

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук
Столяренко Максима Сергеевича
на тему: «Влияние нестехиометрии по кислороду и замещения в кобальтовой
подсистеме на магнитные и структурные фазовые переходы в
редкоземельных кобальтатах $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{Dy-Lu}$, $-0.05 < x < 0.2$)»
по специальности 1.3.12. Физика магнитных явлений

Диссертационная работа Столяренко Максима Сергеевича посвящена исследованию магнитных и структурных фазовых переходов в редкоземельных кобальтатах $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$. ($\text{R} = \text{Er}, \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$; $x = 0, 0.1, 0.2$) Сложные зависимости структурных, транспортных, упругих и магнитных свойств в этих соединениях определяются несколькими факторами: фрустрированными магнитными связями в подсистеме кобальта, переменной валентностью кобальта, отклонением соединений от стехиометрии по кислороду. В работе впервые экспериментально исследованы структурные, упругие и магнитные свойства серии кобальтитов $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($x=0, 0.1, 0.2$), $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_7$ ($y=0, 0.1, 0.2, 0.3$) и RBaCo_4O_7 ($\text{R} = \text{Er}, \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$). В результате комплексного анализа полученных данных были определены закономерности формирования дальнего магнитного порядка, структурные и магнитные фазовые переходы. Несмотря на огромное число работ по редкоземельным кобальтатам, **ряд фундаментальных и практических задач остается нерешенным**. Скрупулёзные исследования данной работы приносят весомый вклад в понимание закономерностей формирования магнитных состояний, **чем и определяется актуальность выбранной темы диссертации**.

Диссертационная работа Столяренко М.С. имеет традиционную структуру, состоит из введения, шести глав, заключения, двух приложений, а также списка литературы. Объем диссертации составляет 157 страниц, включая 63 рисунка, 5 таблиц и списка цитируемой литературы из 115 наименований.

Во введении обосновывается значимость выбранной темы, определяются задачи и цели, а также формулируются ключевые положения, выносимые на защиту, оригинальность, теоретическая и практическая ценность достигнутых результатов, персональный вклад автора, приводится список опубликованных работ по теме диссертации.

В первой главе диссертации представлен аналитический обзор научных публикаций, посвящённых фрустрированным и низкоразмерным системам. При этом акцент сделан на материалах, где геометрия обменных взаимодействий аналогична исследуемым в данной работе соединениям RBaCo_4O_7 ($\text{R}=\text{Y}, \text{Ca}, \text{Tb-Lu}$). Подробно излагается известная экспериментальная информация о кристаллической структуре и физических характеристиках данных соединений. Рассматриваются различные модельные подходы для описания магнитных систем с фрустрированными магнитными взаимодействиями. Приводится обзор наиболее значимых экспериментальных и теоретических работ, имеющихся в литературе, по которому можно оценить актуальность предлагаемых к решению задач и состояние исследований на момент начала работы автора.

Во второй главе подробно излагается методика получения кобальтитов, включающая стадии синтеза и последующей термической обработки, что обеспечивает формирование гомогенных однофазных материалов $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ с заданным, контролируемым отклонением от стехиометрии. Представлены методы, используемые для исследования свойств полученных соединений. Описаны способы исследования структурных, упругих и магнитных свойств с указанием точности измерений и анализом возможных ошибок. Большое внимание уделяется методам обработки и интерпретации полученных экспериментальных данных.

В третьей главе представлен анализ системы $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$, для которой впервые экспериментально изучено влияние небольшого отклонения от стехиометрии $x=0, 0.1$ и 0.2 , на структурные, магнитные и упругие свойства. Было обнаружено, что в зависимости от условий синтеза и дополнительной термообработки образцы с различным отклонением от стехиометрии при комнатной температуре могут иметь

ромбическое искажение ($x=0$), оставаться гексагональными вплоть до гелиевых температур ($x=0.1$) или расслаиваться на две фазы с близкими значениями x . Для стехиометрического соединения YBaCo_4O_7 на кривых магнитной восприимчивости в режимах ZFC и FC магнитные фазовые переходы практически не проявляются и только индуцированный внешним магнитным полем момент $\Delta M(T) = M_{FC} - M_{ZFC}$ (аналог термоостаточной намагниченности) обнаруживает аномалии при температурах T_{N1} и T_{N2} , совпадающих с аномалиями модуля Юнга. При небольшом отклонении $x=0.1$ от стехиометрии индуцированный момент ΔM возрастает на порядок, а на кривых намагничивания появляется остаточный ферромагнитный момент $\sim 10^{-3} \mu_B$.

Четвертая глава посвящена анализу взаимосвязи структурных и магнитных фазовых переходов в серии образцов $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ близких к стехиометрическим, но подвергнутых разной термической обработке: отжигу, закалке и дополнительной термообработке. В случае стехиометрического кобальтита $\text{ErBaCo}_4\text{O}_7$ Со-подсистема демонстрирует поведение, аналогичное Со-подсистеме стехиометрическому Y-кобальтиту. Ниже температуры структурного перехода в Со-подсистеме возникает магнитный порядок, который за счет обменного взаимодействия R3-Со приводит к появлению эффективного поля на редкоземельном ионе. В закаленных образцах и образцах с дополнительной термообработкой, наблюдается значительное изменение величины скачка на кривой модуля Юнга $\Delta E(T)/E_0$, которое связано с изменением объемной аномалии. Из этого автор делает вывод, что структура слабо нестехиометрических образцов с Er искажена, а фрустрации в Со-системе сняты.

В **пятой главе** рассматривается влияние диамагнитного разбавления кобальтовой подрешетки на величину деформации решетки, а также на изменение характера и температур структурных и магнитных фазовых переходов в соединениях $\text{YBaCo}_4\text{-yZn}_y\text{O}_{7+x}$ ($y=0.1, 0.2, 0.3$). Введение диамагнитных ионов Zn в кобальтовую фрустрированную подсистему слоистых кобальтитов не изменяет значительно величину ромбической деформации, однако приводит к снижению температур структурного и магнитного фазовых переходов. Вследствие дополнительного

беспорядка в системе с фрустрациями фазовые переходы проявляются менее четко для закаленных образцов, но становятся более выраженными после отжига. Искривление кристаллической структуры в стехиометрических разбавленных образцах $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ благоприятствуют возникновению дальнего магнитного порядка в кобальтовой подсистеме при температурах ниже T_S .

Шестая глава посвящена исследованию взаимосвязи структурных и магнитных фазовых переходов в кобальтитах $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ с магнитными ионами $R = \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$. В серии (по стехиометрии) Dy-кобальтитах характер и величина искривления структуры монотонно меняется, дальний магнитный порядок ослабляется наличием магнитных редкоземельных ионов, и на термодинамических свойствах (магнитная восприимчивость, модуль Юнга) наблюдаются лишь признаки магнитного перехода при $T_{N1} \sim 105 \text{ K}$. В кобальтитах с ионами Tm, Yb и Lu признаков магнитного перехода в Co-подсистеме не наблюдается и можно предполагать только наличие значительного ближнего порядка. Таким образом, магнитное поведение фрустрированной Co-подсистемы и различные физические свойства в слоистых кобальтитах $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ зависят не только от искривления структуры, определяемого избытком кислорода, но и от величины и знака магнитной анизотропии, вносимой РЗ подсистемой.

Научная новизна диссертации заключена в полученных закономерностях изменений структурных и магнитных свойств в зависимости от стехиометрии по кислороду и сорта редкоземельного элемента. Выявлены основные факторы, которые в значительной степени определяют магнитное состояние кобальтитов. Впервые прослежена связь структурных и магнитных переходов в RBaCo_4O_7 с магнитными РЗ ионами, имеющими различную величину и знак магнитной анизотропии. Показано, что поведение Co-подсистемы определяется доминирующими антиферромагнитными взаимодействиями Co-Co. Установлено, что возникновение дальнего магнитного порядка в фрустрированных кобальтитах существенно зависит от искривлений структуры (нестехиометрии по кислороду) и магнитной анизотропии, обусловленной взаимодействием с редкоземельными ионами.

Следует специально отметить широкий диапазон работ, выполненных соискателем: синтез образцов, который требует определенных знаний химии; эксперименты, которые охватывают значительный круг методов физики конденсированного состояния; приборы и методы магнитных измерений; и, наконец, использование теоретических выражение для описания непростой ситуации фрустрированных магнитных систем.

Достоверность результатов, представленных в работе, обусловлена использованием современного измерительного оборудования и программного обеспечения для обработки данных. Основные результаты опубликованы в 9 статьях в научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, и докладывались на Международном молодежном научном форуме «Ломоносов», что свидетельствует о достаточной **апробации** работы.

По диссертационной работе имеются **замечания**:

- 1) Не всегда ясно, что имеет ввиду соискатель употребляя термин фазовый переход.
- 2) Осталось неясным, почему в образцах с Er после снятия фрустраций подавляется магнитный переход.
- 3) При проведении моделирования параметры, связывающие кристаллические и обменные поля с магнитными свойствам редкоземельных элементов в кобальтитах не детализированы, а их общее описание кажется не достаточным.
- 4) В работе имеются ошибки в ссылках и несоответствие в наименованиях. Химические формулы и аббревиатуры приводятся в разных форматах. Стоило бы более четко указать характеристики исследуемых образцов (содержание кислорода, способ термообработки и т. д.).

Указанные замечания не умаляют значимости результатов диссертации, которая является оригинальным и законченным научным исследованием. Актуальность, практическая значимость, новизна диссертационной работы, а также личный вклад автора и достоверность полученных результатов не вызывают сомнения.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.3.12. Физика магнитных явлений (по физико-математическим наукам), удовлетворяет критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Столяренко Максим Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.12. Физика магнитных явлений.

Официальный оппонент: Главный научный сотрудник, доктор физико-математических наук

Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук»

Аржников Анатолий Константинович



20 октября 2025.

Контактные данные:

тел.: +7 (3412) 21-69-77, e-mail: arzhnikov@udman.ru

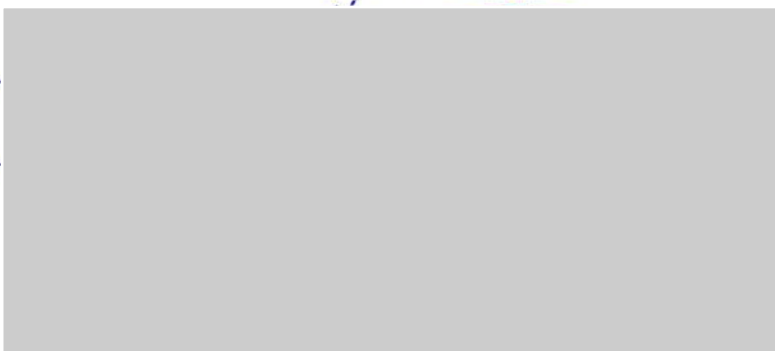
Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 01.04.11 - физика магнитных явлений

Адрес места работы: 426067, УР, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, д. 34, УдмФИЦ УрО РАН

Телефон: (3412) 50-82-00

Подпись сотрудника ФГБУН «УдмФИЦ УрО РАН»

А.К. Аржникова подтверждаю



АН