

## ОТЗЫВ

**официального оппонента на диссертацию Кульчу Александра Николаевича на тему «Фазы внедрения на основе кубической структуры  $R\text{Ga}_3$  в системах R-T-(Ga,Ge) (R = Sm, Gd-Dy; T = Cr, Mn)», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 – Химия твердого тела (Химические науки)**

Интерметаллиды редкоземельных и 3d-переходных металлов привлекают внимание исследователей своими интересными физико-химическими свойствами, в том числе магнитными, которые обуславливают их практическое применение, например,  $\text{SmCo}_5$  и  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  обладают высокой температурой Кюри ( $T_c > 700$  °C) и хорошей стабильностью при высоких температурах,  $\text{TbFe}_2$  - ферромагнитный интерметаллид с высоким значением магнитной анизотропии. Перспективы использования магнитных интерметаллидов связаны с электроникой, энергетикой, автомобильной промышленностью, магнитными хранилищами данных, датчиками, медицинскими технологиями, рефрижераторами, что обусловлено проявлением таких явлений как магнитное упорядочение, гигантское магнетосопротивление, магнетокалорический эффект и др. В этой связи *актуальность* темы диссертационной работы Кульчу А.Н., посвященной синтезу, исследованию структур и магнитных свойств новых интерметаллидов на основе кубической фазы  $R\text{Ga}_3$ , где R – лантаноид, обусловлена перспективами получения новых магнитных материалов и расширением базы знаний о влиянии подрешетки 3d-металла (T) в фазе внедрения  $\text{RT}_8\text{Ga}_3$  и ее допирование атомами германия на магнитное поведение подрешеток и их взаимосвязь.

Диссертация построена по классическому образцу и состоит из четырех глав. Во введении диссертантом обоснована актуальность и степень разработанности темы, сформулирована цель и положения, выносимые на защиту. В литературном обзоре диссертант обсуждает кубические фазы  $R\text{Ga}_3$  в системах R-Ga, производные от них тройные фазы, их кристаллическое строение и магнитные характеристики и определяет задачи исследовательской работы. В экспериментальной части приведены сведения о методах синтеза исследуемых соединений и их характеристики, описано использованное в работе оборудование и методы физико-химического анализа. Обсуждение результатов раскрывает основные научные результаты работы. В завершении работы приведены заключение и основные выводы, список литературы (169 источников) и приложения. Работа изложена на 145 страницах текста и содержит 29 таблиц и 48 рисунков.

*Научная новизна* результатов работы Кульчу А.Н. заключается в синтезе и выделении в монокристаллическом виде 11 новых фаз внедрения  $RT_8(Ga,Ge)_3$  ( $R = Sm, Gd, Tb, Dy, T = Cr, Mn$ ), определении роли частичного замещения Ga на Ge в образовании сверхструктурных фаз типа  $R_4TGa_{12}$  и  $R_2TGa_6$  и их магнитные свойства, выявлении влияния подрешетки  $3d$ -металла на подрешетку редкоземельного металла, сосуществования двух взаимодействующих магнитных подрешеток, и установлении взаимосвязи между составами, кристаллическими структурами и экспериментально измеренными магнитными свойствами.

Из представленного диссертантом литературного обзора следует, что исследуемые фазы внедрения остаются малоизученными, в том числе фазы  $R_2MnGa_6$  ( $R = Sm, Gd$  и  $Tb$ ), отсутствуют данные о свойствах  $Gd_2MnGa_6$ , не исследованы возможности получения этих соединений с другими  $3d$ -металлами. К основным научным и практическим достижениям, полученным в ходе выполнения представленной диссертации, следует отнести нижеперечисленные результаты.

Подобраны условия синтеза и роста монокристаллов фаз внедрения общего состава  $RT_8(Ga,Ge)_3$  ( $R = Sm, Gd, Tb, Dy, T = Cr, Mn$ ), в которых варьируется содержание  $3d$ -металла и/или германия. Полученные фазы охарактеризованы методами рентгеноструктурного и рентгенофазового анализов, рентгеноспектрального микроанализа. Для полученных монокристаллов исследованы в широком интервале температур магнитные характеристики в зависимости от поля и теплоемкость. Установлено, что при малом содержании  $3d$ -металла фазы  $RT_xGa_3$  и  $RCr_xGa_{3-y}Ge_y$  ( $R = Tb, Dy, T = Cr, Mn$ ) являются производными от структуры перовскита  $ABO_3$ , где атом  $T$  частично заселяет позицию В катиона. Показано, что замещение Ga на Ge приводит к образованию сверхструктурных фаз с большим содержанием  $3d$ -металла  $R_4Cr_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$  ( $R = Tb, Dy$ ),  $R_4Mn_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$  ( $R = Sm, Gd, Tb, Dy$ ) структурного типа  $Y_4PdGa_{12}$  и  $Sm_2Mn_{1-x}Ga_{6-y}Ge_y$  структурного типа  $K_2PtCl_6$ . Показано, что в сверхструктурных фазах  $Dy_4Cr_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$ ,  $Tb_4Mn_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$  и  $Sm_2Mn_{1-x}Ga_{6-y}Ge_y$  наблюдается формирование вакансий в подрешетке  $3d$ -металла, что приводит к смещению позиций атомов Ga/Ge по направлению к вакансии. Выявлено, что подрешетка Cr в неупорядоченных фазах  $RCr_xGa_{3-y}Ge_y$  ( $R = Tb, Dy$ ) не значительно влияет на магнитное поведение соединений, демонстрирующих антиферромагнитное упорядочение подрешетки R, но ее влияние становится заметным в сверхструктурных фазах  $R_4Cr_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$  ( $R = Tb, Dy$ ) с увеличением содержания Cr, которое проявляется в неколлинеарном антиферромагнетизме подрешетки R. Для сверхструктурных фаз внедрения с атомами Mn реализуется антиферромагнитное упорядочение подрешетки R и наблюдается ферромагнитное упорядочение подрешетки

3d-металла. Сверхструктурное строение интерметаллида способствует увеличению  $T_C$  и сильному взаимодействию двух подрешеток. Также обнаружено, что упорядочение подрешетки Mn вызывает частичное ферромагнитное упорядочение подрешетки R (Gd-Dy), которое в области низких температур превращается в неколлинеарную магнитную структуру из-за антиферромагнитного упорядочения оставшейся части магнитного момента. Для фаз внедрения с атомами Mn и Sm обе магнитные подрешетки демонстрируют ферромагнитное упорядочение: подрешетка Sm упорядочивается при достаточно высоких температурах ( $T_c = 150$  K), переходе к фазе с большим содержанием Mn обе температуры Кюри увеличиваются ( $\sim 300$  K). Для фаз  $Gd_4MnGa_{12-y}Ge_y$  показана чувствительность магнитных параметров (температуры магнитного упорядочения, коэрцитивная сила) к содержанию Ge.

Диссертация выполнена на достаточно высоком научно-методическом уровне. В ходе работы получена серия новых соединений, накоплен большой экспериментальный материал, полученный с использованием современных физико-химических методов исследования, соответствующих поставленным задачам. Достоверность результатов подтверждается детально описанными в экспериментальной части методиками и подходами и сомнений не вызывает. Текст автореферата отражает ключевые аспекты диссертационной работы.

Результаты диссертационной работы Кульчу А.Н. опубликованы в трех статьях в реферируемых научных изданиях, *Inorganic Chemistry*, *Dalton Transactions* и *Journal of Alloys and Compounds*, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, и в тезисах 9 докладов на международных и всероссийских конференциях.

При прочтении диссертационной работы возникли следующие вопросы и замечания:

- 1) При анализе коэрцитивной силы полученных соединений необходимо сравнивать наблюдаемые значения с аналогами, что позволило бы оценить их уникальность.
- 2) Для более глубокого анализа магнитных свойств полученных соединений и подтверждения предположений было бы полезно провести разнотемпературные эксперименты методом спектроскопии комбинационного рассеяния.
- 3) Известно, что магнетокалорический эффект может быть использован для охлаждения гелия ниже 2 K. Анализировался ли магнетокалорический эффект для соединений с гадолинием при гелиевых температурах?
- 4) В литобзоре на странице 41 в первом абзаце не хватает цитирования работ при отсылке на известные случаи «что немного отклоняется от теоретических значений для  $Ho^{3+}$  (10,6  $\mu_B$ ) и  $Er^{3+}$  (9,59  $\mu_B$ ), что довольно часто встречается в фазах

внедрения на основе  $R\text{Ga}_3$ ». Аналогично при обсуждении результатов на странице 120 в третьем предложении не указан номер цитируемой работы.

- 5) В таблице 16 приведена некая величина  $\Delta E$  без пояснений и упоминаний в тексте.
- 6) При обсуждении результатов на странице 96 приведена следующая фраза «для  $\text{DyMn}_{0.2}\text{Ga}_3$  магнитный момент растет от 25 К до 2 К (Рисунок 36г), то для  $\text{TbMn}_{0.2}\text{Ga}_3$  он незначительно уменьшается (Рисунок 35б)», но анализ рисунков не дает возможности подтвердить это высказывание.
- 7) В экспериментальной части на странице 59 в качестве критерия оценки структур упоминают  $R$ -фактора, но нет уточнения каких именно,  $R_1$  или  $wR_2$ ?

Указанные выше замечания не снижают общей положительной оценки представленной работы.

По объему выполненных исследований, своей актуальности, научной новизне и практической значимости диссертация Кульчу А.Н. соответствует требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.15 - химия твердого тела (химические науки), а также критериям пп. 2.1-2.5 «Положения о порядке присуждения ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Кульчу Александр Николаевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 - химия твердого тела.

Официальный оппонент:

главный научный сотрудник, доктор химических наук,  
профессор РАН

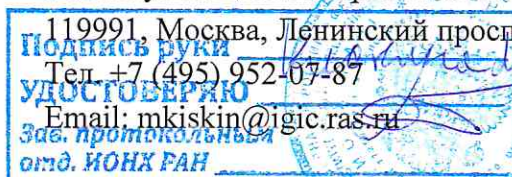
Кискин Михаил Александрович

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН)

119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31, Россия

Тел. +7 (495) 952-07-87

Email: mkiskin@igic.ras.ru



6.12.2024

Подпись ведущего научного сотрудника, доктора химических наук, профессора РАН  
Кискина Михаила Александровича, заверяю

Ученый секретарь к.т.н. Г.Е. Марьина