

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Смирновой Екатерины Сергеевны

«Структурные особенности монокристаллов мультиферроиков

$R_{1-x}Bi_xFe_3(BO_3)_4$ ,  $R = Gd, Y, Ho$ , в интервале температур 11–500 К»,

представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических

наук по специальности 01.04.18 – Кристаллография, физика кристаллов в

диссертационный совет Д 002.114.01 при ФНИЦ «Кристаллография и фотоника»

РАН

Диссертационная работа Екатерины Сергеевны Смирновой несомненно, актуальна: она направлена на выявление структурных особенностей монокристаллов мультиферроиков трех представителей семейства редкоземельных ферроборатов  $R_{1-x}Bi_xFe_3(BO_3)_4$ :  $(Gd_{0.95}Bi_{0.05})Fe_3(BO_3)_4$ ,  $(Y_{0.95}Bi_{0.05})Fe_3(BO_3)_4$  и  $(Ho_{0.96}Bi_{0.04})Fe_3(BO_3)_4$ .  $R = Gd, Y, Ho$ , в процессе фазового перехода в интервале температур 11–500 К. Представители данного семейства известны как один из классов мультиферроиков, перспективных для использования в multifunctional приложениях. С понижением температуры эти соединения претерпевают фазовые переходы первого рода с понижением симметрии  $R32 \leftrightarrow P3_121$ , и в настоящей работе методом рентгеноструктурного анализа данные переходы были детально исследованы. Несмотря на повышенный интерес к мультиферроикам систематических исследований кристаллической структуры данного семейства на монокристаллах до сих пор не проводилось.

**Цель диссертационной работы** – установление особенностей строения и закономерных связей между химическим составом и атомной структурой монокристаллов редкоземельных ферроборатов  $RFe_3(BO_3)_4$ ,  $R = Gd, Y, Ho$ , с изменением температуры. В основном для достижения цели использовали классические методы структурного анализа с применением рентгеновских лучей и синхротронного излучения, энергодисперсионного анализа, а также EXAFS-спектроскопии.

**Научная новизна.** Полученные автором новые структурные данные для обеих модификаций (вплоть до анализа величины атомных смещений и степени эллиптичности от температуры), позволяют понять структурную природу фазового перехода первого рода, круг исследованных свойств отражают новизну настоящей работы. Впервые экспериментально показано, что в монокристаллах редкоземельных ферроборатов, выращенных с использованием молибдата висмута, незначительное количество атомов  $Bi$  входит в позицию редкоземельного элемента, при этом

обнаружено, что вхождение висмута понижает температуру перехода. Доказано, что именно смещение положений атомов бора и деформация треугольников  $\text{BO}_3$  приводят к фазовому переходу.

Несомненным достоинством работы является цельность работы и систематические исследования фазового перехода  $R32 \leftrightarrow P3_121$  на структурном уровне по данным монокристалльной дифракции, выявление корреляций структурных данных. К изюминкам работы можно отнести экспериментальное выявление резкого повышения атомных смещений и эллиптичности двух атомов кислорода в процессе фазового перехода, атомы О связывают борокислородные треугольники с цепочками октаэдров  $\text{FeO}_6$ ; а также использование для уточнения температуры структурного фазового перехода методики, основанной на анализе числа и интенсивности отражений, запрещенных по симметрии в пространственной группе  $R32$  (в гексагональной установке) по сравнению с группой  $P3_121$ .

Особо хочется отметить высокий уровень прецизионных рентгеноструктурных исследований, их анализ и корректную интерпретацию этих результатов. На этом основании научные положения и выводы диссертации представляются обоснованными и принципиальных возражений не вызывают. Следует отметить и большой личный вклад автора – Екатериной Смирновой получены и обработаны все экспериментальные данные методом структурного анализа в широком диапазоне температур с использованием как рентгеновского, так и синхротронного излучений.

**Практическая значимость полученных автором результатов.** Результаты работы существенно расширяют представления о структурных особенностях кристаллов семейства редкоземельных ферроборатов  $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  и перспективах их практического использования. Новые структурные данные депонированы в международную базу неорганических кристаллических структур ICSD и Кембриджскую базу структурных данных CSD, в частности в международную базу данных органических структур. Результаты работы могут быть рекомендованы для изучения и использования в профильных организациях, в частности в ИОНХ РАН, ИНХ СО РАН, ИХС РАН, МГУ, НГУ, СПбГУ и др. организациях.

**Содержание диссертации.** Диссертация состоит из введения; обзора литературы, главы, посвященной описанию экспериментальных методик, и двух глав, посвященных исследованию соединений; основных результатов и выводов, благодарностей, списка публикаций по теме работы, а также списка цитируемой литературы (102 ссылки). Диссертация изложена на 143 страницах, содержит 41 рисунок и 24 таблицы, включая приложение из 18 таблиц.

В главе 1 приводится обзор литературных данных по особенностям получения монокристаллов редкоземельных ферроборатов  $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ , описанию

кристаллических и магнитных структур, а также известных данных по происходящим в них термическим фазовым переходам, проявляемым ими полезным свойствам. На основании обзора поставлена задача исследования.

**Глава 2** посвящена описанию используемых в работе методов исследования вещества, таких как, главным образом, рентгеноструктурный анализ, определение химического состава методом рентгеновского энергодисперсионного анализа, спектроскопия поглощения EXAFS. Также автором проводилась калибровка устройств охлаждения образца CryoJetHT и Cobra PLUS на дифрактометрах Rigaku Oxford Diffraction Xcalibur CCD и CAD4.

**Глава 3** посвящена исследованию химического состава  $(\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $(\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $(\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ , а также их термическому поведению от 11 до 500 К в зависимости от объекта, определению атомной структуры и расчету характеристических температур Дебая и Эйнштейна.

**Глава 4** посвящена структурным исследованиям  $(\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $(\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $(\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  в широком диапазоне температур и анализу термического структурного поведения ферроборатов.

Работа завершается представлением **основных результатов и выводов**.

К работе имеется несколько вопросов и замечаний:

1. Автором обнаружено вхождение атомов висмута в позицию редкоземельного иона, что, в целом, предсказуемо, эта часть логично описана (с. 53, 54). Сказано, что уточнение структуры показало, что позиция Gd заселена на 0.05 атомами Bi –  $(\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  – хотя в приложении (табл. 6) данные о заселенности позиции Gd микропримесью Bi отсутствуют.

За исключением влияния висмута на температуры структурного фазового перехода, интересной может являться его предполагаемая роль в проявлении этими боратами свойств, характерных для мультиферроиков. Опираясь на литературные данные соответствующих соединений без висмута, известно, что они могут обладать, в частности, магнитным упорядочением при охлаждении до низких температур. Не анализировалось ли влияние присутствия в составе висмута на свойства исследуемых боратов?

2. На графике температурных зависимостей параметра ячейки  $c$  для  $(\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $(\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  наблюдается минимум его значений в области 100 К. Нет ли в этом явлении взаимосвязи с протеканием возможных магнитных фазовых переходов?
3. Можно пожелать автору вычислять коэффициенты термического расширения изученных фаз.

4. Хорошо видно (рис. 4.1), что температура структурного перехода в редкоземельных ферроборатах  $RFe_3(BO_3)_4$  обратно зависит от ионного радиуса редкоземельного элемента согласно [Hinatsu, 2003], данные диссертантки хорошо согласуются с этой зависимостью. С чем автор связывает понижение температуры перехода с увеличением ионного радиуса редкоземельного элемента (разница достигает 400 К, в данной работе – около 200 К)?
5. По стилю первое защищаемое положение представляется сформулированным недостаточно ясно.
6. Из незначительных замечаний можно выделить следующие:
  - 6.1. По-видимому, следует обозначать температуру по Кельвину латинской буквой *K*, а не русской К.
  - 6.2. В тексте диссертации встречаются опечатки (например, оглавление, Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ... и другие), к чести автора, их не очень много.

Сделанные замечания, конечно, не затрагивают существа данной работы, представляющей собой законченное научное исследование.

**Резюме.** Подводя итог, необходимо сказать, что изложенный в диссертации материал представляет собой результаты законченной научно-квалификационной работы с перспективно поставленной и решенной фундаментальной научной задачей. Диссертационная работа Е.С. Смирновой представляет собой детальный, глубокий, безукоризненный анализ структурных преобразований кристаллов в процессе их термических фазовых переходов, базирующийся на монокристалльных данных. Текст диссертационной работы излагается логично и последовательно, оформлен аккуратно, хорошо иллюстрирован. Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации. Защищаемые положения основаны на результатах работы. Результаты исследований, представленные в работе, опубликованы в 6 статьях в рецензируемых журналах, индексируемых международными базами данных Web of Science, Scopus, а также рекомендованных ВАК, из которых наиболее высокорейтинговым является Acta Cryst. B и J. Alloys Compd., в которых опубликовано 4 статьи.

Представленная диссертационная работа «Структурные особенности монокристаллов мультиферроиков  $R_{1-x}Bi_xFe_3(BO_3)_4$ ,  $R = Gd, Y, Ho$ , в интервале температур 11–500 К» соответствует паспорту специальности 01.04.18 – Кристаллография, физика кристаллов По новизне и актуальности полученных

результатов, уровню их обсуждения, научной и практической значимости диссертация отвечает всем критериям положения ВАК "О порядке присуждения ученых степеней" (вместе с "Положением о присуждении ученых степеней"), утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 №842 (ред. от 01.10.2018, с изм. от 26.05.2020), предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Смирнова Екатерина Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.18 – Кристаллография, физика кристаллов.

17 сентября 2020 г.

Главный научный сотрудник Лаборатории структурной химии  
Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,  
доктор химических наук

Р.С. Бубнова

Бубнова Римма Сергеевна,  
Доктор химических наук, специальность 02.00.04 – физическая химия,  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени  
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук  
199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2  
Тел. +7(812)328-07-02  
e-mail: [rimma\\_bubnova@mail.ru](mailto:rimma_bubnova@mail.ru)

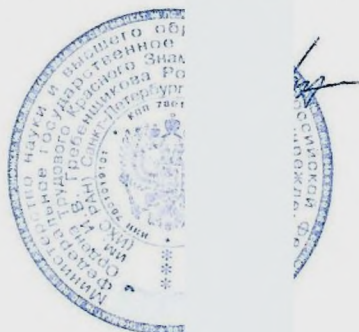
Я, Бубнова Римма Сергеевна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись Бубновой Р.С. заверяю:

Зам. директора по научной работе Института химии силикатов им. И.В.

Гребенщикова РАН

Кандидат химических наук



Т.П. Масленникова