

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Назаренко Ильи Ивановича «Структура, магнитные свойства оксиборатов переходных металлов со структурой котоита и людвигита», представленной на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния

Диссертационная работа И. И. Назаренко посвящена теоретическому изучению связи структурных свойств и магнитного поведения в квази-низкоразмерных магнетиков. Среди исследованных объектов можно выделить кобальтовые, железные и медь-железные людвигиты, никелевые, никель-германиевые, никель-марганцевые и медь-марганцевые людвигиты, а также никелевые и кобальтовые котоиты. В этих системах магнитные ионы формируют лестницы с тремя направляющими с искажёнными треугольниками мотивами, что приводит к реализации в них ряда магнитных эффектов за счёт наличия фрустраций.

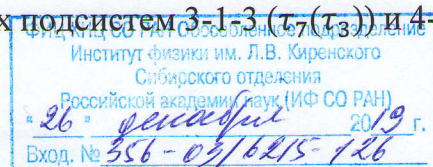
В этой связи тема диссертационной работы Назаренко Ильи Ивановича, связанная с теоретическим исследованием структуры, магнитных свойств оксиборатов переходных металлов со структурой котоита и людвигита, несомненно, актуальна и имеет практическое значение.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, трёх глав, заключения с основными выводами, списком публикаций, благодарностями и списка цитируемой литературы.

Во введении приводится обоснование актуальности темы, формулируются основные цели и даётся краткая характеристика работы. Сформулированы основные положения, выносимые на защиту, научная новизна, теоретическая ценность и практическая значимость полученных результатов, аргументирована достоверность полученных результатов. Отмечен личный вклад автора. Приведены сведения об апробации результатов исследований. Приведён список работ, опубликованных автором по теме диссертации.

В обзоре дан краткий аналитический обзор известных экспериментальных и теоретических данных исследований оксиборатов переходных металлов со структурой людвигита и котоита. Рассмотрены основные особенности кристаллической структуры, описаны магнитные, электронные и термодинамические свойства. Приведено описание основных магнитных состояний, реализующихся в кристаллах данных соединений. Проанализированы предложенные в литературе модели теоретических и экспериментальных магнитных структур. Сформулированы основные задачи исследования и проведён обзор методов расчёта физических свойств исследуемых соединений. Описываются существующие в настоящее время первопринципные и полуэмпирические методы расчёта физических свойств кристалла, излагаются их достоинства и недостатки. Обосновывается выбор метода расчёта и объектов исследования.

В первой главе изложены результаты теоретико-группового анализа людвигитов Fe_3BO_5 , твёрдого раствора $\text{Ni}_5\text{GeB}_2\text{O}_{10}$, медного людвигита с добавлением марганца Cu_2MnBO_5 и железа Cu_2FeBO_5 , котоитов $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$ и $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$. Теоретико-групповой анализ показал, что магнитная структура Fe_3BO_5 описана в двух разных магнитных представлениях для магнитных подсистем 3-1-3 ($\tau_1(\tau_2)$) и 4-



2-4 (τ_6). Построены возможные магнитные структуры для полностью неупорядоченного и различных случаев упорядочения магнитных ионов в кристалле $\text{Ni}_5\text{GeB}_2\text{O}_{10}$. Проанализирована структура медного людвигита с добавлением марганца Cu_2MnBO_5 и железа Cu_2FeBO_5 , выявлено сохранение основного мотива структуры людвигита при понижении симметрии кристалла из-за искажения кислородных октаэдров ионов меди.

Во второй главе приводятся результаты расчётов обменных взаимодействий в рамках модели косвенной связи для людвигитов $\text{Ni}_5\text{GeB}_2\text{O}_{10}$, Cu_2MnBO_5 , для Cu_2FeBO_5 при различных распределениях ионов железа по позициям, для двух составов никель-марганцевого людвигита - Ni_2MnBO_5 и $\text{Ni}_{2.14}\text{Mn}_{0.86}\text{BO}_5$, монометаллических Fe_3BO_5 и Co_3BO_5 , а также котоитов $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$ и $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$. Проведён анализ структуры и полуэмпирический расчёт косвенных обменных взаимодействий для $\text{Ni}_5\text{Ge}(\text{BO}_5)_2$. Установлено, что он является материалом без чётко определенного магнитного упорядочения. Поскольку немагнитные ионы германия и магнитные ионы никеля в одной из позиций расположены разупорядочено, в подсистеме 1 могут возникать области с антиферромагнитным упорядочением (богатые никелем) или ферромагнитным упорядочением (богатые германием), что может являться причиной обменного смещения петель гистерезиса, обнаруженного экспериментально. В результате расчёта обменных взаимодействий установлено, что в людвигите Cu_2MnBO_5 существует конкуренция обменных взаимодействий, а некоторые обменные взаимодействия близки к нулю. В предлагаемой магнитной структуре выявлены фрустрированные взаимодействия, которые могут привести к разложению на подсистемы. Наличие почти нулевых взаимодействий может привести к тому, что одна из подрешёток или подсистем будет слабо связана с остальными или не полностью упорядочена. Проведённый анализ возможных магнитных структур в рамках модели Андерсона-Завадского для Cu_2FeBO_5 при различных распределениях ионов железа по позициям показал, что для составов, когда ионы железа занимают преимущественно позицию $4e_1$, наиболее выгодной оказывается магнитная структура, схожая с той, что была получена Борде для Fe_3BO_5 . Когда ионы железа занимают преимущественно позицию $2c$, наиболее выгодными оказываются две магнитные структуры, энергии которых сильно зависят от взаимной ориентации магнитных моментов в подсистемах. В этом случае наиболее вероятно упорядочение в один этап, что согласуется с результатами экспериментальных данных. В результате расчётов обменных интегралов в рамках модели косвенной связи для Ni_2MnBO_5 и $\text{Ni}_{2.14}\text{Mn}_{0.86}\text{BO}_5$ выявлены сильные конкурирующие антиферромагнитные взаимодействия, которые приводят к фрустрациям в магнитной структуре исследуемых соединений. Предложена модель магнитной структуры для обоих составов. Расчёт обменных взаимодействий показал, что при увеличении концентрации никеля усиливаются фрустрации в треугольных группах 3-4-3 и 1-4-1, что может приводить к возникновению неколлинеарной ориентации магнитных моментов в подрешётках 4-2-4 и 3-1-3. Выполнен расчёт обменных взаимодействий в рамках простой модели косвенной связи для котоитов $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$ и $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$. Расчёт показал, что в обоих соединениях, существует конкуренция между ферромагнитным и антиферромагнитным обменными взаимодействиями. В кристалле $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$, наблюдается сильная анизотропия магнитных свойств. Однако имеющихся экспериментальных и теоретических данных ещё недостаточно для установления магнитной структуры исследуемых соединений и описания всех особенностей, в частности из-за сильной

анизотропии в парамагнитной фазе и роста намагниченности ниже 5 К. Уточнение магнитной структуры и механизмов фазовых переходов в этих соединениях требуют дополнительных исследований.

В третьей главе изложены результаты первопринципных расчётов энергий, косвенных обменных взаимодействий, электронной структуры, магнитных моментов и плотностей состояний котоита $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$. Расчёты зонной структуры показали, что материал является диэлектриком, а прямое обменное взаимодействие в соединении неэффективно. Рассчитанные магнитные моменты близки к номинальному значению $2 \mu_B$. Учёт спин-орбитального взаимодействия дал наиболее выгодную ориентацию вдоль оси c , которая согласуется с экспериментальными данными. Используя энергии различных магнитоупорядоченных состояний, проведена оценка величины косвенных обменных взаимодействий в рамках первой (I_1 - I_4) и второй (I_5 - I_8) координационной сферы. Величины обменных взаимодействий первой и второй координационной сферы имеют один и тот же порядок величины. В системе присутствует конкуренция между ферромагнитным и антиферромагнитным обменными взаимодействиями. Вклад обменных взаимодействий первой и второй координационной сферы важен в формировании магнитного порядка. Вероятно, что именно антиферромагнитные обменные взаимодействия второй координационной сферы ответственны за увеличение магнитной ячейки относительно кристаллографической. Проведены расчёты энергии различных типов магнитного упорядочения. В случае, когда магнитные моменты в лентах ориентированы ферромагнитно, а ленты относительно друг друга антиферромагнитно наиболее выгодно упорядочение. Такой тип упорядочения был предложен в одной из работ, однако, экспериментально не удалось установить направления магнитных моментов на ионах никеля.

В заключении сформулированы основные результаты и выражены благодарности за помощь в выполнении работы.

Анализ материала диссертационной работы и публикаций автора свидетельствует об обоснованности научных положений, выносимых на защиту и выводов, сделанных автором по результатам исследований.

Новизна научных результатов. В диссертационной работе И. И. Назаренко отработана методы теоретического исследования оксиборатов переходных металлов со структурой котоита и людвигита. Наиболее значимыми результатами, полученными в диссертационной работе, можно считать:

- объяснение зависимости магнитных свойств медь-железных людвигитов в зависимости от состава;
- установление роли обменных взаимодействий во второй координационной сфере в установлении магнитного порядка в никелевых котоитах с помощью теоретических методов;
- объяснение более лёгкого упорядочения в никель-марганцевых людвигитах при усилении химического разупорядочения.

Практическая значимость полученных результатов заключается в расширении понимания процессов в материалах на основе оксиборатов переходных металлов со структурой котоита и людвигита, которые могут быть использованы при разработке устройств с применением квази-низкоразмерных магнетиков.

Достоверность результатов работы обеспечена использованием корректных и широко апробированных теоретических методов исследований, непротиворечивостью результатов общим физическим представлениям, согласием результатов, полученных из разных экспериментов.

Вместе с тем диссертационная работа не лишена некоторых недостатков:

1. При построении магнитных структур на Рисунке 34 использована не ортогональная проекция, отсутствует обозначения типов ионов и направления кристаллографических осей, что делает весьма сложным восприятие результата.
2. В списке литературы ссылки 21 и 118 ссылаются на одну и ту же работу.
3. При оценке энергий для двух составов никель-марганцевых людвигитов непонятна мотивация выбора трёх вариантов направлений магнитных моментов в подсистемах 3-1-3 и 4-2-4 под углами 90° , 60° , 0° относительно друг друга.
4. На Рисунке 72 отсутствует обозначение кристаллографических осей, при этом направление магнитных моментов для никелевого и кобальтового котоита ориентированы вдоль разных кристаллографических осей, хотя из описания модели следует, что она даёт только относительную ориентацию магнитных моментов внутри кристаллографических позиций без привязки кристаллографическим осям.

Приведённые замечания не снижают общий уровень научной работы и значимость полученных результатов, которые в полной мере раскрыты в текст самой диссертации и автореферата.

Результаты проведённых исследований опубликованы в престижных научных журналах и представлены на целом ряде конференций, в том числе и международных. Положения, выносимые на защиту, полностью обоснованы результатами работы. Автореферат полностью и правильно отражает содержание диссертации.

В целом диссертация Назаренко И.И. является самостоятельным и законченным исследованием, выполненным автором на актуальную тему. Диссертация удовлетворяет всем требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния.

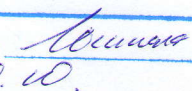
Официальный оппонент: проректор по научной и инновационной деятельности ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева», доктор физико-математических наук, профессор

Юрий
Юрьевич
Логинов

Почтовый адрес: 660037, Красноярский край
г. Красноярск, проспект им. газеты Красноярский
рабочий, 31

тел.: (3912)-629551

e-mail: loginov@sibsau.ru

Подпись  удостоверяю
Ученый секретарь
СибГУ им. М.Ф. Решетнева
г. Красноярск

Список публикаций
д.ф.-м.н., профессора Логинова Юрия Юрьевича
за период с 2014 по 2019 гг.
по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

1. Логинов Ю.Ю., Мозжерин А.В., Брильков А.В. Зависимость критического радиуса частичных дислокационных петель от энергии дефекта упаковки в полупроводниках // ФТТ. 2014, т.56, № 4, С. 692-694.
2. Шагаров Б.А., Логинов Ю.Ю. Инновационные технологии солнечной энергетики // Тезисы докладов X Конференции по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе. «Кремний – 2014», Иркутск 7-12 июля 2014 г., с.191. (http://conf.nsc.ru/files/conferences/si2014/243821/Abstracts_of_the_Conference_Silicon-2014.pdf).
3. Логинов Ю.Ю., Мозжерин А.В. Особенности дефектообразования в сульфиде цинка при использовании его в космической технике // Матер. XVIII Межд. научн. конф. Решетневские чтения, Красноярск: СибГАУ, 2014. - Ч.1. - С.475-476.
4. Волочаев М.Н., Квеглис Л.И., Логинов Ю.Ю. Наблюдение магнитной доменной структуры тонких пленок $\text{Fe}_{86}\text{Mn}_{13}\text{C}$ методами Лоренцевой электронной микроскопии // Матер. XVIII Межд. научн. конф. Решетневские чтения, Красноярск: СибГАУ, 2014. - Ч.1. - С.457-459.
5. Логинов Ю.Ю., Брильков А.В., Мозжерин А.В. Влияние сопротивления лицевого слоя солнечного элемента на выходные характеристики устройства // Вестн. Сиб. гос. аэрокосмич. ун-та им. акад. М.Ф.Решетнева. 2015, т.16, № 1. - С.188-192.
6. Казьмин Б.Н., Трифанов И.В., Рыжов Д.Р., Колмыков В.А., Логинов Ю.Ю. Генератор СВЧ квантов на основе электронных пучков. Патент RU 2541162 С1. Бюл. № 4, 10.02.2015.
7. Казьмин Б.Н., Трифанов И.В., Логинов Ю.Ю., Рыжов Д.Р., Оборина Л.И., Бородулин Р.В., Сутягин А.В., Хоменко И.И. Способ СВЧ-генерации на основе электронных пучков. Патент на изобретение RU 2553574 С2. Бюл. № 17, 20.06.2015.
8. Волочаев М.Н., Логинов Ю.Ю., Квеглис Л.И. Исследование магнитных доменов в тонких пленках методами Лоренцевой электронной микроскопии // Матер. XXVI Росс. научн. конф. по электронной микроскопии, Москва: ИПТМ РАН, 30 мая – 3 июня 2016. - Т.2. - С.408-409.
9. Loginov Y.Y., Kovalev I.V., Zelenkov P.V. The structural defects formation in ZnS under electron irradiation with energy 400 keV // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering **122** (2016) 012023. doi:10.1088/1757-899X/122/1/012023.
10. Логинов Ю.Ю., Брильков А.В., Мозжерин А.В. Электронно-микроскопические исследования образования структурных дефектов в ZnS при облучении электронами с энергией 400 кэВ // ФТТ. 2016, т.58, № 12, С. 2380-2383. DOI: 10.1134/S1063783416120179 0

Список заверяю:

Ученый секретарь Ученого совета

Сибирского государственного университета

науки и технологий имени академика М.Ф.Решетнева



А.Е. Гончаров

11. Волочаев М.Н., Логинов Ю.Ю. Исследование особенностей роста эпитаксиальных пленок Fe_3Si , выращенных на $\text{Si}(111)$ // Вестн. Сиб. гос. аэрокосмич. ун-та им. акад. М.Ф.Решетнева. 2016, т.17, № 3. - С. 792-796.
12. Loginov Y.Y., Kovalev I.V., Zelenkov P.V. The structural defects formation in electron irradiated cadmium telluride // Proceeding of 16th International Balkan Conference on Applied Physics and Materials Science. IBWAP 2016, Constanta, Romania, 7-9 July 2016, p. 27. (http://www.ibwap.ro/2016/uploads/template/Proceeding_IBWAP%202016.pdf).
13. Volochaev M., Tarasov I., Yakovlev I., Loginov Y. Magnetic domain structure study of epitaxial Fe_3Si (111) thin films // Proceeding of VI Euro-Asian Symposium "Trends in Magnetism" (EASTMAG-2016), Krasnoyarsk, Russia, August 15-19, 2016, p. 316.
14. Volochaev M.N., Tarasov I.A., Loginov Yu.Yu., Cherkov A.G., Kovalev I.V. The regularities of phase formation in $\text{Fe}_3\text{Si}(111)/\text{Si}(111)$ structure at vacuum annealing // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series **857** (2017) 012053. doi:10.1088/1742-6596/857/1/012053.
15. Volochaev M.N., Kveglis L.I., Loginov Y.Y. Lorentz microscopy methods for magnetic domain structure study // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering **255** (2017) 012015 doi:10.1088/1757-899X/255/1/012015
16. Loginov Y.Y., Brown P.D., Kovalev I.V. Formation of dislocation loops and voids in electron irradiated zinc selenide single crystals // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering **255** (2017) 012014 doi:10.1088/1757-899X/255/1/012014
17. Волочаев М.Н., Комогорцев С.В., Мягков В.Г., Быкова Л.Е., Жигалов В.С., Шестаков Н.П., Великанов Д.А., Смоляков Д.А., Лукьяненко А.В., Рачек В.Б., Логинов Ю.Ю., Тамбасов И.А., Мацынин А.А. Структурные и магнитные характеристики однослойных и многослойных наногранулированных пленок $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$, полученных методом твердофазного синтеза // Физика твердого тела. 2018, т. 60, № 7, С. 1409-1415. DOI: 10.21883/FTT.2018.07.46132.025
18. M.N. Volochaev, Y.Y. Loginov TEM study of $\text{FeSi}(111)/\text{Si}$ thin films formation // Proc. of Sino-Russian Symposium on Advanc. Mater., Guangzhou, China, 2018, p. 56.
19. Loginov Y.Y., Mozzherin A.V., Paklin N.N. Modeling of the structural defect formation in cadmium telluride during the electron irradiation // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering **467** (2019) 012007 doi:10.1088/1757-899X/467/1/012007
20. Aplesnin S.S., Udod L.V., Loginov Y.Y., Kretinin V.V., Masyugin A.N. Influence of cation substitution on dielectric and electric properties of bismuth stannates $\text{Bi}_2\text{Sn}_{1.9}\text{Me}_{0.1}\text{O}_7$ ($\text{Me}=\text{Cr}, \text{Mn}$) // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering **467** (2019) 012014 doi:10.1088/1757-899X/467/1/012014
21. Брильков А.В., Гурова Н.Н., Жабрун И.В., Зимницкая Н.С., Золотов О.А., Ленченко В.М., Логинов Ю.Ю., Мозжерин А.В., Паклин Н.Н. Концепции современного естествознания: учеб. пособие / под ред. А.В. Брилькова. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2019. – 172 с.
22. Логинов Ю.Ю., Мозжерин А.В., Брильков А.В. Исследование в высоковольтном электронном микроскопе кинетики образования атомных и вакансионных скоплений в полупроводниках A_2B_6 при облучении электронами с энергией 400 кэВ // Матер. XXIII Межд. научн. конф. Решетневские чтения, Красноярск: СибГАУ, 2019. - Ч.1. - С.563-564.

Список заверяю:

Ученый секретарь Ученого совета
Сибирского государственного университета
науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева



А.Е. Гончаров