

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу  
Хрустальова Володимира Михайловича  
«Особливості магнітних та магнетоелектричних властивостей кристалів  $\text{LiCoPO}_4$   
та  $\text{LiNiPO}_4$  в сильному імпульсному магнітному полі»,  
яка подана на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук  
за спеціальністю 01.04.11 – магнетизм

### **Актуальність.**

В дисертаційній роботі Хрустальова експериментально досліджуються два кристала антиферомагнітних магнетоелектриків з сімейства літєвих ортофосфатів перехідних елементів групи заліза, інтерес до яких виник досить сильно на початку 2000-их років. Як відомо, в магнетоелектриках можливе створення намагніченості дією електричного поля, і навпаки – магнітне поле може спричиняти в них електричну поляризацію. Завдяки цій властивості, а також технологічним досягненням, на магнетоелектричні матеріали звернена величезна увага: лише в 2018 році в пошукових системах можна знайти тисячі посилань. Звичайно, майже всі вони стосуються високотемпературних феромагнетоелектриків, які обіцяють безпосереднє практичне застосування в різних технологічних галузях від інформаційних до медичних. У дисертаційній роботі досліджуються низькотемпературні магнетоелектрики, які виділяються серед багатьох інших тим, що мають центросиметричну структуру іонної ґратки і стають магнетоелектриками тільки після магнітного нецентросиметричного впорядкування, при якому втрачається симетрія щодо просторової інверсії.

Завдяки цій властивості такі магнетоелектрики дуже чутливі до нецентросиметричних змін структури кристала. Величина лінійного магнетоелектричного ефекту в одному з кристалів цього сімейства (він досліджується в дисертаційній роботі) близька до рекордної серед кристалічних сполук 3d-елементів. З іншого боку, незважаючи на неодноразові нейтронографічні дослідження магнітної структури цих обох кристалів існуючі навіть сьогодні уявлення щодо їх магнітної структури не узгоджуються з виявленими магнітними і оптичними властивостями. Крім того, в усьому світі до початку роботи над дисертацією дослідження антиферомагнітних ортофосфатів в досить сильних магнітних полях ще не проводилися.

Експериментальні дослідження магнітних і магнетоелектричних властивостей кристалів цього сімейства є важливим і актуальним не тільки для з'ясування нез'ясованих і суперечливих питань, а й для розширення уявлень про природу магнетоелектричних властивостей кристалів. Вони також є важливими з точки зору виявлення можливостей низькотемпературного практичного застосування магнетоелектричних кристалів. Тема дисертації, безумовно, актуальна.

### **Структура дисертації.**

Дисертація складається з анотацій, вступу, 4 розділів, висновків, списку літературних джерел та додатків. У першому розділі дається короткий огляд

відомих властивостей досліджуваних кристалів, важливою властивістю яких є наявність центра симетрії в іонній структурі кристала і відсутність його в спіновій структурі. В другому розділі описано експериментальна установка, з допомогою якої проводились дослідження в імпульсному магнітному полі напруженістю до 280 кЕ. Автор детально описує окремі пристрої, які забезпечили високу чутливість, точність і надійність вимірів. В третьому розділі представлено результати досліджень намагніченості і магнетоелектричної властивості літій-кобальтового ортофосфата в магнітному полі, спрямованого вздовж вектора антиферромагнетизму. Четвертий розділ містить результати аналогічних досліджень намагніченості і магнетоелектричної властивості літій-нікелевого ортофосфату в магнітному полі, спрямованого вздовж основного антиферромагнітного вектора цього слабонеколінеарного антиферромагнетика.

### **Найважливіші результати.**

При виконанні дисертаційної роботи автором одержано велику кількість нових, інколи зовсім неочікуваних, результатів, найважливішими з яких на мій погляд є наступні.

1. Вперше експериментально поміряно залежності диференціальної магнітної сприйнятливості і індукованої магнітним полем електричної поляризації двох представників антиферромагнітних кристалів літій-кобальтових ортофосфатів 3d-перехідних металів (кобальтового і нікелевого), що мають кристалічну структуру мінералу олівіну, у всьому інтервалі температур від 1,6 К, де існує магнітний порядок. Хоча їх структури різняться в основному лише різними напрямками легких магнітних осей, і поведінки їх намагніченості в малих полях схожі, виявилось, що їх магнітні властивості в сильних магнітних полях відрізняються дуже сильно. Якщо в літій-кобальтовому ортофосфаті при низькій температурі руйнування антиферромагнітного порядку відбувається шляхом трьох послідовних фазових переходів, то в літій-нікелевому спостерігається не менше п'яти переходів. Крім того, їх магнітні фазові діаграми суттєво різні. Різниця спричинена, скоріше за все, існуючою конкуренцією взаємодій та різними величинами локальної магнітної анізотропії. В кобальтовому ортофосфаті виявлено дуже цікаву лінію фазових переходів першого роду, яка зникає при низькій температурі. На обох діаграмах виявлено декілька критичних точок. Всі ці результати, безперечно, будуть використані при побудові теоретичних моделей поведінки антиферромагнітних ортофосфатів-олівінів в магнітному полі.

2. В обох кристалах електрична поляризація зникає при першому магнітному переході, що спричинено відновленням симетрії відносно операції просторової інверсії, але було виявлено повторну появу поляризації в обох кристалах в високопольових фазах, хоча характери залежностей поляризації від поля в них суттєво різні. Відновлення поляризації говорить про повторну втрату центра симетрії. Безумовно виявлені властивості є важливими як для побудови моделей фазових переходів так і для розкриття механізмів виникнення магнетоелектричного ефекту в кристалах цих антиферромагнітних ортофосфатах.

3. Цікавим і важливим є виявлення існування кубічної по полю магнетоелектричної поляризації в першій, антиферромагнітній фазі в нікелевому ортофосфаті.

4. Дуже цікаві особливості поведінки магнетоелектричного ефекту (сплески величини ефекту) в обох кристалах при наближенні поля безпосередньо до поля першого магнітного переходу.

#### **Достовірність результатів дисертаційної роботи.**

Незважаючи на те, що серед отриманих автором результатів є чимало досить незвичайних і неочікуваних, сумнівів в їх достовірності не виникає. Автор сумлінно проводить калібрування установки, виконуючи вимірювання сприйнятливості різних добре відомих анізотропних антиферромагнетиків ( $\text{MnF}_2$  та  $\text{FeCO}_3$ ) в імпульсному полі, а також вимірюючи магнетоелектричний ефект в кристалі класичного анізотропного магнетоелектрика  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Прилади й пристрої, якими користується дисертант, дозволяють забезпечити достатню високу чутливість вимірювань. Достовірність результатів підтверджують і результати магнітних і нейтронографічних вимірювань, виконаних пізніше в постійних та імпульсних магнітних полях іншими авторами (ці автори посилаються на роботи дисертанта).

#### **Новизна та наукове значення результатів роботи.**

Майже всі експериментальні дослідження, що були виконані в дисертації – виміри диференціальної сприйнятливості та побудова залежностей намагніченості антиферромагнітних кристалів літій-кобальтового та літій-нікелевого ортофосфатів в сильних магнітних полях аж до полів руйнування їх антиферромагнітних структур, визначення магнітних і магнетоелектричних властивостей всіх високо польових фаз, виявлення ліній фазових переходів, побудова магнітних фазових діаграм; створення моделей структур деяких магнітних фаз, пояснення особливостей їх магнітних і магнетоелектричних властивостей в околі фазових перетворень було виконано вперше. Новизна результатів роботи, безсумнівна.

Їх наукове значення, перш за все, полягає в тому, що в роботі одержано потрібні комплексні експериментальні дані щодо магнітних і електричних властивостей кристалів, які мають значні величини магнетоелектричного ефекту, природа виникнення яких ще не розкрита в достатній мірі. Крім того, наукове значення роботи полягає і в тому, що в роботі виявлено нові, неочікувані властивості фазових перетворень в імпульсному магнітному полі неколінеарних антиферромагнетиків з конкуренцією взаємодій та властивостей, що стосуються поведінки магнетоелектричного ефекту в умовах фазового перетворення в антиферромагнетиках, іонна структура яких центросиметрична, а спінова не має центру симетрії. Виявлені властивості заслуговують на широкі дослідження різними експериментальними методами в майбутньому.

**Практичне значення** роботи полягає в тому, що виявлені різкі зміни магнітних і магнетоелектричних властивостей можуть бути використані при

розробці різного роду низькотемпературних пристроїв, а одержані дані, щодо змін магнетоелектричного ефекту при переході до інших магнітних структур є важливими для побудови моделей виникнення магнетоелектричних властивостей в кристалах цього класу магнетиків, і можуть бути корисними при розробках функціональних магнетоелектричних матеріалів.

### Зауваження

1. При побудові фазових діаграм не завжди використовуються результати магнетоелектричних вимірів, і на причини цього в дисертації не вказано.
2. Немає оцінки нагріву та охолодження зразка при наближенні магнітного поля до поля другого фазового переходу та не обговорено в достатній мірі вплив цих змін на залежність намагніченості від напруженості поля.
3. Виявлення лінії фазових переходів першого роду в області існування високопольової магнітної фази в літій-кобальтовому ортофосфаті заслуговує на більш повне обговорення можливої природи подібних фазових переходів, тим більше, що ця лінія не виявлена в більш пізніх дослідженнях.

**Висновок.** Дисертаційна робота Хрустальова В.М., є завершеною науковою працею. Представлені в роботі результати опубліковано в наукових періодичних виданнях високого рівня та цитуються в провідних міжнародних журналах. Результати апробовано на міжнародних і вітчизняних конференціях. Представлені в публікаціях результати складають основу дисертації. В авторефераті достатньо повно викладено зміст і висновки дисертації. За актуальністю, новизною, науковим рівнем, об'ємом виконаних досліджень дисертаційна робота Хрустальова В. М. «Особливості магнітних та магнетоелектричних властивостей кристалів  $\text{LiCoPO}_4$  та  $\text{LiNiPO}_4$  в сильному імпульсному магнітному полі», повністю відповідає всім вимогам, які ставляться МОН України до кандидатських дисертацій, зокрема пунктів 9, 11 та 12 "Порядку присудження наукових ступенів", а її автор, Хрустальов Володимир Михайлович, заслуговує присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.11 – магнетизм.

Офіційний опонент:

доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник,  
провідний науковий співробітник кафедри фізики металів  
та напівпровідників Національного технічного університету  
«Харківський політехнічний інститут» МОН України

В.М. Самофалов

Підпис В.М. Самофалова засвідчую  
Вчений секретар Національного технічного університету  
«Харківський політехнічний інститут»

