

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу
Хрустальова Володимира Михайловича
 «Особливості магнітних та магнетоелектричних властивостей кристалів
 LiCoPO_4 та LiNiPO_4 в сильному імпульсному магнітному полі»,
 подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за
 спеціальністю 01.04.11 – магнетизм.

Актуальність теми. Розвиток сучасних технологій і, зокрема, наноелектроніки потребують створення нової елементної бази, яка дозволить суттєво підвищити швидкість запису, обробки та зчитування інформації, зменшити енергоспоживання та підвищити надійність пристройів. Одним з найбільш перспективних напрямків розвитку цих технологій є створення елементної бази, що використовує спінові струми і не пов'язана з переносом електричних зарядів. Це потребує створення ефективних магнітоелектричних перетворювачів, в якості яких планується використовувати магнітоелектричні матеріали – кристалічні сполуки перехідних металів та штучні композитні системи, які можна намагнічувати за допомогою електричних полів або магнітним полем створювати електричну поляризацію.

На сьогодні виявлено і синтезовано десятки кристалічних сполук перехідних елементів, які мають магнетоелектричні властивості – оксиди, борацити, манганіти, кобальтити, фосфати та інші. Серед них виділяються своїми властивостями ортофосфати перехідних 3d-металів, один з представників яких, а саме літій-кобальтовий ортофосфат, має близьку до рекордної серед 3d-сполук магнетоелектричну сталу. І ці ортофосфати добре відомі ще й тим, що вони є перспективними високовольтними катодними матеріалами для використання в електричних акумуляторах. Хоча ці кристали були синтезовані ще в 50-их роках, інтенсивні дослідження їх структурних і магнетоелектричних властивостей почалися тільки в середині 90-х. Було виявлено цілий ряд нових властивостей, які не узгоджувались з існуючими уявленнями щодо їхньої магнітної структури. В зв'язку з цим поставлена в дисертаційній роботі Хрустальова В.М. задача дослідити кристали літій кобальтового та літій-нікелевого ортофосфатів в широкому діапазоні магнітних полів і температур в усьому інтервалі існування в них магнітної впорядкованості *є безумовно актуальною* як з фундаментальної так і з прикладної точки зору. Результати досліджень, наведені в дисертаційній роботі, є важливими для створення адекватних уявлень про механізми магнетоелектричних явищ, а також розробки ефективних магнетоелектричних матеріалів.

Структура дисертаційної робота є досить традиційною. Дисертація складається із вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних джерел. Робота містить 135 сторінок основного тексту, 51 рисунок, 5 таблиць і 116 бібліографічних найменувань.

В першому розділі наведено огляд літературних даних щодо структурних, магнітних та магнетоелектрических властивостей літієвих ортофосфатів кобальту і нікелю, які були відомими на початок дисертаційних досліджень.

В другому розділі описана експериментальна установка для створення імпульсного магнітного поля до 300 кЕ; наводяться дані щодо методик вимірювання диференціальної магнітної сприйнятливості та індукованої магнітним полем електричної поляризації; точної орієнтації кристалів, визначення напруженості магнітного поля, температури, а також методи калібрування та аналізу одержаних даних.

В третьому розділі представлено експериментальні залежності диференціальної магнітної сприйнятливості літієвого ортофосфату кобальту від напруженості магнітного поля при різних температурах. Представлено залежності намагніченості та індукованої магнітним полем електричної поляризації від зовнішнього магнітного поля. На основі аналізу експериментальних даних побудовано магнітну фазову діаграму антиферомагнітного літієвого ортофосфату кобальту.

В четвертому розділі приведено результати аналогічних експериментальних досліджень літієвого ортофосфату нікелю та їх аналіз. Побудовано фазову діаграму нікелевого ортофосфату. В відповідних місцях третього і четвертого розділу проведено порівняння оригінальних результатів автора дисертації з даними нейтронографічних, магнітних та магнетоелектрических досліджень цих же кристалів в квазістатичних магнітних полях, які були отримані закордонними авторами в той самий час.

Найбільш важливі результати дисертаційної роботи, на мій погляд, такі:

1. Вперше побудовано повні квазіадіабатичні магнітні фазові (НТ)-діаграми антиферомагнітних кристалів літій кобальтового та літій-нікелевого ортофосфатів, що мають структуру олівіну. Ці діаграми містять цілий ряд нетривіальних особливостей: (1) особливу точку на низькотемпературному кінці лінії фазового переходу першого роду в одній з високопользових фаз кобальтового ортофосфату, яка схожа на кінцеву критичну точку; (2) П'ять спін-орієнтаційних фазових переходів першого роду в літій-нікелевому ортофосфаті, які свідчать про достатньо сильну конкуренцію взаємодій та існування в кристалі декількох несумірних магнітних фаз.

2. Вперше в обох типах кристалів виявлено високопольові магнітні стани з електричною поляризацією та вперше виявлено нелінійну, кубічну по магнітному полю, електричну поляризацію в літій-нікелевому ортофосфаті.

3. Виявлено майже однакові сплески електричної поляризації при першому магнітному фазовому переході в обох кристалах, безгістерезисну залежність електричної поляризації від швидкості нарощання та зменшення магнітного поля в низько-польовій антиферомагнітній фазі літієвого ортофосфату.

Достовірність результатів і обґрунтованість висновків дисертації.

Основні експериментальні результати були отримані на однодоменних антиферомагнітних зразках, що забезпечувало повторюваність отриманих результатів. Достовірність результатів підтверджується також узгодженням величин магнетоелектричних сталих з результатами, отриманими іншими авторами в квазіпостійному магнітному полі.

Для реєстрації магнітної сприйнятливості використовувався відомий індукційний метод, калібрування поля здійснювалась шляхом реєстрації магнітних переходів в добре відомих класичних антиферомагнетиках. Контроль коректності вимірювань намагніченості та індукованої полям електричної поляризації в залежності від напруженості імпульсного магнітного поля проводився шляхом вимірювання аналогічних залежностей в сильних полях відомих антиферомагнетиків.

При розгляді можливих спінових структур використовувались добре відомі методи симетрійного аналізу, а при визначенні енергії обмінних зв'язків - методи теорії середнього поля. Зроблені висновки базуються на сучасних уявленнях фізики магнетизму. Значна кількість висновків щодо магнітних станів і властивостей високопольових фаз обох типів кристалів були підтвердженні результатами нейтронографічних, магнітних і магнетоелектричних досліджень інших авторів. Таким чином немає жодних сумнівів щодо достовірності одержаних результатів і обґрунтованості зроблених висновків.

Наукова новизна та наукове і практичне значення дисертаційної роботи

В дисертаційної роботи Хрустальова В.М. вперше отримано залежності намагніченості та електричної поляризації від магнітного поля, що спрямоване вздовж вектора антиферомагнетизму. Виявлено нові магнітні спін-орієнтаційні фазові перетворення в літієвих ортофосфатах кобальту та нікелю, досліджено магнітні та магнетоелектричні властивості виявлених магнітних фаз та вперше побудовано магнітні фазові діаграми цих кристалів. Одержані в роботі результати та її висновки розширяють існуючі уявлення щодо магнітних і магнетоелектричних властивостей багатопідграткових

антиферомагнетиків у сильних магнітних полях і є важливими для подальшого розвитку фізики мультифероїків.

Практичне значення одержаних результатів полягає у тому, що одержана інформація про магнетоелектричні властивості є важливою для перевірки існуючих теоретичних моделей виникнення магнетоелектричних властивостей літієвих ортофосфатів 3d-перехідних металів. Результати, отримані в роботі, сприятимуть створенню високотемпературних магнетоелектриків для магнітоелектричних перетворювачів та сенсорів.

Зауваження щодо недоліків дисертаційної роботи.

Взагалі дисертаційна робота і автореферат оформлені акуратно, а результати викладено досить чітко. Однак, робота не позбавлена деяких недоліків, зокрема:

1. В дисертації практично відсутня інформація щодо впливу одноіонної анізотропії, яка має бути досить суттєвою в цих матеріалах. Огляд літератури також не містить даних щодо індукованих магнітним полем спін-переорієнтаційних переходів в сильно анізотропних неколінеарних антиферомагнетиках, до яких, як відомо, належить літій-нікелевий ортофосфат.
2. Виглядає досить дивним посилання на теорію перколяції при аналізі другого переходу в літій-кобальтовому ортофосфаті. Незрозуміло, як утворення перколяційних шляхів може вплинути на хід орієнтаційного переходу. До того ж, в подальшому, аналіз експериментальних даних базується на активаційному механізмі, що є досить природнім.
3. Не дуже вдало проілюстровано появу критичної точки на залежностях $dM(H)/dH$. Було б доцільно збільшити масштаб вертикальної шкали на порядок. Інакше виникає питання про надійність зробленого висновку про існування кінцевої критичної точки (T_{cr1} . на діаграмі, рис. 3.21)
4. В дисертації наведений лише найбільш загальний вираз для термодинамічного потенціалу системи. Однак, з нього досить важко отримати висновки про перетворення спонтанних компонент спінової структури при спін-орієнтаційних переходах, на що є посилання і в авторефераті, і в дисертації.

Робота не позбавлена деяких друкарських помилок, невдало вибрані деякі формулювання (нерідко термін *диференційна сприйнятливість* використовується замість *диференціальна*, хоча цей термін також використовується, *збільшення елементарної магнітної комірки*, тощо).

Характеризуючи загалом дисертаційну роботу Хрустальова В.М., можна стверджувати, що вона є завершеною науково-дослідною працею.

Отримані результати і висновки цієї роботи мають безумовну наукову цінність. Представлені в роботі результати опубліковано в 5 статтях у провідних фахових наукових журналах, а також в 10 тезах доповідей у матеріалах міжнародних конференцій. Ці роботи і автореферат повністю відображають зміст і висновки дисертаційної роботи.

За актуальністю, новизною, високим науковим рівнем, об'ємом виконаних експериментальних досліджень і одержаних результатів дисертаційна робота Хрустальова Володимира Михайловича «Особливості магнітних та магнетоелектричних властивостей кристалів LiCoPO₄ та LiNiPO₄ в сильному імпульсному магнітному полі», повністю відповідає вимогам МОН України до кандидатських дисертацій, зокрема пунктам 9, 11, 12 «Порядку присудження наукових ступенів». Виходячи з усього викладеного вище, вважаю, що Хрустальов Володимир Михайлович, заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.11 – магнетизм.

Офіційний опонент:

доктор фізики-математичних наук,
старший науковий співробітник,
завідувач відділу теорії магнітних явищ та магнітної
динаміки конденсованих середовищ
Інституту магнетизму НАН України та МОН України

В. О. Голуб

Підпис В.О. Голуба засвідчує
Вчений секретар Інституту магнетизму
НАН України та МОН України,
кандидат фізики-математичних наук



А. О. Хребтов