

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Урусовой Натальи Вадимовны «**Структурное состояние и магнитные свойства магнитоэлектриков на основе $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$** », представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.11 – Физика магнитных явлений.

Актуальность темы диссертации.

Научной темой диссертационной работы Н.В. Урусовой является изучение упорядоченного магнитного состояния, реализующегося при низких температурах ($< 30 \text{ K}$) в некоторых ортофосфатах. В качестве объектов исследования выбраны представители литиевого семейства $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$, в частности, составы с $M = \text{Co}, \text{Mn}$ и Fe и уровнями замещения никеля от 0 до 70 %. Изучение структурных и физических свойств соединений этого типа началось ещё в 1960-х годах, затем был новый всплеск интереса к ним в 1990-е годы, когда было предложено и реализовано их применение в электрохимических устройствах, в частности в виде катодов аккумуляторов определённого типа, поэтому их структурные и электрофизические свойства хорошо изучены. Новый ренессанс исследования ортофосфатов происходит последние лет пятнадцать, после открытия явлений мультиферроизма. На очень интересные магнитные характеристики ортофосфатов обратили пристальное внимание только недавно, видимо поэтому пока подробно изучены только нелегированные составы. Изучение соединений с частичным замещением $3d$ ионов начато в последние годы сразу несколькими группами, поэтому проводимые коллективом, куда входит диссертантка, такие исследования очень своевременны, а результаты диссертации актуальны и обладают новизной. Сведения по изучению магнетизма в ортофосфатах, представленные в диссертации, удачно вписываются в современные мировые исследования, а некоторые результаты являются пионерскими. Поэтому нет сомнений, что работа Н.В. Урусовой является весьма актуальной как с общенаучной, так и с практической точек зрения. Следует отметить, что работа Н.В. Урусовой выделяется своей систематичностью, глубиной анализа полученных результатов и сделанных на их основе выводов.

Структура и основное содержание работы.

Диссертация написана по традиционной схеме, состоит из Введения, обзорной и трёх содержательных глав, Заключения (Основные результаты и выводы) и Списка литературы. Есть также Приложение, содержащее 2 большие таблицы.

Как это принято, во Введении обсуждена актуальность выполненной работы, сформулированы её цели, предмет и объекты исследования. Пояснены степень разработанности и новизны заявленной научной темы, её теоретическая и практическая значимость; методология и методы исследования и степень достоверности. Приведены положения, выносимые на защиту, определён личный вклад автора, описаны структура и содержание работы и др.

В первой (обзорной) главе сначала приведены краткие общие сведения о явлении магнитоэлектричества. Затем дан обзор имеющихся сведений о структуре и магнитных свойствах литиевых ортофосфатов. Этот обзор организован последовательно для составов с разными переходными металлами, а затем для смешанных литиевых ортофосфатов. Интересными являются последние два параграфа о применения ортофосфатов в качестве катодных материалов и микроволновых диэлектрических материалов для излучателей. В целом, приведённый обзор производит хорошее впечатление, прежде всего последовательным и грамотным изложением необходимых сведений.

Следующая (вторая) глава посвящена описанию особенностей синтезов объектов исследования, экспериментальных методов, с помощью которых были получены данные для последующего анализа и сами методы анализа и расчётов. Здесь отмечу очень хорошее оформление этой главы и в первую очередь прекрасно поданные фотоматериалы.

Основной материал диссертации – анализ особенностей формирования дальнего магнитного порядка в изученных соединениях – представлен в третьей и четвертой главах. Не разбирая подробно содержание каждой из этих глав, отмечу только некоторые специфические моменты.

Представлены результаты исследования структурных и магнитных свойств ортофосфатов $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ($M = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$) в широком интервале температур и концентраций замещающих $3d$ -металлов, что позволило получить достаточно полную картину строения магнитной подсистемы целого семейства перспективных соединений. Для анализа магнитных структур автор использует нейтронные данные, полученные как на порошках, так и на монокристаллах. Показано, что существование несоизмеримой антиферромагнитной (АФМ) фазы – свойство материала, а не кристаллического состояния

образца, и не зависит от способа синтеза, так как эта фаза наблюдается в поли- и монокристаллических образцах. Результаты дифракционных экспериментов хорошо дополнены данными макроскопических измерений магнитной восприимчивости и теплоёмкости, спектрами рентгеновского поглощения и комбинационного рассеяния света и др., привлечёнными Н.В. Урусовой для совместного анализа. Интересны и информативны впервые полученные температурные зависимости намагниченности и теплоёмкости поликристаллических образцов $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ $x = (0.1-0.8)$. Показано, что для составов $x = (0-0.5)$ наблюдается уменьшение температуры Нееля T_N , а для $x = (0.6-0.8)$ её повышение. Грамотно осуществлён выбор объектов исследования – смешанных литиевых ортофосфатов. Их, с одной стороны, сравнительно немного, но, с другой стороны, вполне достаточно чтобы выявить некоторые общие закономерности.

Математическая обработка результатов экспериментов выполнена на современном уровне с привлечением необходимых компьютерных программ. Автор продемонстрировал хорошее владение их возможностями.

Нельзя не отметить хорошие язык и стиль изложения в работе Н.В. Урусовой, а также малое количество опечаток и практически отсутствие жаргонных выражений.

Диссертация хорошо иллюстрирована, за малым исключением, рисунки ясные и снабжены полными и понятными подписями. Приводимые в многочисленных таблицах экспериментальные данные (параметры ячейки, координаты атомов и т.д.) даны с их ошибками, что позволяет оценить качество проведённых экспериментов. Список цитируемой литературы весьма обширен (102 ссылки), что говорит о хорошем владении материалом.

Научная новизна полученных результатов.

В диссертации Н.В. Урусовой чётко сформулирована цель работы, состоящая в установлении влияния концентрации и типа замещающих ионов $3d$ -переходного металла на магнитное упорядочение и магнитные свойства литиевых ортофосфатов, и задачи из неё следующие.

Решение поставленных задач позволило впервые получить ряд новых нетривиальных научных результатов. К ним, в частности, относятся обнаружение на температурной зависимости теплоёмкости для $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ присутствие двух близко расположенных друг к другу асимметричных пика, указывающих на два магнитных фазовых перехода с повышением температуры из соизмеримой АФМ фазы в

несоизмеримую АФМ фазу и далее в парамагнитное состояние; обнаружение сосуществования несоизмеримой и соизмеримой АФМ фаз в монокристалле $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$. Отмечу, что это сосуществование, которое является физически принципиальным результатом, обнаружено в узком температурном интервале 0.2 К, что говорит о качестве экспериментального материала.

Достоверность результатов и обоснованность выводов.

Достоверность полученных результатов и обоснованность сделанных выводов не вызывает сомнений. Она обусловлена разнообразием экспериментальных методов, изучением поликристаллических и монокристаллических образцов одинакового состава, что существенно повысило надёжность полученных результатов и помогло в их интерпретации. Анализ дифракционных экспериментальных данных выполнен с использованием современных программ обработки, полученные результаты сопоставлены с данными других экспериментальных методик. Результаты работы опубликованы в достаточно рейтинговых российских и зарубежных научных изданиях и многократно доложены на конференциях и семинарах.

Теоретическая и практическая значимость результатов работы.

Необходимо отметить, что теоретический анализ магнитного состояния вещества на атомном уровне является одной из наиболее сложных физических тем, поскольку требует применения весьма изощрённых квантово-механических приёмов. С этой точки зрения, результаты работы Н.В. Урусовой важны для современной теории магнитоэлектричества, построения соответствующих моделей и их экспериментальной проверки.

Замечания по диссертационной работе.

Отмечу возникшие по ходу чтения диссертации немногочисленные вопросы и замечания:

1. В диссертации происходящие процессы описываются то при повышении температуры, то при её понижении. Это несколько затрудняет чтение и понимание изложенного.
2. На нескольких рисунках, в основном там, где приводятся дифрактограммы, величины по оси Y представлены в относительных единицах, при этом проставлены

цифры и порядки, что лучше не делать. Для примера, одно из приведённых значений $3 \cdot 10^3$ отн. един., это выглядит немного странно.

3. Рисунок 1.10 – Подпись гласит: (a) Магнитная структура в первой фазе I; (b) предполагаемая магнитная структура в четвертой фазе, вызывающая повторную поляризацию; (c) магнитная структура в пятой фазе с волновым вектором $k = 2\pi/b(0, 1/3, 0)$ [24]. Рис (c) отсутствует.

4. Написано: «Для описания кристаллической структуры исследуемых нами образцов были уточнены длины рёбер элементарной ячейки, координаты атомов, коэффициенты заполнения кристаллографических позиций и тепловые факторы. Результаты расчётов представлены в Таблице 3.1.» На самом деле в таблице 3.1. приведены только значения постоянных решётки и объёма элементарной ячейки.

5. Нигде не указано, как при использовании полнопрофильного анализа нейтронограмм решалась проблема корреляций между кристаллографическими параметрами (координатами атомов, заселённостями позиций и тепловыми параметрами), которая в данном случае явно актуальна из-за того, что ионы кислорода занимают низкосимметричные и общие позиции.

6. В нескольких местах написано, что «средние значения длин связей Li–O, P–O и M–O хорошо согласуются с суммами соответствующих ионных радиусов по Шеннону». Хорошо было бы привести эти суммы, а то приходится верить на слово, что неправильно. Отмечу, что правильный расчёт этих сумм не совсем тривиальный момент, т.к. необходимо правильно учесть координационное число, т.е. ближайшее окружение, тип радиусов (ионный или катионный) и т.д. Мне кажется, что значения, приведённые в диссертации, где для ионов переходных металлов взято координационное число 4, не совсем точные, а информация об используемом радиусе кислорода вообще отсутствует.

7. В диссертации указано, что «для всех исследованных образцов был проведён анализ температурных зависимостей обратной восприимчивости $1/\chi_m$ с использованием закона Кюри-Вейсса». При этом закон написан без добавления температурно-независимого члена, что может привести к неточному определению константы Кюри-Вейсса и затем эффективного магнитного момента.

8. Нейтронограммы литиевых ортофосфатов $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ($M = \text{Co}, \text{Fe}$) подобны, представленной на рисунке 4.5. Видимо имеется ввиду рис. 4.4., т.к. на рис. 4.5. представлены магнитные структуры, а не нейтронограмма.

Заключение.

В целом, можно констатировать, что диссертационная работа Н.В. Урусовой выполнена на весьма высоком научном уровне. Сделанные замечания не снижают ценности полученных в работе результатов, научная новизна которых очевидна, так же как уже упоминавшиеся оригинальность, практическая значимость и общий вклад в тему физики явления магнитоэлектричества. Экспериментальные данные характеризуются высокой степенью точности и надёжности, а сделанные на их основании заключения представляются достаточно убедительными. Все это является красноречивым свидетельством высокой квалификации Н.В. Урусовой как физика-экспериментатора.

Основываясь на вышесказанном, считаю, что диссертационная работа Н.В. Урусовой «Структурное состояние и магнитные свойства магнитоэлектриков на основе $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ » является актуальной и законченной научно-исследовательской работой. По актуальности темы, объёму и достоверности экспериментальных результатов, значимости выводов эта работа полностью соответствует всем требованиям п. 9 **Положения о порядке присуждения учёных степеней**, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации. Тема и суть диссертации полностью соответствуют заявленной специальности.

Н.В. Урусова безусловно заслуживает присуждения ей учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.11 – Физика магнитных явлений.

Руководитель отделения нейтронных исследований
ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики
им. Б.П. Константинова»
НИЦ – «Курчатовский институт»
доктор физико-математических наук, с.н.с.

А.И. Курбаков
« 16 » 03 2021 г.

Почтовый адрес: 188300, Россия, Ленинградская область,
г. Гатчина, мкр. Орлова роща, д. 1
Тел.: (813)71462890
e-mail: kurbakov_ai@pnpi.nrcki.ru

Подпись А.И. Курбакова заверяю
Учёный секретарь
НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ
кандидат физико-математических наук

И. Воробьев

С отзывом ознакомлена
30.03.2021

6

Урусова Н.В.

Сведения об официальном оппоненте по диссертации
Урусовой Натальи Вадимовны
«СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА
МАГНИТОЭЛЕКТРИКОВ НА ОСНОВЕ $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ »,
представленной на соискание ученой степени кандидата физико-
математических наук по специальности 01.04.11 – Физика
магнитных явлений

ФИО	Курбаков Александр Иванович
Ученая степень	Доктор физико-математических наук
Ученое звание	снс
Специальность	01.04.07- физика конденсированного состояния
Полное название организации	Федеральное государственное бюджетное учреждение «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра "Курчатовский институт"»
Сокращенное название	НИЦ «Курчатовский Институт» - ПИЯФ
Должность	Руководитель отделения
Структурное подразделение	Отделение нейтронных исследований
Почтовый адрес с индексом	188300, Россия, Ленинградская область, г. Гатчина, мкр. Орлова роща, д. 1
Телефон	+7-9602340909
Электронная почта	kurbakov_ai@pnpi.nrcki.ru

Список основных публикаций оппонента по теме диссертации соискателя в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет:

1. A.I. Kurbakov, A. N. Korshunov, S. Y. Podchezertsev, A. L. Malyshev, M. A. Evstigneeva, F. Damay, J. Park, C. Koo, R. Klingeler, E. A. Zvereva, and V. B. Nalbandyan. «Zigzag spin structure in layered honeycomb $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$: A combined diffraction and antiferromagnetic resonance study». *Physical Review B* 96 (2017) 024417 (9p).
2. A.Yu. Nikulin, E.A. Zvereva, V.B. Nalbandyan, I.L. Shukaev, A.I. Kurbakov, M.D. Kuchugura, G.V. Raganyan, Yu.V. Popov, V.D. Ivanchenko and A.N. Vasiliev. «Preparation and characterization of metastable trigonal layered MSb_2O_6 phases (M = Co, Ni, Cu, Zn, and Mg) and considerations on FeSb_2O_6 », *Dalton Trans.* 46 (2017) 6059-6068.
3. V.A. Ryzhov, A.V. Lashkul, V.V. Matveev, P.L. Molkanov, A.I. Kurbakov, I.A. Kiselev, K.G. Lisunov, D. Galimov, E. Lähderanta. «Magnetic phase separation and unusual scenario of its temperature evolution in porous carbon-based nanomaterials doped with Au and Co», *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 445 (2018) 84–94.
4. E.O. Bykov, T.P. Gavrilova, I.V. Yatsyk, I.F. Gilmudinov, V.V. Parfenov, A.I. Kurbakov, R.M. Eremina. «Structural and magnetic properties of $\text{Yb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ », *Ceramics International* 45 (2019) 10286-10294.

5. M.I. Stratan, I.L. Shukaev, T.M. Vasilchikova, A.N. Vasiliev, A.N. Korshunov, A.I. Kurbakov, V.B. Nalbandyan and E.A. Zvereva. «Synthesis, structure and magnetic properties of honeycomb-layered $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ with new data on its sodium precursor, $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ », *New J. Chem.*, 43 (2019) 13545-13553.
6. A. Korshunov, I. Safiulina and A. Kurbakov. «Spin Correlations and Short-Range Magnetic Order in the Honeycomb-Layered $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ », *Phys. Status Solidi B* 257 (2020) 1900232.
7. M.D. Kuchugura, A.I. Kurbakov, E.A. Zvereva, T.M. Vasilchikova, G.V. Raganyan, A. Vasiliev, V.A. Barchuk and V.B. Nalbandyan, « PbMnTeO_6 : a chiral quasi 2D magnet with all cations in octahedral coordination and the space group problem of trigonal layered $\text{A}^{2+}\text{M}^{4+}\text{TeO}_6$ » *Dalton Trans.* 48 (2019) 17070.
8. A.I. Kurbakov, V.A. Ryzhov, V.V. Runov, E.O. Bykov, I.I. Larionov, and V.V. Deriglazov, C. Martin, A. Maignan. «Study of phase separation phenomena in half-doped manganites with isovalent substitution of rare-earth cations on example of $\text{Sm}_{0.32}\text{Pr}_{0.18}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ », *Physical Review B* 100 (2019) 184424 (11p.).
9. E. Zvereva, K. Bukhteev, M. Evstigneeva, E. Komleva, G. Raganyan, K. Zakharov, Y. Ovchenkov, A. Kurbakov, M. Kuchugura, A. Senyshyn, S. Streltsov, A. Vasiliev, V. Nalbandyan. « MnSnTeO_6 : a Chiral Antiferromagnet Prepared by a Two-Step Topotactic Transformation», *Inorganic Chemistry* 59, (2020) 1532-1546.
10. A.I. Kurbakov, A.N. Korshunov, S.Yu. Podchezertsev, M.I. Stratan, G.V. Raganyan, E.A. Zvereva. «Long-range and short-range ordering on 2D honeycomb-lattice magnet $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ ». *J. Alloys and Compounds* 820 (2020) 153354.
11. Ш.Б. Абдулвагидов, Ш.З. Джабраилов, Б.Ш. Абдулвагидов, А.И. Курбаков. «Новый класс универсальности, обусловленный Ян-Теллеровской дисторсией и двойным обменом», *ЖЭТФ* 157(2020), стр. 630–647
12. E.A. Zvereva, G.V. Raganyan, T.M. Vasilchikova, V.B. Nalbandyan, D.A. Gafurov, E.L. Vavilova, K.V. Zakharov, H.-J. Koo, V.Yu. Pomjakushin, A.E. Susloparova, A.I. Kurbakov, A.N. Vasiliev, M.-H. Whangbo. «Hidden magnetic order in the triangular-lattice magnet $\text{Li}_2\text{MnTeO}_6$ ». *Physical Review B* 102 (2020) 094433 (12p).
13. A.N. Korshunov, A.I. Kurbakov, I.A. Safiulina, A.E. Susloparova, V.Yu. Pomjakushin, Th. Mueller. «Long-range magnetic ordering in $\text{Li}_2\text{MnGeO}_4$ and precursor short-range spin correlations», *Physical Review B* 102 (2020) 214420 (9p).

Согласен на обработку моих персональных данных

А.И. Курбаков

15.02.2021

Подпись руководителя отделения, докт. физ.-мат. наук

А.И. Курбакова удостоверяю.

Учёный секретарь

НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ С.И. Воробьев

