

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Колкова Максима Игоревича

«Синтез монокристаллов $PbMn_{1-x}Fe_xBO_4$ ($x=0$ и 0.1) и исследование их

магнитных, резонансных и термодинамических свойств»,

представленную на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук по специальности

01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Диссертация Колкова Максима Игоревича посвящена изучению физический свойств группы соединений кристаллов с общей формулой $PbMn_{1-x}Fe_xBO_4$ ($x=0; 0.1$). В зависимости от иона переходного металла железа или марганца в этих кристаллах формируется либо коллинеарная антиферромагнитная структура для ионов железа или ферромагнитная в случае марганца. В смешанных кристаллах $PbMn_{1-x}Fe_xBO_4$ может формироваться более сложная магнитная структуры, поскольку в незамещенных кристаллах $PbMnBO_4$ и $PbFeBO_4$ обменные взаимодействия имеют противоположные знаки. Такое свойство этого семейства кристаллов является почти уникальным и вызывает большой интерес. Данная проблема представляется важной не только как фундаментальная задача физики конденсированного состояния, но и как проблема, решение которой открывает широкие перспективы применения материалов с магнитоэлектрическим взаимодействием в электронных устройствах нового поколения.

В связи с этим проведенные Колковым Максимом Игоревичем экспериментальные работы по изучению магнитных свойств $PbMn_{1-x}Fe_xBO_4$ являются актуальном как в теоретическом, так и прикладном аспектах.

Структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка цитируемой и авторской литературы. Общий объем работы составляет 93 страницы, включая 37 рисунков, 4 таблицы и библиографию из 84 наименований.

В **первой** главе приведен обзор изоморфных кристаллов, в которых магнитная структура или тип магнитного упорядочения определяется ионом в той или иной кристаллографической позиции. Представлено описание структурных и магнитных свойств редкоземельных кристаллов $RM_3(BO_3)_4$, R- редкоземельный элемент со

Bx.№356-03/6215-1

от 09.01.2020

структурой минерала хантита, в которых наблюдается магнитоэлектрический эффект, существенно зависящий от магнитной структуры кристалла. Приведены особенности физических свойств ортоферритов $RFeO_3$, манганитов типа $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$ со слоистой структурой. Более подробно представлен литературный обзор экспериментальных результатов, полученных для соединений $PbMBO_4$ с $M=Fe, Mn, Cr$. Подчеркивается, что характер обменных взаимодействий между спинами 3d- элементов меняется с антиферромагнитного на ферромагнитный при замене ионов железа на марганец.. Обосновываются цели и задачи диссертационной работы.

Во **второй** главе описана технология выращивания ортобората марганца методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве, названный псевдо–раствор–расплавный метод. М.И. Колков провел большой объем подготовительной работы по отработке технологии выращивания кристаллов. Максим автоматизировал работу печей с помощью контроллера TPM251 фирмы ОВЕН, что позволило упростить процесс управления технологическим процессом. Им была написана программа автоматизации технологического процесса выращивания кристаллов. Им был подобран оптимальные режимы выращивания монокристаллов $PbMn_{1-x}Fe_xBO_4$ и $PbMnBO_4$. Выращенные кристаллы имели необходимый размер для проведения экспериментальных исследований. Методом рентгеноструктурного анализа были определены параметры элементарной ячейки. Автором проведен рентгенофлуоресцентный анализ, который показал реальное распределение ионов железа в кристалле. **Впервые** были выращены монокристаллы состава $PbMn_{1-x}Fe_xBO_4$.

Третья глава включает результаты изучения магнитных и резонансных свойств монокристалла $PbMnBO_4$. **Впервые** автором убедительно показано, что легкая ось намагничивания совпадает с кристаллографическим направлением оси *a* кристалла. Из анализа зависимости намагниченности от внешнего магнитного поля, измеренной при разных температурах М.И. Колковым была построена температурная зависимость поля анизотропии. **Впервые** проведены измерения спектров ферромагнитного резонанса в монокристалле $PbMnBO_4$, из анализа которых было установлено, что величина щели в спектре ферромагнитного резонанса имеет аномально высокое значение 112 ГГц при $T = 4.2$ К. Показано, что магнитные свойства в $PbMnBO_4$ обусловлены квазиодномерным характером магнитной структуры. Проведен расчет магнитного вклада в энтропию.

Четвертая глава посвящена изучению особенностей магнитного фазового перехода в кристалле $PbMnBO_4$. Проведены сравнению температурных зависимостей намагниченности и теплоемкости в одинаковых приложенных магнитных полях. **Впервые**

установлено, что при увеличении магнитного поля сильнее размывается переход в парамагнитное состояние в температурной зависимости намагниченности. Обсуждается влияние одномерного характера магнитной структуры на поведение удельной теплоемкости и магнитной восприимчивости, приводится оценка обменных взаимодействий, привлекая теорию Гинзбурга-Ландау.

В пятой главе рассмотрены магнитные свойства кристалла $PbMn_{1-x}Fe_xBO_4$ ($x \approx 0.1$). Автором впервые выращены монокристаллы, для которых впервые были получены температурные зависимости магнитной восприимчивости, удельной теплоемкости. Установлено, что коэрцитивная сила в легированном ионами железа образце возрастает. Получены полевые зависимости намагниченности $PbMn_{1-x}Fe_xBO_4$, измеренные вдоль кристаллографических направлений при различных температурах. Автор провел измерения частотной зависимости спектров ферромагнитного резонанса, магнитное поле прикладывалось вдоль двух кристаллографических направлений. Из анализа частотно-полевой зависимости положений линий в спектре им была определена величина энергетической щели, природа которой в диссертации обсуждается.

На защиту вынесено пять научных положений. Все выводы диссертации хорошо обоснованы и не вызывают возражений.

Научная новизна и достоверность защищаемых положений

Достоверность полученных данных подтверждается использованием современного аттестованного оборудования, согласием с экспериментальными результатами других авторов и непротиворечивостью известным физическим моделям.

Впервые выращены новые кристаллы $PbMn_{1-x}Fe_xBO_4$ ($x \approx 0.1$).

Впервые, анализируя частотно-полевые зависимости линий ферромагнитного резонанса, установлены величины энергетической щели в кристаллах $PbMn_{1-x}Fe_xBO_4$ ($x \approx 0.1$).

Впервые экспериментально доказано наличие ферромагнитно коррелированных областей выше температуры Кюри в кристаллах $PbMn_{1-x}Fe_xBO_4$ ($x \approx 0.1$).

Впервые проведены оценки параметров изотропных обменных взаимодействий в кристаллах $PbMn_{1-x}Fe_xBO_4$ ($x \approx 0.1$).

Впервые наблюдался спин ориентационный переход выше критического магнитного поля, направленного вдоль в кристаллах $PbMn_{1-x}Fe_xBO_4$ ($x \approx 0.1$).

Практическая значимость работы

Автором была разработана технология выращивания кристаллов $PbMn_{1-x}Fe_xBO_4$ ($x=0; 0.1$) с заданными размерами псевдо-раствор-расплавным методом, обеспечивающая кристаллы высокого качества. Проведена автоматизация установки по выращиванию

кристаллов раствор-расплавным методом. Создана компьютерная программа технологического процесса. Все это позволяет выращивать новые кристаллы.

К важнейшим результатам диссертационной работы М.И. Колкова можно отнести:

- В работе впервые выращены монокристаллы ортоборатов марганца $PbMn_{1-x}Fe_xBO_4$ ($x = 0, 0.1$) с размерами, достаточными для исследования физических свойств;
- Исследованы резонансные и магнитоанизотропные свойства монокристаллы ортоборатов марганца $PbMn_{1-x}Fe_xBO_4$ ($x = 0, 0.1$);
- Из анализа температурных зависимостей магнитной восприимчивости, удельной теплоемкости, частотно-полевых зависимостей линий ферромагнитного резонанса установлены величины обменных взаимодействий в цепочках марганца и между цепочками, величины энергетической щели для монокристаллов ортоборатов марганца $PbMn_{1-x}Fe_xBO_4$ ($x = 0, 0.1$).

Каждый из этих результатов обладает несомненной **научной новизной и является практически значимым**.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.

Результаты и выводы диссертационной работы Колкова М.И. могут быть рекомендованы к использованию многими организациями Российской Федерации: ИОФ РАН, ФИ РАН, КФТИ РАН, Институт физических проблем РАН, Институт физики микроструктур РАН, ведущими университетами, такими как МГУ, Санкт-Петербургский университет, МИЭТ, МИРЭА, Уральский федеральный университет и др.

Вопросы и замечания:

1. В диссертации не приведены данные рентгенофлуоресцентного анализа для монокристалла $PbMnBO_4$, что является важным, так как любое отклонение от стехиометрии в данном кристалле может приводить к изменению валентности марганца.
2. Магнитный вклад в энтропию по известной формуле на моль вещества, $S_{mag} = Rln(2S+1)$, но автор приводит рассчитанное по данной формуле значение удельной теплоемкости на грамм вещества, как показано на рисунках 4.2-4.4 и 5.2.
3. В диссертации встречаются опечатки, так на стр. 62 приведен рисунок, на котором показаны температурные зависимости вклада в теплоемкость, полученные в магнитных полях 3 кЭ и 30 кЭ. На самих рисунках магнитное поле одинаковое.
4. Не указана точность определения энергетической щели, полученная из данных по ферромагнитному резонансу для $PbMnBO_4$ и $Pb_{1-x}Fe_xMnBO_4$.

Сделанные выше замечания никак не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы. Высокий уровень диссертации подтверждается уровнем журналов, в которых опубликованы статьи диссертанта. Публикации в научной печати

полностью отражают основные результаты работы. В автореферате с достаточной полнотой изложено основное содержание диссертационной работы.

Считаю, что представленная диссертационная работа Колкова Максима Игоревича «Синтез монокристаллов $PbMn_{1-x}Fe_xBO_4$ ($x=0$ и 0.1) и исследование их магнитных, резонансных и термодинамических свойств» по актуальности решаемых задач, степени достоверности, научной новизне и практической значимости результатов, полностью отвечает требованиям ВАК к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук (п.9 Положения о присуждении учёной степени, утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24.09.2013, ред. от 30.07.2014), а её автор – Колков Максим Игоревич заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния».

Доктор физико-математических наук
по специальности

01.04.11 – «Физика магнитных явлений»,
ведущей научный сотрудник



Рушана Михайловна Еремина

Казанский физико-технический институт им.Е.К.Завойского – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук».

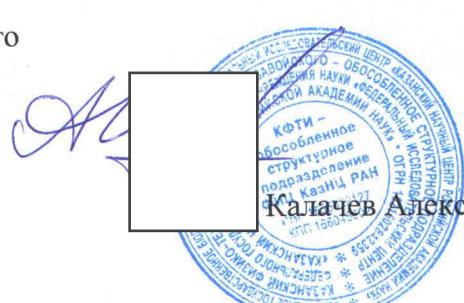
Почтовый адрес: 420029, г.Казань, ул.Сибирский тракт, 10/7

Тел.: +7 (843) 272 05 03

E-mail: r.m.eremina@mail.ru

Подпись Ереминой Р.М. заверяю

Руководитель
КФТИ – обособленного структурного
подразделения ФИЦ КазНЦ РАН
телефон: 8 (843) 2720503
E-mail: a.a.kalachev@mail.ru
д. ф.-м. н. профессор РАН



Калачев Алексей Алексеевич

Сведения об официальном оппоненте

по диссертации Колкова Максима Игоревича

на тему: «Синтез монокристаллов PbMn_{1-x}Fe_xBO₄ (x=0 и 0.1) и исследование их магнитных, резонансных и термодинамических свойств» по специальности 07 – физика конденсированного состояния, представленной к рассмотрению в диссертационной совет Д 003.075.01 на базе Федерального исследовательского центра «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»

Фамилия Имя Отчество	Ерёмина Рушана Михайловна
Ученая степень (шифр специальности по диплому), ученое звание	д.ф.-м.н. (01.04.11 - Физика магнитных явлений), доцент
Место работы, должность	Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского - обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», ведущий научный сотрудник
Почтовый индекс, адрес	420029, РФ, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Сибирский тракт, д. 10/7
Контактный телефон	+79600460812
Адрес электронной почты	[REDACTED].ru

Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)

1. Еремина Р.М., Гаврилова Т.П., Фазлижанов И.И., Яцык И.В., Мамедов Д.В., Суханов А.А., Чичков В.И., Андреев Н.В., Круг фон Нидда Х.-А., Лойдл А. Осцилляции в спектре ЭПР интерфейсов мультиферроик/ферроэлектрик GdMnO₃/SrTiO₃ и YbMnO₃/SrTiO₃// Физика низких температур. – 2015. – Т. 41. – С. 57-61.
2. Eremina R.M., Sharipov K.R., Yatsyk I.V., Lyadov N.M., Gilmutdinov I.F., Kiiamov A.G., Kabirov Yu.V., Gavrilova T.P., Chupakhina T.I. Magnetic properties of (SrFe₁₂O₁₉)_x(CaCu₃Ti₄O₁₂)_{1-x} composites // ЖЭТФ т.150. -2016. -№1. - С.144–150.
3. Eremina R, Gavrilova T, Yatsyk I, Investigations of Y₂SiO₅: Nd₁₄₃ by ESR method//Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 2017. - Vol.440. - P. 13-14.
4. Seidov Z., Gavrilova T. P., Eremina R. M., Anisotropic exchange in LiCu₂O₂/PHYSICAL REVIEW B. - 2017. - Vol.95, Is.22. - Art. №224411.
5. Gavrilova T. P., Eremina R. M., Yatsyk I. V., Magnetic properties of (La_{0.7} Sr_{0.3}MnO₃)_x(CaCu₃Ti₄O₁₂)_{1-x} nanostructured composites//JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS. - 2017. - Vol.714, Is.. - P.213-224.
6. Gavrilova, T.P. Magnetic properties of (La_{0.7} Sr_{0.3}MnO₃)_x(CaCu₃Ti₄O₁₂)_{1-x} nanostructured composites / T.P. Gavrilova, R.M. Eremina, I.V. Yatsyk, I.F. Gilmutdinov, A.G. Kiiamov, N.M. Lyadov, Yu.V. Kabirov // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – V. 714. – p. 213-224.
7. Нигматуллина И.И., Парфенов В.В., Еремина Р.М., Гаврилова Т.П., Яцык И.В. Исследование Sr-допированных ферроманганинов иттербия методами ЭПР и мессбауэровской спектроскопии// ФТТ. – 2018. – Т.60. - №5. – с. 933-939.
8. Sukhanov A.A, Likerov R.F, Eremina R.M, Crystal environment of impurity Nd³⁺ion in yttrium and scandium orthosilicate crystals//Journal of Magnetic Resonance. - 2018. - Vol.295- P.12-16.

9.	Shestakov A.V, Fazlizhanov I.I, Yatsyk I.V, The oscillations in ESR spectra of Hg _{0.76} Cd _{0.24} Te implanted by Ag ⁺ at the X and Q-bands//Journal of Semiconductors. - 2018. - Vol.39, Is.5. - Art. № 052001.
10.	Eremina R.M, Moshkina E.M, Muftakhutdinov A.R, Magnetic properties of the warwickite MnMgBO ₄ //Solid State Communications. - 2019. - V.290- P.64-66.
11.	Kumar R, Dey T, Ette P.M, Structural, thermodynamic, and local probe investigations of the honeycomb material Ag ₃ LiMn ₂ O ₆ //Physical Review B. - 2019. - Vol.99, Is.14. - Art. № 144429.
12.	Bykov E.O., Gavrilova T.P., Yatsyk I.V., Gilmutdinov I.F., Parfenov V.V., Kurbakov A.I., Eremina R.M. Structural and magnetic properties of Yb _{1-x} Sr _x MnO ₃ //Ceramics International. - 2019.- V. 45. – P. 10286-10294.

Подпись оппонента

Р.М. Ерёмина

Сведения и подпись Р.М. Ерёминой удостоверяю:

Руководитель КФТИ – об. струк. подразд. ФИЦ КазНЦ РАН



А.А. Калачев
М.П.