



Химический факультет
Московского государственного
университета
имени

М.В.Ломоносова

Ленинские горы, д.1, стр. 3, Москва,
119991, ГСП-1

Тел.: +7(495)939-16-71,

+7(495)939-47-51

Факс: +7(495)932-88-46

E-mail: admin@service017.chem.msu.ru

№ _____ /104-03
На № _____

Отзыв официального оппонента на диссертацию

на диссертацию Гайтко Ольги Максимовны «Сложные оксиды висмута со структурой пирохлора: синтез, строение, магнитные свойства», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.21 - химия твердого тела и 02.00.01 – неорганическая химия.

Квалификационная работа Гайтко Ольги Максимовны посвящена комплексному исследованию ряда сложных оксидных систем со структурой пирохлора на основе оксида висмута, что включает поиск областей существования пирохлора и родственных фаз на фазовых диаграммах, разработку методов синтеза однофазных образцов, изучение кристаллического строения и определение магнитных свойств.

Интерес к исследованию пирохлоров $A_2B_2O_7$ обусловлен широким спектром проявляемых ими функциональных свойств: фотокаталитических, электрооптических, пьезоэлектрических, диэлектрических и разнообразных магнитных (ферро- и ферримагнетизм, гигантское магнетосопротивление, металлическая и ионная проводимость), что связано с возможностью в широких пределах изменять состав этих соединений, комбинируя катионы А и В, проявляющие координационные числа 8 и 6 соответственно, и образующие слабовзаимодействующие взаимопроникающие подрешетки A_2O' и B_2O_6 . Интересные магнитные свойства проявляются, если в А или (и) В позициях пирохлора располагаются катионы переходных металлов, содержащие неспаренные электроны. Для таких пирохлоров характерны антиферромагнитные (АФМ) взаимодействия ближнего порядка, а при низких температурах может наблюдаться переход в состояние спинового стекла. Несмотря на активные исследования, проводимые в последнее время, интересные спиновые состояния,

реализуемые в пироклорах при низкой температуре, изучены далеко не полностью. Между тем, понимание магнитных свойств пироклоров имеет не только важное фундаментальное, но и прикладное значение, в частности, может привести к созданию принципиально новых материалов магнитной памяти. Таким образом, актуальность представленной работы не вызывает сомнений.

Среди разнообразных пироклоров соискатель выбрала неизвестные или малоизученные тройные висмутсодержащие сложные оксиды, в состав которых наряду с висмутом(III), входит сурьма(V), а также катионы d-элементов. Такое сочетание позволяет автору вводить в А-позиции малые В катионы и изучать влияние каждой из подрешеток на магнитные свойства пироклора. Кроме того, наличие в висмутсодержащих пироклорах широких областей твердых растворов предоставляет возможность изучать не только влияние химического состава на их магнитные свойства, но и зависимость от концентрации отдельных катионов. В соответствии с этим, цель работы состояла в поиске и направленном синтезе новых сложных оксидов со структурой типа пироклора в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y\text{-Sb}_2\text{O}_5$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}$) и установлении влияния структурного разупорядочения кристаллической решетки пироклора и природы магнитного иона на их магнитные свойства.

Для достижения поставленной цели соискателю было необходимо решить ряд непростых синтетических задач, связанных с поиском и синтезом фаз со структурой типа пироклора и установления границ их устойчивости. Помимо твердофазного синтеза в работе была проведена оптимизация условий синтеза нанокристаллического пироклора в системе Bi-Fe-Sb-O методами мягкой химии. Также было необходимо выявить структурные особенности синтезированных соединений и установить зависимость структурного искажения от состава. Следует отметить, что все эти задачи были успешно решены, в ходе работы было синтезировано и структурно изучено 10 новых соединений.

Значительная часть работы, также тщательно проработанная и выполненная на высоком уровне, состоит в изучении магнитного поведения полученных соединений. Было показано, что все синтезированные пироклоры за исключением Ni-содержащего относятся к магнитнофрустрированным материалам, в которых осуществляется переход в состояние спинового стекла при низких температурах. Существование широкой области гомогенности по марганцу позволило впервые установить сильную концентрационную зависимость магнитного поведения Mn-содержащих пироклоров. Помимо исследования магнитных свойств пироклоров $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y\text{-Sb}_2\text{O}_5$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}$), были синтезированы и исследованы соединения с замещенными катионами (La, Pr в Bi-O подрешетке и Ga, Al в Fe/Sb-O подрешетке), что позволило выявить влияние структурного разупорядочения Bi-O и M/Sb-O подрешеток на магнитные свойства железосодержащих пироклоров.

В результате проведенного исследования все задачи, поставленные в работе, были выполнены, При этом автор продемонстрировала высокий уровень проведения эксперимента, грамотное применение дополняющих друг друга методов физико-химического анализа, а также методов исследования магнитного поведения полученных соединений. Достоверность полученных результатов гарантирована совокупностью взаимодополняющих друг друга физико-химических методов анализа, используемых в работе. Так, для характеристики морфологии и структуры высокодисперсных порошков Bi-Fe-Sb-O пироклора, полученных путем

проведения соосаждения и гидротермально-микроволнового синтеза, использовалась растровая и просвечивающая электронная микроскопия. Для идентификации соединений и установления их кристаллического строения в работе широко применяется метод рентгеновской дифракции, в ряде случаев для установления валентного состояния катионов и их распределения по позициям А и В пирохлора применялась EXAFS и XANES спектроскопия, а в случае железосодержащих соединений - мессбауэровская спектроскопия. Понижение симметрии локального окружения катионов в А-позициях в результате смещения катионов Bi было подтверждено методом Раман-спектроскопии. Методы исследования магнитных свойств полученных в работе соединений также отвечают современному уровню развитию науки.

Высокий уровень представленной работы, актуальность полученных результатов и обоснованность сделанных выводов подтверждается значительным количеством и высоким качеством имеющихся публикаций: материалы диссертации опубликованы в 24 работах, в том числе в 10 статьях в российских и зарубежных научных журналах и 14 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях. Кроме того, работа О. М. Гайтко была отмечена медалью Российской академии наук для молодых ученых России (2017), а также премиями им. академиков В.И. Спицына (МГУ, 2017) и Г.Г. Уразова (ИОНХ РАН, 2017).

По содержанию диссертации можно сделать следующие замечания.

- 1) В разделе «Научная новизна» автор сообщает об обнаружении и определении кристаллических структур для 10 новых соединений. Однако, не для всех синтезированных соединений автор приводит достаточно подробные кристаллоструктурные данные, подтверждающие качество проведенного структурного эксперимента.
- 2) При проведении твердофазных синтезов автор использует для подтверждения состава полученных образцов контроль по массе и рентгеновскую дифракцию. Хотелось бы увидеть дополнительные данные (хотя бы на примере одного из синтезированных соединений), подтверждающие количественный состав полученных образцов и их однородность по составу, с помощью, например, локального рентгеноспектрального микроанализа.
- 3) При получении высокодисперсных порошков $Bi-Fe-Sb-O$ пирохлора методом гидротермально-микроволнового синтеза автор не обсуждает причину восстановления висмута до металла. Между тем, вероятная причина состоит в переходе сурьмы в пятивалентное состояние. Таким образом, для оптимизации метода синтеза необходимо ввести в систему окислитель.
- 4) Получено большое количество результатов как в области синтеза и исследования областей гомогенности сложных оксидов со структурой пирохлора и распределения катионов 3d-элементов по позициям и степеням окисления, так и по изучению магнитных свойств этих соединений. Хотелось бы видеть в работе итоговое обобщение, суммирующее выявленные взаимосвязи между составом,

структурным разупорядочением пироксидов и формированием состояния спинового стекла.

Высказанные замечания не влияют на высокую положительную оценку представленной работы, которая обладает актуальностью, достоверностью, новизной, а также научной и практической значимостью результатов, и, тем самым, отвечает всем квалификационным признакам ВАК РФ для кандидатских диссертаций. Работа соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в «Положении о порядке присуждения ученых степеней» (пп. 9-13), утвержденном Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., и ее автор, Гайтко Ольга Максимовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.21 - химия твердого тела и 02.00.01 – неорганическая химия.

Согласен на обработку персональных данных.

доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник
Химического факультета
МГУ им. М.В.Ломоносова

И.В. Морозов

ФИО

Ученая степень, звание:

Шифр специальности:

Основное место работы:

образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», химический факультет Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Должность:

ведущий научный сотрудник кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Почтовый адрес:

119991, Россия, Москва, Ленинские горы, д.1 корп.3, ГСП-1, МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра неорганической химии

Телефон:

+7(495)9392870

Адрес электронной почты:

morozov@inorg.chem.msu.ru

дхн, внс

23 мая 2018 г.

И.В. Морозов



Сведения об официальном оппоненте

по диссертационной работе Гайтко Ольги Максимовны на тему «Сложные оксиды висмута со структурой пирохлора: синтез, строение, магнитные свойства», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.21 – химия твердого тела и 02.00.01 – неорганическая химия

Фамилия, имя, отчество	Морозов Игорь Викторович
Шифр и наименование специальности, по которым защищена диссертация	02.00.01
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук, химия
Ученое звание	
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»
Занимаемая должность	ведущий научный сотрудник
Почтовый индекс, адрес	119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
телефон	+7-495-939-28-70
Адрес электронной почты	miv448@mail.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none"> 1. I. L. Danilovich, E. V. Karpova, I. V. Morozov, E. A. Zvereva, A. V. Ushakov, S. V. Streltsov, A. A. Shakin, O. S. Volkova, and A. N. Vasiliev. Spin-singlet quantum ground state in zig-zag spin ladder $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COO})_2$. // <i>Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry</i>, 2017. DOI: 10.1002/cphc.201700707 2. O. S. Volkova, V. V. Mazurenko, I. V. Solovyev, E. B. Deeva, I. V. Morozov, Lin J-Y, C. K. Wen, J. M. Chen, M. Abdel-Hafiez, and A. N. Vasiliev. Noncollinear ferrimagnetic ground state in $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. // <i>Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics</i>, 90:134407–134407, 2014. DOI: 10.1103/PhysRevB.90.134407 3. Steckel, F., Beck, R., Roslova, M., Abdel-Hafiez, M., Wolter Anja, U. B., Morozov, I., Wurmehl, S., Hess, C., and Buechner, B. Characterization of doped $\text{Na}(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)\text{As}$ single crystals with T = Pd, Ni, Cr, and Mn. // <i>Journal of Superconductivity and Novel Magnetism</i> 28, 3 (2015), 1123–1127. DOI: 10.1007/s10948-014-2748-0 4. Wurmehl S., Lebedev O., Morozov I.V., Boltalin A.I., Shevelkov A.V. New Layered Intermetallic Iron-based Superconductors and Related Compounds: Controlling Physical Properties by Using Iso- and Heterovalent Substitutions. // <i>"RFBR Journal" No 1 (81), 2014 p. 64.</i>

5. Balz C., Lake B., Luetkens H., Baines C., Guidi T., Abdel-Hafiez M., Wolter A.U.B, Büchner B., **Morozov I.V.**, Deeva E.B., Volkova O.S., Vasiliev and A.N. Quantum spin chain as a potential realization of the Confederate Flag model // *PRB* v.90 (2014) p. 060409.
6. I.Presniakov, **I. Morozov**, A. Sobolev, M. Roslova, A. Boltalin, V. Son, O. Volkova, A. Vasiliev, S. Wurmehl and B. Büchner. Local structure and hyperfine interactions of Fe-57 in NaFeAs studied by Mossbauer spectroscopy // *Journal of Physics-Condensed Matter*. 2013. v. 25. Issue: 34 P 346003

доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник
Химического факультета
МГУ им. М.В.Ломоносова

И.В. Морозов

