

УТВЕРЖДАЮ  
ор Федерального государственном  
тономного образовательного  
учреждения  
высшего образования  
«Новосибирский национальный  
исследовательский  
государственный университет»

член-корреспондент РАН



М.П. Федорук

ил 2017 г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации о диссертационной работе Князева Юрия Владимира  
лического университета «Влияние замещения на магнитные свойства кобальто-  
ых людвигитов», представленной на соискание ученой степени канди-  
дата физико-математических наук по специальности 01.04.11 – фи-  
зика магнитных явлений

Представленная диссертация является логическим продолжением большого комплекса работ, проводимых в Институте физики СО РАН в течение последнего времени. В частности, можно упомянуть защищенные несколько лет назад докторскую диссертацию Натальи Ивановой и кандидатскую диссертацию Михаила Платунова. Во всех этих работах речь идет об изучении взаимосвязей между различными подсистемами реальных кристаллических структур, как правило, диэлектриков, обладающих тем или иным типом дальнего магнитного порядка. Подобного рода исследования, наряду с естественнонаучным интересом, обладают и определенным потенциалом в качестве обнаружения перспективных материалов для современных технологий.

В настоящее время весьма интересным классом монокристаллических материалов с уникальными физическими свойствами являются оксибораты переходных металлов (некоторые из них называют людвигитами). Взаимосвязь их электрических и магнитных свойств может быть использована как основа для конструирования магнитоуправляемых акустических фильтров, генераторов, частотных преобразователей и т.п.

Многие вопросы о физических механизмах, которые приводят к необычным свойствам оксиборатов переходных металлов, остаются без ответа. Чрезвычайно важно получить информацию о вкладе каждого магнитного элемента, содержащегося в таких материалах, и исследовать его локальные структурные и локальные магнитные свойства. А это возможно осуществить с использованием элементно-чувствительных методов, осно-

ИССЛЕДОВАНИЕ  
ФИЗИЧЕСКОГО ОБОСНОВАНИЯ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ИССЛЕДОВАНИЕ  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ  
Российской академии наук (ИФ СО РАН)  
01 - август 2017 г.  
Вход. № 56-03/6215-59

ванных на спектроскопии рентгеновского поглощения (X-ray absorption spectroscopy) и рентгеновского магнитного кругового дихроизма (X-ray Magnetic Circular Dichroism). Важную роль играют также прямые измерения магнитных свойств.

Ясно, что комплексное экспериментальное исследование структурных и магнитных свойств таких материалов не может не быть актуальным. Работа Князева как раз относится к затронутой области. Естественно, что речь пойдет об изучении свойств конкретных веществ.

Представленная диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и двух приложений. Общий объем работы содержит на 128 страницах машинописного текста, включая 37 таблиц и 63 рисунка. Список цитируемой литературы содержит 100 наименований.

Во введении кратко изложены научные предпосылки предпринятого исследования, содержится общая характеристика работы, ее актуальность. Здесь же сформулированы цели и задачи работы, приведены доводы, доказывающие степень ее новизны.

Первая глава содержит обзор известных результатов, относящихся к теме работы и отражающих современное состояние теоретических и экспериментальных исследований кобальтитов. Рассматриваются существующие на сегодняшний день проблемные вопросы, связанные с интерпретацией экспериментальных данных.

Вторая глава посвящена описанию объектов исследования, технологии их приготовления, методик измерения различных свойств материалов. Исследуемые монокристаллы были выращены методом спонтанной кристаллизации из раствора-расплава в Институте физики СО РАН. Монокристаллы чёрного цвета игольчатой формы имели длину около 5 мм и поперечное сечение порядка  $0,1 \times 0,1$  мм. Исследование кристаллической структуры было проведено при комнатной температуре с помощью рентгеновского монокристального автодифрактометра (SMART APEX II, Mo<sub>α</sub>-излучение, CCD детектор). Зарядовые состояния ионов Mn и Co были изучены с помощью XANES-спектроскопии (станция структурного материаловедения, НИЦ «Курчатовский Институт»). Мёссбауэрские спектры поглощения для железосодержащих образцов были получены с использованием спектрометра MC-1100Ем с источником Co<sup>57</sup>(Сг) (Институт физики СО РАН) и Co<sup>57</sup>(Rh) (ИК РАН им. Шубникова) по естественному содержанию железа. Магнитные измерения были проведены на SQUID-магнитометре MPMS-XL «Quantum Design» и вибрационном магнитометре в магнитном поле до 90 кЭ. Теоретический расчёт магнитной структуры был проведен в рамках модели косвенной обменной связи.

Третья глава содержит описание кристаллической структуры монокристаллов Co<sub>3</sub>BO<sub>5</sub>, Co<sub>2,25</sub>Fe<sub>0,75</sub>BO<sub>5</sub>, Co<sub>1,7</sub>Mn<sub>1,3</sub>BO<sub>5</sub> и Co<sub>2,88</sub>Cu<sub>0,12</sub>BO<sub>5</sub>. Полученные образцы кристаллизовались в структуре людвигита. Параметры элементарной ячейки находятся в соответствии с литературными данными. Выделяются две триады магнитных ионов с наибольшим ( $d_{1-3} \sim 3,4$  Å) и наименьшим ( $d_{2-4} \sim 2,8$  Å) расстояниями.

В четвёртой главе приведены результаты измерения эффекта Мессбауэра для Co<sub>3-x</sub>Fe<sub>x</sub>BO<sub>5</sub> (0,0 < x < 0,1) и Co<sub>2,25</sub>Fe<sub>0,75</sub>BO<sub>5</sub>. Полученные величины изомерных сдвигов указывают на высоко спиновое состояние ионов трёхвалентного железа. При комнатной

температуре мёссбауэровские спектры всех изученных образцов представляют собой парамагнитные дублеты. Соотнесение мёссбауэровских и кристаллографических позиций было выполнено с использованием данных рентгеновской дифракции. Характер заполнения железом неэквивалентных кристаллографических позиций зависит от степени замещения ионами Fe.

Низкотемпературные измерения эффекта Мёссбауэра позволили установить температуру магнитного фазового перехода  $T_{N1} = 115$  К, при которой происходит упорядочение магнитных моментов ионов железа в спиновой лестнице 4-2-4.

В пятой главе представлены результаты магнитных измерений, начиная с монокристалла  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$ . Ранее было известно, что в точке  $T_{N2}$  образец переходит в ферримагнитное состояние ( $F$ , что проявляется в виде пика на температурных зависимостях теплоемкости и магнитной восприимчивости, в то время как переход из парафазы в антиферромагнитно упорядоченное состояние (AFM1) при  $T_{N1}$  не обнаруживался ранее в магнитных измерениях. Диссертантом было проведено подробное исследование магнитных характеристик  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$  при различной ориентации магнитного поля относительно осей кристалла в широком интервале температур. Была обнаружена сильная магнитная анизотропия типа «лёгкая ось». При высоких температурах ось  $a$  является осью лёгкого намагничивания. При  $T^* = 40$  К происходит термически индуцированное изменение оси лёгкого намагничивания ( $a \wedge b$ ). Особенности на температурных зависимостях намагниченности  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$ , измеренные в магнитном поле, ориентированном вдоль осей  $a$  и  $b$ , указывают на установление дальнего магнитного порядка при  $T_{N1} = 112$  К и  $T_{N2} = 70$  К.

В главе 6 изложена попытка теоретического описания магнитных структур исследуемых людвигитов на основе расчёта косвенных обменных взаимодействий с учётом результатов теоретико-группового анализа. Расчёт обменных взаимодействий выполнен в рамках модели косвенной связи.

С учётом числа ближайших соседей, заселённости кристаллографических позиций, валентного состояния катионов и характера искажения координационного октаэдра магнитная структура людвигитов может быть описана 11 интегралами косвенного обменного взаимодействия. Величина и знак обменных интегралов позволяет определить взаимную ориентацию магнитных моментов катионов в неэквивалентных позициях.

Таким образом, магнитные ионы в спиновой лестнице 3-1-3 расположены в узлах квадратной решетки. Обмен осуществляется по сторонам решетки в отсутствие диагональных связей. Положительные взаимодействия  $J1$  и  $J7$  формируют бесконечные ферромагнитные цепочки 1-1 и 3-3 вдоль с-оси. Взаимодействие между цепочками носит антиферромагнитный характер ( $J2$ ). Полученная структура удовлетворяет требованию локального минимума обменной энергии и является коллинеарной спиновой структурой. Полученная спиновая конфигурация совпадает с экспериментально обнаруженной по данным нейтроновской дифракции в  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$  (антиферромагнитно связанные ферромагнитные цепочки вдоль с-оси). найдено в  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$  в

экспериментах по нейтроновской дифракции.

Отметим, что все обменные взаимодействия между лестницами являются отрицательными и фрустрированными. Стремление магнитной системы избежать фрустраций приводит к экспериментально обнаруженному в железосодержащих людвигитах разделению магнитной системы на две независимых ортогональных подсистемы. Фактически, из-за фрустраций обмены между лестницами являются скомпенсированными, и упорядочение в лестницах наступает независимо друг от друга. В людвигитах на основе кобальта сильный отрицательный межлестничный обмен  $J_3$  приобретает упорядочивающий характер (фрустрация снимается), но появляются фрустрации в спиновой цепочке 4-4 ( $J_{11}$ ). Степень фрустрации внутрилестничных и межлестничных взаимодействий, вероятно, оказывается критически важной для описания процессов установления дальнего магнитного порядка в  $\text{Co}_3\text{BO}_5$  ( $T_N = 43$  К) или, наоборот, невозможности достижения системой упорядоченного состояния в  $\text{Co}_{17}\text{Mn}_{13}\text{BO}_5$  ( $T_{sg}=41$  К). Это свидетельствует о тонком балансе обменных взаимодействий в структуре людвигита и необходимости учета более слабых взаимодействий.

Каковы же основные результаты рассматриваемой работы?

Впервые проведено экспериментальное исследование кристаллической структуры, зарядовых состояний и магнитных свойств монокристаллов оксиборатов со структурой людвигита.

Изучена кристаллическая структура, катионное распределение и зарядовые состояния 3d-ионов в  $\text{Co}_{2,25}\text{Fe}_{0,75}\text{BO}_5$ ,  $\text{Co}_{2,88}\text{Cu}_{0,12}\text{BO}_5$  и  $\text{Co}_{1,7}\text{Mn}_{1,3}\text{BO}_5$ . Проведен анализ локального окружения катионов.

В  $\text{Co}_{2,25}\text{Fe}_{0,75}\text{BO}_5$  и  $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{BO}_5$  ( $0,0 < x < 0,1$ ) определено зарядовое состояние ионов Fe, их распределение по кристаллографическим позициям путём измерения эффекта Мёссбауэра. Определены параметры сверхтонких взаимодействий, температура магнитного упорядочения в  $\text{Co}_{2,25}\text{Fe}_{0,75}\text{BO}_5$ .

Впервые проведены измерения намагниченности и магнитной восприимчивости в широких диапазонах магнитных полей и температур. Установлены температуры магнитных фазовых переходов, магнитные характеристики и типы магнитного состояния. В  $\text{Fe}_3\text{BO}_5$  впервые наблюдался магнитный фазовый переход при  $T_{N1} = 112$  К на температурной зависимости намагниченности при приложении внешнего магнитного поля вдоль оси  $b$ . По угловым зависимостям намагниченности во внешнем магнитном поле определён тип магнитной анизотропии. В  $\text{Co}_{2,25}\text{Fe}_{0,75}\text{BO}_5$  и  $\text{Co}_{2,88}\text{Cu}_{0,12}\text{BO}_5$  обнаружена анизотропия типа «лёгкая ось» (ось  $b$ ) во всём температурном интервале. В  $\text{Fe}_3\text{BO}_5$  обнаружено температурно индуцированное изменение оси лёгкого намагничивания ( $a \wedge b$ ) при 40 К. Установлено влияние магнитного замещения на параметры магнитных состояний в кобальтовых людвигитах. Построена диаграмма магнитных состояний Co-Fe людвигитов.

Выполнен расчёт интегралов косвенного обмена в  $\text{Fe}_3\text{BO}_5$ ,  $\text{Co}_3\text{BO}_5$ ,  $\text{Co}_{2,25}\text{Fe}_{0,75}\text{BO}_5$ ,  $\text{Co}_{1,7}\text{Mn}_{1,3}\text{BO}_5$  и  $\text{Co}_{2,88}\text{Cu}_{0,12}\text{BO}_5$ . Определены величины и знак интегралов косвенных обменных взаимодействий, проведён анализ возможных магнитных структур. Показано, что фрустрирующие взаимодействия между спиновыми

лестницами являются критически важными для описания процессов, связанных с установлением дальнего порядка в  $\text{Co}_3\text{VO}_5$  и  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$  и состояния спинового стекла в  $\text{Co}_{1,7}\text{Mn}_{1,3}\text{VO}_5$ .

В  $\text{Fe}_3\text{VO}_5$  предложена модель двух слабо связанных магнитных подсистем, упорядочивающихся взаимно ортогонально.

По работе можно было бы сделать несколько замечаний, в частности, автор следует странной традиции, наблюдаемой в большинстве работ, выполненных в азиатской части нашей страны. - пренебрежением правилами русской грамматики. Оставим это на совести автора, тем более, что огехов встречается не слишком много.

Еще одно, на наш взгляд, важное замечание – для экспериментальной работы необходимо было провести тщательный анализ возможных погрешностей измерений. Погрешности в ряде случаев приводятся (в таблицах, содержащих параметры сверхтонкой структуры, а также стандартное значение погрешности магнитных измерений 5%), но анализа как такового нет. Во всех других случаях погрешности измерений и воспроизводимость результатов не обсуждаются.

Автор приводит значения температур магнитных фазовых переходов в изученных образцах, однако, эти переходы никак не анализируются (опять таки, воспроизводимость, гистерезисные явления при переходе первого рода и т.п.) Возможно, эти вопросы будут решаться в последующих исследованиях.

Указанные замечания, однако, не снижают общую положительную оценку представленной диссертации.

Решение описанных, равно как и других сопутствующих задач, потребовало использования целого спектра современных экспериментальных методик, тщательного анализа и сопоставления полученных опытных данных. Ясно, что для выполнения заявленного объема исследований нужно было привлекать несколько исполнителей. В давние времена в одном из институтов был сформулирован критерий: «Автором работы может считаться участник (исполнитель), способный отвечать на любые вопросы, касающиеся данного исследования». Следует сказать, что в процессе предварительного рассмотрения, на котором Ю.В. Князев был подвергнут тщательному «допросу», соискатель показал глубокое владение материалом, подробно и досконально ответил на все возникшие вопросы и замечания.

Работы Ю.В. Князева опубликованы в статьях, включенных в Перечень ВАК, а также в зарубежных изданиях. Результаты исследований также обсуждались на научных конференциях высокого уровня как в России, таки за рубежом.

Данные, полученные диссидентом, могут быть использованы в работах научных и образовательных учреждений, в частности, на кафедрах физических факультетов Московского, Казанского и Омского государственных университетов, научных учреждений СО РАН: Институтов физики полупроводников им. А.В. Ржанова, физики им. Л.В. Киренского, неорганической химии им. А.В. Николаева, химии твердого тела, а также научных учреждений Уральского отделения РАН: Институтов физики металлов, электрофизики и химии твердого тела.

Автореферат правильно отражает содержание диссертации.

Несмотря на указанные замечания, общий уровень работы, достоверность и значимость полученных результатов позволяют сделать вывод о соответствии представленного документа требованиям ВАК. По нашему мнению Юрий Владимирович Князев достоин ученой степени кандидата

физико-математических наук по специальности 01.04.11 – физика магнитных явлений.

Работа обсуждена на семинаре кафедры физических методов исследования твердого тела НГУ с приглашением сотрудников базовой организации СО РАН 21 февраля 2017 года, протокол № 5 . На семинаре присутствовало 12 человек, в том числе 4 доктора и 6 кандидатов наук.

Заведующий кафедрой  
Физических методов исследования твердого тела,  
доктор физико-математических наук, профессор

С.В. Цыбуля

Доктор физико-математич

рофессор

Л.А. Боярский



СЪ ЗАВЕРЯЮ

рь НГУ С.Мак

**СВЕДЕНИЯ О ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**  
 Федеральное государственное автономное  
 образовательное учреждение  
 высшего образования  
 «Новосибирский национальный исследовательский  
 государственный университет»  
 (Новосибирский государственный университет, НГУ)  
 Ул. Пирогова, д.2, Новосибирск, 630090  
 Тел. (383) 330-32-44. Факс (383) 330-32-55  
 Адрес в интернете: //www.nsu.ru  
 e-mail: [rector@nsu.ru](mailto:rector@nsu.ru)

**ПУБЛИКАЦИИ:**

№	Название	Издание	Стр.	Авторы
1	Магнетизм ансамбля наночастиц эквивалентного сплава CoPt	Вестник НГУ, серия Физика, 2010 год, том 5, вып. 1, С. 56-60	5	Л.А. Боярский В.А. Далецкий, С.В. Коренев, А.К. Фадин, Е.С. Филатов, Ю.В. Шубин
2	О вихревых состояниях в наноразмерном ферромагнетике CoPt	Вестник НГУ, серия Физика, 2012 год, том 7, вып. 1, С. 80-86	7	Л.А. Боярский А.К. Фадин
3	Ферромагнетизм наночастиц сплава кобальт-платина	Вестник Омского государственного университета, 2013, № 2, С. 51-56	6	Л.А. Боярский А.К. Фадин
4	Физика сильно коррелированных систем. Сверхпроводники и магнетики	Palmarium academic publishing, BRD, 2014	60	Л.А. Боярский
5	Спиновые переходы и возможная причина магнитоупорядоченных состояний	Межд. научно-иссл. журнал, Екатеринбург, 2015, № 3(34), С. 6-11	6	Л.А. Боярский
6	Superinsulator-superconductor duality in two-dimensions	Cond-mat ArXive, 2012, # 1209.0530	28	V.M. Vinokur, T.I. Baturina
7	Ширина резистивной области перехода в сверхпроводящее состояние пленки нитрида титана	Вестник НГУ, серия Физика, 2011 год, том 6, вып. 2, С. 50-56	7	С.В. Постолова, А.Ю. Миронов, Т.И. Батурина

Составитель



Л.А. Боярский

Ученый секретарь



Е.А. Тарабан

