

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук 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)»
по специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела»

Представленная диссертационная работа посвящена исследованию фаз внедрения $\text{RT}_8\text{Ga}_{3-y}\text{Ge}_y$ (где R = Sm, Gd – Dy), в которых в качестве "гостя" выступают атомы переходных металлов T = Cr, Mn. Одновременное присутствие в структурах этих соединений двух магнитоактивных атомов (R и T) может приводить к нетривиальным магнитным свойствам, существенно отличающимся от поведения фазы "хозяина" $R\text{Ga}_3$. Впервые было проведено детальное исследование влияния на структурные и магнитные характеристики рассматриваемых интерметаллидов замещения в их анионной подрешетке ($\text{Ge} \rightarrow \text{Ga}$). Кроме того, в данной работе были получены новые составы, демонстрирующие ферромагнитное поведение с высокими точками перехода в магнитное состояние, что делает их перспективными для практического использования.

Важно отметить, что кристаллическая структура разупорядоченных фаз $\text{RT}_8\text{Ga}_{3-x}\text{Ge}_x$ очень схожа с перовскитоподобными системами RTX_3 (где X = O, Hal - галогены). Однако, в отличие от перовскитов, в которых химические связи T-X имеют ионный характер, в рассматриваемых интерметаллидах связи T-Gd(Ge) характеризуются значительной долей "металлической" составляющей (значительная гибридизация $3d(\text{T})$ - и $4sp(\text{Gd, Ge})$ -орбиталей). Именно по этой причине, в отличие от перовскитных фаз, основное влияние на магнитные свойства $\text{RT}_8\text{Ga}_{3-y}\text{Ge}_y$ оказывают катионы редкоземельных элементов, а степень участия в магнетизме атомов $3d$ -металлов до сих пор остается дискуссионным вопросом. Кроме того, магнитные обменные взаимодействия в рассматриваемых системах можно адекватно описать только лишь в рамках теории "зонного магнетизма", которая лишена привычных для химиков на-

глядных представлений о взаимосвязи между составом, структурой и параметрами химической связи, столь необходимых для целенаправленного поиска фаз с заданными функциональными свойствами. Именно данное обстоятельство подчеркивает актуальность представленной работы, в которой были выявлены новые фундаментальные закономерности в кристаллохимии и магнетизме соединений $RT_8Ga_{3-y}Ge_y$.

Работа написана на хорошем научном языке и содержит все традиционные разделы: введение, литературный обзор, экспериментальную часть, результаты и их обсуждение, заключение (выводы), список литературы (169 наименований) и приложение. Хочется отметить подробный и методологически правильно выстроенный литературный обзор, который содержит всю необходимую информацию для того, чтобы читатель мог осмыслить последующий экспериментальный и теоретический материал. Детально изложены синтез соединений и описаны методы их характеристики. Выводы соответствуют целям и задачам работы. Диссертация изложена на 145 страницах, содержит 48 рисунков и 29 таблиц. Содержание автореферата и публикаций полностью отражают содержание диссертационной работы.

К наиболее значимым результатам данной работы, по мнению рецензента, можно отнести следующие:

1. На примере анионзамещенных составов $RT_8Ga_{3-y}Ge_y$ ($R = Sm, Gd - Dy$) показана важная роль легирующих атомов германия, введение которых позволяет влиять на процессы фазообразования и получать составы с заданной кристаллической структурой. В частности, впервые удалось синтезировать упорядоченные анионзамещенные фазы $R_4T_{1-x}(Ga,Ge)_{12}$ ($R = Sm$ и Gd) и $Sm_2Mn_{1-x}(Ga,Ge)_6$ с высоким содержанием $3d$ -металлов.
2. На примере упорядоченной системы $Gd_4MnGa_{12-y}Ge_y$ продемонстрирована зависимость магнитных характеристик (T_N , T_C , $\mu_{нас}$) от содержания (y) легирующих атомов германия. Проведен анализ возможных

причин влияния состава анионной подрешетки на магнитные свойства данного семейства интерметаллидов.

3. Продemonстрировано принципиально разное магнитное поведение легирующих атомов Cr и Mn в изоструктурных системах $RT_8Ga_{3-x}Ge_x$ ($R = Tb, Dy$). Наиболее отчетливо это различие проявляется для неупорядоченных составов с небольшим содержанием переходных металлов. В частности, установлено, что даже при $T \ll T_N$ атомы хрома остаются в парамагнитном состоянии (с низкой величиной μ_{Cr}), в то время как для $RMn_8Ga_{3-x}Ge_x$ подрешетка из атомов Mn проявляет ферромагнитное поведение.
4. Для упорядоченных составов $Sm_4MnGa_{8.6}Ge_{3.4}$ впервые установлено сложное магнитное поведение, которое имеет признаки, схожие со спин-переориентационным фазовым переходом второго рода, индуцируемым температурой и внешним магнитным полем.

Применяемые в работе современные методы диагностики и теоретические подходы к обработке большого объема экспериментальных данных служат гарантией надежности и достоверности полученных результатов. Задачи, поставленные соискателем, полностью выполнены, выводы являются достоверными и обоснованными. Основные результаты исследования опубликованы в 3-х статьях в реферируемых научных журналах и в тезисах 9 докладов на международных и всероссийских конференциях.

Вопросы и замечания рецензента.

- 1) Для некоторых составов (RMn_xGa_3 и $R_4Mn_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$) в интервале $T_N < T < T_C$ наблюдается отклонение зависимостей $\chi^{-1}(T)$ от закона Кюри-Вейсса (КВ), проявляющееся в резком увеличении $\chi(T)$ при $T \rightarrow T_N$. Данное поведение было интерпретировано, как ферромагнитное упорядочение подрешетки переходного металла с аномально высокой температурой Кюри ($T_C \approx 100 - 200$ K). Однако альтернативой этому объяснению могло бы служить образование ферронов (магнитных поляронов) за счет $s-d$ взаимодействия магнитного момента Mn с подвижными носителями заряда. Образование подобных

состояний, которое ранее было предсказано и экспериментально наблюдалось для многих магнитных полупроводников (УФН (1975), 117, С 437), имеет очень схожие с описанными в данной диссертационной работе внешние проявления (резкий рост $\chi(T)$, высокие значения $T_C (> T_N)$, немонотонное изменение $\sigma(H)$, аномально высокое значение $\mu_{\text{нас}}(\text{Mn}) > 5 \mu_B \dots$).

2) В работе практически не обсуждаются причины "расхождения" для составов $R_4\text{Cr}_{1-x}\text{Ga}_{12-y}\text{Ge}_y$, RMn_xGa_3 и $R_4\text{Cr}_{1-x}\text{Ga}_{12-y}\text{Ge}_y$ при $T < T_N$ зависимостей $\chi_{\text{ZFC}}(T)$ и $\chi_{\text{FC}}(T)$. Непонятно, почему не приводятся данные по зависимости интенсивностей и положений максимумов на кривых $\chi_{\text{AC}}(T)$ от величины и частоты внешнего магнитного поля. Подобная информация могла бы помочь в понимании природы динамических процессов (движение доменных стенок, спин-стекольное состояние, спин-решеточная релаксация ...), которые обычно вызывают наблюдаемый эффект "магнитной вязкости" (т.е. зависимость магнитных параметров от предыстории охлаждения образца).

3) Из текста диссертации остается непонятным, какие процессы отвечают за гистерезис при $T < T_N$, например, для двух изоструктурных составов $\text{TbMn}_{0.2}\text{Ga}_3$ и $\text{DyMn}_{0.2}\text{Ga}_3$. Если это связано с одноионной ($R = \text{Tb}, \text{Dy}$) или же обменной ($R\text{--Mn}$) магнитокристаллической анизотропией, то почему значения коэрцитивных сил $H_C(\text{Tb}) \gg H_C(\text{Dy})$ и остаточных намагниченностей $M_R(\text{Tb}) \gg M_R(\text{Dy})$ так сильно отличаются друг от друга?

4) Отмечается, что возможной причиной увеличения температуры T_C ($\sim 180 - 225 \text{ K}$) для замещенных упорядоченных фаз $R_4\text{MnGa}_{10}\text{Ge}_2$ по сравнению с неупорядоченными фазами RMn_8Ga_3 ($R = \text{Tb}$ и Dy) могут быть взаимодействия Mn--Ge , которые влияют на величину магнитного момента марганца (μ_{Mn}). В качестве примера диссертант приводит систему $\text{Y}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{12-y}\text{Ge}_y$, для которой значение μ_{Mn} увеличивается в 10 раз (!) по сравнению с $\text{Y}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{12}$. На мой взгляд, совершенно непонятно, почему и каким образом взаимодействие марганца именно с германием должно увеличивать значение μ_{Mn} ?

5) На рисунках 43 (а-г) приводятся зависимости значений T_N , T_C , M_S , H_C от содержания германия системе $Gd_4MnGa_{12-y}Ge_y$. При этом немногочисленные экспериментальные точки (4 значения) приведены без соответствующих ошибок и описаны функциями неизвестного происхождения. В связи с этим, представляется некорректным на основании представленных данных делать какие либо однозначные выводы о "линейности", "(не)монотонности", "степени сложности" полученных зависимостей.

6) Практически для всех исследуемых систем приводятся значения эффективных магнитных моментов (μ_{eff}) РЗЭ, определенных из магнитной восприимчивости в парамагнитной области температур (линейный участок зависимости $\chi^{-1}(T)$), а также значения магнитных моментов (μ_R) этих же атомов на одну формульную единицу, определенных из намагниченности насыщения. Было бы полезно провести хотя бы полуколичественную оценку степени согласованности этих значений. Подобный анализ мог бы дать дополнительную информацию о взаимной ориентации или степени коллинеарности магнитных моментов в магнитоупорядоченной области температур.

7) На температурных зависимостях теплоемкостей $C_p(T)$ для образцов $R_4MnGa_{10}Ge_2$ ($R = Tb$ и Dy) видны особенности при $T < T_N$, которые не проявились в магнитных измерениях этих же составов. На основании полученных данных был сделан вывод о фазовых переходах второго рода (стр. 103). Необходимо уточнить, на чем основывается это предположение и какова природа наблюдаемых переходов?

Вместе с тем указанные замечания вопросы носят скорее уточняющий и рекомендательный характер и несколько не умаляют высокий уровень и значимость данного диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.15 – «химия твердого тела» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1- 2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном универ-

ситете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Кульчу Александра Николаевича заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела».

Официальный оппонент:

Доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник кафедры радиохимии химического факультета
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Московский государственный университет имени
М.В. Ломоносова»

ПРЕСНЯКОВ Игорь Александрович

Контактные данные:

тел.: +7 (495) 939-32-17, e-mail:

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

01.04.07 - Физика конденсированного состояния

Адрес места работы:

119991, Россия, Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 10

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,
Химический факультет, кафедра радиохимии

Тел.: +7 (495) 939-32-17, e-mail:

Подпись сотрудника химического факультета МГУ И.А. Преснякова удостоверяю: