

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Кульчу Александра Николаевича на тему «Фазы внедрения на основе кубической структуры $R\text{Ga}_3$ в системах $R\text{-T-(Ga,Ge)}$ ($R = \text{Sm, Gd-Dy}$; $T = \text{Cr, Mn}$)», 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, SmCo_5 и $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ обладают высокой температурой Кюри ($T_c > 700$ °C) и хорошей стабильностью при высоких температурах, 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 $R\text{T}_8\text{Ga}_3$ 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 $R\text{-Ga}$, 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 $R\text{T}_8(\text{Ga,Ge})_3$ ($R = \text{Sm, Gd, Tb, Dy, T}$

= 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 B 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 (~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) При отнесении значений магнитных моментов с расчетными за редким исключением уточняется спиновое состояние парамагнитных центров, что затрудняет оценить правомерность подхода. Также хотелось бы уточнить причину, по которой не учитываются спин-орбитальные взаимодействия для диспрозия, тербия при подсчете теоретически ожидаемых значений магнитных моментов.
- 5) В литобзоре на странице 41 в первом абзаце не хватает цитирования работ при ссылке на известные случаи «что немного отклоняется от теоретических значений для Ho^{3+} (10,6 μ_B) и Er^{3+} (9,59 μ_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.

- 6) В таблице 16 приведена некая величина ΔE без пояснений и упоминаний в тексте.
- 7) 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.
- 8) 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 главного научного сотрудника, доктора химических наук, профессора РАН
Кискина Михаила Александровича, заверяю

Ученый секретарь к.т.н. Г.Е. Марьина