

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Митрошенкова Николая Васильевича

на тему «Рентгеновское исследование динамики кристаллической решётки тетраборидов редкоземельных элементов при температурах 5 – 300 К»

по специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния
на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук

Соединения редкоземельных элементов с бором различного состава представляют несомненный научный и практический интерес. Редкоземельные бориды обладают широким спектром важных физических свойств. Для большинства из них характерны магнитные фазовые переходы при низких температурах. Некоторые свойства R₃-боридов соответствует модели тяжелых фермионов. Большая часть исследований тетраборидов (RB₄), представленных в научной литературе, посвящена изучению свойств магнитных подсистем. Особенности свойств электронных и решеточных подсистем этих соединений изучены в гораздо меньшей степени несмотря на важность этих исследований.

В связи с вышеизложенным, актуальность, своевременность и практическая значимость диссертационной работы Н.В. Митрошенкова, основная цель которой заключалась в выявлении особенности динамики кристаллической решётки редкоземельных тетраборидов, магнитных и структурных фазовых превращений при низких температурах, а также установление закономерности изменений характеристик теплового расширения RB₄ с температурой и составом борида, не вызывает сомнения.

Следует отметить, что выносимая на защиту работа была поддержана различными грантами, а именно Министерством науки и образования РФ (проект РНП № 2.1.1/422 «Особенности электронной, фононной, магнитной подсистем редкоземельных соединений в температурной области 2-300 К»), Федеральной целевой программой «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. (проект № 14.740.11.1163 «Исследование низкотемпературных свойств тугоплавких боридов с фрустрированной структурой»), Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 14-02-31692 «Особенности магнитных подсистем и динамики кристаллической решётки тетраборидов редкоземельных элементов»).

Диссертация состоит из введения, 4-х глав, заключения, списка литературы и приложения, содержит 180 страницу текста, 128 рисунка, библиография насчитывает 110 наименований.

Во введении обосновывается актуальность проводимого исследования, сформулированы основные цели и задачи, приводится краткое содержание диссертационной работы, отражён личный вклад соискателя в получение результатов работы, приведён список семи конференций, на которых проведена апробация результатов.

Первая глава содержит подробный обзор литературы по исследованию физических и физико-химических свойств тетраборидов редкоземельных элементов. Диссертантом рассмотрены некоторые аспекты теории теплового расширения, отмечено различное влияние подсистем вещества – решёточной, электронной, магнитной – на тепловое расширение. Автором отмечается, что при достаточно детальной изученности магнитных, электрических свойств соединений RB_4 работы, посвящённые динамике кристаллической решётки R3-тетраборидов в широком интервале низких температур практически отсутствуют, несмотря на очевидную важность таких исследований.

Автор рассматривает существующие методы исследования теплового расширения, их достоинства и недостатки.

Во *второй главе* диссертации Н.В. Митрошенкова описаны процедура получения образцов редкоземельных тетраборидов, экспериментальные методики низкотемпературных измерений теплового расширения и теплоёмкости. Приводятся результаты экспериментальных исследований теплового расширения тетраборидов редкоземельных элементов в интервале 5 – 300 К. Диссертантом выявлены аномалии теплового расширения тетраборидов, обусловленные магнитными фазовыми переходами. Определённые в работе температуры переходов соответствуют литературным данным магнитных исследований приведённых, в литературном обзоре.

Н.В. Митрошеновым выполнено также исследование теплоёмкости боридов LaB_4 , SmB_4 при 2 – 300 К, сведения, о теплоёмкости которых отсутствуют в научной литературе.

В *третьей главе* автором проводится анализ данных по теплоёмкости тетраборидов лантана и самария. Диссертантом выделены и детально проанализированы электронный, решёточный и магнитный вклады в теплоёмкость тетраборидов лантана и самария. Обнаружен вклад Шоттки в теплоёмкость, предложена схема расщепления f-уровней иона Sm^{3+} кристаллическим электрическим полем. Существенный интерес представляет разработанный автором метод совместного анализа данных о решёточных составляющих теплоёмкости и теплового расширения. В результате анализа решёточной составляющей теплоёмкости диссертантом определены величины характеристических температур фононных подсистем боридов, согласующиеся с данными спектроскопических исследований.

Четвёртая глава диссертации Н.В. Митрошенкова посвящена детальному анализу данных о тепловом расширении тетраборидов РЗЭ. Автору удалось найти вклады различных подсистем – электронной, фононной, магнитной – в тепловое расширение.

Автором не выявлено заметного вклада электронной подсистемы тетраборидов РЗЭ на их тепловое расширение.

Диссертантом обнаружено отрицательное тепловое расширение тетраборида лютеция при температурах ниже 10 К, обусловленное, как считает автор, низкочастотными колебаниями подрешётки металла тетраборида.

Большой интерес вызывает сопоставление спонтанной магнитострикции тетраборидов и температурных изменений энтропии магнитных подсистем ряда тетраборидов. Диссертантом установлено, что эти характеристики практически обратны друг другу и могут быть рассмотрены в качестве параметра порядка магнитных подсистем боридов.

В диссертации Митрошенкова Н. В. можно выделить следующие основные задачи, которые в значительной степени были решены впервые:

1) получены и идентифицированы поликристаллические образцы восьми тетраборидов редкоземельных элементов RB_4 ($R = La, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu$);

2) экспериментально определены межплоскостные расстояния указанных тетраборидов РЗЭ, рассчитаны температурные зависимости параметров кристаллической решетки и коэффициентов теплового расширения; выявлены аномалии температурных зависимостей параметров кристаллической решетки и коэффициентов теплового расширения тетраборидов, обусловленные фазовыми превращениями в температурном интервале 5 – 300 К;

3) проведен анализ фононного, электронного и магнитного вкладов в тепловое расширение тетраборидов РЗЭ, сделана оценка величин спонтанной магнитострикции;

4) экспериментально исследованы теплоёмкости ранее не изученных тетраборидов LaB_4, SmB_4 при 2 – 300 К;

5) сопоставлены динамические характеристики кристаллической решетки редкоземельных тетраборидов, полученных из рентгенографических исследований, с результатами анализа литературных и собственных калориметрических данных;

6) оценены величины параметров обменного взаимодействия в магнитных подсистемах ионов трехзарядных тетраборидов РЗМ;

7) установлены закономерности изменения характеристик динамики решётки RB_4 в зависимости от положения редкоземельного элемента в Периодической системе.

Решение диссертантом этих задач позволяют говорить о том, что проведенное соискателем исследование обладает не только актуальностью, но и высокой научной новизной.

В качестве недостатков диссертации, требующих пояснения, следует отметить следующие:

- Стр.8: Пояснить, почему для легких тетраборидов был использован метод дугового переплава, а для тяжелых – метод боротермического восстановления в вакууме.

- При дуговом переплаве образцов идет их интенсивное испарение и взаимодействие с остаточными газами воздуха и парами диффузионного масла с образованием оксидов, карбидов и нитридов. Учтены ли эти особенности при синтезе образцов?

- Стр.8: Пояснить точность химического и рентгенофазового анализов образцов. В ряде случаев точность рентгенофазового анализа не превышает 5%. Насколько увеличится ошибка измерения теплоемкости тетраборидов (в частности лантана и самария), если принять во внимание сопутствующие промежуточные фазы (согласно фазовым диаграммам) и различные примеси?

- Стр.24, Рис.1.6: Почему выпадают из общей закономерности параметры решеток тетраборидов лантана и церия?

- Стр.53, Рис.1.50: Чем вызвана большая разница в поведении $C_p(T)$ для тетраборидов лантана и церия?

- Стр.65: Пояснить механизм разложения гексаборидов при температуре ниже 2500К, имеющих конгруэнтную температуру плавления выше 2500К с целью получения тетраборидов с перитектической температурой плавления. При какой температуре и в течение какого времени проводился отжиг фаз с перитектической температурой плавления?

- Стр.65 и 66: Согласно приведенным фазовым диаграммам тетрабориды лантана, церия, празеодима, неодима и самария образуются по перитектическим реакциям. При прямом синтезе из элементов в первую будут образовываться фазы с конгруэнтной температурой плавления. Каким образом достигалась гомогенизация образцов?

- Встречаются опечатки и грамматическое несогласование в тексте диссертации, некоторые рисунки страдают качеством.

Приведенные замечания не умаляют достоинства представленной к защите диссертации, а сама диссертация Митрошенкова Николая Васильевича на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований

получены важные термодинамические и кристаллохимические данные. Результаты исследования послужат дальнейшему развитию теории конденсированного состояния, войдут в справочную литературу и могут быть использованы при разработке и конструировании приборов на основе тетраборидов РЗЭ.

Опубликованные результаты и автореферат полностью отражают содержание работы. Диссертация представляет собой логически последовательно построенное и завершенное научное исследование, выполненное на высоком научном уровне.

Материалы диссертации опубликованы в 13 печатных работах, из них 6 – в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК РФ, и многократно апробировались в докладах на крупных российских и международных конференциях.

Диссертационная работа «Рентгеновское исследование динамики кристаллической решётки тетраборидов редкоземельных элементов при температурах 5 – 300К» соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней», а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности по специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент, Васильев Валерий Петрович

Доктор химических наук, по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Ведущий научный сотрудник

(подпись)

05.09.16

(инициалы, фамилия)

Декан Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

академик РАН профессор В.В.ЛУНИН

Дата

печать организации

119992, Москва, ГСП-2, Ленинские горы, д.1, стр.3, Химический факультет МГУ,
84954415412 (дом), 84959393687 (раб.),

адрес электронной почты valeryvassiliev@yahoo.fr

Государственное учебно-научное учреждение Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова