

**Відгук
офіційного опонента**

на дисертацію Кобзар Ірини Павлівні «Магнітопружні властивості вузькозонних систем на основі 4f- та 3d-металів»,
що подана на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла (104 – Фізика та астрономія)

Дисертаційну роботу Кобзар Ірини Павлівні на тему «Магнітопружні властивості вузькозонних систем на основі 4f- та 3d-металів» присвячено дослідженню впливу складу, температури і тиску на властивості та особливості поведінки електронної та магнітної підсистем вузькозонних 3d- і 4f-металів і залізовмісних високотемпературних надпровідників. В роботі проведено порівняльний аналіз експериментальних даних, отриманих з температурних залежностей магнітної сприйнятливості, і теоретичних розрахунків, проведених з метою визначення щільності електронних станів поблизу рівня Фермі. На основі отриманих результатів зроблено ряд оригінальних висновків про вплив тиску, структури і складу на обмінні взаємодії та типи магнітного впорядкування, структурні властивості та валентні стани 3d- і 4f-металів, про вплив структурного параметра на особливості магнітного та надпровідного станів в досліджених інтерметалевих сполуках.

Тема дисертаційної роботи відповідає спеціальності 01.04.07 - фізика твердого тіла (група спеціальностей 01.04 - фізика), оскільки містить результати експериментальних і теоретичних досліджень щодо впливу температури, магнітного поля і тиску на фізичні властивості конденсованого середовища з встановлення особливостей кінетичних процесів, обумовлених цим впливом.

Актуальність теми. Інтерметалеві сполуки на основі вузькозонних 3d- і 4f-металів володіють унікальним поєднанням транспортних і магнітних властивостей, пов'язаних з появою фазових переходів, які можуть призводити до зміни типу провідності, появи магнітновпорядкованого або надпровідного станів в області низьких температур при зміні зовнішніх параметрів системи, таких як тиск, температура або склад. Використання високого тиску в фізиці твердого тіла є одним з унікальних методів вивчення фізичних властивостей середовищ, властивості яких залежать від їх електронної будови. Магнітні властивості металів обумовлені їх електронною структурою. Вимірювання магнітних характеристик металів під тиском є найбільш інформативним методом вивчення магнітних властивостей, виходячи з того, що міжатомна відстань визначає основні характеристики енергетичного спектра електронів провідності. Теоретичний опис енергетичного спектра з кількісним визначенням щільності електронних станів поблизу рівня Фермі дозволяє на мікроскопічному рівні встановити основні механізми, які визначають магнітні та електричні властивості інтерметалевих сполук на основі 3d- і 4f-металів. Все це свідчить про актуальність проведених в дисертаційній роботі наукових досліджень.

Відповідність теми дисертації науковим програмами, темам і завданням пріоритетних тематик сучасної науки. Дисертаційна робота виконана в Фізико-технічному інституті низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України (м. Харків) відповідно до цілей і завдань бюджетних програм науково-дослідних робіт з актуальних напрямів фундаментальних і прикладних наукових досліджень НАН України, починаючи з 2007 року по теперішній час.

Ступінь обґрунтованості наукових положень і основних висновків, достовірність і новизна отриманих результатів. Отримані результати, зроблені висновки і наукові положення дисертаційної роботи в повній мірі обґрунтовані, оскільки є результатом порівняльного аналізу даних високоточних експериментальних методик по визначенню структурних і магнітних властивостей та даних сучасних теоретичних методів розрахунку зонної структури інтерметалевих сполук. Отримані результати пройшли надійну апробацію у вигляді 12 доповідей, зроблених на 12 міжнародних наукових конференціях. Відсутність протиріч при аналізі отриманих результатів з існуючими сучасними уявленнями фізики твердого тіла дозволяє зробити висновок про їх достовірність. Новизна результатів підтверджується тим, що більшість з них отримано вперше.

Структура дисертації, її завершеність і відповідність змісту автореферату основних ідей і висновків дисертації.

Дисертація складається з анотації, переліку умовних позначень, вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел та одного додатку. Основний текст дисертації представлено на 114 сторінках. Список використаної літератури складається з 172 найменувань. Повний обсяг роботи становить 138 сторінок.

У вступі викладено актуальність теми дисертації, зв'язок її з науковими програмами, сформульовано мету та завдання дослідження, наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів, відзначено особистий внесок здобувача, наведено результати апробації наукових досліджень і структуру дисертації.

У першому розділі «Експериментальна техніка та методика вимірювань» наведено методіку визначення магнітних властивостей інтерметалевих сполук на основі вимірювання температурних залежностей магнітної сприйнятливості під високим тиском до 2 кбар в широкому діапазоні температур $T = 4.2 - 350$ К і магнітних полів до 50 кЕ. Магнітопружні властивості гадолінію було досліджено левітаційного методом. Дослідження магнітних властивостей речовин з різними типами магнітного впорядкування були проведені з використанням надпровідного квантового SQUID-магнітометра. При вивченні магнітних властивостей зразків, що знаходяться в парамагнітному стані, використовували метод Фарадея.

Вплив тиску на магнітні властивості зонних антиферромагнетиків $R\text{B}_4$, RT_4Al_8 ($R = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Lu}$; $T = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr}$), YCo_2 , FeSe , FeTe и $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ було досліджено за допомогою магнітометра маятникового типу. При визначенні впливу високого тиску на магнітні властивості зразків використовували

газоподібний гелій під тиском до 2 кбар. Для виключення впливу на магнітну сприйнятливості коливань температури в процесі збільшення або зменшення тиску, вимірювання під тиском були виконані в режимі фіксованих температур. Відмінною особливістю камери високого тиску є те, що механічна частина магнітометра розташовується безпосередньо всередині циліндричної немагнітної барокамери, що дозволяє виключити внесок камери і пов'язані з нею похибки в вимірюваний сигнал. Про високі технічні характеристики маятникового магнітометра свідчать діапазон тисків 0 - 2 кбар і температурний інтервал 20 - 300 К з відносною похибкою вимірювання сприйнятливості, що не перевищує 0.05%.

У другому розділі «Вплив тиску на магнітні властивості гадолінію» на прикладі гадолінію проведено експериментальне дослідження впливу гідростатичного тиску на магнітну сприйнятливості χ феромагнетика в парамагнітній фазі. На підставі аналізу експериментальних залежностей магнітної сприйнятливості полікристалічного Gd (99.9%), виміряних методом Фарадея в температурному інтервалі 295 – 365 К вище температури Кюрі $T_C = 293$ К, визначені парамагнітна температура Кюрі $\theta = 295$ К і ефективний магнітний момент гадолінію $\mu_{\text{eff}} = 8.1 \pm 0.1 \mu_B$. З експериментальних залежностей $\chi(P)$, виміряних левітаційним методом під тиском P до 1.6 кбар при фіксованих температурах $T = 325.5, 333.5$ і 352.1 К отримано експериментальне значення зміни об'єму $\omega \approx 0.8\%$ при феромагнітному впорядкуванні гадолінію.

Третій розділ «Особливості магнітних властивостей тетраборидів RB_4 ($R = \text{Sm}$ і Yb). Ефекти тиску» присвячено вивченню магнітних властивостей тетраборидів рідкісноземельних металів RB_4 ($R = \text{Sm}$ і Yb) і впливу тиску на їх магнетизм. Відхилення від монотонної залежності параметра кристалічної решітки RB_4 з ростом порядкового номера рідкісноземельного елемента спостерігається для тетраборидів церію, самарію та ітербію, що можливо пов'язано з відхиленням валентності R-іонів від тривалентного стану. На основі аналізу температурних залежностей вище температури Нееля $T_N = 23$ К для SmB_4 встановлено, що внесок в магнітну сприйнятливості тетраборида самарію від парамагнетизму Ван-Флека є домінуючим. На відміну від тетраборида самарію в сполуці YbB_4 ітербій може перебувати в стані змішаної валентності. Експериментально визначений ефективний момент ітербію $\mu_{\text{eff}} = 4.05 \mu_B$ виявився значно нижче магнітного моменту $\mu_{\text{eff}} = 4.54 \mu_B$ іону Yb^{3+} . В роботі показано, що така розбіжність пов'язана з перебуванням 20% іонів ітербію в двовалентному стані Yb^{2+} з нульовим магнітним моментом, що відповідає загальній середній валентності ітербію в сполуці $\text{Yb}^{2.8+}$. Висновок про переважний внесок в магнітну сприйнятливості SmB_4 від парамагнетизму Ван-Флека і знаходження частини іонів ітербію в стані зниженої валентності в сполуці YbB_4 було підтверджено вимірами магнітної сприйнятливості під тиском.

У четвертому розділі «Ефекти гідростатичного тиску на магнітні властивості і електронну структуру сполук RT_4Al_8 ($R = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Lu}; T = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr}$)» досліджено вплив гідростатичного тиску на магнітні властивості сполук ScFe_4Al_8 , YFe_4Al_8 , LuFe_4Al_8 , YMn_4Al_8 , CeCr_4Al_8 , LuCr_4Al_8 . Вимірювання температурних залежностей магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ полікристалічних

зразків ScFe_4Al_8 , YFe_4Al_8 , LuFe_4Al_8 и YMn_4Al_8 були проведені в інтервалі температур 4.2 – 300 К з використанням SQUID-магнітометра. Всі залежності $\chi(T)$ для RFe_4Al_8 мають максимум при температурі близько 100 К, що відповідає температурі Нееля T_N . На відміну від RFe_4Al_8 характерною особливістю сполук RMn_4Al_8 є не тільки відсутність магнітного впорядкування, а й немонотонна температурна залежність сприйнятливості, величина якої на порядок менше сприйнятливості для RFe_4Al_8 . Дослідження впливу тиску P до 2 кбар на магнітну сприйнятливості було проведено для зразків YFe_4Al_8 , YMn_4Al_8 и CeCr_4Al_8 з використанням магнітометра маятникового типу при фіксованих температурах $T = 78, 150$ і 300 К. Відносна похибка вимірювань не перевищувала 0.1%.

Наприкінці розділу проведені розрахунки електронної структури з використанням модифікованого релятивістського методу лінеаризованих MT орбіталей з повним потенціалом (FP-LMTO) і методу лінеаризованих приєднаних плоских хвиль з повним потенціалом (FP-LAPW). Обмінно-кореляційний потенціал враховувався як в рамках наближення локальної щільності (LDA), так і в наближенні узагальненого градієнта (GGA) теорії функціонала щільності (DFT). Для розрахунків електронних структур сполук RT_4Al_8 були використані розкладання по сферичним гармонікам базисних хвильових функцій всередині "muffin-tin" сфер зі збереженням значень головного n і орбітального l квантових чисел, відповідних зовнішнім електронним оболонкам атомів.

В рамках методів DFT розраховано електронний спектр і магнітну сприйнятливості сполук в парамагнітній фазі та їх поведінку при варіаціях параметрів решітки. Отримані результати вказують на домінуючий внесок в магнітну сприйнятливості для сполук RT_4Al_8 від обмінно-посиленого спінового парамагнетизму та на аномально велику величину магнітооб'ємного ефекту в системах RMn_4Al_8 і RCr_4Al_8 . Розрахункові значення добре узгоджуються з експериментальними даними магнітної сприйнятливості та її залежності від тиску, що підтверджує придатність DFT-методу для опису магнетизму складних інтерметалевих сполук 3d-металів.

П'ятий розділ «Магнітооб'ємний ефект в обмінно-посиленому зонному парамагнетика YCo_2 » присвячено вивченню магнітних властивостей і впливу тиску на магнітну поведінку обмінно-посиленого зонного парамагнетика YCo_2 , в якому спостерігається метамагнітний фазовий перехід колективізованих електронів в феромагнітну фазу в магнітних полях 70 Тл. Для цієї сполуки характерні сильна температурна залежність магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ з максимумом при $T = 230$ К, великий магнітострикційний ефект та сильний вплив високого тиску на зміну його магнітних властивостей. Відмінною особливістю цієї інтерметалевої сполуки є експериментальне виявлення феромагнітного упорядкування в приповерхневих шарах монокристалів YCo_2 .

Дослідження впливу тиску на магнітну сприйнятливості YCo_2 були проведені з використанням магнітометра маятникового типу. Згідно з теоретичними розрахунками, домінуючим внеском в магнітну сприйнятливості YCo_2 є обмінно-посилений спіновий парамагнетизм Паулі. Внаслідок великого ефекту обмінного посилення спінового парамагнетизму величина

сприйнятливості проявляє сильну залежність від параметра кристалічної решітки, що може викликати появу феромагнітного упорядкування в приповерхневих шарах монокристалів YCo_2 , в яких спостерігаються істотний розкид міжатомних відстаней.

В роботі для сполуки YCo_2 експериментально виявлений магнітооб'ємний ефект при кінцевих температурах. Використаний в роботі результат детальних розрахунків магнітооб'ємного ефекту в YCo_2 при $T = 0$ К дає значення $d\ln\chi/d\ln V = 15 \pm 2$, що добре узгоджуються з експериментом і підтверджує придатність використаних методів зонного підходу для опису магнетизму металевих систем, близьких до феромагнітної нестабільності.

Шостий розділ «Анізотропія магнітної сприйнятливості Fe_{1+y}Te . Вплив тиску на магнітні властивості сполук FeSe і FeTe » присвячено вивченню магнітних властивостей сімейства високотемпературних залізовмісних надпровідників $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$. Магнітні властивості зразків досліджували на SQUID-магнітометрі в температурному інтервалі $T = 4.2 - 300$ К. Для зразків FeSe надпровідний перехід виявлений в діапазоні температур 6 – 8 К. На температурній залежності $\chi(T)$ монокристалу FeTe у напрямку магнітного поля $H \parallel c$ -вісі особливість при $T = 70$ К пов'язана з АФМ типом упорядкування.

Температурна залежність магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ монокристала FeSe , яка виміряна при різних напрямках магнітного поля, свідчить про наявність анізотропії магнітних властивостей. При дослідженні магнітної анізотропії монокристалічних зразків Fe_{1+y}Te було встановлено, що при проміжній концентрації заліза відбувається зміна знака анізотропії без зміни її величини, що викликано зміною напрямку вектора антиферомагнетизму від напрямку вздовж (ab)-площини до напрямку вздовж c-вісі.

Дослідження магнітної сприйнятливості під тиском до 2 кбар проводили при фіксованих температурах 78 і 300 К за допомогою маятникового магнітометра. Експериментальні залежності сприйнятливості $\chi(P)$ для FeSe і FeTe свідчать про існування ефекту великого позитивного зростання сприйнятливості по тиском $d\ln\chi/dP$ при низьких температурах. Для аналізу експериментальних даних були використані результати розрахунків спінового та орбітального вкладів в магнітну сприйнятливість, при цьому орбітальний внесок становив близько 15% від загального значення парамагнітної сприйнятливості для обох сполук.

Для з'ясування механізму сильного зростання магнітної сприйнятливості сполуки FeTe під тиском був проведений аналіз ефекту впливу тиску на зміну об'єму елементарної комірки V і структурного параметра Z , відповідного до відстані Fe-шару від Te-шару. Зміна параметра Z під тиском пояснює появу великого позитивного значення $d\ln\chi/dP$.

Всі основні висновки, які зроблені в дисертації, отримані здобувачем вперше та в повній мірі відображені в опублікованих роботах. Серед основних висновків особливу наукову значущість набувають наступні результати:

- Встановлено збереження валентного стану іона Sm^{3+} під тиском для сполуки SmB_4 . Виявлено великий додатний ефект тиску на магнітну сприйнятливість

сполуки YbB_4 з проміжною валентністю $\text{Yb}^{2.8+}$, що свідчить про зростання валентності Yb під тиском.

- Виявлено великий магнітооб'ємний ефект для сполуки YCo_2 , що зумовлений значним обмінним посиленням спінового парамагнетизму.
- Експериментально виявлено великий додатний ефект тиску на магнітну сприйнятливості сполук FeTe і FeSe в області низьких температур, що обумовлений домінуючим механізмом зміни під тиском внутрішнього структурно параметра Z .

За змістом і науковою цінністю дисертація є завершеним науковим дослідженням. Зміст автореферату відповідає основним ідеям і висновків дисертації.

Повнота викладу отриманих результатів і зроблених висновків в опублікованих роботах. Вивчення опублікованих здобувачем наукових робіт дозволяє зробити висновок, що отримані результати і сформульовані в дисертаційній роботі висновки повною мірою опубліковані в 7 статтях наукових журналів, що входять до затвердженого МОН України переліку наукових публікацій, в яких повинні бути опубліковані результати дисертації. Шість з семи публікацій входять до міжнародних наукометричних баз даних.

Рекомендації щодо використання результатів і висновків дисертації.

Практичне значення отриманих результатів полягає в наступному:

1) доцільність використання вимірювання баричних залежностей магнітної сприйнятливості у парамагнітному стані для визначення особливостей зміни магнітного впорядкування та температури Кюрі феромагнетиків під дією тиску;

2) результати отриманих експериментальних досліджень магнітних і магнітопружних властивостей вузькозонних систем металів і залізовмісних надпровідників дозволяють прогнозувати зміни їх магнітних характеристик в екстремальних умовах;

3) результати досліджень прояву та співіснування магнітних і надпровідних властивостей надпровідних сполук на основі заліза є перспективними об'єктами їх використання в приладах мікроелектроніці та спінтроніці.

Зауваження по дисертації та автореферату. Щодо дисертаційної роботи вважаю за необхідне висловити наступні зауваження.

1. В першому розділі дисертації не наведено конструкційні особливості оригінального SQUID-магнітометра, на якому проводилися вимірювання магнітних властивостей в області низьких температур.

2. Представляючи в дисертації результати експериментальних досліджень магнітних властивостей сполук RT_4Al_8 , здобувачем було обмежено подання даних про вплив тиску на магнітну сприйнятливості тільки для трьох сполук YFe_4Al_8 , YMn_4Al_8 та CeCr_4Al_8 .

3. У дисертації не обговорюються можливі причини виявленої зміни знака похідної сприйнятливості по тиску для сполуки FeSe при переході від низьких температур до кімнатної температури.

4. У розділах власних досліджень занадто багато таблиць і малюнків, інформація на яких іноді дублюється.

5. При викладенні матеріалу за текстом дисертації мають місце незначні описки та окремі стилістичні помилки.

Але зроблені зауваження стосовно дисертації Кобзар І.П. не стосуються сутності дисертації, не ставлять під сумнів її основні положення і висновки, та не впливають на загальну високу оцінку роботи.

Висновок про відповідність дисертації критеріям, встановленим Положенням про порядок присудження наукових ступенів. Беручи до уваги все вищевикладене, вважаю, що дисертація «Магнітопружні властивості вузькозонних систем на основі 4f- та 3d-металів» є кваліфікаційною науковою роботою, що містить нові науково обґрунтовані результати проведених здобувачем досліджень, та в якій на підставі виконаних автором експериментальних та теоретичних досліджень розв'язане завдання по встановленню закономірностей зв'язку магнітопружних властивостей з електронною структурою для класу вузькозонних сполук на основі 3d- та 4f – елементів, що повною мірою відповідає вимогам п. 9, 11 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567, а її автор Кобзар Ірина Павлівна заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент,
провідний науковий співробітник відділу фазових перетворень
Донецького фізико-технічного інституту
ім. О.О. Галкіна НАН України,
доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник



О.В. Пашенко

Підпис Пашенка Олексія Валентиновича засвідчую:

Вчений секретар
Донецького фізико-технічного інституту
ім. О.О. Галкіна НАН України
к.т.н.




В.Ю. Дмитренко