

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.114.01 НА БАЗЕ  
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УЧРЕЖДЕНИЯ «ФЕДЕРАЛЬНЫЙ  
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КРИСТАЛЛОГРАФИЯ И ФОТОНИКА»  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК» ПО ДИССЕРТАЦИИ СМИРНОВОЙ  
ЕКАТЕРИНЫ СЕРГЕЕВНЫ НА СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА  
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 6 октября 2020 г., протокол № 17

О присуждении **Смирновой Екатерине Сергеевне**, гражданке Российской Федерации, учёной степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «Структурные особенности монокристаллов мультиферроиков  $R_{1-x}Bi_xFe_3(VO_3)_4$ ,  $R = Gd, Y, Ho$ , в интервале температур 11 – 500 К» по специальности 01.04.18 – «кристаллография, физика кристаллов» принята к защите 25.06.2020 г., протокол № 9, диссертационным советом Д 002.114.01 на базе Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук» (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН), Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Минобрнауки России), 119333, г. Москва, Ленинский проспект, дом 59. Диссертационный совет Д 002.114.01 создан приказом Федеральной службы по надзору в сфере образования и науки № 105/нк от 11.04.2012 г.

Соискатель Смирнова Екатерина Сергеевна, 1991 г.р., в 2014 г. окончила кафедру № 70 «Физики твердого тела и наносистем» факультета экспериментальной и теоретической физики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» по специальности 140301 «Физика конденсированного состояния вещества». В 2018 г. Е.С. Смирнова окончила аспирантуру Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук» с выдачей диплома с присвоением квалификации «Исследователь. Преподаватель-исследователь».

В настоящее время работает в лаборатории рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения структурного подразделения ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН – «Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН» (ИК РАН), Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в должности младшего научного сотрудника.

Диссертационная работа выполнена в лаборатории рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения структурного подразделения ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН – ИК РАН, Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – **Алексеева Ольга Анатольевна**, кандидат физико-математических наук, директор Федерального государственного учреждения

«Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук».

Официальные оппоненты:

**Бубнова Римма Сергеевна** – доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории структурной химии оксидов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук;

**Шibaева Римма Павловна** – доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник сектора элементного и структурного анализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики твердого тела Российской академии наук.

– дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Ведущая организация **Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»** (г. Нижний Новгород), в своём **положительном отзыве**, подписанном кандидатом физико-математических наук, доцентом кафедры кристаллографии и экспериментальной физики физического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского Н.В. Сомовым, доктором физико-математических наук, профессором, заведующим кафедрой кристаллографии и экспериментальной физики Е.В. Чупруновым и утвержденном доктором физико-математических наук, проректором по научной работе Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» М.В. Иванченко, указала, что диссертационная работа 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 посвящена исследованию структуры кристаллов мультиферроиков, которые в настоящее время являются перспективными материалами, одновременно проявляющими ферромагнитные (антиферромагнитные), сегнетоэлектрические (антисегнето-электрические) 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 взаимосвязаны 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 Bi в структуру монокристаллов  $RFe_3(BO_3)_4$ , R = Gd, Y, Ho, выращенных с использованием  $Bi_2Mo_3O_{12}$  в качестве растворителя. Примесь Bi частично замещает кристаллографическую позицию редкоземельного элемента.

Для кристаллов  $(Y_{0.95}Bi_{0.05})Fe_3(BO_3)_4$ ,  $(Ho_{0.96}Bi_{0.04})Fe_3(BO_3)_4$  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  $(Gd_{0.95}Bi_{0.05})Fe_3(BO_3)_4$ ,  $(Y_{0.95}Bi_{0.05})Fe_3(BO_3)_4$ ,  $(Ho_{0.96}Bi_{0.04})Fe_3(BO_3)_4$ . Проанализированы изменения характерных расстояний, локального окружения атомов, параметров атомного смещения монокристаллов редкоземельных ферроборатов  $(Gd_{0.95}Bi_{0.05})Fe_3(BO_3)_4$ ,  $(Y_{0.95}Bi_{0.05})Fe_3(BO_3)_4$ ,  $(Ho_{0.96}Bi_{0.04})Fe_3(BO_3)_4$  под действием температуры.

Содержание диссертации изложено в логически последовательной форме. Стиль изложения в целом четкий и ясный. Диссертация оформлена в соответствии с требованиями ВАК.

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.

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.

Основные результаты диссертации опубликованы в 23 научных работах, из которых 6 статей в рецензируемых российских и международных журналах и 17 публикаций в сборниках международных и национальных конференций и научных школ. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. **Смирнова, Е.С.** Строение монокристаллов  $Gd_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$  при температурах 293 и 90 К / Е.С. Смирнова, О.А. Алексеева, А.П. Дудка, И.А. Верин, В.В. Артемов, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим, К.В. Фролов, И.С. Любутин // Кристаллография. — 2016. — Т. 61. — № 4. — С. 535–542.
2. **Smirnova, E.S.** Crystal structure, phase transition and structural deformations in iron borate  $(Y_{0.95}Bi_{0.05})Fe_3(BO_3)_4$  in the temperature range 90–500 K / E.S. Smirnova, O.A. Alekseeva, A.P. Dudka, V.V. Artemov, Y.V. Zubavichus, I.A. Gudim, L.N. Bezmaternykh, K.V. Frolov, I.S. Lyubutin // Acta Crystallographica Section B. — 2018. — V. 74. — P. 226–238.
3. **Smirnova, E.S.** Crystal structure and structural phase transition in bismuth-containing  $HoFe_3(BO_3)_4$  in the temperature range 11 – 500 K / E.S. Smirnova, O.A. Alekseeva, A.P. Dudka, D. N. Khmelenin, K.V. Frolov, M.V. Lyubutina, I.A. Gudim, I.S. Lyubutin // Acta Crystallographica Section B. — 2019. — V. 75. — P. 954–968.

На диссертацию и автореферат поступило **8 положительных отзывов.**

**Еремин Николай Николаевич** – д.х.н., член-корреспондент РАН, заведующий кафедрой кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», отметил в качестве замечаний по тексту автореферата диссертации следующие:

- 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, CaB<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 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).

А также сделал несколько замечаний 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».

**Солодовников Сергей Фёдорович** – д.х.н., профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории кристаллохимии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского

отделения Российской академии наук, **Громилов Сергей Александрович** – д.ф.-м.н., главный научный сотрудник, заведующий лабораторией кристаллохимии ИНХ СО РАН отметили в качестве замечаний по тексту автореферата диссертации следующие:

Трудно полностью согласиться с утверждением автора, что «смещение положений атомов бора и деформация треугольников  $\text{BO}_3$  являются определяющими факторами изменения симметрии кристаллической решетки при структурном фазовом переходе» (с. 5–6). На с. 12–14 говорится, что подобные смещения и деформации происходят и в менее жестких, чем  $\text{BO}_3$ -треугольники, координационных полиэдрах других трехвалентных катионов, что также сопровождается снижением их локальной симметрии. Значит, они тоже участвуют в кооперативном механизме перехода от более симметричной геометрии высокотемпературных фаз к более свободной, но искаженной – у низкотемпературных форм. Нельзя также назвать удачным описание структур ферроборатов как состоящих «из слоев атомов Fe и (R, Bi), чередующихся со слоями треугольников  $\text{BO}_3$ ». Напротив, очевиден каркасный мотив структуры, где винтообразные цепочки  $\text{FeO}_6$ -октаэдров скреплены между собой призмами  $(\text{R, Bi})\text{O}_6$  и борат-ионами. В автореферате отсутствуют таблицы с ключевыми структурными данными, не указаны погрешности в параметрах решеток и межатомных расстояниях, коды или хотя бы число депонированных структур. Осталась неясность в том, насколько однородны по составу выращенные кристаллы ферроборатов, или же автор ограничилась только изучением состава их фрагментов, на которых выполнен рентгеноструктурный анализ. Неудачны выражения «многотемпературных» (с. 4, 11) и «частично замещает кристаллографическую позицию редкоземельного элемента» (с. 4, 8 и др.). В последнем случае ведь замещаются атомы или ионы, а не их позиции.

**Зубкова Наталья Витальевна** – д.г.-м.н., доцент кафедры кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», отметила в качестве замечания, что во втором защищаемом положении утверждается, что исследованные кристаллы являются мероздрическими двойниками с равным соотношением энантиоморфных компонент. В то же время, на стр. 12 автореферата приведено значение параметра Флэка 0.583 для  $\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ , что указывает на неравные вклады от двух двойниковых компонент, а также отметила небольшие неточности в формулировках, к примеру, автор пишет (раздел Научная новизна, п. 2), что примесь Bi частично замещает кристаллографическую позицию редкоземельного элемента. Корректнее было бы указать, что примесь Bi частично замещает редкоземельный элемент в позиции.

**Болдырева Елена Владимировна** – д.х.н., профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории перспективных синхротронных методов исследования Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», отметила в качестве замечаний следующие:

1) Каковы причины расхождения данных, представленных красным и черным цветом на Рисунке 1, в, полученных в результате измерений на лабораторном дифрактометре и с использованием синхротронного излучения, соответственно? Это наблюдение интересно, хотелось бы знать точку зрения автора о его возможных причинах.

2) Очень интересно и правильно использование для уточнения температуры структурного фазового перехода в  $Y_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$  и  $Ho_{0.96}Bi_{0.04}Fe_3(BO_3)_4$  методики, основанной на детальном анализе числа и интенсивности отражений, запрещенных по симметрии в пространственной группе  $R32$  (в гексагональной установке). Объем Автореферата не мог позволить написать об этом подробнее. Можно ли более подробно ознакомиться с методикой в ответе на вопрос?

**Гудим Ирина Анатольевна** – к.ф.-м.н., старший научный сотрудник лаборатории радиоспектроскопии и спиновой электроники Института физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН, отметила в качестве замечания, что не все буквенные сокращения в тексте автореферата расшифрованы при первом появлении. Кроме того, на рис. 3 элементарная ячейка выделена не черными, как написано в пояснении, а светло-серыми линиями, что затрудняет понимание. На рисунке 3 вероятно в пояснении ошибочно указано, что в скобках находятся названия атомов в высокотемпературной фазе, хотя на графике стоят отметки о низкотемпературной фазе. В пояснении к рисунку 6 одновременно использовано два обозначения низкой температуры: LT и NT.

**Козленко Денис Петрович** – д.ф.-м.н., начальник научно-экспериментального отдела нейтронных исследований конденсированных сред Лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка Объединённого института ядерных исследований, отметил в качестве замечаний следующие:

1. На рис. 1 можно заметить значительные расхождения между значениями параметров элементарной ячейки  $Ho_{0.96}Bi_{0.04}Fe_3(BO_3)_4$  в области высокотемпературной фазы  $R32$ , измеренные на лабораторном дифрактометре и с использованием синхротронного излучения. Причины этого расхождения в автореферате не обсуждаются.

2. При обсуждении температурного поведения межатомных расстояний и углов упоминаются три образца  $Gd_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$ ,  $Y_{0.95}Bi_{0.04}Fe_3(BO_3)_4$ ,  $Ho_{0.96}Bi_{0.04}Fe_3(BO_3)_4$ , со ссылкой на рис. 4, 5. В то же время на рис. 4,5 представлены температурные зависимости межатомных расстояний и углов только для  $Ho_{0.96}Bi_{0.04}Fe_3(BO_3)_4$ . Для анализа возможных различий данных зависимостей было бы полезно представить информацию на рис. 4,5 и для других образцов. Особенно это касается  $Gd_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$ , для которого температура фазового перехода более чем в два раза меньше по сравнению с другими образцами.

3. В автореферате после обсуждения данных EXAFS о локальном окружении атомов Y, Bi, Fe (с. 16) в следующем абзаце начинается обсуждение расстояний В-О без ссылки на конкретное соединение. Исходя из предыдущего абзаца, у читателя может сформироваться впечатление, что это обсуждение также относится к образцу  $Y_{0.95}Bi_{0.04}Fe_3(BO_3)_4$ . Однако из подписи к рисунку видно, что данное обсуждение связано с образцом  $Ho_{0.96}Bi_{0.04}Fe_3(BO_3)_4$ . Для ясности изложения было бы полезно

конкретизировать, к какому образцу относится данное обсуждение в соответствующем тексте.

**Рабданов Муртазали Хулатаевич** – д.ф.-м.н., профессор, ректор Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Дагестанский государственный университет», прислал отзыв **без замечаний**.

**Асланов Леонид Александрович** – д.х.н., профессор, заведующий лабораторией структурной химии кафедры общей химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», прислал отзыв **без замечаний**.

**Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается** тем, что оппоненты являются ведущими специалистами в области кристаллографии, кристаллохимии, терморентгенографии, исследованиям структуры и фазовых равновесий перспективных функциональных материалов рентгеновскими методами, рентгеноструктурным исследованиям монокристаллов, а в ведущей организации активно проводятся работы по изучению атомной и реальной структуры кристаллов методами рентгеноструктурного анализа, исследованию физических свойств кристаллов при неоднородных воздействиях на кристаллы.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований изучено** атомное строение монокристаллов висмутосодержащих редкоземельных ферроборатов  $Gd_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$ ,  $Y_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$  и  $Ho_{0.96}Bi_{0.04}Fe_3(BO_3)_4$  в температурном диапазоне 11–500 К. **Проведен** анализ литературных данных по исследованию структуры редкоземельных ферроборатов, особое внимание уделено данным о структурном фазовом переходе. **Впервые** экспериментально **установлено**, что при выращивании монокристаллов  $RFe_3(BO_3)_4$ ,  $R = Gd, Y, Ho$ , с использованием в качестве растворителя  $Bi_2Mo_3O_{12}$  происходит частичное замещение атомов  $R$  атомами  $Bi$ . **Выявлено**, что исследованные образцы являются мероздрическими двойниками с близким соотношением энантиоморфных компонент. **Впервые** дифракционными методами **определены** температуры и характер структурного фазового перехода  $R32 \rightarrow P3_121$  в  $Gd_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$ ,  $Y_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$  и  $Ho_{0.96}Bi_{0.04}Fe_3(BO_3)_4$ . **Показано**, что включение висмута в состав соединений понижает температуру структурного фазового перехода. **Выявлены** особенности изменения межатомных расстояний в высокотемпературной и низкотемпературной фазах: равномерное уменьшение межатомных расстояний в  $R32$  и неоднородное изменение длин связей в  $P3_121$ . **Представлена** температурная зависимость параметров атомного смещения. **Определены** характеристические температуры Дебая и Эйнштейна для катионов в различных фазах. **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 B2 (6c), B3 (3b) и кислорода O1 (3b), O2 (6c). **Показано**, что симметрия кристаллической решетки в значительной степени определяется положениями атомов бора.



**Значение полученных соискателем результатов исследований для практики подтверждается тем, что новые структурные результаты вносят вклад в кристаллохимию фаз типа хантита и могут быть использованы для построения более точных структурно-физических моделей функциональных свойств, что имеет несомненное научное и практическое значение. Методика монокристалльных рентгеноструктурных измерений в широком диапазоне температур в сочетании с другими экспериментальными методами, в первую очередь, магниточувствительными, может быть эффективно использована для изучения взаимосвязи кристаллической структуры и физических свойств мультиферроидных соединений.**

**Оценка достоверности результатов** диссертационной работы выявила, что в работе использован комплекс современных методов, примененных на высоком экспериментальном уровне. Для проведения рентгенодифракционных исследований использовалось несколько моделей современных дифрактометров и несколько устройств нагрева и охлаждения образца, а также синхротронное излучение. Результаты определения и уточнения кристаллических структур депонированы в международную базу неорганических кристаллических структур ICSD и Кембриджскую структурную базу данных CSD для использования в качестве справочного материала. По материалам диссертационной работы опубликовано **6 статей** в рецензируемых научных журналах, индексируемых международными базами (Scopus, Web of Science) и включенных в перечень ведущих периодических изданий ВАК РФ, а также представлены доклады на национальных и международных научных конференциях. Актуальные исследования были поддержаны грантами научных фондов РФФИ и РНФ.

**Личный вклад соискателя состоит** в получении и обработке экспериментальных данных методом структурного анализа в широком диапазоне температур с использованием рентгеновского и синхротронного излучения. Автором проведена калибровка температурных приставок, установленных на рентгеновский дифрактометр. Соискатель активно участвовала в обобщении и интерпретации полученных результатов, формировании основных выводов, а также подготовке научных публикаций в журналах и докладах на национальных и международных конференциях, что свидетельствует о ее высокой квалификации.

Диссертация отвечает на ключевые вопросы поставленной научной проблемы и соответствует критерию внутреннего единства. Объединяющим фактором и основной идейной линией являются исследования комплексом физических методов закономерных связей между атомной структурой и химическим составом редкоземельных ферроборатов с общей формулой  $R_{1-x}Bi_xFe_3(BO_3)_4$ ,  $R = Gd, Y, Ho$ , в широком диапазоне температур.

Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая полностью соответствует критериям, установленным Положением о порядке присуждения учёных степеней, утверждённым постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842.

На заседании 6 октября 2020 года диссертационный совет принял решение присудить Смирновой Екатерине Сергеевне учёную степень кандидата физико-

математических наук по специальности 01.04.18 – «кристаллография, физика кристаллов».

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 5 докторов наук по специальности 01.04.18 – «кристаллография, физика кристаллов», участвовавших в заседании, из 25 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 17, против – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Председатель диссертационного совета,  
член-корреспондент РАН

М.В. Ковальчук

Учёный секретарь диссертационного совета,  
кандидат физико-математических наук

К.В. Фролов

« 6 » октября 2020 г.

Учёный секретарь ФНИЦ  
«Кристаллография и фотоника» РАН  
кандидат физико-математических наук



Л.А. Дадинова