

## УТВЕРЖДАЮ



Проректор по научной работе  
Федерального государственного  
автономного образовательного  
учреждения высшего образования  
«Национальный исследовательский  
Нижегородский государственный  
университет им. Н.И. Лобачевского»

\_\_\_\_\_ М.В. Иванченко

«10» сентября 2020 года

## ОТЗЫВ

ведущей организации

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

Диссертация Е.С. Смирновой посвящена исследованию структуры кристаллов мультиферроиков, которые в настоящее время являются перспективными материалами, одновременно проявляющими ферромагнитные (антиферромагнитные), сегнетоэлектрические (антисегнетоэлектрические) и сегнетоэластические свойства. В работе подробно исследуется структура семейства кристаллов с общей формулой  $R_{1-x}Bi_xFe_3(BO_3)_4$ , где  $R = Gd, Y, Ho$ . В работе подробно рассматриваются структурные аспекты фазовых переходов второго рода, проходящих в кристаллах исследуемого семейства.

Актуальность темы определяется тем, что соединения редкоземельных ферроборатов  $RFe_3(BO_3)_4$  ( $R$  – редкоземельный элемент), в которых обнаружены мультиферроидные свойства, широко исследуются в настоящее время. В мультиферроиках второго рода явления сегнетоэлектричества и магнетизма взаимозависимы и сегнетоэлектричество возникает только в магнитоупорядоченном состоянии. Разнообразие свойств ферроборатов  $RFe_3(BO_3)_4$  обусловлено наличием в них двух магнитных подсистем (ионов железа и редкоземельных ионов) и геликоидальным строением кристаллической решетки. Тип магнитного иона  $R$  сильно влияет на оптические, магнитные, магнитоэлектрические и магнитоупругие свойства данного семейства соединений. Таким образом, комплексное исследование структурной обусловленности физических свойств ферроборатов  $RFe_3(BO_3)_4$  в широком диапазоне температур представляет собой актуальное исследование.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые методом рентгеноструктурного анализа на монокристаллах было выполнено исследование структуры редкоземельных ферроборатов  $(Gd_{0.95}Bi_{0.05})Fe_3(BO_3)_4$ ,  $(Y_{0.95}Bi_{0.05})Fe_3(BO_3)_4$ ,  $(Ho_{0.96}Bi_{0.04})Fe_3(BO_3)_4$  в интервале температур 11 – 500 К. Экспериментально установлено

вхождение примесных атомов  $\text{Bi}$  в структуру монокристаллов  $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $\text{R} = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Ho}$ , выращенных с использованием  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  в качестве растворителя. Примесь  $\text{Bi}$  частично замещает кристаллографическую позицию редкоземельного элемента.

Для кристаллов  $(\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $(\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  на основе рентгеноструктурных данных вычислены характеристические температуры Дебая и Эйнштейна. Методом рентгеноструктурного анализа на монокристаллах подтверждено существование структурного фазового перехода, уточнены значения температур и характер перехода для кристаллов  $(\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $(\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $(\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ . Проанализированы изменения характерных расстояний, локального окружения атомов, параметров атомного смещения монокристаллов редкоземельных ферроборатов  $(\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $(\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $(\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  под действием температуры.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, результатов и выводов, списка публикаций по теме диссертации, списка цитируемой литературы (102 библиографических ссылок) и приложения. Общий объем составляет 143 страниц, включая 41 рисунок и 24 таблицы.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, перечислены основные результаты, определена научная и практическая значимость, а также представлены основные положения, выносимые на защиту.

В литературном обзоре (глава 1) описываются методы и условия роста монокристаллов  $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , особенности их кристаллической структуры. Описываются исследования магнитной структуры и структурный фазовый переход в ферроборатах. Приводится обзор разнообразных свойств редкоземельных ферроборатов. Формулируется постановка задачи данной работы.

В главе 2 (экспериментальная часть) приведено подробное описание экспериментальных методик, применяемых в рамках проделанной работы. В частности, описана методика рентгеноструктурного анализа монокристаллов, применяемая при исследовании  $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ . Для дополнительного контроля результатов калибровки температурных приставок использовалась температурная зависимость параметров элементарной ячейки монокристалла  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  в диапазоне температур, близких к температуре структурного фазового перехода из пространственной группы  $\text{R}32$  в группу  $\text{R}3_121$ .

Описан метод энергодисперсионного элементного анализа, который позволяет получить качественный и количественный состав исследуемого материала с высокой точностью. Кроме того, описан широко используемый для исследования структуры ближнего окружения тяжелых атомов метод EXAFS-спектроскопии. Применение метода EXAFS позволило получить данные о локальном окружении атомов  $\text{R} = \text{Y}, \text{Bi}$  и  $\text{Fe}$  в структуре  $\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ .

В главе 3 (экспериментальная часть) приведены результаты исследования структуры редкоземельных ферроборатов  $\text{R}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $\text{R} = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Ho}$ . Было установлено, что в составе соединения  $\text{Gd}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  обнаружены примесные атомы  $\text{Bi}$ , частично замещающие атомы  $\text{Gd}$  в соотношении  $x \approx 5\%$ . Построена зависимость параметров

элементарной ячейки  $(\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  от температуры в диапазоне 30 – 293 К. Уточнена температура структурного фазового перехода  $T_c \approx 155$  К. В кристалле  $(\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  обнаружено мероздрическое двойникование с соотношением компонент, характеризующимся параметром Флэка 0.583(3).

Проанализирован элементный состав монокристаллов  $\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ . В составе соединения обнаружены примесные атомы Bi, частично замещающие атомы Y в соотношении  $x \approx 5\%$ . Установлена зависимость параметров элементарной ячейки  $(\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  от температуры в диапазоне 30 – 500 К и уточнена температура структурного фазового перехода  $T_c \approx 370$  К. В кристалле  $(\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  обнаружено мероздрическое (рацемическое) двойникование с соотношением компонент, характеризующимся параметром Флэка 0.507(3). Для атомов (Y,Bi), Fe, B в высокотемпературной и низкотемпературной пространственных группах построены теоретические кривые в расширенных моделях Дебая и Эйнштейна. Вычислены температуры Дебая и Эйнштейна.

Проанализирован элементный состав монокристаллов  $\text{Ho}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ . В составе соединения обнаружены примесные атомы Bi, частично замещающие атомы Ho. Методами электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа установлено, что концентрация атомов Bi составляет  $x \approx 4\%$ . Определена зависимость параметров элементарной ячейки  $(\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  от температуры в диапазоне 11 – 500 К и уточнена температура структурного фазового перехода  $T_c \approx 365$  К. В кристалле  $(\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  обнаружено мероздрическое (рацемическое) двойникование с соотношением компонент, характеризующимся параметром Флэка 0.503 (4). Для атомов (Ho,Bi), Fe, B в высокотемпературной и низкотемпературной пространственных группах построены теоретические кривые в расширенных моделях Дебая и Эйнштейна. Вычислены температуры Дебая и Эйнштейна.

В главе 4 (экспериментальная часть) описываются исследования особенностей строения монокристаллов мультиферроиков  $\text{R}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $\text{R} = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Ho}$ , в интервале температур 11 – 500 К. Проведены исследования примесей висмута в составе монокристаллов  $\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ . Построена температурная зависимость параметров решетки для кристаллов  $\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ . Определена температура структурного фазового перехода для кристаллов  $\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ . Проведено подробное исследование особенностей атомного строения монокристаллов  $(\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $(\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $(\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  при комнатной температуре. Исследованы особенности строения монокристаллов  $(\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $(\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $(\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  при понижении температуры от 500 К до 90 К

Таким образом удалось показать, что в стабильной высокотемпературной фазе с пространственной группой  $R\bar{3}2$  при  $T > T_c$  при охлаждении происходит равномерное уменьшение длин межатомных связей. При понижении температуры ниже  $T_c$  в фазе с пространственной группой  $R\bar{3}121$  наблюдается неоднородное изменение длин связей в тригональных призмах  $(\text{R,Bi})\text{O}_6$ , октаэдрах  $\text{FeO}_6$ , борных треугольниках двух типов  $(\text{B}_2\text{O}_3, \text{B}_3\text{O}_3)$  и цепочках железа.

Установлено, что структурный фазовый переход в монокристаллах  $\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$ ,  $\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$  и  $\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$  обусловлен значительными смещениями бора (B2, B3) и кислорода (O1, O2).

Впервые удалось показать, что значения температур Дебая и Эйнштейна для атомов редкоземельного элемента и железа в пространственной группе R32 близки соответствующим значениям в пространственной группе R3121, а для атомов бора наблюдается их значительное изменение после фазового перехода в низкотемпературную пространственную группу. Симметрия кристаллической решетки в значительной степени определяется положениями атомов бора.

Содержание диссертации изложено в логически последовательной форме. Стиль изложения в целом четкий и ясный. Диссертация оформлена в соответствии с требованиями ВАК. В ходе обсуждения диссертации Смирновой Е.С. возникли следующие вопросы и замечания:

1. При оформлении диссертации допущены некоторые небрежности. Например, в заголовке главы 3 присутствует опечатка «ИССЛЕДОВАНИЕ...». Модель датчика температуры записана по разному на стр. 41 «Cryotel» и стр. 43 «датчик CryoTel...». В приложении после таблицы 4 идет таблица 6.
2. Чем обусловлено приведение трёх значащих цифр в погрешности измерения параметров элементарной ячейки на стр. 41, таблица 2.1? Почему погрешность среднего значения в той же таблице приведена с точностью до одного знака, равного единице?
3. На стр. 41 сообщается, что «Абсолютная погрешность измерений температуры составила 0.3 К (определяется платиновым термометром), а относительная ошибка измерений была лучше, чем 0.1 К (определяется электроникой температурного контроллера)». Как определяется относительная ошибка и почему она измеряется в кельвинах?
4. Неудачная формулировка на стр. 62 «Обнаружено, что заселенность Y превышает 1».
5. В большинстве формул  $x$  определено до второго знака после запятой, в то же время стандартное отклонение для соответствующих заселённостей определяется третьим знаком после запятой. Согласно данным, приведенным в таблица П2 разброс  $x$  составляет примерно 0.06. Каким образом была определена итоговая точность определения концентрации  $x$  в формулах исследованных соединений и чему равна данная величина?
6. Чем обусловлена достаточно сильная асимметрия максимальных и минимальных значений некоторых синтезов разностной электронной плотности? Например, в таблица П4 приведены значения  $\Delta\rho$ : 2.22 и  $-0.91 \text{ э/\text{Å}^3}$  ( $T=90\text{K}$ ), 2.08 и  $-0.93 \text{ э/\text{Å}^3}$  ( $T=350\text{K}$ ), при этом для 293K  $\Delta\rho$  составляет 1.36 и  $-0.69 \text{ э/\text{Å}^3}$ .

Приведенные замечания не снижают общей высокой оценки диссертации, ее научной и практической значимости.

Работа Смирновой Е.С. прошла многократную апробацию: 6 статей в журналах из перечня ВАК РФ и 17 докладов на российских и международных конференциях. Автореферат

диссертации и опубликованные статьи в полной мере отражают содержание работы. Содержание автореферата Смирновой Е.С. «Структурные особенности монокристаллов мультиферроиков  $R_{1-x}Bi_xFe_3(BO_3)_4$ ,  $R = Gd, Y, Ho$ , в интервале температур 11 – 500 К» полностью соответствует содержанию диссертационной работы. Основные материалы диссертации, аргументация защищаемых положений и выводы в полной мере отражены в автореферате.

Диссертационная работа Смирновой Е.С. является законченным исследованием, вносящим вклад в структурную кристаллографию кристаллов-мультиферроиков. Работа выполнена автором самостоятельно на актуальную тему, полученные результаты отличаются научной новизной и практической ценностью, достоверностью и обоснованностью.

Доклад Смирновой Е.С. по материалам диссертационной работы заслушан и обсужден, и отзыв рассмотрен и утвержден на расширенном заседании кафедры кристаллографии и экспериментальной физики физического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского, протокол №1 от 09 сентября 2020 г.

На основании вышеизложенного работа Смирновой Е.С. представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, соответствующую всем критериям и требованиям раздела II Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, Смирнова Екатерина Сергеевна, заслуживает присуждения ей степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.18 – кристаллография, физика кристаллов.

Даем согласие на обработку персональных данных.

Доцент кафедры кристаллографии и  
экспериментальной физики физического факультета  
ННГУ им. Н.И. Лобачевского,  
кандидат физико-математических наук.  
603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23  
e-mail: [somov@phys.unn.ru](mailto:somov@phys.unn.ru), т. (831) 462-33-02

Н.В. Сомов

Заведующий кафедрой кристаллографии и  
экспериментальной физики,  
доктор физико-математических наук,  
профессор  
603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23  
e-mail: [chuprunov@phys.unn.ru](mailto:chuprunov@phys.unn.ru), т. (831) 462-30-03

Е.В. Чупрунов

Сведения о ведущей организации:

Полное наименование учреждения: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского" (ННГУ)

Сокращенное наименование учреждения: Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Адрес: 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

Приёмная ректора: (831) 462-30-03

E-mail: [unn@unn.ru](mailto:unn@unn.ru)

Адрес в сети Интернет: <http://www.unn.ru>

Подпись: Чупрунов Е.В., Ученый секретарь ННГУ  
Л.Ю. Черноморская  
Тел. 462-30-21