

О Т З Ы В

Официального оппонента на диссертационную работу
КНЯЗЕВА Юрия Владимировича «**Влияние катионного замещения на магнитные свойства кобальтовых людвицитов**»,
представленной на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук
по специальности 01.04.11 «физика магнитных явлений».

Сложные оксиды переходных металлов, интенсивные исследования которых начались около трех десятилетий назад после открытия высокотемпературной сверхпроводимости и колоссального магнетосопротивления, оказались объектами одновременно очень богатыми на необычные физические свойства и чрезвычайно сложными для понимания и теоретического описания. Проблемы, с которыми столкнулись при изучении оксидов, были связаны с сильными корреляциями в их электронной подсистеме, которые сделали традиционную зонную картину неприменимой для объяснения физических свойств, а также с запутанной взаимосвязью различных степеней свободы – спиновых, орбитальных, зарядовых и решеточных. Со временем активные исследования сильно-коррелированных систем, включающих переходные металлы, расширились на родственные соединения, такие как оксибораты переходных металлов. Наиболее актуальными задачами, стоящими в настоящее время перед исследователями в области физики конденсированного состояния и физического материаловедения сильно-коррелированных соединений переходных металлов, являются выяснение механизмов и закономерностей взаимодействия различных степеней свободы и разработка способов управления этими взаимодействиями, которые бы позволили получать материалы с требуемыми физическими свойствами. В этом плане, диссертационная работа Князева Ю. В., **посвященная** экспериментальному и теоретическому изучению взаимосвязи структурных, зарядовых и спиновых степеней свободы в оксиборатах кобальта и железа со структурой людвигита, расположена на самом острие современных исследований сильно-коррелированных систем и, соответственно, является **бесспорно актуальной**.

В целом, диссертационная работа Князева Ю. В. представляет собой неординарный для кандидатских диссертаций пример успешного сочетания целого комплекса грамотно подобранных методов экспериментального исследования и теоретического анализа, которые в совокупности позволили выполнить полностью завершённое исследование и построить картину формирования сложных магнитных структур в оксиборатах кобальта и железа.

Диссертация Князева Ю. В. состоит из введения, 6-и глав и заключения.

Во введении и первой главе, помимо обоснования цели, актуальности и новизны работы и формулировки научных результатов, дан достаточно развернутый обзор современного состояния исследований оксидов переходных металлов со структурой людвигита. Обзор включает как описание нетривиальных структурных, магнитных и электрофизических свойств людвигитов, так и грамотное рассмотрение теоретических подходов, использующихся для анализа и интерпретации наблюдающихся свойств. Особое внимание уделено анализу конкурирующих обменных взаимодействий, определяющих формирование магнитных структур. Литературный обзор позволяет получить ясное представление как о состоянии исследований в рассматриваемой области, сложившемся до начала работ Князева Ю. В., так и о значимости изложенных в последующих главах оригинальных результатов и достигнутом продвижении в понимании физических свойств этих соединений.

В рамках сформулированных Князевым Ю. В. научных задач, в конце первой главы обосновывается выбор для исследований целого ряда соединений структурного типа людвигита на основе кобальта и железа, включая соединения с частичными катионными замещениями кобальта на железо, марганец и медь.

Во второй главе дается описание целого комплекса экспериментальных методик, задействованных в работе для получения образцов, их структурного, спектроскопического и магнитного исследования, а также теоретических подходов, которые были выбраны Князевым Ю. В. для расчета обменных взаимодействий. Приятно отметить столь комплексный подход к материаловедческим исследованиям, позволяющий провести на стабильно высоком уровне всю необходимую последовательность работ от получения монокристаллов, через прецизионные экспериментальные исследования и вплоть до построения завершеного описания всего комплекса магнитных структур и магнитных свойств.

Представление **результатов** оригинальных экспериментальных исследований начинается в **третьей главе** с детального изучения структурных параметров монокристаллов людвигитов. Стоящая перед Князевым Ю. В. задача была сложнее, чем только определение параметров кристаллической решетки и координат ионов. Для последующего расчёта обменных взаимодействий дополнительно требовалось определить распределение ионов по кристаллографическим позициям, включая случаи с частичным катионным замещением, а также зарядовое и орбитальное состояние катионов. Эти задачи были Князевым Ю. В. достаточно убедительно решены с использованием прецизионных данных монокристаллической рентгеновской дифракции и набирающими сейчас популяр-

ность расчетами по методу валентных сумм. Полученные данные по преимущественным степеням окисления ионов Mn и Cu были подтверждены Князевым Ю. В. анализом *XANES*- спектров.

Исследования эффекта Мёссбауэра в железосодержащих монокристаллах кобальтового людвигита, представленные в **четвертой главе**, позволили Князеву Ю. В. уточнить характер распределения ионов железа по неэквивалентным кристаллографическим позициям и определить температуру магнитного упорядочения, в котором участвуют магнитные моменты ионов железа. Для меня наиболее интересным результатом в этой главе было обнаруженное изменение распределения ионов железа по позициям по мере увеличения степени замещения кобальта железом, что по-видимому вызвано различиями в преимущественной степени окисления ионов и ионных размеров. Аналогичные закономерности видимо можно ожидать и в других соединениях переходных металлов в состоянии твердых растворов.

Наибольший объем экспериментальных данных представлен в **пятой главе**, где собраны данные по анизотропным магнитным свойствам исследованных монокристаллов людвигитов кобальта и железа. Используемый в работе систематический подход позволил не только определить типы магнитных состояний, значения анизотропии и температуры магнитных переходов для изучаемых соединений, но и выявить, как катионные замещения в той или иной позиции влияют на перечисленные магнитные характеристики. В частности, определено влияние катионных замещений на магнетокристаллическую анизотропию, и показано, что замещения кобальта на железо или медь приводят к уменьшению остаточной намагниченности и увеличению коэрцитивной силы, а замещение на марганец – к формированию состояния спинового стекла.

Полученные экспериментальные данные остались бы коллекцией фактов и наблюдений без проведенного в **шестой главе** теоретического анализа. Выполненные Князевым Ю. В. расчёты обменных взаимодействий, зачастую с нахождением тонкого баланса конкурирующих вкладов, позволили ему восстановить полную картину магнитных состояний в изучаемом классе соединений. Разделение магнитной решетки на взаимодействующие «лестничные» подсистемы дали возможность систематизировать описание сложных магнитных структур и сделать его достаточно наглядным. Предложенная автором интерпретация изменений магнитных свойств при катионных замещениях в терминах катионного беспорядка и флуктуаций величины и знака парных обменных взаимодействий также представляется достаточно убедительной. Общее впечатление от представленного анализа - что для весьма запутанной системы

с целым набором взаимовлияющих факторов, каковой являются людвигиты, автору удалось построить вполне стройное описание.

Научная новизна проведенных соискателем исследований заключается в том, что:

было проведено всестороннее исследование структурных и спектроскопических свойств серии образцов оксидов кобальта и железа со структурой людвигита с частичными замещениями в катионной подрешетке, которое позволило выявить закономерности в распределении катионов по кристаллическим позициям, и формировании их зарядового и спинового состояния;

были детально исследованы анизотропные магнитные свойства оксидов кобальта и железа со структурой людвигита и определено влияние катионных замещений на температуру и тип магнитного упорядочения, величину магнетокристаллической анизотропии и критические поля метамагнитных переходов;

был проведен анализ структурных и магнитных данных, позволивший в совокупности с расчетами обменных взаимодействий построить законченную картину формирования и эволюции магнитных структур в оксидах со структурой людвигита.

Практическая ценность работы определяется тем, что в диссертационной работе были разработаны и опробованы методы экспериментального исследования и теоретического анализа сильно-коррелированных соединений на основе переходных металлов, которые могут быть распространены на другие аналогичные соединения и использованы как для выяснения механизмов, ответственных за их физические свойства, так и для дизайна новых функциональных материалов с требуемыми характеристиками. В частности, в работе продемонстрирована возможность эффективного анализа распределения замещающих катионов по кристаллографическим позициям и определения их преимущественного зарядового и орбитального состояния.

Достоверность полученных результатов не вызывает у меня сомнений. Она гарантируется серьезным подходом к каждому этапу исследований, начиная от выбора монокристаллических образцов и наиболее эффективных методов экспериментального исследования и заканчивая современным теоретическим анализом полученных результатов. Следует отметить, что результаты исследования Князева Ю. В. опубликованы в статьях в ведущих отечественных и зарубежных научных журналах по профилю диссертации (Journal of magnetism and magnetic materials, Physical Review B, Физика твёрдого тела).

Работы Князева Ю. В. знакомы научной общественности, обсуждались на научных семинарах и конференциях.

К несомненным **достоинствам диссертации** можно отнести гармоничное сочетание экспериментальных методов исследования и теоретического анализа и умение Князева Ю. В. грамотно их использовать для решения сложных научных задач. Особенно хочется подчеркнуть стремление автора досконально разобраться в проблеме и логически завершить исследование построением общей картины, охватывающей все обнаруженные факты и явления.

Вместе с тем, **диссертация не лишена ряда недостатков**, которые в значительной степени являются естественным продолжением ее достоинств. Очень большой объем представленных в диссертации данных привел к сжато-му, «телеграфному» стилю изложения, когда в тексте зачастую приводится только экспериментальный факт и следующий из него вывод, а промежуточная логическая цепочка для краткости опускается. Хотя логика в действительности присутствует и большинство выводов хорошо обоснованы, от читателя могут потребоваться усилия, чтобы в этом убедиться. Наглядным примером «телеграфного» стиля в *тексте* диссертации являются «положения, выносимые на защиту», где далеко не в каждом предложении можно найти сказуемое.

Иногда стремление автора быть кратким и избежать повторений приводит к тому, что результаты даются до их объяснений. Например, в таблице 5.1 на стр.66 приводятся данные по магнитным параметрам системы $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{VO}_5$, включающие полный момент μ_J и значительно отличающийся от него спиновый момент μ_S . Можно безуспешно пытаться понять, как удалось экспериментально разделить компоненты момента и откуда взялся большой орбитальный вклад, пока на стр.74 не появляется первое разъяснение, что μ_J – это лишь расчетное значение в предположении, что замораживание орбитального вклада отсутствует.

В диссертации можно выделить несколько вопросов, которые автору следовало бы рассмотреть более подробно:

1) Из текста диссертации не ясно, каковы точность структурных данных и точность расчета по методу валентных усилий (BVS) и насколько значимыми являются обсуждаемые изменения при замещениях. В частности, на основании расчетов по методу BVS делается вывод, что «При легировании ионами Cu^{3+} происходит вытеснение ионов Co^{3+} в кристаллографическую позицию 2» (стр. 50). При этом численные значения рассчитанных валентных состояний изменяются лишь на несколько единиц во втором знаке после запятой.

2) На стр.67 полную намагниченность образцов предлагается рассматривать как сумму вкладов от остаточной намагниченности M_r и некоторого «антиферромагнитного» вклада. Какова природа «антиферромагнитного» вклада и все ли другие возможные вклады учтены?

3) Увеличение коэрцитивной силы при катонных замещениях (стр.76-78) объясняется увеличением числа дефектов и усилением пиннинга доменных стенок. При использовании такой интерпретации следовало привести аргументы в пользу наличия запиннигованных доменных стенок в области полей вне непосредственной окрестности поля H_C .

4) Определение температур T_{N1} и T_{N2} на Рис. 5.3 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) На стр.40 утверждается, что «В магнитных диэлектриках на основе оксидов 3d-металлов перекрытие d -оболочек атомов незначительно. В этом случае электронная оболочка лигандов претерпевает изменение и под влиянием ионов металла становится магнитной». Смысл этого утверждения следовало бы разъяснить, поскольку магнетизм ионов кислорода в оксидах/оксиборатах рассматривается крайне редко.

Указанные недостатки и недочёты относятся по большей части к оформлению диссертационной работы и, очевидно, вызваны желанием включить в рамки кандидатской диссертации большой объем экспериментального и теоретического материала. Они не могут изменить моего положительного впечатления от содержания диссертационной работы Князева Ю. В.: всестороннего экспериментального исследования целого класса соединений со структурой людовгита, высококвалифицированного анализа структурных, спектроскопических и магнитных данных, и полученных в результате интересных выводов о механизмах формирования магнитных структур в соединениях с сильными электронными корреляциями и конкурирующими обменными взаимодействиями. На мой взгляд, работа Князева Ю. В. является отличным примером правильной постановки материаловедческого исследования, когда удастся совместить высококачественные монокристаллические образцы, прецизионные исследования, позволяющие получить доскональную структурную информацию о распределении ионов по позициям, их координации и степени окисления, и, наконец, непосредственно измерения и анализ интересующих физических (в данном случае магнитных) свойств.

Таким образом можно заключить, что представленная Князевым Ю. В. диссертация является **законченной научной работой**, выполненной на высоком научном уровне, и представляющей заметный вклад в изучение магнитных явлений в сложных оксидах/оксидоратах с конкурирующими обменными взаимодействиями. Автор подробно изложил как историю вопроса, так и свои исследования, и четко сформулировал основные результаты. **Содержание автореферата** полностью соответствует основным идеям и выводам диссертации.

Результаты диссертации могут быть рекомендованы к дальнейшему использованию в других академических институтах при исследовании как магнитных, так и структурных свойств сложных оксидов/оксидоратов переходных металлов (ИНХ СО РАН, ИФТТ РАН, ФИАН, ИФМ РАН, ФТИ РАН и др.).

В целом можно заключить, что диссертационная работа Князева Ю. В. **соответствует требованиям ВАК России**, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а Князев Ю. В. несомненно **заслуживает присуждения** искомой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.11 «физика магнитных явлений».

Официальный оппонент,



к.ф.-м.н. А. Н. Лавров

Старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, к.ф.-м.н. по специальности 02.00.04 «физическая химия», адрес: г. Новосибирск, Пр. Ак. Лаврентьева -3,



« 15 » марта 2017 г.

«Подпись с.н.с. ИНХ СО РАН Лаврова А. Н. удостоверяю»

Ученый секретарь



д.х.н. О. А. Герасько

« 15 » марта 20

Список публикаций официального оппонента к.ф.-м.н. Лаврова Александра Николаевича за 2013-2017 г.

по теме диссертационной работы КНЯЗЕВА Юрия Владимировича «Влияние катионного замещения на магнитные свойства кобальтовых людвигитов»

1. Lavrov A. N., Kameneva M. Yu., Kozeeva L. P., Zhdanov K.R. "Charge-lattice interplay in layered cobaltates $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ ", J. Magn. Magn. Mater. (2016). (DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.11.039>).
2. Жданов К. Р., Каменева М. Ю., Козеева Л. П., Лавров А. Н. «Аномалии теплового расширения и электросопротивление слоистых кобальтатов $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+x}$: роль цепочечного упорядочения кислорода», ФТТ 58, 1522 (2016). (<http://journals.ioffe.ru/articles/43346>).
3. Козеева Л. П., Каменева М. Ю., Комаров В. Ю., Лавров А. Н., Максимовский Е. А., Подберезская Н. В. «Получение и исследование соединений $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Cu}_y\text{O}_{7+x}$ », Неорган. матер. 52, 1116 (2016). (<http://link.springer.com/article/10.1134/S0020168516100095>).
4. Подберезская Н. В., Болотина Н. Б., Комаров В. Ю., Каменева М. Ю., Козеева Л. П., Лавров А. Н., Смоленцев А. И. "Ромбические кристаллы $\text{YBaCo}_4\text{O}_{8.4}$ – результат насыщения кислородом гексагональных кристаллов YBaCo_4O_7 ", Кристаллография 60, 538 (2015). (<http://link.springer.com/article/10.1134/S1063774515040161>).
5. Алексеев А. В., Каменева М. Ю., Козеева Л. П., Лавров А. Н., Подберезская Н. В., Смоленцев А. И., Шмаков А.Н. "Структурный фазовый переход в кобальтате $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ при изменении содержания кислорода по данным рентгеновской дифракции на синхротронном излучении", Изв. РАН. Серия физ. 77, 173 (2013). (<http://link.springer.com/article/10.3103/S1062873813020044>).
6. Козеева Л. П., Каменева М. Ю., Лавров А. Н., Подберезская Н. В. "Синтез и поведение образцов $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ ($R - \text{Y}, \text{Dy-Lu}$) при насыщении кислородом", Неорган. матер. 49, 668 (2013). (<http://link.springer.com/article/10.1134/S0020168513060058>).
7. Подберезская Н. В., Смоленцев А. И., Козеева Л. П., Каменева М. Ю., Лавров А. Н. "Иттрий барий гептаоксокобальтат $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$: уточнение структуры и состава", Кристаллография 58, 671 (2013). (<http://link.springer.com/article/10.1134/S1063774513040147>).

Официальный оппонент,

Ученый секретарь

« 15 » марта 2017

к.ф.-м.н. А. Н. Лавров

д.х.н. О. А. Герасько