



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ
И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования

«Крымский федеральный университет
имени В.И. Вернадского»

(ФГАОУ ВО «КФУ им. В.И. Вернадского»)

проект Академический корпус, 4

г. Симферополь, 295007

т. (84365) 54-60-36

Е-mail: inf@kfu.ru

<http://kfu.ru>

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной деятельности

ФГАОУ ВО КФУ им. В.И. Вернадского

Н.В. Любомирский

2025 г.

25.02.2025 № 14/3-15/100

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского» на диссертационную работу Бельской Надежды Алексеевны «Влияние катионного распределения на магнитные свойства оксидов боратов со структурой варвикита и людвигита», представленной на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Современные устройства микроэлектроники, основанные на переносе элементарного заряда, фактически исчерпали свой потенциал, и дальнейшая их модернизация лишь к росту соотношения «цена-качество». В связи с этим становится актуальной задача создания элементной базы устройств обработки, хранения и передачи информации на иных физических принципах. Решение этой проблемы требует создания новых материалов, которые бы удовлетворяли и новым технологическим требованиям.

Решению этой сложной задачи посвящена диссертационная работа Бельской Надежды Алексеевны «Влияние катионного распределения на магнитные свойства оксидов боратов со структурой варвикита и людвигита». Конкретной задачей, которая решается в диссертации синтез новых магнитных материалов в семействе боратов переходных металлов, а также исследование их свойств. Данный класс соединений характеризуется чрезвычайно богатым разнообразием физических свойств, среди которых сильная магнитокристаллическая анизотропия, пониженная размерность магнитной подсистемы, фрустрации обменных взаимодействий и т.д. Это приводит к формированию нетривиальных спиновых конфигураций при низких температурах, в частности неколлинеарных магнитных фаз. Среди боратов особенно привлекательными оказались гетерометаллические соединения со структурой варвикита и людвигита. В такого рода соединениях удастся установить взаимосвязь между упорядоченным распределением катионов и магнитными свойствами

таких соединений. Также необходимо отметить, что диссертационная работа Бельской Н.А. является комплексным исследованием, включающим в себя как синтез кристаллов и поликристаллических образцов, и заканчивая их физико-химическими характеристиками и исследованием их термодинамических свойств.

Цели и задачи, сформулированные и решенные в данной работе, делают ее **важной и актуальной**. Чрезвычайно важным обстоятельством является то, что задачи, решаемые в диссертации, не носят абстрактный характер, а опираются на конкретные материалы и большое число экспериментов, проведенных соискателем.

Структура и содержание работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и 2 приложений. Полный объем диссертации составляет 174 страницы, включая 67 рисунков и 42 таблицы. Список литературы содержит 243 наименований.

Во введении кроме цели, актуальности, новизны работы и формулировки научных результатов дано описание методов и подходов научного исследования, применяемых в работе, а также охарактеризованы степень достоверности и апробации результатов, обозначен личный вклад автора.

В Главе 1 проведен обзор литературы по теме исследования и в сравнительном ключе дано описание кристаллических структур и магнитных свойств соединений бора со структурами варвикит-ортопинакиолит-халсит-людвигит. Литературный обзор позволяет получить четкое понимание о состоянии исследований в рассматриваемой области, в нем хорошо сформулировано кристаллохимическое и кристаллографическое описание структурных особенностей, а также собрана основная информация о термодинамических свойствах оксидов переходных металлов. В конце главы дано логическое обоснование выбора объектов исследования и сформулированы основные научные задачи.

Глава 2 посвящена подробному описанию экспериментальных и аналитических методов и подходов научного исследования, начиная с синтеза кристаллов и поликристаллических образцов заканчивая их физико-химической характеристикой и изучением их термодинамических свойств. Кристаллическая структура полученных соединений была изучена методами порошковой и монокристаллической рентгеновской дифракции, морфология и элементный состав изучались методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Для изучения температурной стабильности были подключены методы дифференциальной сканирующей калориметрии. Методами магнитометрии были изучены термодинамические свойства соединений. Представленный набор экспериментальных методов обеспечивает высокую достоверность полученных результатов.

Глава 3 посвящена описанию технологии получения монокристаллов и поликристаллических образцов методами спонтанной кристаллизации из раствор-расплава и твердофазным методом, соответственно. Автором были впервые получены кристаллы магний марганцевых оксидов со структурами варвикита, ортопинакиолита и халсита, кроме этого, впервые, выращены кристаллы Cu_2CrBO_5 со структурой людвигита. Оригинальность твердофазного метода заключалась в использовании боратных прекурсоров, что позволило сократить количество компонент твердофазной реакции и способствовало получить однофазные поликристаллические образцы. В этой же главе представлена физико-химическая характеристика полученных соединений.

Глава 4 посвящена детальному рассмотрению кристаллической структуры магний марганцевых оксидов в структурном ряду варвикит-ортопинакиолит-халсит-людвигит. Исследования аналогичных систем проводились и ранее, однако, исследования

кристаллических структур соединений со структурой ортопинакиолита или халсита зачастую выполнялись на поликристаллических образцах или на природных минералах. Работа Бельской Н.А. является исключением и выделяется на фоне остальных, которые посвящены изучению свойств монокристаллов. В ней впервые выполнены комплексные исследования магнитных свойств соединений в ряду людвигит – халсит – ортопинакиолит. Все исследованные соединения обладают общими структурными мотивами, но разнообразие их магнитных свойств обусловлены геометрией кристаллических структур: способа связи плоскостей и зигзагообразных стенок разной длины и под разными углами. Установлено, что магнитные свойства кристаллов в сильной степени зависят от катионного и зарядового распределения магнитных ионов по неэквивалентным кристаллографическим позициям.

В **Глава 5** дано описание структурных особенностей и магнитных свойств кристаллов медь-хромового бората со структурой людвигита. В отличие от магний-марганцевых боратов это соединение уже было получено ранее в виде поликристаллов и исследовано группой ученых из Франции. В диссертационной работе Бельской Н.А. впервые проведены магнитометрические измерения на монокристаллах Cu_2CrBO_5 . Ранее полученную информацию о данном соединении дополняют и изотермы намагничивания, измеренные в полях до 9 Тл.

Глава 6 содержит описание кристаллической структуры и магнитного поведения Ni_2CrBO_5 со структурой людвигита. В Ni_2CrBO_5 обнаружено исключительное для данного семейства катионное распределение, с учетом такого распределения ионов по кристаллографическим позициям проведены оценки косвенных обменных взаимодействий. Показано, что людвигит Ni_2CrBO_5 обладает рекордно высокой температурой магнитного перехода среди синтезированных оксиборатов со структурой людвигита.

В **заключении** автором сформулированы основные результаты проведенных исследований. Все поставленные в диссертации задачи решены.

Личный вклад соискателя ученой степени в получении результатов, представленных в диссертации, представляется несомненным, так как в ней содержатся результаты, полученные лично автором, либо при его прямом участии. Так, синтез монокристаллов и поликристаллических образцов для исследования проведен лично автором или при его непосредственном участии. Комплекс исследований, выполненных лично соискателем, включает также обработку и анализ всего набора экспериментальных данных, а также постановку задач исследования и интерпретацию полученных результатов.

Научная новизна работы: В настоящей работе впервые синтезированы кристаллы новых магнитных оксиборатов в структурном ряду варвикит-ортопинакиолит-халсит-людвигит. Установлена взаимосвязь катионного каркаса в части распределения по неэквивалентным кристаллографическим позициям и локальных октаэдрических искажений с магнитными свойствами исследуемых систем. Отметим лишь **наиболее важные**, на наш взгляд, результаты диссертационной работы.

1. Автором впервые, методом твердофазного синтеза с использованием боратных прекурсоров, удалось получить поликристаллические образцы оксиборатов Ni_2CrBO_5 и Mg_2MnBO_5 с высокой однородностью по составу.
2. Впервые установлены корреляции катионного распределения и магнитных свойств твердых растворов $\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MnBO}_4$ ($x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$) со структурой варвикита. Показано, что данная система является уникальным примером гетерометаллических варвикитов с дальним магнитным порядком. Установлены параметры магнитной подсистемы, а также их концентрационная зависимость.

3. Впервые исследована кристаллическая структура и магнитные свойства монокристалла Cu_2CrBO_5 . Установлено катионное распределение, проведен анализ локальных октаэдрических искажений. Подтверждено формирование дальнего магнитного порядка при $T_N = 118$ К. Впервые обнаружен спин-ориентационный переход, связанный с эволюцией антиферромагнитной подсистемы в сильных магнитных полях.

4. Впервые установлено, что в Ni_2CrBO_5 реализуется катионное распределение нетипичное для семейства гетерометаллических людвигитов. Установлена температура перехода в магнитоупорядоченное состояние $T_N = 140$ К, которая является рекордно большой среди известных оксиборатов со структурой людвигита. Впервые проведены оценки косвенных обменных взаимодействий и установлены корреляции знака обменных взаимодействий и фактора заполнения неэквивалентных позиций.

Научная и практическая значимость: исследование боратов и оксиборатов переходных металлов представляет большой практический интерес и связано с поиском новых магнитных материалов, а также материалов для нелинейной оптики и обладающих высокой электрохимической активностью. Улучшение функциональных характеристик таких соединений сводится к фундаментальной задаче понимания механизмов взаимосвязи трех основных подсистем вещества (фононной, магнитной и электронной). В этой связи, комплексный подход к исследованию кристаллической структуры и особенностей катионного каркаса и их влияния на магнитное состояние новых оксиборатов дает важную информацию об основных закономерностях формирования дальнего и ближнего магнитных порядков и влияния на них эффектов катионного распределения.

Информация об условиях кристаллообразования, характеристики магнитной и фононной подсистем, определенные в настоящем исследовании, могут быть использованы для прогнозирования и получения новых магнитных соединений. В ходе выполнения работы данные о новых кристаллических структурах были депонированы в электронной базе данных неорганических кристаллических структур (Inorganic Crystal Structure Database, ICSD). Полученные результаты могут найти практическое применение при создании приборов магнитной записи, квантовых компьютеров, магнитных сенсоров.

Обоснованность и достоверность полученных в диссертации результатов обеспечивается комплексным подходом с применением широкого набора современных экспериментальных методов исследования и использованием сертифицированного научного оборудования мирового уровня. В частных случаях результаты находятся в согласии с результатами, полученными другими научными группами.

Публикации и апробирование результатов. Основные результаты по теме диссертации изложены в 14 печатных изданиях, 5 из которых изданы в периодических научных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus, 8—в тезисах докладов. Основные результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на всероссийских и международных конференциях.

Наверное, не существует ни одной научной работы, которую можно было бы считать абсолютно законченной в том смысле, что она не вызывала бы вопросов. Это же можно отнести и к данной диссертации, при прочтении которой возникли некоторые **вопросы и замечания**.

1. Автор часто использует термин «косвенное обменное взаимодействие». Не совсем понятно, что под этим понимается: не прямой обмен, обменное взаимодействие высших спиновых инвариантов, взаимодействие Дзялошинского, или что-то еще?

2. В диссертации очень подробно исследована кристаллическая структура синтезированных автором образцов. Однако, при описании их магнитных свойств нигде нет упоминания о такой важной характеристике магнитоупорядоченных систем, как магнитная анизотропия (будь то одноионная, или обменная). Слабо верится, что исследуемые в работе магнетики являются изотропными.
3. Еще одно замечание по поводу анизотропии. В работе отмечено, что «семейство боратов переходных металлов обладает сильной магнитокристаллической анизотропией». Насколько велика и по сравнению с чем велика магнитокристаллическая анизотропия?
4. Автор убедительно показал, что электрон-фононное взаимодействие играет важную роль в установлении катионного упорядочения. Однако, упругая подсистема взаимодействует не только с коллективизированным, но и локализованными электронами (магнон-фононное взаимодействие). Учет магнитоупругого взаимодействия был бы важен при рассмотрении ориентационных фазовых переходов, которые зачастую протекают по квазифононой ветви возбуждений. Но это не является замечанием, а скорее пожеланием для будущих исследований.
5. В целом работа написана хорошим литературным языком, но иногда в ней встречаются довольно «оригинальные» формулировки, например, «...базальная плоскость...», «Для изучения фазового характера магнитных переходов...», и т.п. Но таких опечаток совсем не много, и они нисколько не затрудняют чтения и понимания работы.

Заключение

Указанные замечания не носят принципиального характера и не умаляют высокой оценки диссертационной работы. Автореферат полностью отражает содержание диссертации, защищаемые положения и выводы. Диссертационная работа Бельской Надежды Алексеевны «Влияние катионного распределения на магнитные свойства оксидоборатов со структурой варвикита и людвигита», представляет собой самостоятельное и законченное исследование, содержащие новые результаты в области кристаллофизики магнитных соединений боратов переходных металлов, связи магнитных свойств с их кристаллической структурой и, в частности, с катионным распределением металлов по неэквивалентным кристаллографическим позициям. Диссертационная работа отвечает всем требованиям, предъявленным к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния» согласно Положению о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, а ее автор Бельская Надежда Алексеевна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук.

Доклад Бельской Надежды Алексеевны по материалам диссертации был заслушан (в он-лайн режиме) и обсужден на расширенном семинаре кафедры теоретической физики Физико-технического института КФУ им. В.И.Вернадского (протокол №_6_от 20.02.2025 г.) в присутствии 15 человек, включая 6 докторов физико-математических наук. На все вопросы, возникшие во время обсуждения, были получены ответы.

Отзыв подготовили:

профессор кафедры теоретической физики

Физико-технического института

Крымского федерального университета им. В. И. Вернадского

д.ф.-м.н.

Фридман Юрий Анатольевич

профессор кафедры теоретической физики

Физико-технического института

Крымского федерального университета им. В. И. Вернадского

д.ф.-м.н.

Космачев Олег Александрович

Сведения о лицах, предоставивших отзыв:

ФИО: Фридман Юрий Анатольевич

e-mail: yueiifridman@gmail.com, моб. тел.: +7(978) 755-84-13

ФИО: Космачев Олег Александрович

e-mail: lkosma@list.ru, моб.тел.: +7(978)446-86-22

Подпись профессора Фридмана Юрия Анатольевича заверяю:

Подпись профессора Космачева Олега Александровича заверяю:

Ученый секретарь Ученого совета

Федерального государственного автономного

Образовательного учреждения высшего образования

«Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского»

имени В.И. Вернадского»

Л.М. Митрохина

Контакты ведущей организации:

Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего

образования «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского», 295007,

Республика Крым, г. Симферополь, проспект Академика Вернадского, д.4, т.: +7 (3652) 25-46-

61, e-mail: cfuv@crimeaedu.ru