

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертацию Митрошенкова Николая Васильевича «Рентгеновское исследование динамики кристаллической решётки тетраборидов редкоземельных элементов при температурах 5–300 К», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Актуальность рецензируемой диссертационной работы определяется тем, что в ней получены новые сведения о характеристиках решеточных подсистем тетраборидов редкоземельных металлов, в которых отчетливо проявились низкотемпературные фазовые превращения, формирующие их физические свойства. Как известно, эти соединения обладают разнообразными физико-химическими свойствами, определяющими их применение в электронной технике и приборостроении. Ранее в известных публикациях анализировались, в основном, свойства магнитной подсистемы тетраборидов; систематическое исследование решеточных свойств проводится впервые.

Структура и содержание диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, общих выводов и заключения, и библиографии. Она изложена на 162 страницах и Приложения; содержит 128 рисунка, 22 таблицы и список цитируемой литературы (суммарно 110 наименований).

Во введении дана общая характеристика диссертационной работы, обоснована актуальность темы, выделены основные положения, составляющие ее научную новизну; сформулированы практическая значимость работы, ее цели и задачи, основные положения, выносимые на защиту.

Следует отметить большую, квалифицированную работу диссертанта по подбору и систематизации магнитных электрических и тепловых свойств тетраборидов редкоземельных металлов при составлении литературного обзора (глава 1). Показано, что эти соединения характеризуются наличием нескольких структурных превращений при низких температурах, обусловленных преимущественно возникновением магнитного порядка, и отчетливо проявляющихся на температурных зависимостях теплоемкости. Полученные из литературного обзора сведения о температурах фазовых превращений, типе химической связи были использованы автором, в дальнейшем, при исследовании и интерпретации температурных зависимостей коэффициентов теплового расширения. Подробно рассмотрены особенности кристаллической структуры тетраборидов, возможные варианты упорядочения магнитных моментов локализованных на атомах РЗМ. Большое внимание диссертант уделил изложению основных положений теории теплового расширения и методов исследования теплового

расширения. Он отмечает, что в литературе практически отсутствуют сведения о вкладах разных фрагментов кристаллической структуры тетраборидов в их фононный спектр.

В главе второй обращает на себя внимание тщательность в описании деталей эксперимента и оценки систематических ошибок. Для приготовления образцов использованы разнообразные методики (в том числе методы боротермического восстановления и прямого синтеза из металлов в твердой фазе); однофазность образцов устанавливали в результате рентгенофазового и химического анализов. Для определения периодов решетки были выбраны дифракционные линии на больших углах 2θ , обеспечивающие наибольшую точность измерения. Адиабатический калориметр, на котором выполнены измерения теплоемкости в интервале 1,8-300 К был подвергнут калибровке в соответствии с существующими стандартами.

В целом, температурные зависимости периодов решетки и объема элементарной ячейки достаточно хорошо воспроизводят аномалии, обнаруженные ранее при исследовании магнитных свойств и теплоемкости тетраборидов РЗМ. В области температур магнитных превращений на этих зависимостях наблюдаются максимумы и минимумы, соответствующие температурам Нееля. Показано, что на температурных зависимостях объема элементарной ячейки и периодов кристаллической решетки тетраборида лютеция отсутствуют заметные аномалии во всей изученной температурной области; подтверждено моноклинное искажение решетки DyB_4 ; переход тетраборида тербия из тетрагональной в ромбическую решетку фиксировали как уширение рефлекса (271) при $T < 45$ К.

В третьей главе проведен анализ температурных зависимостей теплоемкости тетраборидов лантана и самария. Выделены электронные, решеточные, магнитные вклады в теплоемкость. Для определения решеточного вклада в теплоемкость магнитного тетраборида самария SmB_4 использовался метод соответствия. Показано, что температурную зависимость решеточной теплоемкости этих соединений можно аппроксимировать, используя набор двух дебаевских и двух эйнштейновских функций. Величина избыточной энтропии $\Delta S(T)$ для SmB_4 , рассчитанная из избыточной, по отношению к электронной и решеточной составляющим теплоемкости, оказалась заметно большей максимально возможного изменения энтропии за счет упорядочения магнитных моментов ионов Sm^{3+} . Эту разницу диссертант связывает с влиянием на электронную подсистему кристаллического электрического поля, которое приводит к появлению вклада Шоттки в теплоемкость. Учет вклада Шоттки позволил ему выделить магнитную составляющую и оценить изменение энтропии магнитной

подсистемы $\Delta S_m(T)$ за счет возникновения магнитного порядка. Ее величина оказалась заметно меньшей максимально возможного изменения энтропии магнитной подсистемы SmB_4 , что дало основание ему сделать вывод о заметном влиянии фрустрированности системы магнитных моментов ионов Sm^{3+} на термодинамические свойства тетраборида самария.

В четвертой главе при обработке результатов большого массива экспериментальных данных рентгеновских исследований тетраборидов РЗМ, диссертант представляет коэффициент теплового расширения (β) как сумму решеточного (β_L), магнитного (β_m) и электронного вкладов (β_e), пренебрегая взаимодействием между ними. Электронный вклад в тепловое расширение был незначителен и не учитывался. Сравнение температурных зависимостей коэффициентов теплового расширения и решеточного вклада позволяет отметить их подобие при температурах превышающих температуру возникновения магнитного порядка; (оценка решеточной составляющей теплового расширения тетраборидов, содержащих парамагнитные ионы R^{3+} , выполнена из условия постоянства отношения $\beta(T)/C(T)$, где β и C объемный коэффициент теплового расширения и теплоемкость, в том числе тетраборидов, содержащих ионы R^{3+} и лутеций). Некоторые различия между этими зависимостями, как считает автор диссертации, обусловлены недебаевским характером фононного спектра и погрешностью в определении коэффициентов теплового расширения.

Используя результаты имеющихся в литературе работ, где задается определенный вид ангармонического потенциала, автор предложил модель эффективного фононного спектра тетраборидов РЗМ при допущении, что для акустических фононов принято дебаевское приближение, а оптические фононы рассматриваются в модели Эйнштейна. Полученные с помощью этой модели температурные зависимости периодов решетки и объемов элементарных ячеек близки экспериментальным зависимостям. Развитие предложенная модель фононного спектра получила при анализе имеющихся в литературе данных по рамановскому и комбинационному рассеянию на тетраборидах. Оказалось возможным колебания с температурами θ_{D1} и θ_{E1} приписать колебаниям атомов металла, колебания с температурой θ_{D2} – колебаниям на связях металл-бор, а Эйнштейновский вклад θ_{E2} – колебаниям атомов бора в октаэдрах B_6 .

При рассмотрении магнитного вклада в тепловое расширение, который был получен вычитанием решеточной составляющей из экспериментальных значений периодов решеток и объема элементарных ячеек, диссертант сосредоточился на

достижении возможности его описания с использованием спонтанной магнитострикции. Он приходит к выводу, что линейная спонтанная магнитострикция в тетраборидах характеризуется явно выраженной анизотропией, а величины спонтанной объёмной магнитострикции могут рассматриваться в качестве параметра порядка, если переходы «парамагнетик - антиферромагнетик» протекают без искажения структуры.

Следующие замечания необходимо сделать по работе.

1. Следовало указать точность определения магнитной составляющей теплоемкости тетраборида самария и, соответственно, изменения энтропии магнитной подсистемы $\Delta S_m(T)$, поскольку из сравнения их величин с результатами расчетов делается весьма важный вывод о фрустрированности системы магнитных моментов ионов Sm^{3+} .
2. На стр. 123 диссертации указывается, что «Удовлетворительного описания температурных зависимостей теплоемкости и теплового расширения удалось добиться комбинацией двух дебаевских и двух эйнштейновских температур». Безусловно, интерес представляют рассмотренные варианты такого описания с указанием факторов сходимости с экспериментальными зависимостями.
3. Из результатов рентгеновского эксперимента, выполненного автором диссертации при $5 < T < 300$ К, путем оценки тепловых факторов могла быть получена дополнительная информация о динамике решетки исследованных им соединений.

Сделанные замечания не снижают качества диссертации Митрошенкова Н.В., не влияют на ее общую положительную оценку, и не подвергают сомнению ее научную и практическую ценность.

Научная новизна, достоверность и степень обоснованности научных положений и выводов, сформулированных в диссертации.

Впервые исследованы температурные зависимости периодов кристаллической решетки и коэффициентов теплового расширения восьми тетраборидов РЗЭ при $5 < T < 300$ К. Выделены магнитный и решеточный вклады в тепловое расширение и закономерности их изменения в ряду этих соединений. Установлены аномалии на температурных зависимостях периодов решетки и коэффициентов теплового расширения магнитных тетраборидов, обусловленные магнитными и структурными превращениями.

В ходе выполнения диссертационной работы ее результаты были своевременно доложены и обсуждены на восьми Всероссийских и Международных конференциях. Они не противоречат существующим представлениям и литературным данным. Основные выводы сделаны автором по результатам экспериментов на приборах, прошедших тестовые испытания.

Значимость полученных автором диссертации результатов. Полученные Н.В.Митрошенковым экспериментальные данные по измерению периодов решетки тетраборидов РЗМ, коэффициентов теплового расширения при $5 < T < 300$ К войдут в справочную литературу и будут использованы при расчетах физико-химических свойств

Разработанная автором методика выделения решеточного вклада в теплоемкость неорганических соединений с магнитным упорядочением при низких температурах является развитием методов физики твердого тела и может найти применение при исследовании магнитоупорядоченных систем.

Соответствие содержания диссертации указанной специальности и требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней ВАК. Диссертация Митрошенкова Н.В. «Рентгеновское исследование динамики кристаллической решётки тетраборидов редкоземельных элементов при температурах 5-300 К» выполнена на высоком научном уровне. Она является завершенным научно-квалификационным исследованием, развивающим актуальное научное направление термодинамика и физико-химические свойства боридов редкоземельных металлов. Проведенные исследования и полученные в диссертационной работе результаты в полной мере соответствуют формуле специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния. Диссертация Митрошенкова Н.В. по своему объему, достигнутым результатам удовлетворяет всем требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07. – физика конденсированного состояния, а ее автор Митрошенков Н.В. заслуживает присуждения ему этой степени.

Автореферат и 6 опубликованных работ в рецензируемых журналах в полной мере отражают содержание диссертации.

Официальный оппонент, зав. лабораторией
кристаллоструктурных исследований ИМЕТ РАН
проф., д.ф.-м.н.

Шамрай В.Ф. 11.07.16

Шамрай Владимир Федорович, доктор физико-математических наук по специальности 01.04.07., профессор, заведующий лабораторией кристаллоструктурных исследований Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, 119334 Москва, Ленинский проспект 49, тел. 8-499-135-65-72, e-mail: shamray@imet.ac.ru. Согласен на обработку персональных данных

Ученый секретарь ИМЕТ РАН
к.т.н.

Фомина О.Н.