"УТВЕРЖДАЮ"
Проректор по научной работе
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Челябинский государственный университет»
д.ф.-м.н., профессор
_____И.В. Бычков
«17» марта 2021 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Урусовой Натальи Вадимовны «Структурное состояние и магнитные свойства магнитоэлектриков на основе $LiNi_{1-x}M_xPO_4$», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.11 – Физика магнитных явлений.

Диссертационная работа Урусовой Натальи Вадимовны посвящена исследованию влияния замещающих элементов на структурное состояние, магнитные свойства и магнитную структуру литиевых ортофосфатов $Li(Ni_{1-x}M_x)PO_4$ (M = Co, Fe, Mn). Литиевые ортофосфаты $LiMPO_4$ (M = Ni, Co, Fe, Mn) относятся к классу магнитоэлектрических материалов. Для объяснения магнитоэлектрического эффекта в данных материалах применяют модель спин-орбитального взаимодействия или модель, основанную на взаимодействии Дзялошинского-Мория. Однако микроскопической теории, детально объясняющей механизм магнитоэлектрического эффекта, пока нет. Для развития теории, описывающей свойства магнитоэлектрических материалов, необходимы подробные экспериментальные данные о кристаллической и магнитной структурах магнитоэлектриков. Кроме того, с прикладной точки зрения литиевые ортофосфаты представляют интерес как перспективные катодные материалы для литий-ионных аккумуляторов. Поэтому **актуальность диссертационной работы** Н.В. Урусовой обусловлена необходимостью изучения структурных и магнитных свойств литиевых ортофосфатов для разработки теоретического описания магнитоэлектрических взаимодействий, а также проблемой получения материалов с новыми функциональными характеристиками для практического применения.

Теоретическая и практическая значимость работы. Применение современных методов исследования и оборудования позволило получить детальное описание свойств моно- и поликристаллических образцов $LiNi_{1-x}M_xPO_4$ (M = Co, Fe, Mn). Это стимулирует дальнейшее изучение данных объектов и поможет выяснить механизм магнитоэлектрического эффекта. Качественные и количественные результаты настоящего исследования могут быть использованы для разработки теоретического описания магнитоэлектрических взаимодействий в соединениях $LiMPO_4$ (M = Ni, Co, Fe, Mn). Подробные данные о структурном состоянии и температурах магнитных фазовых переходов представляют интерес для применения ортофосфатов в устройствах памяти, в аккумуляторах и излучателях, включая Bluetooth и Wi-Fi модули.

Научная новизна. В качестве новых и наиболее важных результатов, полученных автором диссертационной работы, можно отметить следующие:

- Синтезирован ряд поликристаллических литиевых ортофосфатов $LiNi_{1-x}Co_xPO_4$ ($0.1 \leq x \leq 0.8$) и монокристаллов $LiNi_{1-x}M_xPO_4$ (M = Co, Mn) и получены данные об изменениях кристаллической решётки исходных соединений в результате допирования.
- Впервые определены температурные зависимости теплоёмкости монокристаллов $LiMnPO_4$ и $LiNi_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$ и рассчитан фононный вклад в них.
- Построена магнитная H–T фазовая диаграмма для ортофосфата $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$
- Обнаружено сосуществование несоизмеримой (IC) и соизмеримой (C) АФМ фаз в монокристалле $LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$. Согласно результатам нейтронографических измерений в $LiNi_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$ магнитных сателлитов от IC фазы не обнаружено.
- Замещение ионов Ni ионами Co (при концентрации выше 50 %) или ионами Mn (при концентрации выше 10 %) в $LiNiPO_4$ подавляет IC АФМ фазу, индуцируя переход в C АФМ фазу.

Достоверность полученных результатов, аргументированность заключений и выводов данной работы обусловлена использованием аттестованных образцов и аттестованного современного экспериментального оборудования, а также систематическим характером исследований. Приведённые в работе результаты исследований согласуются между собой и не противоречат известным научным представлениям и выводам. По теме диссертации опубликовано 7 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых системами цитирования РИНЦ, Scopus, Web of Science, а также 10 тезисов докладов в материалах российских и международных конференций.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка литературы. Полный объём работы составляет 138 страниц, включая 98 рисунков, 27 таблиц, 15 формул и одно Приложение. Список литературы содержит 102 наименования.

Введение посвящено обоснованию актуальности темы диссертационной работы. Сформулированы цель и задачи исследования, определена научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы. Приведены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведён обзор литературных источников по теме диссертационного исследования. Рассмотрены данные о структурном состоянии и магнитных свойствах недопированных $LiMPO_4$ (M = Ni, Co, Fe, Mn) и допированных литиевых ортофосфатов $Li(M',M'')PO_4$ (M', M'' = Ni, Co, Fe, Mn). На основе анализа литературных данных сделан вывод о современном состоянии исследований соединений $LiMPO_4$ (M = Ni, Co, Fe, Mn), отмечены научные проблемы, нерешённые к настоящему времени.

Во второй главе описаны методики синтеза поликристаллических и монокристаллических образцов соединений $LiNi_{1-x}M_xPO_4$ (M = Co, Mn). Представлены методы аттестации фазового и химического состава полученных образцов и исследования их кристаллической структуры. Описаны методики измерения намагниченности, теплоёмкости и определения характеристик магнитных структур с помощью нейтронографии.

Третья глава посвящена исследованию влияния концентрации замещающих элементов на структурное состояние поли- и монокристаллических образцов $LiNi_{1-x}M_xPO_4$ (M = Co, Fe, Mn). В главе представлены результаты исследования кристаллической структуры в широком интервале температур и концентраций замещающих элементов.

Четвертая глава посвящена изучению влияния концентрации x на магнитную структуру и свойства поли- и монокристаллических образцов $LiNi_{1-x}M_xPO_4$ (M = Co, Fe, Mn). Представлены результаты исследования магнитных свойств в широком интервале температур и концентраций замещающих элементов. Проведён анализ низкотемпературных данных нейтронной дифракции и установлены основные магнитные состояния для поликристаллических соединений $LiNi_{1-x}M_xPO_4$ (M = Co, Fe, Mn) с использованием симметрийного анализа неприводимых представлений. Изучено влияние замещающих элементов на существование несоизмеримой антиферромагнитной фазы в монокристаллах $LiNi_{0.9}M_{0.1}PO_4$ (M = Co, Mn).

В **приложении** приведены результаты базисных функций неприводимых представлений для позиции 4c (M^{2+}, P^{5+}, $O1^{2-}$, $O1^{2-}$ –ионы) и позиции 8d ($O3^{2-}$–ионы) для $LiNiPO_4$.

В каждой главе диссертации указаны основные работы, в которых опубликованы результаты исследования, и даны достаточно подробные выводы и заключения. В конце диссертации сформулированы общие выводы, которые отражают наиболее важные результаты работы в целом. В целом анализ материала, представленного в диссертации, не вызывает сомнений в его достоверности.

По диссертационной работе имеются следующие вопросы и замечнаия.

1. С какой целью синтезировались как монокристаллы, так и поликристаллы литиевых ортофосфатов?
2. Какова физическая природа немонотонной зависимости температуры Нееля от концентрации для $LiNi_{1-x}Co_xPO_4$?
3. В связи с чем отсутствуют данные о температурах магнитных фазовых переходов для составов $LiNi_{1-x}Co_xPO_4$ (x = 0.6, 0.8)?
4. С чем связано небольшое различие в величине температур магнитных фазовых переходов по данным теплоёмкости для поли- и монокристаллов близких составов $LiNi_{1-x}Co_xPO_4$ (x = 0, 0.1)?
5. В чем заключается физическая природа подавления несоизмеримой антиферромагнитной фазы?

Отмеченные замечания не снижают общую положительную оценку диссертационной работы и её научную и практическую значимость. Диссертация содержит большой и хорошо обсуждённый экспериментальный материал, она логично построена, её структура и содержание соответствуют цели и задачам исследования. Она достаточно хорошо оформлена, исключая относительно небольшое число опечаток и стилистических неточностей. Личный вклад автора не вызывает сомнения. Автореферат полностью отражает содержания диссертации.

Результаты работы могут быть использованы в научно-исследовательских организациях и вузах, занимающихся исследованиями в области физики магнитных явлений и магнитной нейтронографии, в частности, в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Петербургском институте ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Институте физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, УрФУ им. Б.Н. Ельцина и др.

Диссертация Урусовой Натальи Вадимовны «Структурное состояние и магнитные свойства магнитоэлектриков на основе $LiNi_{1-x}M_xPO_4$» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой получены новые результаты. По актуальности темы исследования, научной новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов, обоснованности выводов и положений, представленная диссертационная работа удовлетворяет требования п. 9 «Положения о присуждении степеней» ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор Урусова Наталья Вадимовна заслуживает присуждения степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.11 – Физика магнитных явлений.

Диссертационная работа Урусовой Натальи Вадимовны заслушана и обсуждена на заседании объединённого семинара кафедры физики конденсированного состояния Челябинского государственного университета (протокол № 4 от 15 марта 2021 г.)

Отзыв подготовлен доктором физико-математических наук, профессором, заведующим кафедрой физики конденсированного состояния ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет» Бучельниковым Василием Дмитриевичем.

Заведующий кафедрой физики
конденсированного состояния ФГБОУ ВО «ЧелГУ»,
доктор физ.-мат. наук, профессор В.Д. Бучельников

Почтовый адрес: 454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129
Тел.: +7 (351) 799-71-17
E-mail: buche@csu.ru

Подпись Бучельникова В.Д.
удостоверяю Акутина В.Ч.
специалист по кадрам

С отзывом ознакомлена
30.03.2021
/Урусова Н.В./

Сведения о ведущей организации
по диссертации Урусовой Натальи Вадимовны
«Структурное состояние и магнитные свойства магнитоэлектриков на основе $LiNi_{1-x}M_xPO_4$», представленной на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук по специальности
01.04.11 – физика магнитных явлений

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Челябинский государственный университет»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ФГБОУ ВО «ЧелГУ»
Ведомственная принадлежность	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Почтовый индекс, адрес организации	454001, УрФО, Челябинская обл., г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129
Веб-сайт организации	www.csu.ru
Телефон организации	(351) 799-71-01
Адрес электронной почты организации	odou@csu.ru
Список основных публикаций работников организации по теме рецензируемой диссертации за последние 5 лет (не более 15)	[1] Sokolovskiy, V.V. Ternary diagrams of magnetic properties of Ni-Mn-Ga Heusler alloys from ab initio and Monte Carlo studies / V.V. Sokolovskiy, Y.A. Sokolovskaya, M.A Zagrebin, V.D. Buchelnikov, A.T. Zayak // J. of Magnetism and Magnetic Materials. – 2019. – V. 470. – P. 64-68. [2] Zagrebin, M.A. Ground state and magnetic properties of the Cr-doped Ni-Mn-(Ga, Ge, In, Sn) alloys: Insights from ab initio study / M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov // J. of Magnetism and Magnetic Materials. – 2019. – V. 470. P. 123-126. [3] Sokolovskiy, V.V. The Effect of Anti-Site Disorder on Structural and Magnetic Properties of Ni-Co-Mn-In Alloys: Ab Initio and Monte Carlo Studies / V.V. Sokolovskiy, M.A. Zagrebin, V.D. Buchelnikov, P. Entel // IEEE Transactions on magnetics. – 2018. – V. 54. – P. 2502705. [4] Lyange, M.V. Effect of disorder on magnetic properties and martensitic transformation of Co-doped Ni-

	Mn-Al Heusler alloy / M.V. Lyange, V.V. Sokolovskiy, S.V. Taskaev, D.Yu. Karpenkov, A.V. Bogach, M.V. Zheleznyi, I.V. Shchetinin, V.V. Khovaylo, V.D. Buchelnikov // Intermetallics. – 2017. – V. 102. – P. 132-139. [5] Buchelnikov, V.D. Magnetic states of Ni_2MnZ and Ni_2CrZ (Z = Al, As, Bi, Ga, Ge, In, P, Pb, Sb, Si, Sn, Tl) Heusler alloys / V.D. Buchelnikov, M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy // J. of Magnetism and Magnetic Materials. – 2018. – V. 459. – P. 78-83. [6] Matyunina, M.V. Magnetic properties of $Fe_{100-x}Ga_x$: *Ab initio* and Monte Carlo study / M.V. Matyunina, M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov // J. of Magnetism and Magnetic Materials. – 2019. – V. 470. – P. 118-122. [7] Zagrebin, M.A. Ab initio calculations of structural and magnetic properties of Ni-Co-Mn-Cr-Sn supercell / M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov // Intermetallics. – 2017. – V. 87. – P. 55-60. [8] Sokolovskiy, V.V. Magnetic properties and martensitic transformation of Ni-Mn-Ge Heusler alloys from first-principles and Monte Carlo studies / V.V. Sokolovskiy, M.A. Zagrebin, V.D. Buchelnikov // J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. – V. 50. – P. 195001. [9] Matyunina, M.V. Magnetostriction of $Fe_{100-x}Ga_x$ alloys from first principles calculations / M.V. Matyunina, M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2019. – V. 476. – P. 120-123. Taskaev, S.V. Magnetic Properties of Ternary Fe-Ni-Ti Alloys After Severe Plastic Deformation / S.V. Taskaev, M.N. Ulyanov, D.V. Gunderov, M.Yu. Bogush // IEEE Magnetics Letters. – 2020. – V. 11. – P. 75028. [10] Khovaylo, V. Magnetostriction of ferromagnetic shape memory alloy $Ni_{2.27}Mn_{0.73}Ga$ studied in magnetic fields up to 10 T / V. Khovaylo, I. Tereshina, G. Politova, A. Karpenkov, S. Taskaev, T. Palewski // J. of Alloys and Compounds. – 2018. – V. 741. – P. 689-692. [11] Khovaylo, V.V. Magnetocaloric properties of $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ with coupled magnetostructural phase transition / V.V. Khovaylo, K.P. Skokov, S.V. Taskaev, D.Yu. Karpenkov, E.T. Dilmieva, V.V. Koledov, Yu.S. Koshkid'ko, V.G. Shavrov, V.D. Buchelnikov, V.V. Sokolovskiy, I. Bobrovskij, A. Dyakonov,

	R. Chatterjee, A.N. Vasiliev // J. of Applied Physics. – 2020. – V. 127, iss. 17. – P. 173903. [12] Barmina, E. Thermomechanical properties and two-way shape memory effect in melt spun $Ni_{57}Mn_{21}Al_{21}Si_1$ ribbons / E. Barmina, A. Kosogor, V. Khovaylo, M. Gorshenkov, M. Lyange, D. Kuchin, E. Dilmieva, V. Koledov, V. Shavrov, S. Taskaev, R. Chatterjee, L.K. Varga // J. of Alloys and Compounds. – 2017. – V. 696. – P. 310-314. [13] Vinnik, D.A. Extremely Polysubstituted Magnetic Material Based on Magnetoplumbite with a Hexagonal Structure: Synthesis, Structure, Properties, Prospects / D.A. Vinnik, V.E. Zhivulin, E.A. Trofimov, A.Y. Starikov, D.A. Zherebtsov, O.V. Zaitseva, S.A. Gudkova, S.V. Taskaev, D.S. Klygach, M.G. Vakhitov, E.E. Sander, D.P. Sherstyuk, A.V. Trukhanov // Nanomaterials. – 2019. – V. 9. – P. 559. [14] Jamer, M.E. Superconducting and antiferromagnetic properties of dual-phase V3Ga / M.E. Jamer, B. Wilfong, V.D. Buchelnikov, V.V. Sokolovskiy, O.N. Miroshkina, M.A. Zagrebin, D.R. Baigutlin, J. Naphy, B.A. Assaf, L.H. Lewis, A. Pulkkinen, B. Barbiellini, A. Bansil, D. Heiman // Applied Physics Letters. – 2020. – V. 117. – P. 062401. [15] Blinov, M. Effects of magnetic and structural phase transitions on the normal and anomalous Hall effects in Ni-Mn-In-B Heusler alloys / M. Blinov, A. Aryal, S. Pandey, I. Dubenko, S. Talapatra, V. Prudnikov, E. Lähderanta, S. Stadler, V. Buchelnikov, V. Sokolovskiy, M. Zagrebin, A. Granovsky, N. Ali // Phys. Rev. B. – 2020. – V. 101. P. 094423.

Проректор по научной работе И.В. Бычков

«25» 02 2021