

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

МИХАШЕНОК НАТАЛЬИ ВЛАДИМИРОВНЫ

«Синтез и магнитные свойства монокристаллов германатов марганца

$MnGeO_3$ и Mn_2GeO_4 », представленную на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук по специальности

01.04.11 – физика магнитных явлений

Диссертационная работа Михашенок Н.В. посвящена выращиванию и исследованию магнитных свойств монокристаллов $MnGeO_3$ и Mn_2GeO_4 . Эти соединения относятся к сильно коррелированным соединениям. Сильно коррелированные соединения привлекают большое внимание исследователей из-за многообразия, обнаруженных в них интересных физических свойств, таких как различные виды магнитного упорядочивания, структурные соразмерные и несоответствующие фазовые переходы, спиновое, зарядовое и структурное фазовые расслоения, аномально большое магнитосопротивление, появление электрической поляризации в области установления магнитного порядка. Тема диссертации Михашенок Н.В. является актуальной и имеет практическую значимость. Сложные оксиды d-элементов являются в настоящее время одними из наиболее исследуемых соединений, из-за их уникальных физических свойств, и возможного применения в спинтронике, энергетике, компьютерных технологиях. Среди них особый интерес представляют собой оксиды марганца.

Диссертация Михашенок Н.В. посвящена выращиванию и экспериментальному изучению магнитных и транспортных свойств монокристаллов германатов марганца $MnGeO_3$ и Mn_2GeO_4 методами магнитного и ядерного гамма резонансов, магнитометрии, рентгеноструктурного и термодинамического анализа. Получение чистых монокристаллов германатов марганца, в которых примесные ионы сильно

меняют физическую картину, как, например, в манганитах, является важной задачей. Тема диссертационной работы, безусловно, является *актуальной*. Диссертационная работа выполнена в Институте физики им. Л.В. Киренского СО РАН, в котором накоплен огромный опыт по выращиванию и изучению разнообразных соединений на уникальном научном оборудовании.

Диссертационная работа Н. В. Михашенок состоит из введения и четырех глав.

В *первой* главе приведен краткий обзор физических свойств германатов марганца, подробно представлены особенности кристаллической структуры, литературные данные по экспериментальному изучению поликристаллов MnGeO_3 и Mn_2GeO_4 различными методами и особенностям магнитноэлектрического эффекта в данных соединениях.

Во *второй* главе рассмотрены особенности технологии выращивания монокристаллов германата марганца MnGeO_3 и Mn_2GeO_4 . **Впервые** для предотвращения окислительно –восстановительных процессов в системе Mn-O были внесены изменения в конструкцию тигля, с добавлением алундового тигля и заполнения межстеночных пространств каолиновой ватой, смешанной с V_2O_5 . **Разработана** технология выращивания и оптимизация технологических режимов, которая позволила получить монокристаллы марганцевых германатов, что является существенным достижением работы. Эти результаты являются *новыми*.

В *третьей* главе приведены результаты комплексного экспериментального изучения монокристаллов MnGeO_3 . **Применительно к проблематике диссертации результативно использованы** различные экспериментальные методики для изучения магнитных свойств монокристалла MnGeO_3 . Методом рентгеноструктурного анализа было установлено, что MnGeO_3 имеет структуру пироксена, с пространственной группой симметрии R_{bca} . Проведены исследования температурных зависимостей намагниченностей монокристалла и поликристаллического образцов, мессбауровской спектроскопии, магнитного резонанса. **Изучено** влияние примеси и на температуру магнитного фазового перехода в

MnGeO₃:Si. Установлено, что наличие 12% Si приводит к значительному понижению температуры Кюри. На основе экспериментальных данных и анализа обменных взаимодействий предложена магнитная структура со сложными фрустрированными обменными взаимодействиями.

В *четвертой главе* приведены результаты экспериментального исследования физических свойств монокристаллов Mn₂GeO₄, выращенных автором. Методом рентгеноструктурного анализа были определены параметры кристаллической решетки, расстояния и углы между атомами в решетке. **Определены** температуры трех магнитных фазовых переходов в монокристалле Mn₂GeO₄ из анализа температурных зависимостей магнитной восприимчивости и удельной теплоемкости. Впервые установлено, что температуры магнитных фазовых переходов зависят от величины приложенного внешнего магнитного поля. Получены величины поля анизотропии и зависимость ширины щели от температуры при интерпретации спектров антиферромагнитного резонанса.

Необходимо отметить большой объем экспериментальных исследований различными методами - это магнитный резонанс, мессбауэровская спектроскопия, термодинамические методы, рентгеноструктурный анализ, анализ обменных связей, что позволило описать сложную магнитную структуру Mn₂GeO₄, *впервые* построить магнитную фазовую диаграмму Mn₂GeO₄, что является несомненным достоинством представленной диссертационной работы.

Результаты, представленные в диссертации получены впервые, так что новизна полученных результатов не вызывает сомнений. Выводы, сформулированные в диссертации, вытекают из представленного материала, опубликованного по теме диссертации.

Научная новизна и достоверность защищаемых положений

Диссертантом вынесено на защиту три научных положения. Защищаемые положения достаточно полно отражают достигнутые результаты.

Первое защищаемое научное положение касается технологии выращивания монокристаллов MnGeO_3 и Mn_2GeO_4 методом спонтанной кристаллизации из раствора-расплава. Развитие и модернизация технологии выращивания позволили автору **впервые** вырастить монокристаллы MnGeO_3 и Mn_2GeO_4 .

Второе защищаемое научное положение получено на основании результатов рентгеноструктурного анализа монокристаллов MnGeO_3 и Mn_2GeO_4 . Полученные в ходе компьютерной оптимизации параметры элементарной ячейки, и точно установленные углы и расстояния между атомами в решетке, позволили, **впервые** рассчитать параметры обменных взаимодействий между ионами марганца для двух подсистем Mn1 и Mn2 в Mn_2GeO_4 .

Третье защищаемое научное положение основано на результатах исследования магнитных, резонансных и термодинамических свойств монокристаллов MnGeO_3 и Mn_2GeO_4 . На основании комплексного анализа термодинамических и магнитных характеристик **впервые** построена магнитная фазовая диаграмма Mn_2GeO_4 , определены поля анизотропии и предложена модель обменных связей для ионов MnGeO_3 .

Замечания по диссертационной работе:

1. На странице 51 приведено вычисление второго момента линии поглощения ЭПР для ионов марганца в кристаллической решетке MnGeO_3 в модели точечных диполей. В ширину обменно суженной линии должны давать вклад параметры тонкой структуры, сверхтонкого и анизотропных обменных взаимодействий. В диссертации данный анализ не проводился, что позволило бы корректно определить величину симметричного обменного взаимодействия между ионами марганца.

2. На страницах 51-54 приведена только качественная оценка параметров изотропного обменного взаимодействия J и G MnGeO_3 между ионами марганца. Хотя, на странице 96 в таблице 14 приведены результаты

численного расчета параметров изотропного симметричного обменного взаимодействия между всеми возможными позициями иона меди в решетке Mn_2GeO_4 , что позволило автору построить картину обменных связей. Остается неясно, почему не проведена подобная численная оценка параметров изотропного обменного взаимодействия J и G для MnGeO_3 .

3. В параграфе 4.3 проведен анализ температурной зависимости удельной теплоемкости монокристалла Mn_2GeO_4 , где проанализированы вклады решетки, магнитный и Шоттки. В Таблице 12 приведены параметры подгонки экспериментальных данных. Каким образом автор подбирала эти параметры?

4. В работе встречаются досадные технические погрешности: неудачные фразы, опечатки и т.п. Так на рис.13 приведена температурная зависимость молярной восприимчивости, в подписи к рисунку, как и в тексте, не указано, для какого соединения приведены данные. На странице 41, в подписи к рисунку написано, «на вставке к рисунку видно», но вставки на рисунке нет. На странице 57 приводится ссылка на рис.10, где приведено сопоставление направление осей ячейки с геометрией кристалла Mn_2GeO_4 . Но на рис.10 приведена диаграмма ДТА для MnGeO_3 и т.д..

Указанные замечания не снижают *научной и практической значимости* результатов диссертационной работы Н. В. Михашенок, которую можно квалифицировать как вклад в физику магнетизма низкоразмерных соединений переходных металлов. Все полученные автором экспериментальные результаты достоверны, что подтверждается использованием качественных образцов, современного аттестованного оборудования, согласием с экспериментальными результатами других авторов на аналогичных соединениях, публикациями в наиболее авторитетных рецензируемых журналах и выступлениями на конференциях высокого уровня. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Сведения об официальном оппоненте

по диссертации Михашенок Натальи Владимировны «Синтез и магнитные свойства монокристаллов германатов марганца $MnGeO_3$ и Mn_2GeO_4 » по специальности 01.04.11 – Физика магнитных явлений на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Фамилия, имя, отчество	Еремина Рушана Михайловна
Гражданство	Российская Федерация
Ученая степень (с указанием шифра специальности научных работников, по которой защищена диссертация)	Доктор физико-математических наук, специальность 01.04.11 – Физика магнитных явлений
Ученое звание (по кафедре, специальности)	Доцент по специальности физика магнитных явлений ФГБУН «Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского»
Почтовый индекс, адрес, телефон, web-сайт, электронный адрес организации	420029, Российская Федерация, Республика Татарстан, Казань, ул. Сибирский тракт 10/7 телефон: 8 (843) 272-05-03, сайт: http://www.kfti.knc.ru E-mail: phys-tech@kfti.knc.ru
Полное наименование организации в соответствии с уставом	ФГБУН «Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского»
Наименование подразделения (кафедра/лаборатории)	Лаборатория радиоспектроскопии диэлектриков
Должность	Ведущий научный сотрудник
Публикации по специальности 01.04.11 – Физика магнитных явлений, физико-математические науки (4-5 публикаций за последние пять лет, в том числе обязательно указание публикаций за последние пять лет)	
1. Eremina R.M., Fazlizhanov I.I., Yatsyk I.V., Sharipov K.R., Pyataev A.V., Krug von Nidda, Pascher N., Loidl A., Glazyrin K.V., Mukovskii Ya.M., " PHASE SEPARATION IN PARAMAGNETIC $Eu_{0.6}La_{0.4-x}Sr_xMnO_3$ ", <i>Physical Review B</i> 84 , 064410 (2011)	
2. Fayzullin M.A., Eremina R.M., Eremin M.V., Dittl A., van Well N., Ritter F., Assmus W., Deisenhofer J., Krug von Nidda, Loidl A., "SPIN CORRELATION AT DZYALOSHINSKII-MORIYA INTERACTION IN Cs_2CuCl_4 ", <i>Physical Review B</i> 88 , 174421 (2013)	
3. Eremina R.M., "ANISOTROPIC EXCHANGE AND EFFECTIVE CRISTAL FIELD PARAMETERS FOR LOW DIMENSIONAL SYSTEMS, EPR DATA", <i>Magnetic Resonance in Solids</i> 16 , 14102 (2014).	
4. Deisenhofer J., Schaile S., Teyssier J., Wang Zhe, Hemmida M., Krug von Nidda H.-A., Eremina R.M., Eremin M.V., Viennois R., Giannini E., van de Marel D. Batanova N.L., Golenishchev-Kutuzov A.V., Golenishchev-Kutuzov V.A., Kalimullin R.I., Loidl A., "ELECTRON SPIN RESONANCE AND ECHANGE PATHS IN THE ORTHORHOMBIC DIMER SYSTEM ", <i>Physical Review B</i> 86 , 214417 (2012).	

