использованном в работе СКВИД – магнитометре и ориентации монокристаллов во внешних магнитных полях. Дано подробное описание метода расчета косвенных обменных взаимодействий.

В третьей главе приведены параметры кристаллических структур систем $\text{Co}_{3-x}\text{M}_x\text{VO}_5$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cu}$), приведены сведения о межатомных расстояниях в металл – кислородных полиэдрах и между переходными металлами в различных структурных элементах исследованных людвигитов. Представлены спектры поглощения рентгеновского излучения исследованных образцов со стандартами, которые позволили установить валентные и спиновые состояния переходных металлов.

Четвертая глава посвящена исследованию эффекта Мессбауэра в людвигитах $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$. В парамагнитной области установлена тенденция к заполнению различных позиций переходных металлов в структуре $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$ с ростом содержания железа. Для системы $\text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{VO}_5$ установлена температура магнитного упорядочения $T_N = 115 \text{ K}$, близкая к наблюдавшейся в Fe_3VO_5 .

Пятая глава посвящена исследованию магнитных свойств систем $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$ ($x = 0, 0.75, 3$) и $\text{Co}_{3-y}\text{M}_y\text{VO}_5$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Cu}$) методами магнитометрии. Родительское соединение Co_3VO_5 демонстрирует формирование антиферромагнитоупорядоченного состояния ниже 40 K с анизотропией типа “легкая b - ось”. Частично замещенный оксиборат железа – кобальта демонстрирует два магнитных фазовых перехода при 70 и 115 K и анизотропию типа “легкая b - ось”. Тогда как оксиборат железа демонстрирует три магнитных фазовых перехода при $40, 70$ и 112 K и смену легкой оси от a к b . Внедрение меди в родительское соединение Co_3VO_5 практически не изменяет температуру антиферромагнитного упорядочения, которая составляет 43 K с анизотропией типа “легкая b - ось”. Тогда как при легировании марганцем, в $\text{Co}_{1.7}\text{Mn}_{1.3}\text{VO}_5$, при 41 K наблюдается переход в спин – стекольное состояние. Во всех

исследовавшихся системах температуры Вейсса отрицательны, что указывает на доминирование антиферромагнитных обменных взаимодействий.

В шестой главе оценены знак и величины интегралов косвенных обменных взаимодействий в системах $\text{Co}_{3-x}\text{M}_x\text{VO}_5$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cu}$). Предложено для магнитной структуры в Co_3VO_5 и Fe_3VO_5 . Предложена модель подавления магнитного порядка при легировании родительского соединения марганцем.

Наиболее значимыми научными результатами, полученными в диссертационной работе, можно считать:

- установление катионного распределения по неэквивалентным кристаллографическим позициям переходных металлов в легированном железе, кобальте и медью родительском соединении Co_3VO_5 .
- установление валентных состояний катионов переходных металлов эмпирическим методом, а также в исследованиях краев поглощения рентгеновского излучения на $\text{Co}_{1.7}\text{Mn}_{1.3}\text{VO}_5$ и $\text{Co}_{2.88}\text{Cu}_{0.18}\text{VO}_5$;
- обнаружение магнитного фазового перехода в $\text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{VO}_5$ методом мессбауэра ;
- установление типов магнитных состояний, температур магнитных фазовых переходов и типа магнитной анизотропии в системах $\text{Co}_{3-x}\text{M}_x\text{VO}_5$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cu}$);
- установление обменных интегралов в модели косвенной обменной связи в системах $\text{Co}_{3-x}\text{M}_x\text{VO}_5$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cu}$).

Разработанные в диссертации методики и материалы несомненно представляют интерес для широкого круга специалистов. Они могут представлять практический интерес для научно-исследовательских организаций, занимающихся созданием квантовых компьютеров и магнитных сенсоров, в частности, МИРЭА, МИИТ, МИЭТ, МФТИ, ИФП РАН, ИФТТ РАН, ФИАН, ИОФАН, ИФ СО РАН и др.

Результаты проведенных исследований опубликованы в престижных научных журналах и представлены на целом ряде конференций, в том числе и международных.

По диссертационной работе имеются следующие замечания:

В исследованиях Мессбауэровских спектров $\text{Co}_{2.25}\text{Fe}_{0.75}\text{VO}_5$ при 80 К (ниже температуры магнитного упорядочения 115 К) обнаружен дублет D1, который приписан ионам Fe^{2+} в кристаллографической позиции 1, что требует дополнительных пояснений.

В Таблице 5.1 для Fe_3VO_5 приведены три температуры магнитного упорядочения – 30, 70 и 112 К и дополнительно введена температура спиновой переориентации – 40 К. Видимо, следует рассматривать нижний магнитный фазовый переход и спин – переориентационный переход как один.

Считаю, что диссертационная работа Князева Ю.В. удовлетворяет требованиям ВАК. Автореферат и публикации по теме диссертационной работы полностью отражают ее содержание. Автор работы – Князев Юрий Владимирович – заслуживает присуждения искомой степени кандидата физико – математических наук по специальности 01.04.11 – физика магнитных явлений.

Официальный оппонент -

доктор физико-математических наук,

профессор, физического факультета Московского

государственного университета имени М.В.Ломоносова


 О.С. Волкова

Физический факультет,

Ленинские горы 1, ГСП – 2,

119991 г. Москва, Россия,

Тел. +7(495) 939-48-11



Декан Физического факультета Московского государственного
университета имени М.В.Ломоносова,

профессор



Н.Н. Сысоев

Список статей

Волковой Ольги Сергеевны, официального оппонента на диссертацию Князева Юрия Владимировича «Влияние катионного замещения на магнитные свойства кобальтовых людовигитов», представленную на соискание ученой степени кандидата физико - математических наук по специальности 01.04.11 – физика магнитных явлений.

1. A.N. Vasiliev, O.S. Volkova, E. Hammer, R. Glaum, J.-M. Broto, M. Millot, G. Nénert, Y. T. Liu, J.-Y. Lin, R. Klingeler, M. Abdel-Hafiez, Y. Krupskaya, A.U.B. Wolter, B. Büchner, Weak ferrimagnetism and multiple magnetization reversal in α -Cr₃(PO₄)₂, *Phys. Rev. B* **85**, 014415 (2012).
2. O. S. Volkova, I. S. Maslova, R. Klingeler, M. Abdel-Hafiez, Y. C. Arango, A. U. B. Wolter, V. Kataev, B. Büchner, and A. N. Vasiliev, Orthogonal spin arrangement as possible ground state of three – dimensional Shastry – Sutherland network in Ba₃Cu₃In₄O₁₂, *Phys. Rev. B* **85**, 104420 (2012).
3. Gippius A. A., Gervits N.E., Tkachev A.V., Maslova I.S., Volkova O.S., Vasiliev A.N., Buttgen N., Kraetschmer W., Moskvina A. S., Low-spin S=1/2 ground state of the Cu trimers in the paper-chain compound Ba₃Cu₃In₄O₁₂, *Phys. Rev. B* **86**, 155114 (2012).
4. A.N. Vasiliev, T.M. Vasilchikova, O.S. Volkova, A.A. Kamenev, A.R. Kaul, T.G. Kuzmova, D.M. Tsymbarenko, K.A. Lomachenko, A.V. Soldatov, S.V. Streltsov, J.-Y. Lin, C.-N. Kao, J.-M. Chen, M. Abdel-Hafiez, A. Wolter, R. Klingeler, Spin-State Transition, Magnetism and Local Crystal Structure in Eu_{1-x}Ca_xCoO_{3- δ} , *J. Phys. Soc. Jpn* **82**, 044714 (2013).
5. A. Vasiliev, O. Volkova, E. Zvereva, M. Isobe, Y. Ueda, S. Yoshii, H. Nojiri, V. Mazurenko, M. Valentyuk, V. Anisimov, I. Solovyev, R. Klingeler, and B. Büchner, Barium vanadium silicate: a t_{2g} counterpart of the Hahn purple compound, *Phys. Rev. B* **87**, 134412 (2013).
6. C. Balz, B. Lake, H. Luetkens, C. Baines, T. Guidi, M. Abdel-Hafiez, A. U. B. Wolter, B. Buchner, I. V. Morozov, E. B. Deeva, O. S. Volkova, and A. N. Vasiliev, Quantum spin chain as a potential realization of the Confederate Flag model, *Phys. Rev. B* **90**, 060409R (2014).
7. Volkova O.S., Mazurenko V.V., Solovyev I.V., Deeva E.B., Morozov I.V., Lin J.-Y., Wen C.K., Chen J.M., Abdel-Hafiez M., Vasiliev A.N., Noncollinear ferrimagnetic ground state in Ni(NO₃)₂, *Phys. Rev. B* **90**, 134407 (2014).
8. K. V. Zakharov, E. A. Zvereva, P. S. Berdonosov, E. S. Kuznetsova, V. A. Dolgikh, L. Clark, C. Black, P. Lightfoot, W. Kockelmann, Z. V. Pchelkina, S. V. Streltsov, O. S. Volkova, A. N. Vasiliev, Thermodynamic properties, electron spin resonance, and underlying spin model in Cu₃Y(SeO₃)₂O₂Cl, *Phys. Rev. B* **90**, 214417 (2014).

9. A.N. Vasiliev, O.S. Volkova, E.A. Zvereva, A.V. Koshelev, V.S. Urusov, D.A. Chareev, V.I. Petkov, M.V. Sukhanov, B. Rahaman, and T. Saha-Dasgupta, Valence-bond solid as the quantum ground state in honeycomb layered urusovite $\text{CuAl(AsO}_4\text{)O}$, *Phys. Rev. B*, **91**, 144406 (2015).
10. O.V. Yakubovich, G.V. Kiriukhina, O.V. Dimitrova, L.V. Shvanskaya, O.S. Volkova, A.N. Vasiliev, A novel cobalt sodium phosphate hydroxide with the ellenbergerite topology: crystal structure and physical properties, *Dalton Trans.* **44**, 11827 (2015).
12. Vasiliev A. N., Volkova O.S., Zvereva E. A., Ovchenkov E. A., Munao I., Clark L., Lightfoot P., Vavilova E. L., Kamusella S., Klauss H.-H., Werner J., Koo C., Klingeler R., Tsirlin A. A., 1/3 magnetization plateau and frustrated ferrimagnetism in a sodium iron phosphate, *Phys. Rev. B* **93**, 134401 (2016).
13. O.S. Volkova, L.V. Shvanskaya, E.A. Ovchenkov, E.A. Zvereva, A.S. Volkov, D.A. Chareev, K. Molla, B. Rahaman, T. Saha-Dasgupta, A.N. Vasiliev, Structure–Property Relationships in α -, β' -, and γ -Modifications of $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$, *Inorganic Chemistry* **55**, 10692 (2016).
14. K.V. Zakharov, E.A. Zvereva, E.S. Kuznetsova, P.S. Berdonosov, V.A. Dolgikh, M.M. Markina, A.V. Olenov, A.A. Shakin, O.S. Volkova, A.N. Vasiliev, Two new lanthanide members of francisite family $\text{Cu}_3\text{Ln(SeO}_3\text{)}_2\text{O}_2\text{Cl}$ ($\text{Ln} = \text{Eu, Lu}$), *J. Alloys Comp.* **685** 442 (2016).

Ученый секретарь

доктор физико-математических наук,

профессор, физического факультета Московского

государственного университета имени М.В.Ломоносова

В.А. Караваев

Декан Физического факультета Московского государственного
университета имени М.В.Ломоносова,

профессор



Н.Н. Сысоев