

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Ваулина Артёма Александровича «Несоизмеримые магнитные структуры и ближний магнитный порядок в редкоземельных интерметаллидах Ho_3Co , Ho_7Rh_3 и $R_5\text{Pd}_2$ ($R = \text{Ho}$, Er)», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.12. Физика магнитных явлений

Актуальность темы диссертации

Бинарные редкоземельные интерметаллиды на основе $4f$ - и $3d/4d$ - металлов с высоким содержанием редкоземельного элемента представляют значительный интерес для физики магнитных явлений, поскольку в подобных системах наблюдаются сложные пространственно-неоднородные магнитные состояния и интересные эффекты, связанные с взаимодействием структурной, магнитной и электронной подсистем. Так, существование сложной несоизмеримой магнитной структуры в редкоземельных интерметаллидах связывается с конкуренцией между дальнедействующим периодичным обменным взаимодействием типа РККИ, кристаллическим полем и тепловым разупорядочением. Диссертационная работа А.А. Ваулина посвящена исследованию магнитных, тепловых и электрических свойств редкоземельных интерметаллидов с высоким содержанием редкоземельного элемента, а также установлению роли несоизмеримых магнитных фаз в аномальном поведении магнитных, тепловых и электрических свойств данных систем. Актуальность данной проблемы обусловлена тем фактом, что традиционные подходы к анализу и описанию несоизмеримых магнитных фаз в данных системах недостаточно эффективны, в связи с чем в литературе отсутствует информации об их магнитных свойствах на микроуровне. Однако, в диссертационной работе А.А. Ваулина впервые для указанного класса соединений данные дифракции медленных нейтронов анализировались при помощи нового подхода магнитных суперпространственных групп.

Поэтому нет сомнений, что работа А.А. Ваулина является весьма актуальной как с общенаучной, так и с практической точек зрения.

Структура и основное содержание работы

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, описания методики эксперимента, четырех основных глав и заключения с основными результатами, а также списка использованных обозначений и сокращений, списка публикаций автора по теме диссертации, благодарностей и списка цитированной литературы. Работа содержит 195 страниц, включая список литературы на 175 наименований. Работа хорошо иллюстрирована, все рисунки имеют высокое качество изображения.

Введение содержит обоснование актуальности выбранной темы, постановку цели и задачи исследования, сформулированную научную новизну и практическую значимость

работы, перечисляет полученные новые результаты работы, а также излагает положения выносимые на защиту. Кроме того, подробно описан личный вклад автора, указаны места апробации работы.

Первая глава является обширным литературным обзором по тематике диссертации, включающий изложение основных взаимодействий, ответственных за формирование магнитной структуры редкоземельных интерметаллидов с $3d/4d$ переходными металлами. Рассмотрены основные подходы к анализу и описанию несоизмеримых магнитных структур, отмечены ключевые особенности формализма магнитных суперпространственных групп. Проведено сравнение подходов магнитных суперпространственных групп и метода неприводимых представлений. Приводятся литературные данные о структурных, магнитных, тепловых и электрических свойствах редкоземельных интерметаллидов Ho_3Co , Ho_7Rh_3 и $R_5\text{Pd}_2$ ($R = \text{Ho}, \text{Er}$). На основании анализа литературных данных выдвигаются ключевые нерешенные проблемы.

Вторая глава содержит подробное описание методов синтеза и исследования кристаллической и магнитной структуры поликристаллических интерметаллидов, а также методов измерения температурных и полевых зависимостей магнитных, тепловых и электрических свойств. Достаточно подробно представлено описание рентгеновских, синхротронных и нейтронных дифрактометров, а также основных программных пакетов и алгоритмов анализа дифракционных данных.

Третья глава посвящена изложению результатов исследования магнитных свойств соединения Ho_3Co , описанию его несоизмеримой магнитной структуры ниже температуры Нееля $T_N = 22$ К и дальнейшей ее сложной эволюции при охлаждении вплоть до $T = 1.5$ К и объяснению возникновения небольшого спонтанного магнитного момента. Также по данным нейтронной порошковой дифракции построены магнитные фазовые диаграммы интерметаллида Ho_3Co .

Четвертая глава содержит результаты исследования магнитных свойств соединения Ho_7Rh_3 в постоянных и осциллирующих магнитных полях и измерения теплового расширения. Уделено большое внимание решению и построению модели несоизмеримой магнитной структуры ниже температуры Нееля $T_N = 32$ К и магнитным фазовым переходам индуцированным температурой. Также изучен ближний магнитный порядок в Ho_7Rh_3 , сохраняющийся вплоть до температур, двукратно превышающих температуру Нееля $T_N = 32$ К. Кроме того обсуждаются данные синхротронной дифракции в широкой области температур ниже и выше температуры Нееля.

Наиболее важный фундаментальный результат четвертой главы состоит в том, что на порошковом образце впервые было получено полное количественное описание сложной несоизмеримой магнитной структуры соединения Ho_7Rh_3 . Показано, что при охлаждении ниже температуры Нееля $T_N \approx 32$ К в Ho_7Rh_3 реализуется магнитная структура типа волны спиновой плотности, найдено неприводимое представление и связанная с ним магнитная суперпространственная группа. Обнаружено, что дальнейшее охлаждение ниже $T_{t1} \approx 21$ К приводит к выравниванию магнитных моментов амплитудно-модулированной несоизмеримой структуры и появлению ферромагнитной

компоненты в базисной плоскости при температурах ниже $T_{t2} \approx 9$ К в результате магнитного фазового перехода. Для низкотемпературной магнитной фазы также найдена подгруппа симметрии.

Другим важным результатом четвертой главы является возможность объяснить аномальное поведение электросопротивления в Ho_7Rh_3 , аномалия оказалась связана с наличием ближнего антиферромагнитного порядка.

Пятая глава посвящена исследованию влияния внешнего магнитного поля на магнитные, структурные и электрические свойства соединения Ho_5Pd_2 . На основании магнитометрических измерений делается вывод о том, что в Ho_5Pd_2 при температуре замерзания $T_f = 27$ К возникает магнитное состояние типа кластерного стекла. По результатам нейтронографического исследования магнитного состояния Ho_5Pd_2 подтверждено отсутствие дальнего магнитного порядка вплоть до температуры $T = 1.5$ К.

В шестой главе изложены оригинальные результаты исследования магнитных, тепловых и электрических свойств изоструктурных бинарных соединений $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$ и $\text{Lu}_{4.8}\text{Pd}_2$. В частности, приводится расчет одной из основных характеристик магнитокалорического эффекта - магнитной части энтропии.

Наиболее важным фундаментальным результатом шестой главы является выяснение схемы расщепления мультиплета $^4I_{15/2}$ иона Er^{3+} кристаллическим полем кубической симметрии. В частности, было показано, что дублет Γ_6 является основным состоянием крэмперсова иона Er^{3+} , а кватреть Γ_8^1 - ближайшим возбужденным состоянием с энергией 50 К.

Количественное описание всех вкладов в теплоемкость соединения $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$ показало, что реализация пространственно-неоднородного стекловидного магнитного состояния обусловлена основным дублетным состоянием иона Er^{3+} . Найден суммарный вклад в энтропию от эффекта кристаллического поля и ближнего антиферромагнитного порядка при температурах ниже 50 К. Оказалось, что этот вклад составляет $99.1 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$, что является одним из самых высоких среди опубликованных в литературе для материалов, используемых для создания регенераторов в рефрижераторах замкнутого цикла, работающих в области криогенных температур.

Кроме того показано, что приложение внешнего магнитного поля подавляет высокую теплоемкость в области температур ниже 20 К вследствие подавления ближнего антиферромагнитного порядка. Обнаружено, что приложение внешнего магнитного поля сопровождается гигантским магнитокалорическим эффектом по изотермическому изменению энтропии.

Выяснены причины аномального поведения электросопротивления в $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$. Как оказалось, аномальность электросопротивления связана с возникновением пространственно-неоднородного магнитного и, соответственно, электронного состояния в $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$ при охлаждении ниже 40 К.

В заключении диссертационной работы представлены основные выводы и результаты исследований.

Диссертация Ваулина А.А. представляет собой цельное научное исследование. Объединяющими факторами работы являются: количественное описание несоизмеримых магнитных фаз и установление их влияния на магнитные электрические и тепловые свойства четырех бинарных редкоземельных интерметаллидов с высоким содержанием редкоземельного элемента: Ho_3Co , Ho_7Rh_3 , Ho_5Pd_2 и Er_5Pd_2 , применение современных методов комплексного исследования структурных и магнитных характеристик сплавов, применение современных методов расчета кристаллической и магнитной структуры на поликристаллических и монокристаллических образцах.

Научная новизна результатов диссертационной работы

К принципиально новым оригинальным результатам диссертационной работы можно отнести:

1) Получение полного количественного описания низкотемпературных несоизмеримых магнитных фаз соединений Ho_3Co и Ho_7Rh_3 с использованием нового подхода - формализма магнитных суперпространственных групп.

2) Установление механизмов возникновения небольшой спонтанной намагниченности в области низких температур в антиферромагнетиках Ho_3Co и Ho_7Rh_3 . Эволюция гармонической спиновой волны для Ho_3Co по направлению к магнитной структуре типа «антифазных доменов» при охлаждении ниже $T_t \approx 11$ К порождает фазу «спиновой проскальзывания» с раскомпенсацией антиферромагнитной подрешетки. Появление спонтанной намагниченности в области низких температур в интерметаллиде Ho_7Rh_3 связано с магнитным фазовым переходом в одну из подгрупп $Cm'c'2'_1(00g)000$ или $Cm'c'2'_1(00g)s0s$.

3) Доказательство существования ближнего антиферромагнитного порядка в Ho_7Rh_3 вплоть до температур, вдвое превышающих температуру Нееля. Ближний магнитный порядок отвечает за аномальное поведение электросопротивления в области температур выше температуры Нееля.

4) Подтверждение отсутствия дальнего магнитного порядка в соединении Ho_5Pd_2 и обнаружение магнитоструктурного фазового перехода при приложении внешнего магнитного поля в области низких температур в состоянии с дальним ферромагнитным порядком и ромбоэдрической кристаллической структурой.

5) Обнаружение большой объемной теплоемкости в области низких температур в соединении $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$, анализ различных вкладов в теплоемкость и установлен механизм возникновения большого магнитного вклада.

В целом, совокупность этих физических результатов более чем достаточно для квалификационной работы уровня кандидатской диссертации.

Достоверность результатов и обоснованность выводов

Достоверность полученных в диссертации положений и выводов гарантируется использованием апробированных методов эксперимента, применением передовых теоретических разработок в области определения несоизмеримых магнитных структур на

основе анализа магнитного рассеяния нейтронов, применением известных и популярных программных пакетов для анализа экспериментальных данных. Выбор моделей и подходов для описания свойств редкоземельных интерметаллидов видится полностью обоснованным и верифицированным.

Основные результаты и выводы по работе достаточно надежно обоснованы. Результаты исследований опубликованы в виде 5 печатных работ в журналах, включенных в перечень ВАК и индексируемых базами данных «Web of Science» и «Scopus», и многократно докладывались на научных конференциях на российских и международных конференциях различного уровня.

Практическая значимость полученных результатов

Результаты, полученные в настоящей работе, вносят значительный вклад в развитие существующих представлений о механизмах формирования аномального поведения магнитных свойств в бинарных редкоземельных интерметаллидах R_nT_m ($n : m > 2 : 1$). Стоит отметить, что установленная модель магнитной структуры соединения Ho_7Rh_3 построенная в рамках использования нового формализма магнитных суперпространственных групп была оформлена в виде карточки по стандартизированной форме и внесена в международную базу данных магнитных структур MAGNDATA на Кристаллографическом сервере Университета Бильбао. Данная карточка может использоваться в дальнейших экспериментальных и теоретических исследованиях эффектов магнитного упорядочения в соединениях семейства $R_7\text{Rh}_3$.

В работе показано, что соединение $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$, обладает высокой объемной теплоемкостью в области температур ниже 50 К. Благодаря этому обстоятельству, соединение $\text{Er}_{4.8}\text{Pd}_2$ может использоваться при изготовлении регенераторов для рефрижераторов замкнутого цикла, работающих в области низких температур.

Замечания по диссертационной работе

Однако, следует указать несколько критических замечаний по рассматриваемой диссертационной работе:

- 1) В главе 4 авторы ограничиваются только указанием возможных изотропных подгрупп $Cm'c21'(00g)000$ и $Cm'c21'(00g)s0s$ индекса $i = 2$ по отношению к АФМ суперпространственной группе $Cmc211'(00g)0sss$, допускающие ферромагнетизм в базисной плоскости, что имеет несколько неоконченный вид и мешает составить полную картину фазовой диаграммы.
- 2) Нет достаточного обоснования по невыполнению условия Мидоша о спиновом стекле в главах 3 и 4.
- 3) Результаты работ по исследованию соединений Ho_3Co , Ho_5Pd_2 опубликованы только в материалах конференций. Тем не менее, надо подчеркнуть, что в целом по диссертации результатов, опубликованных в журналах достаточно для квалификационной работы уровня кандидатской диссертации.

4) Не объяснен физический смысл некоторых величин, имеются орфографические ошибки и опечатки.

Заключение (выводы о работе)

Указанные замечания не снижают научной ценности полученных автором результатов и не занижают общую положительную оценку работы. Ваулиным А.А. выполнены публикации в высокорейтинговых международных рецензируемых изданиях, материалы из которых включены в диссертацию.

Таким образом, диссертация А.А. Ваулина «Несоизмеримые магнитные структуры и ближний магнитный порядок в редкоземельных интерметаллидах Ho_3Co , Ho_7Rh_3 и $R_5\text{Pd}_2$ ($R = \text{Ho}, \text{Er}$)» соответствует всем критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук и соответствует требованиям п.9 Положения о порядке присуждения учёных степеней, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

В целом, диссертация представляет собой законченное научное исследование, выполненное на высоком уровне. Основные представленные к защите результаты являются новыми, актуальными и заслуживают общей положительной оценки работы. Материалы диссертации представляют интерес для исследователей, работающих в области физики магнетизма и магнитных явлений, а также материаловедении магнитных материалов. Качественные и количественные результаты работы могут быть использованы при анализе новых магнитных явлений и новых перспективных магнитных материалов.

Ваулин Артём Александрович безусловно заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.12 Физика магнитных явлений.

Ученый секретарь ФГБУН Института электрофизики УрО РАН (ИЭФ УрО РАН)
старший научный сотрудник лаборатории теоретической физики ИЭФ УрО РАН,
кандидат физ.-мат. наук,
Кокорина Елена Евгеньевна

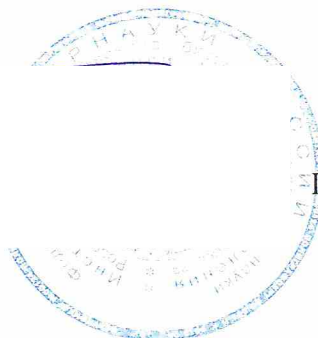
«18» сентября 2023 г.

Почтовый адрес: 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 106
Тел.: (343)2678823
E-mail: kokorina@ier.uran.ru

Подпись Е.Е. Кокориной заверяю
зам. директора ИЭФ УрО РАН,
доктор физ.-мат. наук

Г.Ш. Болтачев

С отзывом ознакомлен 21.09.2023 г.
Ваулин А.А.



СВЕДЕНИЯ ОБ ОППОНЕНТЕ

Фамилия, имя, отчество - Кокорина Елена Евгеньевна

Ученая степень и ученое звание - кандидат физико-математических наук, доцент

Наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация – 01.04.07 «Физика конденсированного состояния»

Полное наименование организации, являющейся основным местом работы - Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук (ИЭФ УрО РАН)

Должность - ученый секретарь, старший научный сотрудник лаборатории теоретической физики

Список основных публикаций по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях:

1. Kokorina, E.E. Quadrupole Ordering and Inverse Magnetocaloric Effect in a Magnet with Biquadratic Exchange and Spin $S = 1$ / E.E. Kokorina, M. V. Medvedev // Physics of Metals and Metallography. – 2022. – V. 123. – №. 9. – P. 878-886.
2. GdFe₂ Laves phase intermetallic system under pressure: an ab-initio study / E.E Kokorina, M.V. Medvedev, I.A. Nekrasov // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing. – 2019. – V. 1389. – №. 1. – P. 012076.
3. Kokorina, E. E. Specific features of the magnetocaloric effect in a uniaxial paramagnet with Kramers ions / E.E. Kokorina, M.V. Medvedev // Physics of Metals and Metallography. – 2019. – V. 120. – P. 925-929.
4. Ab Initio Calculations of Curie Temperature of Intermetallic Compounds Gd₂Fe_{17-x}Ga_x / E.E. Kokorina, M.V. Medvedev, I.A. Nekrasov // AIP Conference Proceedings. – American Institute of Physics. – 2011. – V. 1347. – №. 1. – P. 75-78.
5. Особенности магнитокалорического эффекта вблизи точки фазового перехода II рода в ферромагнетике с биквадратичным обменом / Е.Е.Кокорина, М.В.Медведев // Физика металлов и металловедение, 2021, №7, том 122

Ученый секретарь ФГБУН Института электрофизики УрО РАН (ИЭФ УрО РАН)

старший научный сотрудник лаборатории теоретической физики ИЭФ УрО РАН,

кандидат физ.-мат. наук,

Кокорина Елена Евгеньевна

«18» сентября 2023 г.

Почтовый адрес: 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 106

Тел.: (343)2678823

E-mail: kokorina@ier.uran.ru

Подпись Е.Е. Кокориной заверяю

зам. директора ИЭФ УрО РАН,

доктор физ.-мат. наук

Г.Ш. Болтачев