

Отзыв официального оппонента о диссертационной работе

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

Магнитоэлектрики - это сравнительно новый класс твердотельных материалов, в которых обнаружена взаимосвязь электрических и магнитных свойств, так что намагничивание полем одновременно создает электрическую поляризацию и, наоборот, приложенное электрическое поле генерирует намагниченность. Такие материалы перспективны для микроэлектроники, вычислительных и управляющих систем и для создания твердотельных источников тока. Возможным кандидатом на роль таких магнитоэлектриков являются литиевые ортофосфаты $LiMPO_4$, где M -ион переходного металла ($M = Ni, Mn, Co, Fe$). Стехиометрические составы ортофосфатов достаточно подробно исследованы в недавнем прошлом, но, что касается исследования допированных соединений, твердых растворов типа $LiM_{1-x}M_{2,1-x}PO_4$, то в этой области существуют большие пробелы. Поэтому диссертация Н.В.Урусовой, посвященная изучению твердых растворов магнитоэлектриков на основе литиевых ортофосфатов $LiNi_{1-x}M_xPO_4$, где $M = Co, Mn, Fe$ является безусловно актуальной.

По своей структуре диссертация состоит из введения, 4-х глав, заключения с основными результатами, списка цитированной литературы и математического приложения. Введение содержит постановку задачи, определяет цели исследования, перечисляет полученные новые результаты работы, излагает положения выносимые на защиту. Кроме того, подробно описан личный вклад автора, перечислены места апробации работы и ее связь с госзаданиями, а также отмечены пункты соответствия паспорту научной специальности.

Первая глава является литературным обзором экспериментальных исследований структурных и магнитных свойств литиевых ортофосфатов, что позволяет очертить неисследованную область в этих соединениях и сформулировать конкретные задачи исследований. Вторая глава содержит хорошее подробное описание методов изготовления образцов и методов их исследований. Третья глава посвящена результатам изучения структурного кристаллографического состояния допированных образцов как в поликристаллическом виде, так и в монокристаллической форме. Наконец, в 4-ой главе изложены результаты изучения магнитной структуры и магнитных свойств поли- и монокристаллов твердых растворов $LiNi_{1-x}M_xPO_4$.

Наиболее существенные новые научные результаты таковы:

1) Рентгенографическими и нейтронографическими методами изучены структуры кристаллических решеток поли- и монокристаллов твердых растворов $LiNi_{1-x}Co_xPO_4$ и $LiNi_{1-x}Mn_xPO_4$ (параметры решеток, длины связей и углы между ними, пространственные группы) и изменения решеточных характеристик в зависимости от концентрации допирующего элемента.

2) Исследованы типы и карта элементарных пустот в элементарной ячейке $LiNi_{1-x}M_xPO_4$ ($M = Co, Mn$), что позволило установить типы пустот, создающие бесконечные каналы для миграции ионов лития при переносе электрического тока.

3) Магнитометрически, калориметрически и нейтронографически исследованы магнитные структуры и магнитные фазовые состояния твердого раствора $LiNi_{1-x}Co_xPO_4$ для $x = 0 - 0.8$ и установлено, что в низкотемпературной области от $x = 0$ до $x = 0.5$ переход из парамагнитного состояния в соизмеримое антиферромагнитное состояние идет через промежуточную несоизмеримую магнитную структуру типа поперечной антиферромагнитной волны спиновой плотности по пути фазового перехода первого рода. Кроме того, детально исследованы магнитные параметры соизмеримой антиферромагнитной фазы.

4) Теми же вышеупомянутыми методами исследованы магнитная структура и магнитная фазовая диаграмма другого допированного соединения $LiNi_{1-x}Mn_xPO_4$ для $x = 0, 0.1$ и установлено, что в нем при низких температурах также существует промежуточная несоизмеримая фаза.

В целом совокупности этих новых физических результатов вполне достаточно для

квалификационной работы уровня кандидатской диссертации.

Если говорить о научной ценности представленных к защите исследований, то они интересны прежде всего тем, что они создают необходимую базу данных физических характеристик допированных литиевых ортофосфатов и тем самым закладывают фундамент для понимания физической природы процессов ионной проводимости при комнатных температурах и магнитоэлектрических явлений в низкотемпературной области.

Достоверность диссертационных результатов гарантируется использованием апробированных методов эксперимента и, в частности, тем, что выполненные контрольные измерения для стехиометрических соединений $LiMPO_4$ хорошо согласуются с результатами других независимых коллективов исследователей. Поэтому перенос этих методов на допированные соединения ортофосфатов лития обеспечивает надежность и качество результатов.

Сделаем несколько критических замечаний по диссертации.

Во-первых, в кратких выводах по главе 3 диссертации (на стр.82, 6-ая и 7-ая строки сверху) утверждается, что "для $LiNi_{1-x}Co_xPO_4$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$) наблюдается уменьшение (!) параметров и объема элементарной ячейки ... при увеличении температуры в интервале $(5 - 21)K$ ". Казалось бы, сенсационный результат - очень редко наблюдаемый в твердых телах эффект сжатия решетки при увеличении температуры в определенном интервале. Однако, если посмотреть на табл. 3.14-3.17 для кристаллографических данных, на основе которых сделан такой вывод, то все оказывается совершенно не таким. Прежде всего, для всех четырех концентраций твердого раствора $LiNi_{1-x}Co_xPO_4$ объем элементарной ячейки в конечных температурных точках измерений при $T = 21K$, $T = 19K$ или $T = 16K$ всегда больше, чем в начальной точке измерений $T = 5K$. Более того, бросается в глаза, что при пошаговом увеличении температуры измерений кристаллографические данные хаотически отклоняются то в сторону увеличения, то в сторону уменьшения по сравнению с результатами предыдущего шага. Трудно поверить, что природа устраивает такой хаотический дриблинг кристаллографических параметров на столь коротких температурных интервалах между точками измерений. Поэтому в целом упомя-

нутый промежуточный вывод вызывает большие сомнения, и хорошо, что он не включен в основные выводы диссертации.

Во-вторых, в диссертации проводится анализ высокотемпературной магнитной восприимчивости с помощью формулы закона Кюри-Вейсса, и в табл. 1.2, табл. 4.1 и табл. 4.2 приводятся данные для некой температурной величины, именуемой как "парамагнитная температура Вейсса". Следует огорчить и диссертантку, и её руководителя - такая физическая величина в физике неизвестна, а то, что они намерили на самом деле называется парамагнитной температурой Кюри. Автор диссертации при упоминании закона Кюри-Вейсса ссылается на стр. 85 на классическую монографию С.В.Вонсовского "Магнетизм", но, если бы она полистала бы её повнимательней, то увидела бы на стр.371, 412 и т.д. как раз определение парамагнитной температуры Кюри в законе Кюри-Вейсса.

В-третьих, комментируя табл. 3.13 на стр.73 для валентных углов $M - O3 - M$ различных составов литий-никель-кобальтовых ортофосфатов, лежащих в интервале от 126° до 128° , автор диссертации на стр.71 замечает, что эти углы "принимают значения ближе к 180° , чем к 90° " и что поэтому работает правило Гуденафа-Канамори для косвенного обмена. Однако нетрудно видеть, что от валентного угла 128° до 180° угловой интервал равен 52° , а до угла 90° будет 38° . И что к чему ближе среди этих углов на самом деле?

В-четвертых, заметим, что оформление диссертации далековато от совершенства. Рис. 3.9 и 3.10 в тексте диссертации вообще отсутствуют, после рис. 3.8 на стр.59 сразу следует рис. 3.11 на стр. 63. Названия разделов в главе 4 составлены крайне неудачно, так что из чтения только заголовков невозможно понять, чем раздел 4.1 и 4.3 или также 4.2 и 4.5 отличаются друг от друга.

Конечно, оформление диссертации требует определенной редакторской доработки, но в общем приведенные замечания не опровергают основные выводы диссертации и поэтому не влияют на ее положительную оценку.

Если оценивать диссертацию по полученным физическим результатам, следует признать, что с этой точки зрения она полностью отвечает квалификационным требованиям к диссертационным исследованиям кандидатского уровня. Поставленные задачи исследований полностью выполнены, а уровень научных результатов соответствует международному уровню исследований в этом направлении. Это неудивительно, потому что значи-

тедьная часть работы была выполнена в таких признанных международных исследовательских центрах как Объединенный институт ядерных исследований (г. Дубна, Россия), Сеульский национальный университет (г. Сеул, Корея) и Вроцлавский университет (г. Вроцлав, Польша).

Работа имеет хорошую апробацию - ее результаты были доложены на 9 всероссийских и международных конференциях и напечатаны в 7 ведущих рецензируемых зарубежных научных журналах, включенных в перечень ВАК. Автореферат диссертации адекватно передает её содержание.

Диссертация Н.В.Урусовой полностью отвечает паспорту специальности ВАК 01.04.11 "Физика магнитных явлений" в согласии с формулой специальности: "... область науки, занимающаяся изучением взаимодействий веществ и их структурных элементов (атомов, их ядер, молекул, ионов, электронов), обладающих магнитным моментом, между собой или с внешними магнитными полями; явлений, обусловленных этими взаимодействиями, а также разработкой материалов с заданными магнитными свойствами, приборов и устройств, базирующихся на использовании магнитных материалов и явлений" и формулировкой области исследований в пунктах: "2. Экспериментальные исследования магнитных свойств и состояний веществ различными методами, установление взаимосвязи этих свойств и состояний с химическим составом и структурным состоянием, выявление закономерностей их изменения под влиянием различных внешних воздействий. 3. Исследование изменений различных физических свойств веществ, связанных с изменением их магнитных состояний и магнитных свойств" и "4. Исследование явлений, связанных с взаимодействием различного рода электромагнитных излучений и потоков элементарных частиц с магнитными моментами вещества и его структурных составляющих: атомов, атомных ядер, электронов (парамагнитный, ферромагнитный, ядерный магнитный, ядерный гамма резонансы и др.)

Результаты её диссертации могут быть полезны в таких российских центрах научных исследований, которые связаны с нейтронографией кристаллических и магнитных структур твердых тел, как НИЦ "Курчатовский институт ОИЯИ (г.Дубна), Институт физики металлов УрО РАН (г.Екатеринбург), и в таких центрах, которые разрабатывают твердотельные источники тока, как Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН (г. Екатеринбург).

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	Медведев Михаил Владимирович
Ученая степень	Доктор физико-математических наук
Ученое звание	Доцент
Специальность	01.04.11 – Физика магнитных явлений
Полное название организации	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук
Сокращенное название	ИЭФ УрО РАН
Должность	Главный научный сотрудник
Структурное подразделение	Лаборатория теоретической физики
Почтовый адрес с индексом	620016, Россия, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 106
Телефон	+7(922)2159981
Электронная почта	medvedev@iep.uran.ru

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

1. Kokorina, E.E. Ab initio calculations of magnetic properties of the interstitially doped YFe_{11}Mo compound / E.E. Kokorina, M.V. Medvedev, I.A. Nekrasov // J. Exp. Theor. Phys. – 2016. – Vol. 122. – № 2. – P. 368–374.
2. Kassan-Ogly, F.A. Anisotropy of magnetocaloric effects in easy-axis antiferromagnets / F.A. Kassan-Ogly, E.E. Kokorina, M.V. Medvedev // Physics of Metals and Metallography. – 2016. – Vol. 117. – P. 435-450.
3. Kokorina, E.E., Inverse magnetocaloric effect in the uniaxial paramagnet with non-Kramers ions / E.E. Kokorina, M.V. Medvedev // Phys. Metal. Metallogr. – 2017. – Vol. 118. – № 3. – P. 217–226.
4. Кокорина, Е.Е. Магнитокалорический эффект в изинговском ферромагнетике в приближении постоянной связи / Е.Е. Кокорина, М.В. Медведев // Физика металлов и металловедение. – 2018. – Т. 119. – С. 1110-1114.
5. Понижение температуры Кюри под давлением в Gd_2Fe : расчёты методом LSDA+U / Игошев П.А., Кокорина Е.Е., Медведев М.В., Некрасов И.А. // ЖЭТФ. – 2018. – Т. 154. – С. 398-406.
6. Kokorina, E.E. Magnetocaloric effect in an Ising ferromagnet in the constant coupling approximation / E.E. Kokorina, M.V. Medvedev // Phys. Metal. Metallogr. – 2018. – Vol. 119. – № 11. – P. 1050–1055.
7. Anisotropy of the critical current density in the layered electron-doped superconductor $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ / A.S. Klepikova, M.R. Popov, A.A. Ivanov, M.V. Medvedev, T.B. Charikova // Low Temperature Physics. – 2019. – Vol. 45. – № 2. – P. 212–216.
8. Kokorina, E.E. Effect of ferromagnetic exchange and magnetic field orientation on the magnetocaloric effect of uniaxial Van Vleck paramagnet / E.E. Kokorina, M.V. Medvedev // Physic. Metal. Metallogr. – 2019. – Vol. 120. – № 3. – P. 233–237.

9. Kokorina, E.E. Specific features of the magnetocaloric effect in a uniaxial paramagnet with Kramers ions / E.E. Kokorina, M.V. Medvedev // Physic. Metal. Metallogr. – 2019. – Vol. 120. – № 10. – P. 925–929.

10. Kokorina, E.E. GdFe₂ Laves phase intermetallic system under pressure: An ab-initio study / E.E. Kokorina, M.V. Medvedev, I.A. Nekrasov // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – Vol. 1389. – P. 012076.

Даю согласие на обработку персональных данных и размещение их в свободном доступе в сети «Интернет» и в единой информационной системе.

Официальный оппонент:

главный научный сотрудник лаборатории
теоретической физики ИЭФ УрО РАН
доктор физико-математических наук

М.В. Медведев

13.04.2021

Подпись главного научного сотрудника,
докт. физ.-мат. наук М.В. Медведева удостоверяю.

Учёный секретарь ИЭФ УрО РАН
к.ф.-м.н.

Е.Е. Кокорина