

«УТВЕРЖДАЮ»

Зам. директора Института металловедения
и материаловедения им. А.А. Концова РАН

чл.-корр. РАН

Косымаков

« 07 » 449 2018 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Жемоедова Николая Александровича «Особенности фононной и магнитной подсистем редкоземельных боридов типа RB_{50} по данным калориметрического и рентгеновского исследований в области 2 – 300 К», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Актуальность для науки и практики. Бориды редкоземельных элементов с высоким содержанием бора RB_{50} характеризуются сложной кристаллической структурой, обладают высокой твердостью, полупроводниковым характером электропроводности. Одной из наиболее характерных особенностей боридов RB_{50} является стеклоподобное поведение ряда их свойств – теплоемкости, теплопроводности – при низких температурах.

Конкретная цель работы заключается в установлении закономерностей протекания процессов магнитного упорядочения, изменения параметров динамики решетки с изменением температуры и состава боридов RB_{50} .

Н.А. Жемоедов выполнил исследование термодинамических свойств боридов RB_{50} в широком диапазоне низких температур, что позволило установить закономерности температурных изменений их характеристик. Рентгеновские измерения помогли диссертанту интерпретировать полученные термодинамические данные, определить параметры вкладов различных подсистем в их интегральные величины.

Основные научные результаты и их значимость.

Наиболее важными результатами диссертационного исследования Н.А. Жемоедова являются:

- экспериментальные температурные зависимости теплоемкости, параметров кристаллической решетки боридов РЗЭ RB_{50} в диапазоне низких температур (2-300 К);
- результаты определения и анализа температурных зависимостей термодинамических характеристик, температурных изменений решеточного и магнитного вкладов в термодинамические характеристики изучаемых боридов;
- результаты анализа теплового расширения боридов RB_{50} .

Результаты исследования представлены в четырех главах диссертации.

В первой главе диссертант проанализировал публикации в периодической литературе, посвященные экспериментальному и теоретическому изучению свойств РЗ-боридов RB_{50} . Автором сделан вывод о практически полном отсутствии работ по исследованию термодинамических свойств боридов RB_{50} , охватывающих весь низкотемпературный диапазон от жидкого гелия до комнатных температур.

Во второй главе изложены основные положения теорий теплоёмкости и теплового расширения веществ при низких температурах.

Третья глава посвящена изучению температурных зависимостей теплоемкости $C_p(T)$ боридов RB_{50} в области низких температур, изложены способы синтеза и идентификации объектов исследования, описана методика измерений.

В результате анализа полученных в работе экспериментальных данных диссертант

установил сложный характер зависимостей $C_p(T)$ боридов RB_{50} , выявил преобладающие вклады в полную теплоемкость боридов RB_{50} на различных участках изученного температурного диапазона, определил параметры модели Дебая – Эйнштейна для описания решеточной составляющей теплоемкости исследуемых боридов. Автор продемонстрировал, что на теплоемкость боридов RB_{50} оказывает влияние кристаллическое электрическое поле (CEF), которое приводит к появлению вклада Шоттки $C_{Sch}(T)$. В результате аппроксимации экспериментальных величин определены параметры расщепления f-уровня иона R^{3+} кристаллическим электрическим полем в приближении трехуровневого расщепления.

Интегрированием сглаженных зависимостей $C_p(T)$, $\frac{C_p}{T}(T)$ полиборидов RB_{50} диссертантом рассчитаны температурные изменения энтальпии, энтропии и свободной энергии Гиббса, установлен характерный для соединений тяжелых редких земель вид зависимости с минимумами в середине и конце редкоземельного ряда величины изменений указанных термодинамических функций при комнатной температуре.

Четвертая глава посвящена рентгеновскому исследованию динамики решетки боридов RB_{50} в широком диапазоне низких температур.

Диссертантом выявлены и проанализированы аномалии указанных свойств боридов, в основе которых лежат особенности кристаллического строения боридов, а также специфические процессы в его магнитной подсистеме. Описана методика проведения эксперимента.

Характерной особенностью температурных зависимостей параметров решетки является наличие широкой области отрицательного расширения при низких температурах. Заметный разброс экспериментальных величин a , b , c исследуемых боридов в области самых низких температур не позволяет выявить влияние магнитного упорядочения на параметры решетки. Сложный характер изменений параметров решетки боридов RB_{50} с ростом температуры свидетельствует о влиянии нескольких механизмов на тепловое расширение на различных участках изученного температурного интервала.

Для теплового расширения боридов лутеция LuB_{50} выявлено наличие температурного диапазона отрицательного расширения при низких температурах. Анализ экспериментальной температурной зависимости параметра Грюнайзена боридов показал, что за отрицательное тепловое расширение ответственны низкочастотные колебания, описываемые в модели мягких атомных потенциалов SAP. Таким образом, соискателем подтвержден стеклоподобный характер поведения тепловых свойств боридов LuB_{50} при низких температурах.

Вычитанием величин $V_{LuB_{50}}^*(T)$ из величин $V_{RB_{50}}(T)$ магнитных боридов получена зависимость избыточного (нерешеточного) вклада $\Delta V_{RB_{50}}(T)$ в изменение объема RB_{50} изменением температуры. Зависимость $V_{LuB_{50}}^*(T)$ получена параллельным переносом кривой $V_{Lu_{50}}(T)$ по вертикали до касания ее с кривой $V_{RB_{50}}(T)$ вблизи абсолютного нуля. Дифференцированием по температуре зависимостей $\Delta V(T)$ рассчитаны температурные зависимости избыточного коэффициента объемного расширения $\Delta\beta(T)$ боридов RB_{50} .

Соискателем было обнаружено, что температуры экстремумов зависимостей $\Delta V_{RB_{50}}(T)$ и $C_{SchRB_{50}}(T)$ близки. На этом основании он предположил, что природа этих аномалий тепловых свойств изучаемых боридов одна и та же. То есть, избыточный отрицательный вклад $\Delta V_{RB_{50}}(T)$ обусловлен влиянием CEF на тепловое расширение боридов RB_{50} . Используя, полученные при анализе температурных зависимостей теплоемкости, схемы расщепления f-уровней ионов R^{3+} кристаллическим полем, соискателем рассчитаны соответствующие этой схеме температурные зависимости коэффициента объемного теплового расширения RB_{50} , $\Delta\beta_{CEF}(T)$.

Об оправданности отнесения аномалии теплового расширения боридов RB_{50} при повышенных температурах на счет влияния кристаллического электрического поля свидетельствует удовлетворительное соответствие экспериментальной $\Delta\beta(T)$ и расчетной зависимостей $\Delta\beta_{CEF}(T)$. Небольшие различия экспериментальной и расчетной кривых в

нижней части изученного температурного интервала могут быть обусловлены приблизительным характером принятой схемы CEF-расщепления, а также погрешностями рентгеновских измерений параметров кристаллической решетки боридов RB_{50} .

Достоверность проведенных в диссертации исследований обусловлена использованием в качестве теоретической и методической базы трудов ведущих отечественных и зарубежных ученых в области исследования тепловых свойств боридов; использованием автором методик измерения теплоемкости, параметров решетки, позволяющих получать экспериментальные данные с высокой точностью и повторяемостью результатов.

Значимость для науки заключается в том, что разработанный метод совместного анализа калориметрических и рентгеновских данных в широком диапазоне низких температур в модели Дебая-Эйнштейна позволяет адекватно определять характеристики динамики кристаллической решетки и может быть использованным при изучении тепловых свойств веществ различного состава.

Практическое значение полученных новых данных определяется тем, что экспериментальные величины теплоемкости полиборидов при температурах 2-300 К, параметров кристаллической решетки и коэффициентов теплового расширения при температурах 5 – 300 К, характеристических термодинамических функций, их стандартных значений, полученные в ходе исследования, могут быть использованы в различных физико-химических расчетах, войдут в справочную литературу. Соединения RB_{50} могут быть подходящими кандидатами для изучения сложных механизмов взаимодействия в сильно разбавленных магнитных системах.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации. Результаты диссертационной работы Н.А. Жемоедова могут быть рекомендованы для использования в исследованиях фундаментального и прикладного характера, проводимых в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, РИЦ "Курчатовский Институт", Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН, Физического института им. П.Н. Лебедева РАН, Институте физики металлов УрО РАН, Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Московском государственном техническом университете им. Н.Э. Баумана, Институте физики твердого тела РАН, Институте металлургии УрО РАН, Объединенном институте высоких температур РАН, Институте радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Московском инженерно-физическом институте, Институте теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН и др.

Общие замечания. Следует отметить некоторые недостатки работы и высказать пожелания.

- Исследование выполнено на порошкообразных образцах, в то время как изучение монокристаллических соединений имело бы, несомненно, более высокую ценность.
- При рентгеновских исследованиях динамики решетки не выполнены измерения интенсивностей рефлексов и не проведен анализ их изменений с изменением температуры. Не получена, таким образом, и не учтена информация о динамике решетки изучаемых боридов.
- Аппроксимация температурных зависимостей теплоемкости боридов в приближении Дебая-Эйнштейна с учетом вклада двухуровневых систем и кристаллического поля требует подбора большого количества независимых параметров. Не ясно, на каком основании автор считает предложенный им набор параметров аппроксимации единственным.
- Не смотря на то, что работа посвящена исследованию системы боридов RB_{50} , сопоставление полученных характеристик изученных боридов между собой, выявление закономерностей изменения этих характеристик с изменением положения РЗ-иона в Периодической системе практически отсутствует.
- Качество некоторых рисунков оставляет желать лучшего. Также встречаются не вполне корректные речевые обороты и опечатки.

Заключение. Результаты исследований, проведенных Н.А. Жемоедовым, прошли апробацию на международных конференциях. Содержание диссертации отражено в периодической печати. Все публикации диссертанта приведены в журналах из списка, ВАК

России, которые также индексируются в справочных системах Scopus и Web of Science. Автореферат правильно и полно передает содержание диссертации.

Научные результаты и выводы, сформулированные в диссертации Н.А. Жемоедова, представляют существенный интерес в области теоретического и экспериментального изучения физической природы свойств тугоплавких соединений. Актуальность выполненных исследований, объем проделанной работы, ее экспериментальный и научный уровень, оригинальность результатов, имеющих научную новизну и практическую значимость, дают основание считать, что представленная диссертационная работа удовлетворяет требованиям ВАК к кандидатским диссертациям. Автор диссертации, Жемоедов Николай Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Отзыв на диссертацию и автореферат обсуждены на коллоквиуме лабораторий Физикохимии тугоплавких и редких металлов и сплавов и Физических методов исследования материалов Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН 04 мая 2018 г., протокол № 6.

Заведующий Лабораторией
физикохимии тугоплавких и
редких металлов и сплавов,
чл.-корр. РАН

Геннадий Сергеевич Бурханов

Заведующий Лабораторией
физических методов исследования
материалов, д.т.н., проф.

Владимир Владимирович Рошупкин

Адрес организации:
119334, г. Москва, Ленинский проспект, 49
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки «Институт металлургии
и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук (ИМЕТ РАН)
<http://www.imet.ac.ru/>
vvro@mail.ru
Тел.: (499) 135-81-50

Ученый секретарь **ИМЕТ РАН**
Кандидат технических наук

Ольга Николаевна Фомина