

**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
cobальтовой подсистеме на магнитные и структурные фазовые
переходы в редкоземельных кобальтитах $RBaCo_4O_{7+x}$ ($R=Y, Dy-Lu, -$
 $0.05 < x < 0.2$)»
по специальности 1.3.12. Физика магнитных явлений**

Диссертационная работа Столяренко Максима Сергеевича посвящена исследованию влияния существенных факторов, таких как искажение кристаллической структуры, отклонение от стехиометрии по кислороду, магнитная анизотропия редкоземельной подсистемы, беспорядок при разбавлении фрустированной Со-подсистемы на природу и характер фазовых переходов и основного магнитного состояния в фрустрированных кобальтитах $RBaCo_4O_7$ с новым типом фрустрированного кластера. В работе был установлен и детально исследован характер искажения структуры в сериях кобальтитов $YBaCo_4O_{7+x}$ ($x = 0, 0.1, 0.2$), $YBaCo_{4-y}Zn_yO_7$ ($y = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) и $RBaCo_4O_7$ ($R = Er, Dy, Tm, Yb, Lu$), который существенно влияет на установление дальнего магнитного порядка во фрустрированной Со-подсистеме. Было выявлено влияние отклонения кислорода от стехиометрии, разбавления цинком Со-подсистемы и типа РЗ иона на искажение кристаллической структуры. В исследовании прослежена связь структурных и магнитных переходов в $RBaCo_4O_7$ с магнитными РЗ ионами, имеющими различную величину и знак магнитной анизотропии. Показано, что поведение Со-подсистемы определяется доминирующими антиферромагнитными взаимодействиями Со-Со. При этом поведение РЗ подсистемы объясняется наличием кристаллического поля и слабого эффективного поля со стороны фрустрированной упорядоченной или частично упорядоченной Со-подсистемы. Актуальность избранной темы исследования не вызывает сомнений.

Данные диссертации апробированы в должном объеме. В рамках исследования были опубликованы 9 статей в отечественных и зарубежных научных журналах, входящих в перечень Scopus и Web of Science, и в изданиях из перечня, рекомендованного Минобрнауки России.

Диссертационная работа Столяренко М.С. 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.

Работы о слоистых кобальтитах остаются достаточно актуальными: существует множество публикаций по кобальтитам с немагнитными ионами Y, Ca на образцах, близких к стехиометрическим (или без определения отклонения от стехиометрии) образцах. Соединения с небольшими контролируемыми отклонениями от стехиометрии, содержащие несколько магнитных подрешеток, требуют дополнительных исследований.

В введении обосновывается значимость выбранной темы, определяются намеченные цели и поставленные задачи, а также ключевые положения, выносимые на защиту. Даётся объяснение и подтверждение научной оригинальности, теоретической и практической ценности достигнутых результатов, их надежности, указан персональный вклад автора и этапы проверки исследования, приводится список опубликованных работ, основанных на материалах диссертации.

В первой главе диссертационного исследования приводится анализ научных публикаций, посвященных фрустрированным и низкоразмерным системам, у которых конфигурация магнитных подструктур аналогична изучаемым в рамках данной работы соединениям $R\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($R=\text{Y}, \text{Dy-Lu}, -0.05 < x < 0.2$). Даётся описание структуры кристаллической решетки и других физических характеристик исследуемых соединений, основываясь на имеющихся литературных данных. Анализируются модельные подходы и упрощения, используемые для описания систем с различными

фрустрированными кластерами/группами. В данной главе приводится анализ основных экспериментальных и теоретических исследований, а также определяется взаимосвязь между существующими результатами и новыми данными, представленными в последующих разделах диссертации. Кроме того, рассматриваются разнообразные теоретические подходы, используемые для моделирования сложных фрустрированных систем. Обзор охватывает широкий спектр работ, выделяет значимые достижения и устанавливает направления дальнейших исследований. Делается акцент на сопоставление различных теоретических методов и их применимости к изучению фрустрированных систем.

Вторая глава посвящена экспериментальным методам исследования соединений. В начале описывается методика твердотельного синтеза, с помощью которой получены однофазные образцы слоистых кобальтидов, пригодные для дальнейших исследований. Подобраны условия дополнительной термообработки и методом йодометрического титрования определено отклонение кислорода от стехиометрического значения. Также в разделе описаны методики, используемые для изучения магнитных, структурных и упругих свойств материалов, с указанием точности проведенных измерений и потенциальных источников ошибок. Анализируются вероятные неточности измерений и приводятся методы их минимизации. Особое внимание уделяется методам обработки и интерпретации эмпирических данных.

В третьей главе представлен анализ системы $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$, для которой впервые экспериментально изучено влияние небольших контролируемых отклонений от стехиометрии $x = 0, 0.1$ и 0.2 на структурные, магнитные и упругие свойства. Было обнаружено, что для серии слоистых кобальтидов при температуре T_S происходит структурный переход с понижением симметрии от гексагональной $\text{P}6_3\text{mc}$ до орторомбической $\text{Pbn}2_1$. Искажение структуры происходит в виде фазового перехода первого рода и сопровождается

скакками параметров решетки $\Delta a/a$, $\Delta b/b$, $\Delta c/c$ и появлением анизотропной $\Delta\varepsilon_0 = (\Delta a/a - \Delta b/b)$ и изотропной $\Delta V/V = (\Delta a/a + \Delta b/b + \Delta c/c)$ (объемной) деформаций. Искажение кристаллической структуры в стехиометрических образцах приводит к снятию фruстраций и благоприятствует установлению дальнего магнитного порядка в Со-подсистеме. Кривые $\chi_M(T)$ магнитной восприимчивости стехиометрического образца YBaCo_4O_7 свидетельствуют о сильных антиферромагнитных взаимодействиях и о постепенном развитии ближнего магнитного порядка, но не обнаруживают отчетливых аномалий при температурах T_{N1} и T_{N2} магнитных переходов, наблюдавшихся ранее в нейтронных экспериментах. Однако на кривой наведенного момента $\Delta M(T) = M_{FC} - M_{ZFC}$ проявляются аномалии при T_{N1} и T_{N2} и поведение $\Delta M(T)$ типично для параметра порядка магнитного фазового перехода.

В четвертой главе проведены исследования структуры образцов $\text{ErBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ с различным содержанием кислорода. В стехиометрическом кобальтите $\text{ErBaCo}_4\text{O}_7$ поведение Со-подсистемы остается подобным Y-аналогу с сохранением характера и величины искажения структуры и дальний магнитный порядок дополнительно не подавляется. Обнаружено, что структура слабо нестехиометрических Er образцов искажена и фruстрации сняты, но при этом обнаруживается тенденция к подавлению магнитного перехода. Предложена модель, качественно описывающая в целом поведение магнитных и тепловых свойств серии Er кобальтидов. Ниже температуры структурного перехода T_S в Со-подсистеме постепенно развивается магнитный порядок, который за счет обменного R - Со взаимодействия приводит к появлению эффективного поля на Er ионе.

Пятая глава посвящена исследованию диамагнитного замещения y в Со-подсистеме на температуру, характер и величину искажения структуры в серии $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$. Введение цинка в слоистые кобальтиты $\text{YBaCo}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$, приводящее к разупорядочению кобальтовой подсистемы, не изменяет

степень ромбической деформации кристаллической решетки, но снижает температуру структурного T_S перехода. Дополнительное внесение беспорядка в изначально фruстрированную структуру приводит к тому, что в закаленных образцах фазовые переходы менее выражены, а после термической обработки (отжига) эти переходы проявляются более четко. Искажение кристаллической структуры в стехиометрических разбавленных образцах $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ способствует установлению дальнего магнитного порядка в кобальтовой подсистеме ниже T_S .

В шестой главе рассматривается взаимосвязь структурных и магнитных фазовых переходов в кобальтитах RBaCo_4O_7 с редкоземельными ионами Dy , Tm , Yb , Lu . В стехиометрических образцах величина и особенности структурных деформаций отличаются от представленных в предыдущих главах. В серии Dy кобальтитов дальний магнитный порядок ослабляется из-за присутствия магнитных редкоземельных ионов, и на термодинамических свойствах наблюдаются только слабые признаки магнитного перехода при $T_{N1} \sim 105$ К. В сериях с ионами Tm , Yb и Lu признаков магнитного перехода в Со-подсистеме не наблюдается и можно предполагать только наличие развитого ближнего порядка.

Научная новизна диссертации заключена в подробном экспериментальном исследовании факторов, влияющих на фазовые переходы, магнитное поведение и формирование основного магнитного состояния фruстрированных магнетиков $\text{YBaCo}_{4}\text{O}_{7+x}$ ($x = 0, 0.1, 0.2$), $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_7$ ($y = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) и RBaCo_4O_7 ($R = \text{Er}, \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) с новым типом фruстрированного кластера, которые были дополнены численными расчетами в рамках модели кристаллического и среднего полей. В работе прослежена связь структурных и магнитных переходов в RBaCo_4O_7 с магнитными РЗ ионами, имеющими различную величину и знак магнитной анизотропии. Показано, что поведение Со-подсистемы определяется доминирующими антиферромагнитными взаимодействиями Со - Со. При этом на установление

дальнего магнитного порядка существенно влияют более слабые факторы, такие как искажение структуры, зависящее от избытка кислорода, и магнитная анизотропия, обусловленная РЗ ионом. Все полученные автором результаты и положения, выносимые на защиту, обладают научной новизной.

Однако по диссертационной работе имеется одно **замечание**:

- 1) Определение температур магнитных переходов в нестехиометрических составах $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ из аномалий производных магнитной восприимчивости, как показано на Рис. 25, представляется не совсем точным из-за появления спонтанного момента. В дальнейшем было бы полезно уточнить эти температуры методом Белова – Арротта или в измерениях теплоемкости.

Указанное замечание не умаляет значимости диссертации, которая является оригинальным и законченным научным исследованием. Полученные результаты являются новыми и представляют существенный научный интерес. 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), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова. Диссертация 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:

доктор физико-математических наук,
профессор кафедры физики низких температур и сверхпроводимости
физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова
Волкова Ольга Сергеевна

Контактные данные:

тел.: 8 495 9329217, e-mail: os.volikova@yahoo.com

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена
диссертация: 01.04.09 – физика низких температур

Адрес места работы:

г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 8
МГУ имени М.В. Ломоносова, физический факультет
Тел.: 8 495 9329217; e-mail: volkova@mig.phys.msu.ru

Подпись д.ф.-м.н. О.С. Волковой удостоверяю: