

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации на соискание ученой степени

физико-математических наук

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»

по специальности 01.04.18 – «кристаллография, физика кристаллов».

Диссертационная работа Смирновой Е.С. посвящена установлению связи между химическим составом и кристаллическими структурами монокристаллов редкоземельных ферроборатов  $RFe_3(BO_3)_4$  различного состава при изменении температуры. Основные положения, выносимые на защиту понятны рецензенту и не вызывают возражений. Научная и практическая значимость работы также не подлежат сомнению. В работе Смирновой Е.С. присутствует значительная доля научной новизны, которая подтверждена представленными в списке литературы шестью авторскими публикациями в рецензируемых научных журналах с высоким импакт-фактором. Сделанные автором выводы достаточно обоснованы, их достоверность не вызывают у рецензента сомнения. Законченность выполненного квалификационного исследования следует из анализа содержания автореферата.

Тем не менее, внимательное изучение автореферата вызвало некоторые вопросы, замечания и недоумения у рецензента, как по существу, так и по оформлению.

### Замечания по тексту автореферата диссертации.

1) В 1-ом защищаемом положении не указан исследуемый диапазон вхождения примеси висмута ( $x$ ) в кристаллические структуры. Предельно возможные концентрации этого компонента в изучаемых твердых растворах также не указаны. Далее по тексту реферата указываются лишь небольшие значения (4-5%) примесного компонента. Возможно ли получить кристаллы с большей концентрацией висмута? Если да, то было бы правильнее проводить серию измерений с различной концентрацией примеси.

2) В автореферате никак не конкретизировано, каким именно методом было обнаружено, что исследуемые образцы являются рацемическими двойниками.

3) Возникает вопрос, что именно автор вкладывает в понятие «локальная структура» и «локальное окружение атомов». Это конкретные расстояния вокруг

локальной точки наблюдения, например метки примесного висмута в матрице или нет? Если да, то каким методом измерялись межатомные расстояния в этой точке наблюдения? Есть ли какие-то данные о распределении 5% примеси висмута по кристаллографическим позициям? Это статистическое распределение или присутствует вероятность существования эффектов упорядочения либо кластеризации?

4) Автор не поясняет, насколько допустимым являются величины остаточной электронной плотности более  $1 \text{ e}/\text{\AA}^3$  (стр. 10-11 автореферата). Не многовато ли для качественного уточнения?

5) На странице 12 автореферата для гольмия указан радиус с точностью 0.001  $\text{\AA}$ , а для иттрия - 0.1  $\text{\AA}$ , что странно и непонятно. Необходимо отметить, что указание радиуса иона до 3-его знака после запятой абсолютно лишено всякого физического смысла. Как хорошо известно, радиус ионов сильно зависит от их эффективного заряда, координации и многих других факторов. Радиус вообще не является определенной константой атома. Более того, атомы и ионы в кристалле имеют несферическое электронное распределение, поэтому их размеры не могут быть адекватно переданы с помощью одного значения (см., например, *Downs J.W., Swope R.J. (1992) The Laplacian of the electron density and the electrostatic potential of danburite,  $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  The Journal of Physical Chemistry, V. 96*). В этой связи третий знак после запятой для радиуса гольмия выглядит странно и нелепо.

6) Рецензенту совершенно непонятно как «атомы одного сорта (бора) в большей степени ответственны за симметрию кристаллической решетки» (стр. 17). Оставив пока термин «решетка» (см. чуть ниже), обратим внимание, что симметрия всей кристаллической структуры определяется законами размножения ВСЕХ сортов атомов; выделить **более важные** атомы для предпочтения той или иной пространственной группы крайне затруднительно (если вообще возможно).

#### **Замечания по оформлению работы.**

1) Автор по тексту автореферата явно ставит знак равенства между терминами «пространственная решетка» и «элементарная ячейка» (см., например, чередование этих терминов на странице 9 автореферата), что неверно с точки зрения рецензента. К сожалению, во многих физических научных журналах это часто воспринимается как само собой разумеющееся. Вместе с тем хочу заметить, что «решетка» - это не материальный элемент симметрии, не имеющий отношения к конкретному

химическому наполнению трехмерного кристаллического пространства, описываемого элементарной ячейкой.

2) Язык автореферата – русский. Однако автор все сокращения приводит латиницей ( $I_{\text{obs}}$ ,  $r_{\text{ion}}$ ,  $U_{\text{eq}}$ ,  $T_{\text{str}}$  и т.д.), что несколько нелогично.

3) На рисунке 3 в международных обозначениях пространственных групп символы осей даны курсивом, хотя по утвержденной международной номенклатуре курсивом должен приводиться только решеточный первый символ.

4) С точки зрения рецензента не все фразеологические обороты автора удачны и могут быть использованы в научной литературе, например, стр. 18, подпись к рисунку 6 «эквивалентные названия атомов... в другой пространственной группе»; стр. 20, последний вывод по работе, «низкотемпературная пространственная группа».

Вместе с тем, отмеченные недостатки не снижают в целом положительное впечатление от автореферата. С точки зрения рецензента работа выполнена с соблюдением основных требований, предъявляемым к кандидатским диссертациям; по актуальности научной идеи и практической реализации работа также соответствует кандидатской квалификационной работе. Личный вклад автора в проведенных исследованиях сомнению не подвергается. С точки зрения рецензента Смирнова Екатерина Сергеевна заслуживает присуждения ей учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.18 – «кристаллография, физика кристаллов».

Член-корреспондент РАН, доктор химических наук, заведующий кафедрой кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова,



Еремин Н.Н.  
11.09.2020 г.

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, 1А, Геологический ф-т МГУ.

Телефон: +7 (495) 939-55-75

E-mail: [neremin@geol.msu.ru](mailto:neremin@geol.msu.ru)

[neremin@mail.ru](mailto:neremin@mail.ru)

