

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию на соискание учёной 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 кобальтитах $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Dy-Lu}$, $-0.05 < x < 0.2$)» по специальности 1.3.12. Физика магнитных явлений

Фрустрированные магнитные материалы с треугольной и тригонально-бипирамидальной координационной геометрией представляют собой богатую и активно развивающуюся область исследований в физике магнитных явлений. В качестве структурных элементов эти материалы включают в себя треугольные и кагOME-решётки, пирохлорные структуры и молекулярные комплексы. В целом фрустрированные магнетики предоставляют важные платформы для изучения квантовых фазовых переходов, спиновых жидкостей и широкого круга новых явлений, возникающих в результате подавления дальнего порядка геометрическими ограничениями.

Диссертационная работа Столяренко Максима Сергеевича посвящена многостороннему экспериментальному исследованию важного, но ещё недостаточно изученного класса фрустрированных материалов, а именно слоистых кобальтитов. Слоистые кобальтиты $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Dy-Lu}$) обнаруживают множество необычных магнитных и структурных свойств, обусловленных сочетанием в структуре связанных фрустрированных треугольной решётки и решётки КагOME, а также смешанной валентности ионов кобальта. Поэтому исследования этого обширного и перспективного класса материалов, несомненно, являются **актуальными** и интересными. В диссертации поставлен и решён широкий круг задач. В частности, проведены исследования влияния нестехиометрии по кислороду на структурные и магнитные фазовые переходы, на структурные, упругие и магнитные характеристики, а также проанализировано поведение редкоземельной (РЗ) подсистемы и взаимодействия РЗ- и Со-подсистем в этих магнетиках

сложного состава. В изучаемых кобальтитах с магнитными РЗ ионами необходимо учитывать взаимодействие РЗ и кобальтовой подсистем, а также вклад магнитного РЗ иона в различные характеристики. Данные исследования направлены на изучение фундаментальных проблем физики твердого тела и магнетизма, таких как нетривиальные типы основного состояния, особенности фазовых переходов и эффекты ближнего порядка при наличии фрустрированных и конкурирующих обменных взаимодействий.

Всё это свидетельствует о фундаментальном характере и практической ценности поставленной в диссертационной работе М.С. Столяренко задачи комплексного исследования взаимосвязи магнитных, тепловых и структурных характеристик достаточно широкого класса новых фрустрированных магнитных материалов, важных и для приложений, в частности, в микроэлектронике. Не вызывает сомнения и **новизна** результатов, полученных М.С. Столяренко. Фактически, речь идёт о пионерских результатах, выявляющих важнейшие физические характеристики перспективных, но до сих пор мало изученных соединений.

Перейдём теперь к более подробному рассмотрению содержания диссертации. Прежде всего, отметим, что она написана ясно и лаконично, наиболее важные результаты чётко выделены и подробно обсуждаются в конце соответствующих разделов.

Диссертационная работа М.С. Столяренко состоит из введения, шести глав, заключения, приложения, а также списка литературы. Объём диссертации составляет 157 страниц, включая 63 рисунка, 5 таблиц и списка цитируемой литературы из 115 наименований.

Во **Введении** обосновывается актуальность темы исследования, формулируются цели и задачи исследования, а также положения, выносимые на защиту. Поясняется и обосновывается научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, их достоверность, личный вклад автора, апробация работы, публикации по материалам диссертации.

В первой главе диссертации представлен литературный обзор по фрустрированным и низкоразмерным системам, геометрия магнитных подсистем которых схожа с исследованными в данной работе объектами RBaCo_4O_7 ($R = \text{Y, Ca, Tb-Lu}$). В разделе описаны кристаллическая структура и физические свойства исследуемых редкоземельных кобальтитов RBaCo_4O_7 , рассмотрены модельные подходы и приближения для описания систем с разными фрустрированными единицами/кластерами. Автором представлен обзор наиболее важных экспериментальных и теоретических исследований и прослеживается связь между теми исследованиями, которые уже были проведены ранее и новыми исследованиями, представленными в последующих главах диссертационной работы.

Вторая глава посвящена детальному рассмотрению процесса синтеза и последующей термообработки кобальтитов, позволяющих получать однородные однофазные образцы $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ с заданной, контролируемой разницей от стехиометрии. Также в главе представлены методы, используемые для исследования свойств полученных соединений. Описаны методики исследования их структурных, упругих и магнитных свойств, при этом указана точность измерений и проанализированы возможные погрешности. Особое внимание уделено методам обработки и интерпретации полученных экспериментальных данных. Тут следует особо подчеркнуть широкий диапазон физических и материаловедческих исследований, проведённых на различных, в том числе и оригинальных, экспериментальных установках, что характеризует М.С. Столяренко как квалифицированного физика-экспериментатора, прекрасно владеющего современной методикой эксперимента.

Третья глава посвящена системе $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+x}$, для которой впервые проведены экспериментальные исследования модификаций структурных, упругих и магнитных характеристик Y-кобальтитов при небольшом контролируемом отклонении от стехиометрии $x = 0, 0.1$ и 0.2 . Два магнитных

фазовых перехода при $T_{N1} = 105$ К и $T_{N2} = 70$ К отчётливо проявляются на упругих/магнитоупругих свойствах, а также на термоостаточной намагниченности TMR (наведённом магнитном моменте $M(T) = M_{FC} - M_{ZFC}$). Для стехиометрического отожжённого образца $YBaCo_4O_7$ на кривой ΔM при $H = 1$ кЭ и на термоостаточной намагниченности, отчётливо видны слабые аномалии при характерных температурах и поведение ΔM типично для параметра порядка магнитного фазового перехода. В случае нестехиометрических образцов Y-кобальтита с $x = 0.1$ и 0.2 также наблюдается появление слабого индуцированного полем ферромагнитного момента $\Delta M(T)$, а на кривой восприимчивости $\chi_M^{-1}(T)$ при T_{N2} видна выраженная аномалия, характерная для установления магнитного порядка ферро-типа. Таким образом, чётко продемонстрировано значительное влияние сравнительно небольших отклонений от стехиометрии на все основные характеристики изучаемых кобальтитов.

Четвёртая глава посвящена исследованию взаимосвязи структурных и магнитных фазовых переходов в серии близких к стехиометрическим образцов $ErBaCo_4O_{7+x}$ с различной термообработкой: отожжённого А, закалённого Q и с дополнительной термообработкой Т. В стехиометрическом кобальтите $ErBaCo_4O_7$ характер и величина искажения структуры сохраняются, поведение Со-подсистемы остается подобным Y-аналогу и дальний магнитный порядок дополнительно не подавляется. При этом поведение РЗ подсистемы определяется кристаллическим полем и эффективным обменным полем от упорядоченной Со-подсистемы. В образцах Q и Т обнаружено резкое изменение величины скачка на кривой температурной зависимости модуля Юнга $\Delta E(T)/E_0$, которое связано с изменением удельного объёма образца. Был сделан вывод, что структура слабо нестехиометрических Er образцов искажена и фрустрации сняты, но при этом обнаруживается тенденция к подавлению магнитного перехода. Полученные

результаты открывают возможность управления параметрами исследуемых материалов за счёт оптимального выбора метода термообработки.

Пятая глава посвящена исследованию влияния диамагнитного разбавления Со-подрешётки на величину искажения и изменение характера и температуры структурных и магнитных фазовых переходов в системе $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_{7+x}$ ($y = 0.1, 0.2, 0.3$). Разбавление фрустрированной кобальтовой подсистемы в ряде слоистых кобальтитов $\text{YBaCo}_{4-y}\text{Zn}_y\text{O}_7$ не оказывает сильного влияния на величину ромбического искажения, но уменьшает температуры структурного T_S и магнитного T_{N1} переходов. Вследствие дополнительного беспорядка в фрустрированной системе фазовые переходы менее выражены для закаленных образцов, но отчетливо проявляются на образцах после отжига. 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 . Поэтому внесение дополнительного беспорядка в исследуемые материалы может приводить к подавлению фрустраций и к качественному изменению их структурных и магнитных характеристик.

Шестая глава посвящена исследованию взаимосвязи структурных и магнитных фазовых переходов в кобальтитах RBaCo_4O_7 с магнитными РЗ ионами $R = \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$. В стехиометрических кобальтитах характер и величина искажения структуры меняются, дальний магнитный порядок дополнительно подавляется магнитными РЗ ионами и на термодинамических характеристиках видны только следы от магнитного перехода при $T_{N1} \sim 105 \text{ K}$. Магнитный вклад от РЗ подсистемы определяется кристаллическим полем и эффективным обменным полем от Со-подсистемы с ближним магнитным порядком. Таким образом показано, что даже в отсутствие дальнего магнитного порядка в РЗ подсистеме эта система оказывает значительное влияние на общее поведение слоистых кобальтитов.

Достоверность полученных результатов подтверждается адекватным выбором методики эксперимента, подробным исследованием влияния различных факторов на чувствительность экспериментальных установок, тщательным анализом экспериментальных данных на основе теоретических моделей и существующих численных расчётов. Отличительной чертой диссертационной работы является выбор новых до сих пор мало исследованных фрустрированных магнитных материалов, что открывает новые перспективы в этой актуальной области. Ещё раз подчеркну, что все полученные автором результаты и положения, выносимые на защиту, обладают научной новизной.

Однако при ознакомлении с диссертационной работой у меня возник ряд **замечаний**:

1) В главе 3 описываются изменения характеристик исследуемых материалов при двух фазовых переходах, но не уточняется, какие именно магнитные структуры при этом реализуются и как они связаны с фрустрациями.

2) В заглавии главы 4 указывается, что она относится к случаю редкоземельного иона с небольшой анизотропией, но роль этой анизотропии практически не обсуждается.

3) В главе 5 в приводимой химической формуле кобальтитов указывается отклонение x от стехиометрии по кислороду. Однако ни величина этого отклонения, ни его роль в этой главе не рассматриваются.

4) В главе 6, посвящённой стехиометрическим кобальтитам RBaCo_4O_7 с R от Dy до Lu, не вполне прослеживается характер эволюции свойств кобальтитов при движении по редкоземельному ряду. Хорошо было бы сформулировать как общие закономерности, так и отличия.

5) У меня также имеется несколько мелких замечаний:

а) в диссертации, особенно вначале, часто используется термин топология (топология кристаллической структуры, топология обменного

взаимодействия), хотя речь идёт не о топологических, а скорее о геометрических характеристиках;

б) термин кагоме везде пишется с заглавной буквы, хотя это не имя собственное, а название плетения японского коврика.

Приведённые выше замечания имеют в основном технический и рекомендательный характер и не влияют на общую положительную оценку диссертации, которая представляет собой законченное комплексное исследование, посвящённое актуальным проблемам физики магнитных явлений и выполненное на высоком научном уровне.

Основные результаты диссертации своевременно опубликованы в 9 статьях в ведущих отечественных и зарубежных научных журналах, соответствующих п. 2.3 Положения о присуждении учёных степеней в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, и доложены на нескольких российских конференциях. Автореферат полно и правильно отражает содержание и результаты диссертации.

По объёму и оригинальности полученных результатов, достоверности, научной и практической ценности диссертационная работа «Влияние нестехиометрии по кислороду и замещения в кобальтовой подсистеме на магнитные и структурные фазовые переходы в редкоземельных кобальтитах $\text{RBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Dy-Lu}, -0.05 < x < 0.2$)» удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова. 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 учёных степеней в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова. Диссертация оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание учёной степени кандидата наук, на соискание ученой степени

доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, автор диссертации Столяренко Максим Сергеевич, несомненно, заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.12 Физика магнитных явлений.

Официальный оппонент:

кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник
Федерального государственного учреждения науки «Институт теоретической
и прикладной электродинамики РАН»

Кугель Климент Ильич



5 ноября 2025 г.

Контактные данные:

тел.: +7 495 362-51-47, e-mail: klimkugel@gmail.com

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена
диссертация: 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Адрес места работы: 125412, г. Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 6

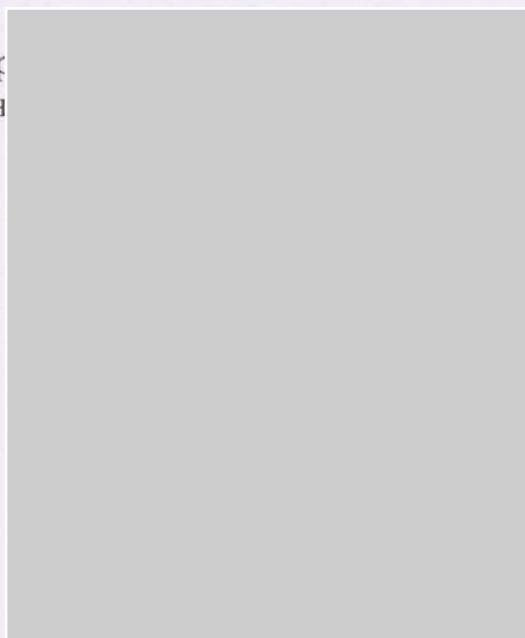
Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН

Тел.: +7 495 362-51-47; e-mail: itae@itae.ru

Подпись Кугеля Климента Ильича завер

Заместитель директора ИТПЭ РАН по н

чл.-корр. РАН, д. ф.-м. н.



И

10 ноября 2025 г.