

"УТВЕРЖДАЮ"

Проректор МГУ, профессор
А.А. Федянин



А.А. Федянин
1 августа 2018 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу

Ерофеева Дмитрия Александровича «Спектроскопия легкоплоскостных магнетиков – редкоземельных боратов со структурой хантита», представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – «оптика».

Диссертационная работа Ерофеева Дмитрия Александровича посвящена исследованию легкоплоскостных редкоземельных ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$ ($R = Sm, Er, Ho, Eu$) методом фурье-спектроскопии высокого разрешения. Исследуемые соединения являются мультиферроиками. Мультиферроики, и в частности, исследуемые в данной работе соединения, являются интересными перспективными соединениями с нетривиальным взаимодействием разных параметров порядка, и их изучение различными экспериментальными методами весьма актуально. Наблюдаемые взаимодействия в мультиферроиках весьма сложны, однако понимание механизмов взаимодействий в дальнейшем могут способствовать в развитии новых перспективных материалов, где наблюдаемые эффекты найдут практическое применение.

Свойства соединений $RFe_3(BO_3)_4$ существенно зависят от типа иона R^{3+} и его электронной структуры. Последняя особенно важна для интерпретация термодинамических и магнитных свойств редкоземельных ферроборатов. Наличие разнообразных фазовых переходов (таких как магнитное упорядочение, структурный фазовый переход с понижением симметрии, спин-переориентация) способствует получению дополнительной информации об изменениях кристаллической структуры, типе магнитного порядка, искажениях окружения редкоземельного иона при анализе спектров в области температур, близкой к температуре перехода.

Диссертационная работа Ерофеева Дмитрия Александровича посвящена получению информации о штарковской структуре уровней редкоземельных ионов, параметрах кристаллического поля и обменных взаимодействиях, особенностях магнитной

структуры и фазовых переходов в легкоплоскостных редкоземельных ферроборатах $RFe_3(BO_3)_4$ ($R = Sm, Er, Ho, Eu$). В легкоплоскостных ферроборатах $SmFe_3(BO_3)_4$ и $NdFe_3(BO_3)_4$ была обнаружена наибольшую величину магнитоэлектрического эффекта среди соединений семейства $RFe_3(BO_3)_4$. Ожидалось обнаружить значительные величины эффекта и в других легкоплоскостных редкоземельных ферроборатах, но существенно меньшие полученные подняли вопрос об истинной природе магнитоэлектрического эффекта. Установить её можно с помощью теоретического расчета на основе результатов, полученных из анализа спектров высокого разрешения $RFe_3(BO_3)_4$. В связи с недостаточностью, а зачастую и отсутствием информации об энергетических состояниях редкоземельных ионов, диссертационная работа представляется весьма **актуальной**. Автору удалось продемонстрировать высокую эффективность оптических методов в исследовании мультиферроиков.

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения, списка использованных сокращений, списка литературы и приложения. Общий объём диссертации составил 155 страниц, включая 83 рисунка, 19 таблиц, и 1 приложение. Список литературы содержит 95 источников.

Во введении сформулированы основные цели и задачи работы. Показана её актуальность и практическая ценность, перечислены положения, выносимые на защиту.

Глава 1 представляет собой обзор литературы. Рассмотрены причины и первоисточки возникновения интереса к мультиферроикам, приведены общие структурные и магнитные свойства исследуемых соединений, информация о которых необходима для дальнейшего обсуждения полученных в диссертационной работе результатов. Приведены также основные принципы и преимущества Фурье-спектроскопии.

Глава 2 посвящена экспериментальной части работы. Описаны методы роста и приведены характеристики полученных монокристаллов $RFe_3(BO_3)_4$, а также шаги, требующиеся для подготовки монокристаллических образцов для измерений. Приведены характеристики используемого оборудования. Исследование выполнено на высоком экспериментальном уровне.

Глава 3 подробно рассматривает идентификацию спектров $SmFe_3(BO_3)_4$ в парамагнитной фазе кристалла. Определены энергии штарковских уровней основного мультиплета и 21 возбужденных мультиплетов, а также обменные расщепления крамерсовских дублетов в магнитоупорядоченной фазе кристалла. Рассмотрен эффект появления в $SmFe_3(BO_3)_4$ запрещенных правилами отбора линий, что связано со смешиванием волновых функций дублетов Γ_{56} с волновыми функциями близкорасположенных дублетов Γ_4 . Из сравнения температурной зависимости расщепления крамерсовских дублетов в

магнитоупорядоченной фазе $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ с температурными зависимостями величины магнитных моментов ионов железа автор диссертации делает вывод о доминирующем вкладе Sm–Fe обменного взаимодействия в обменное поле, действующее на ионы самария. Отдельный параграф посвящен рассмотрению теоретического расчёта, проведённого на основе полученных спектроскопических данных. Расчёт позволил, в частности, получить параметры кристаллического поля, величины g-факторов уровней, промоделировать штарковскую структуру и температурные зависимости магнитной восприимчивости. Совпадение последних с известными экспериментальными зависимостями убедительно подтверждает достоверность полученных данных. Кроме того, приводятся результаты измерения обратного магнитоэлектрического эффекта, проведённые при участии диссертанта. Они позволяют сделать вывод о возможности влиять на величину магнитоэлектрического эффекта внешним электрическим полем.

Глава 4 посвящена спектроскопическому исследованию $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Приведены исчерпывающие сведения об идентификации возбужденных мультиплетов, и, в особенности, основного мультиплета. Автор не только впервые получил спектроскопические данные о штарковской структуре $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$, но и впервые зарегистрировал спектры его люминесценции, а также провёл их идентификацию. Рассмотрены изменения, которые претерпевают спектры в области f-f переходов при магнитном и структурном фазовом переходах в $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Определенная величина расщепления основного крамерсовского дублета в магнитоупорядоченном состоянии $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ позволила автору с хорошим согласием промоделировать аномалию Шоттки на температурной зависимости теплоёмкости соединения.

В главе 5 изложены результаты анализа спектров $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Спектры соединения характеризуются колоссальным количеством спектральных линий, что связано с крайне сложной структурой как основного, так и возбужденных мультиплетов. Автор продемонстрировал владение различными методами анализа спектров, определив все 17 уровней основного мультиплета с помощью сочетания анализа линий, связанных с f-f переходами в ионе гольмия, и линий кооперативного поглощения, обнаруженными в спектрах некоторых образцов. Автор проанализировал спектры в области структурного фазового перехода, антиферромагнитного упорядочения и спин-переориентационного перехода, что позволило как определить температуры переходов, так и сделать выводы о влиянии различных примесей на температуры переходов.

В главе 6 приведены результаты исследования $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Проведена идентификация штарковских уровней во всей исследованной спектральной области в двух структурных фазах кристалла, а также в магнитоупорядоченной фазе. По появлению дополнительных

спектральных линий в магнитоупорядоченной фазе, наличие которых не предполагалось из симметричных соображений, автор делает вывод о наличии магнитонезэквивалентных позиций иона европия в $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Последнее подкрепляется постоянным соотношением интенсивностей новых линий, что также позволило сделать вывод об установлении коллинеарной магнитной структуры магнитных моментов ионов Fe^{3+} в плоскости ab кристалла. Автор также рассматривает результаты теоретического расчёта, проведённого на основе полученных спектроскопических данных. Расчёт позволил получить набор параметров кристаллического поля в двух структурных фазах $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$, а также сделать важный вывод, что электронный вклад, соответствующий поляризации электронной $4f$ оболочки РЗ ионов, как минимум на порядок величины меньше поляризации, обусловленной относительными смещениями подрешеток катионов и анионов.

К диссертации имеется ряд замечаний, а именно:

1. В обзоре литературы для ферроборатов гольмия и самария автор отмечает наличие спонтанной поляризации при температурах ниже магнитного упорядочения. Однако это свойство в дальнейшем никак не обсуждается применительно к полученным в диссертации результатам.
2. В диссертации недостаточно подробно описана процедура определения энергий штарковских уровней основного мультиплета иона Ho^{3+} в ферроборате гольмия из анализа спектров кооперативного поглощения.
3. Автор указывает на наличие магнитонезэквивалентных позиций иона Eu^{3+} в ферроборате европия, однако не приведено рисунка, поясняющего различия между двумя типами магнитонезэквивалентных позиций.

Указанные замечания являются частными и не влияют на общую высокую оценку работы. **Обоснованность и достоверность** основных выводов диссертации не вызывает сомнений и определяется корректным применением апробированного в научной практике исследовательского метода, передовой экспериментальной техникой, взаимодополняющим характером проведённых исследований, тщательным анализом полученных результатов.

В целом, диссертация представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, в которой проведен анализ спектров мультиферроиков $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R} = \text{Sm}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Eu}$). Полученные в диссертационной работе результаты имеют важное значение для дальнейших исследований мультиферроиков: результаты, полученные из анализа

температурно-поляризационных зависимостей широкодиапазонных оптических спектров высокого разрешения ориентированных монокристаллов $RFe_3(BO_3)_4$ составляют базу для дальнейшего расчета по теории кристаллического поля, расчета параметров обменных взаимодействий и последующего объяснения магнитных и магнитоэлектрических свойств редкоземельных ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$. Основные результаты диссертации были представлены в 15 докладах на международных и всероссийских конференциях, опубликованы в 5 статьях в реферируемых журналах, которые входят в Перечень ВАК. Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа «Спектроскопия легкоплоскостных магнетиков – редкоземельных боратов со структурой хантита» удовлетворяет всем критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в соответствии с п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор – Ерофеев Дмитрий Александрович заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико - математических наук по специальности 01.04.05 – «оптика».

Доклад по теме диссертации был заслушан и обсужден на заседании научного семинара кафедры физики низких температур и сверхпроводимости Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова 21 мая 2018 года (протокол № 2). Диссертационная работа получила положительную оценку.

Председатель семинара,

Зав. кафедрой физики низких температур и сверхпроводимости,

доктор физ.-мат. наук



/А.Н. Васильев/

Секретарь семинара,

Профессор Физического факультета МГУ, /

доктор физ.-мат. наук



/О.С. Волкова/

МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, 119991, Россия

Тел. 8 495 939 31 60, e-mail: dean@phys.msu.ru