

О Т З Ы В

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».

Диссертационная работа Смирновой Екатерины Сергеевны посвящена комплексному исследованию, редкоземельных ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$ (R – редкоземельный элемент). Как сказано в замечательной самой свежей монографии Санкт-Петербургских кристаллохимиков Филатова С.К. и др., в настоящее время количество структурно известных боратов превышает 900 и для них характерно уникальное разнообразие кристаллических структур с проявлением особых физических свойств, таких как генерация второй и последующих гармоник, люминисценция, пьезо- и пирозлектричество и др.

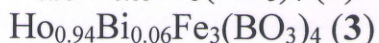
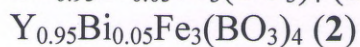
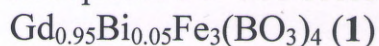
Объектами данной работы являются ферробораты, относящиеся к классу материалов, в которых проявляется взаимодействие магнитных и электрических свойств, так называемые мультиферроики. Разнообразие свойств ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$ обусловлено наличием в них двух магнитных подсистем (ионов железа и редкоземельных ионов). Многие из этих материалов являются перспективными для практических применений, в частности в области информативных и энергосберегающих технологий.

Для интерпретации свойств и дальнейшего дизайна новых функциональных материалов крайне важны систематические прецизионные рентгеноструктурные исследования, позволяющие изучать довольно тонкие эффекты и процессы, происходящие в твердых телах такие как: специфика определенных химических связей, степень заселенности атомных позиций, природа фазовых переходов и др. Выяснение природы этих явлений важно для физики твердого тела, оно вносит существенный вклад в общую проблему «структура-свойства» кристаллов. Поэтому тема диссертации несомненно **актуальна** как в плане выявления фундаментальных основ направленного конструирования веществ и материалов с заданными свойствами, так и реального получения новых типов материалов, обладающих уникальными характеристиками.

Первая глава диссертации носит обзорный характер и показывает, что, несмотря на довольно большое число работ, посвященных изучению мультиферроидных свойств данного класса соединений, систематических исследований кристаллической структуры $RFe_3(BO_3)_4$ на монокристаллах не проводилось. Структурные изменения в области структурного фазового перехода не анализировались. Данные о температуре структурного фазового перехода противоречивы, что говорит о необходимости дальнейшего изучения редкоземельных ферроборатов. В заключении обзора приведена таблица (стр.36), в которой дана полная информация о том, что известно о структурах

редкоземельных ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$. Из этой таблицы видно, что исследований на монокристаллах исключительно мало. Анализ литературных данных позволил чётко сформулировать задачу своего исследования.

Оригинальная экспериментальная часть работы включает результаты **прецизионных** рентгеноструктурных исследований в температурном интервале 90 -500 К монокристаллов трёх составов:



Для кристаллов **1** определена структура при 90 и 293 К, проведено температурное сканирование параметров решетки в температурном диапазоне 30–293 К.

В случае кристаллов **2** структура была определена при 10 температурах (90, 295, 350, 360, 365, 370, 375, 380, 430 и 500 К) на основе массивов рентгенодифракционных данных, полученных на дифрактометре CCD Xcalibur S3. Кроме того для этих кристаллов структура определена ещё на основе экспериментальных данных с использованием синхротронного излучения при 4-х температурах (90, 295, 380 и 500 К) и проведено температурное сканирование параметров решетки в температурном диапазоне 30–293 К.

Полное структурное исследование кристаллов **3** выполнено 9 температурах (90, 293, 350, 360, 365, 370, 380, 390 и 500 К) проведено температурное сканирование параметров решетки в температурном диапазоне 11–500 К.

На основе этого огромного экспериментального материала Смирновой Е. С. были получены важные интересные результаты.

- Впервые экспериментально установлено вхождение примесных атомов Bi в структуру монокристаллов $RFe_3(BO_3)_4$, $R = Gd, Y, Ho$, выращенных с использованием $Bi_2Mo_3O_{12}$ в качестве растворителя. Найдено, что примесь Bi частично замещает кристаллографическую позицию редкоземельного элемента.

- Впервые дифракционными методами определены температуры и характер структурного фазового перехода $R32 - P3_121$ для висмутосодержащих Gd-, Ho-, Y-ферроборатов соответственно. Установлено, что вхождение висмута в состав соединений понижает температуру структурного фазового перехода.

- Установлено, что структурный фазовый переход в монокристаллах $Gd_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$, $Y_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$ и $Ho_{0.96}Bi_{0.04}Fe_3(BO_3)_4$ обусловлен значительными смещениями бора и кислорода.

- Показано, что методика многотемпературных монокристалльных рентгеноструктурных измерений в сочетании с другими экспериментальными методами, в первую очередь, магниточувствительными, может быть эффективно использована для изучения взаимосвязи кристаллической структуры и физических свойств мультиферроидных соединений.

Критериями достоверности полученных в работе результатов является: использование современных экспериментальных установок, методов расчета и программного обеспечения; низкие значения R-факторов (0.01-0.02);

включение результатов в Международную базу структур; согласование данных между собой, а также со структурными данными, независимо полученными с использованием синхротронного излучения в случае кристаллов $Y_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$.

Диссертация написана четко и лаконично. Имеются лишь несколько небольших замечаний:

- В задачи исследования пункт 2 формулируется: «Методом рентгеноструктурного анализа **определить атомную структуру** монокристаллов $R_{1-x}Bi_xFe_3(BO_3)_4$, $R = Gd, Y$, Но в интервале температур 11 – 500 К». Фактически же в этом интервале для монокристаллов $Ho_{0.94}Bi_{0.06}Fe_3(BO_3)_4$ было проведено только сканирование параметров решётки, а для монокристаллов $Gd_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$ (1) и $Y_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$ (2) в интервале 30 – 500 К, **прецизионное структурное** исследование выполнено для всех кристаллов в интервале 90 -500 К.
- В приложении отсутствует таблица П5, а в литературной ссылке [41] (диссертация) и [7] (автореферат) пропущен год.
- В таблицах приложения цифровые значения ряда параметров приведены с превышением точности их определения.
- В настоящее время не принято приводить таблицы с координатами атомов:П6-П11, даже в приложении. Эта информация доступна в Международном банке структурных данных.

Однако сделанные замечания не умаляют сути и достоинства диссертации.

В целом, диссертация Смирновой Екатерины Сергеевны является оригинальной по сформулированной цели и фундаментальной по полученным результатам, которые были изложены в научных статьях в отечественных и зарубежных журналах, а также представлены в многочисленных докладах на Российских и Международных конференциях.

Смирнова Екатерина Сергеевна проявила себя как высококвалифицированный профессионал в области дифракционных методов исследования вещества, владеющая рядом других физических методов изучения свойств кристаллов (структурный анализ с использованием рентгеновского и синхротронного излучений; метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, метод EXAFS-спектроскопии).

Работа Смирновой Е.С. представляет законченное исследование, результаты которого важны для понимания магнитоэлектрических взаимодействий и механизмов электрической поляризации большого семейства материалов и целенаправленного модифицирования этих свойств. Она существенно расширяет имеющиеся знания о мультиферроиках и будет служить основой дальнейшего их практического применения. Работа полностью соответствует требованиям раздела II Положения о присуждении ученых степеней,

утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г № 842, а ее автор вполне заслуживает присуждения искомой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.18 – «кристаллография, физика кристаллов».

Диссертация аккуратно и красиво оформлена. Содержание диссертации адекватно отражено в автореферате и печатных трудах автора.

Ведущий научный сотрудник,
доктор физико-математических наук,
«14» сентября 2020 г.



Шibaева Р.П.

Шibaева Римма Павловна,
ИФТТ РАН,
142432, г. Черноголовка, Московская обл.,
ул. Академика Осипьяна д.2, ИФТТ РАН,
тел.: +7 (496) 522 8464, E-mail: shibaeva@issp.ac.ru
Согласна на обработку персональных данных

Подпись доктора физ.-мат. наук Р.П. Шibaевой
удостоверяю

Учёный секретарь ИФТТ РАН

Кандидат физико-математических наук
«14» сентября 2020 г.



Терещенко А. Н.

