



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский политехнический
университет Петра Великого»
(ФГАОУ ВО «СПбПУ»)

УТВЕРЖДАЮ
проректор по научной работе
Санкт-Петербургского
политехнического университета Петра
Великого



Ю.В. Фомин
«26» июня 2024 г.

ИНН 7804040077, ОГРН 1027802505279, ОКПО
02068574

ул. Политехническая, д. 29 литера Б,
вн. тер. г. муниципальный округ Академическое,
г. Санкт-Петербург, 195251
тел.: +7(812)552-60-80, office@spbstu.ru

26.06.2024 № 49/353
на № _____ от _____

Отзыв

ведущей организации – Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» на диссертацию Лезовой Ирины Евгеньевны «Теплоемкость и магнитокалорические свойства ряда редкоземельных гранатов, алюминатов и пентафосфатов», представленную на соискание ученой степени кандидата физика-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Актуальность темы. В работе представлены результаты исследования теплоемкости для широкого круга практически значимых материалов – алюминатов, гранатов, пентафосфатов, а также пентофосфатных стекол, легированных различными редкоземельными ионами. Ранее интерес к указанным материалам был продиктован лишь их применимостью для получения высокопрочной керамики и пьезоматериалов, люминофоров, полупроводников и в качестве активного материала в оптических квантовых генераторах. Однако перспективы их использования не ограничиваются указанными выше областями, что вызывает необходимость систематического изучения их различных свойств, в частности, тепловых и магнитных, данные о которых в научной литературе представлены в явно недостаточном количестве.

33-06-611 от 04.07.2024

В диссертации приведены результаты измерений значения теплоемкости указанных материалов в диапазоне температур от 1.9 до 220 К в отсутствие и при приложении внешнего магнитного поля в диапазоне до 9 Т. Для всех исследованных материалов, как кристаллических, так и стеклообразных, был обнаружен значительный магнитокалорический эффект (МКЭ), который заключается в охлаждении материала после приложения и последующего выключения внешнего магнитного поля. Таким образом, актуальность работы обусловлена как получением в ней новой информации о физических свойствах исследованных объектов (алюминатов, гранатов и пентафосфатов), так и перспективами их практического применения в качестве материалов, пригодных для решения задачи магнитного охлаждения.

Исходя из вышеизложенного, тема диссертации соискателя соответствует актуальным задачам современной физики конденсированного состояния.

Структура и содержание работы.

Работа является частью цикла исследований теплоемкости различных гранатов, алюминатов и пентафосфатов, проводимых на оборудовании Ресурсного Центра "Центр диагностики функциональных материалов для медицины фармакологии и наноэлектроники" в Научном парке СПбГУ и поддержана грантами РФФИ (гранты № 16-07-00181 и 18-07-00191). Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы (123 наименования). Работа содержит 102 страницы, включая 40 рисунков и 11 таблиц.

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, представлены цель работы, поставленные задачи, научная новизна, научная и практическая значимость полученных результатов, охарактеризован личный вклад соискателя, приведено краткое содержание диссертации, перечислены основные научные результаты и положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации посвящена краткому обзору литературы по теме диссертационной работы.

Во введении к первой главе обсуждается, что тепловое движение необходимо рассматривать как единый статистический ансамбль ядер и электронов. Во втором параграфе вводится понятие удельной теплоемкости системы, которая

определяется как количество тепла, необходимое для повышения удельной массы системы на один градус. Далее рассмотрены теоретические модели теплоемкости твердых тел (теории Дебая и Эйнштейна), а также описан подход для описания аномалии Шоттки, приводящей к росту теплоемкости в области низких температур, возникающему из-за расщепления энергетических уровней редкоземельных ионов в кристаллическом поле на Штарковские подуровни. Также приведены сведения об использованной в работе методике измерений и некоторых особенностях физических свойств исследованных материалов.

Во второй главе приводятся результаты экспериментальных исследований теплоемкости кристаллов галлий-гадолиниевого граната (GGG) и GGG с примесью эрбия в диапазоне температур от 1.9 до 220 К и в магнитных полях до 9 Тл. Представлена теоретическая интерпретация полученных результатов. На основании экспериментальных результатов произведен расчет энтропии и определен магнитный вклад в ее значение.

Глава 3 посвящена описанию теплоемкости смешанных иттрий-диспрозиевых алюминиевых гранатов. Приведены результаты экспериментальных исследований теплоемкости смешанных монокристаллов гранатов с общей формулой $Du_xY_{3-x}Al_5O_{12}$ различного состава ($x = 0; 0.15; 0.50; 1.00; 1.50, 2.25; 3.00$). Аналогично результатам **главы 2** выполнен расчет различных вкладов в теплоемкость. На основании полученных экспериментальных данных вычислены значения как полной энтропии иттрий-диспрозиевых алюминиевых гранатов, так и магнитного вклада в эти значения.

В **главе 4** рассмотрены особенности низкотемпературной теплоемкости в монокристаллах и стеклах ряда редкоземельных пентафосфатов (NdP_5O_{14} , GdP_5O_{14} , YbP_5O_{14} , SmP_5O_{14} , CeP_5O_{14}).

В подразделах главы 4 представлены температурные зависимости теплоемкости для монокристаллов и стекол пентафосфатов (NdP_5O_{14} , GdP_5O_{14} , YbP_5O_{14} , SmP_5O_{14} , CeP_5O_{14}). Для образцов монокристаллов экспериментальная величина теплоемкости была описана суммой фононного (дебаевского) вклада и вклада аномалии Шоттки, обусловленной заселенностью штарковских уровней и расщепленным основным кramerсовым дублетом. Высказано предположение, что

наблюдаемое различие значений теплоемкости материала, находящегося в стеклообразном или кристаллическом состоянии, может быть связано со структурными особенностями стекла. Далее после проведенной аппроксимации величины теплоемкости рассчитаны температуры Дебая и значения энергии низкоэнергетических возбуждений для ряда редкоземельных пентафосфатов ($\text{NdP}_5\text{O}_{14}$, $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$, $\text{YbP}_5\text{O}_{14}$), а также магнитный вклад в энтропию для всех исследованных соединений.

Полученные значения магнитной энтропии позволили автору предложить использовать монокристаллы и стекла ряда редкоземельных пентафосфатов в качестве элементов для низкотемпературных магнитных рефрижераторов.

В **главе 5** приведены результаты экспериментальных исследований теплоемкости смешанных монокристаллов алюминатов различного состава с общей формулой $\text{Y}_{1-x}\text{Er}_x\text{AlO}_3$ ($x = 0.07; 0.1; 0.15; 0.2; 0.45$). Описан выбор параметров эксперимента: температурный и магнитный диапазоны.

Заключительная часть работы содержит в себе краткие выводы и основные результаты.

В диссертационной работе И.Е. Лезовой получен ряд оригинальных и новых результатов. **Научная новизна** работы определяется, в первую очередь, следующим.

1. В диссертации впервые систематически и достаточно детально исследованы особенности поведения теплоемкости таких материалов, как монокристаллы галлий-гадолиниевого граната, легированного эрбием (GGG:Er); гранаты состава $\text{Y}_{3-x}\text{Dy}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ с различным уровнем замещения иттрия диспрозием ($0 \leq x \leq 3$); смешанные монокристаллы алюминатов состава $\text{Y}_{1-x}\text{Er}_x\text{AlO}_3$ с различным содержанием иттрия ($0 \leq x \leq 0.45$); монокристаллы и стекла различных пентафосфатов AP_5O_{14} , ($A = \text{Nd, Gd, Sm, Ce, Yb}$) в широком температурном диапазоне. При этом для всех рассмотренных соединений дополнительно исследовано влияние внешнего магнитного поля на значение теплоемкости.

2. Предложен универсальный подход для теоретического описания температурных зависимостей теплоемкости во всех исследованных соединениях и проанализирована относительная роль различных вкладов в значение теплоемкости в зависимости от их конкретного типа. Показано, что при наличии в решетке исследуемого материала парамагнитных ионов значение теплоемкости в области низких температур преимущественно определяется вкладом Шоттки и демонстрирует сильную зависимость от величины приложенного магнитного поля, что объясняется расщеплением и смещением штарковских уровней.
3. На основании анализа данных о зависимости значений теплоемкости от величины приложенного магнитного поля определены значения g-фактора для всех исследованных материалов, содержащих парамагнитные ионы – гранатов $Y_{3-x}Dy_xAl_5O_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$), монокристаллов и стекол пентафосфатов AP_5O_{14} ($A = Nd, Gd, Sm, Ce, Yb$), алюминатов $Y_{1-x}Er_xAlO_3$ ($0 \leq x \leq 0.45$).
4. По полученным данным рассчитаны значения полной энтропии и магнитного вклада в энтропию. В результате продемонстрировано наличие у исследованных материалов, содержащих парамагнитные ионы, магнитокалорического эффекта и показана потенциальная возможность их практического использования в системах магнитных рефрижераторов. Обнаружено, что максимальный магнитокалорический эффект наблюдается в смешанных гранатах с диспрозием.

Научная и практическая значимость. Научная значимость диссертационной работы И.Е. Лезовой состоит в получении новой фактической информации о поведении теплоемкости в алюминатах, гранатах и пентафосфатах различного состава, в том числе и о характере влияния внешнего магнитного поля на ее значение, а также в установлении физических механизмов, оказывающих определяющее воздействие за наблюдаемое экспериментально значение теплоемкости в исследованных соединениях в различных температурных диапазонах. Практическая значимость работы определяется тем, что полученные в ней результаты позволяют расширить спектр областей возможного использования исследованных соединений для создания рабочих элементов

различных устройств электроники, в первую очередь, магнитных рефрижераторов. Кроме того, представленные в работе систематические данные о влиянии состава исследованных соединений на их физические свойства могут в перспективе позволить целенаправленно синтезировать материалы с необходимыми для тех или иных конкретных областей применения параметрами.

Обоснованность и достоверность полученных результатов обеспечивается использованием при проведении экспериментальных исследований современных и надежных измерительных методик, отсутствием значимых противоречий в общих выводах из проведенных исследований, согласованностью, где это возможно, полученных в работе результатов с уже имеющимися в мировой научной литературе данными. Основные результаты диссертационной работы известны в научной среде, поскольку они были опубликованы в виде четырех статей в научных журналах, индексируемых в международных наукометрических базах, и докладывались на двух международных научных конференциях по тематике работы.

Замечания.

При моделировании температурных зависимостей теплоемкости в исследованных соединениях автор для некоторых из них использует только два вклада (например, рис. 3.2), а для некоторых – четыре (формула (2.4) на стр. 46 работы, рис. 2.2). Кроме констатации факта достижения лучшего описания полученных экспериментальных данных хотелось бы видеть предположения автора о том, с какими особенностями строения или свойств различных соединений это связано.

2. При расчете вклада аномалии Шоттки в значение теплоемкости в работе используется несколько подгоночных параметров (два или три), связанных с энергетическим положением дублетных уровней, а затем анализируется выявленное их изменение при варьировании состава соединения или значения внешнего магнитного поля. Необходимо было бы указать, насколько однозначно значения этих параметров могут быть определены в рамках использованного автором подхода и/или какова погрешность представленных в работе значений.

3. Согласно результатам расчетов значений энтропии, проведенных

автором для монокристаллов $Y_{3-x}Dy_xAl_5O_{12}$, изменение магнитной энтропии в области низких температур имеет различный знак в зависимости от конкретного состава соединения (положительный вклад при малом содержании иттрия и отрицательный – при большом, см. рис. 3.7). В чем заключается физическая причина данного различия?

4. Автор делает вывод о возможности использования ряда из исследованных соединений для создания магнитных рефрижераторов на основании значения изменения магнитной части энтропии при приложении магнитного поля и его сравнения с данными для известных магнитокалорических материалов. Следовало бы привести оценки значения максимально достижимого адиабатического изменения температуры при приложении магнитного поля заданной индукции.

5. Первое положение, вынесенное на защиту, сформулировано некорректно, поскольку оно указывает только на факт проведения автором экспериментальных исследований, а не представляет собой научный вывод, следующий из результатов проведенной работы.

Указанные замечания не снижают научной и практической значимости представленной И.Е. Лезовой диссертационной работы.

Заключение. Диссертационная работа Лезовой Ирины Евгеньевны на тему «Алюминатов и пентафосфатов» посвящена актуальной тематике, содержит новые научно и практически значимые результаты и является самостоятельной и вполне законченной научной работой, содержание которой соответствует паспорту научной специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния. Диссертационная работа удовлетворяет требованиям к кандидатским диссертациям, предъявляемым Санкт-Петербургским государственным университетом и установленным приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском университете». Автор работы – Лезова Ирина Евгеньевна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика

конденсированного состояния.

Доклад Лезовой И.Е. по теме диссертации заслушан и обсужден на заседании Высшей инженерно-физической школы Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого (протокол № 25 от 25.06.2024).

Отзыв ведущей организации подготовил:

профессор Высшей
инженерно-физической школы
СПбПУ Петра Великого,
докт. физ.-мат. наук, профессор



В.Э. Гасумянц

Председатель заседания:
директор Высшей
инженерно-физической школы
СПбПУ Петра Великого,
докт. физ.-мат. наук, доцент



И.С. Мухин

Сведения о ведущей организации: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» (ФГАОУ ВО «СПбПУ»), ул. Политехническая, д. 29 литера Б, вн. тер. г. муниципальный округ Академическое, Санкт-Петербург, 195251, тел.: +7 (812) 552-60-80, e-mail: office@spbstu.ru.