

Заключение диссертационного совета МГУ.014.8

по диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Решение диссертационного совета от «20» декабря 2024 г. №171

О присуждении Кульчу Александру Николаевичу ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Фазы внедрения на основе кубической структуры $R\text{Ga}_3$ в системах R-T-(Ga,Ge) (R = Sm, Gd-Dy; T = Cr, Mn)» по специальности 1.4.15 – Химия твердого тела принята к защите диссертационным советом 8 ноября 2024 г., протокол № 163.

Соискатель Кульчу Александр Николаевич, 1996 года рождения. В 2020 году соискатель с отличием окончил магистратуру факультета наук о материалах Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования (ФГБОУ ВО) «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» по направлению подготовки «Химия, физика и механика материалов». В 2024 году Кульчу Александр Николаевич окончил очную аспирантуру факультета наук о материалах ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» по направлению «Химические науки».

Соискатель работает инженером в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова с 01.11.2024 года.

Диссертация выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова».

Научный руководитель – Шевельков Андрей Владимирович, доктор химических наук, член-корреспондент РАН, заведующий кафедрой неорганической химии химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова.

Официальные оппоненты:

Пресняков Игорь Александрович, доктор физико-математических наук, лаборатория ядерно-химического материаловедения кафедры радиохимии Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, ведущий научный сотрудник

Кискин Михаил Александрович, доктор химических наук, профессор РАН, Лаборатория химии координационных полиядерных соединений, института общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, ведущий научный сотрудник.

Турсина Анна Ильинична, кандидат химических наук, доцент, Лаборатория физико-химического анализа кафедры общей химии Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, старший научный сотрудник
дали положительные отзывы на диссертацию.

Выбор официальных оппонентов обосновывался компетентностью и наличием публикаций в области синтеза и исследования структуры и свойств интерметаллических соединений, магнетохимических исследований соединений переходных металлов и электронной структуры неорганических соединений

Соискатель имеет 12 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 12 работ, из них 3 статьи; все 3 статьи опубликованы в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности и отрасли наук.

1. **Kulchu A.N.**, Khalaniya R.A., Mironov A.V., Khrykina O.N., Verchenko V.Yu., Stern R., Shevelkov A.V. Impact of Ge Doping on Structural and Magnetic Ordering in RMn_xGa_3 and $\text{R}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{12-y}\text{Ge}_y$ ($\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}; x \leq 0.25, y \approx 1.0-3.3$). // Inorg. Chem. 2023. V. 62. №33. PP. 13348-13361. (JIF – 4.3 (WoS), Q1 по WoS; 0.875 п.л.; доля участия 60%)
2. **Kulchu A.N.**, Khalaniya R.A., Mironov A.V., Bogach A.V., Aksenov S.M., Lyssenko K.A., Shevelkov A.V. Interplay of two magnetic sublattices in related compounds $\text{Sm}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{6-y}\text{Ge}_y$ ($x = 0.1-0.3, y = 0.6-1.0$) and $\text{Sm}_4\text{MnGa}_{12-y}\text{Ge}_y$ ($y = 3.0-3.5$) with

different ordering of empty and filled (Ga,Ge)₆ octahedra. // Dalton Trans. 2024. V. 53. №4. PP. 1506-1516 (JIF – 3.5 (WoS), Q1 по WoS; 0.69 п.л.; доля участия 60%)

3. **Kulchu A.N.**, Khalaniya R.A., Kozlyakova E.S., Aksenov S.M., Shevelkov A.V. Structural order and disorder within novel antiferromagnetic RCr_xGa_{3-y}Ge_y and R₄Cr_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y intermetallic compounds (R = Tb, Dy). // J. Alloys and Compd. 2025. V.1010, 177109 (JIF – 5.8 (WoS), Q1 по WoS; 0.75 п.л.; доля участия 60%)

На диссертацию и автореферат поступил 1 дополнительный положительный отзыв от доктора химических наук, профессора РАН, заведующего кафедрой физической химии, МФТИ, Физтех Винника Дениса Александровича.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований:

1. С использованием оригинальных методик выращены и охарактеризованы кристаллы фаз внедрения общего состава RT₈(Ga,Ge)₃ (R = Sm, Gd-Dy; T = Cr, Mn). Показано, что по мере увеличения содержания 3d-металла структура фаз меняется от дефицитного перовскита к упорядоченным вариантам структурных типов Y₄PdGa₁₂ и K₂PtCl₆, при этом показано, что образование упорядоченных фаз становится возможным только при частичном замещении Ga на Ge.
2. Экспериментально установлено, что в ряде случаев сверхструктурных фаз, а именно, Dy₄Cr_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y, Tb₄Mn_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y и Sm₂Mn_{1-x}Ga_{6-y}Ge_y наблюдаются отклонения от идеальных структур, выражающиеся в наличии вакансий в подрешетке переходного металла, что приводит к смещению атомов Ga/Ge из своих позиций по направлению к вакансии.
3. По данным магнитных измерений выявлено, что спиновая структура Cr в неупорядоченных фазах RCr_xGa_{3-y}Ge_y (R = Tb, Dy) не вносит значимый вклад в магнитное поведение полученных соединений, которые демонстрируют антиферромагнитное упорядочение за счет 4f-электронов редкоземельного элемента. Однако влияние хрома на магнитную подрешетку атомов R становится заметным в сверхструктурных фазах R₄Cr_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y (R = Tb, Dy) с большим содержанием Cr, которое проявляется в слабом неколлинеарном антиферромагнетизме R.

4. Установлено, что в фазах с Mn, помимо антиферромагнитного упорядочения редкоземельного элемента, происходит ферромагнитное упорядочение Mn, причем сверхструктурное упорядочение, приводит не только к увеличению T_c , но и сильному взаимодействию двух магнитных подсистем. Упорядочение Mn вызывает частичное ферромагнитное упорядочение редкоземельного элемента ($R = \text{Gd-Dy}$), которое в области низких температур превращается в неколлинеарную магнитную структуру из-за антиферромагнитного упорядочения оставшейся части магнитного момента.
5. В фазах с $R=\text{Sm}$ обе взаимодействующие спиновые системы (Mn и Sm) демонстрируют ферромагнитное упорядочение; причем под воздействием Mn спины Sm упорядочиваются при достаточно высоких температурах, а при переходе к фазе с большим содержанием Mn обе температуры Кюри значительно увеличиваются.
6. На примере фазы $\text{Gd}_4\text{MnGa}_{12-y}\text{Ge}_y$ показано, что магнитные характеристики (T_N , T_c , $\mu_{\text{нас}}$ и $\mu_0 H_c$) чувствительны к содержанию Ge в фазе. Его увеличение приводит к незначительному снижению T_N и резкому падению T_c , а магнитный момент насыщения ($\mu_{\text{нас}}$) и коэрцитивная сила ($\mu_0 H_c$) имеют противоположные зависимости с максимумом и минимумом, соответственно, при $y = 1.8$.

Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. Положения, выносимые на защиту, содержат новые научные результаты и свидетельствуют о личном вкладе автора в науку:

1. Выявленные закономерности фазообразования и зависимость кристаллического строения фаз внедрения $\text{RT}_8(\text{Ga,Ge})_3$, где $R = \text{Sm, Gd-Dy}$; $T = \text{Cr, Mn}$ от содержания Ge.
2. Определенное кристаллическое строение и его локальные особенности в фазах внедрения $\text{RT}_8(\text{Ga,Ge})_3$.
3. Взаимодействие двух магнитных подподсистем (R и T) и их роль в магнитном поведении фаз внедрения $\text{RT}_8(\text{Ga,Ge})_3$.
4. Выявленная взаимосвязь между содержанием Ge и магнитными свойствами в фазе $\text{Gd}_4\text{MnGa}_{12-y}\text{Ge}_y$ ($y = 1.3-3.4$).

На заседании 20 декабря 2024 года диссертационный совет принял решение присудить Кульчу А. Н. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 24 человек, из них 12 докторов наук по специальности 1.4.15 – химия твердого тела, участвовавших в заседании, из 29 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 24, против - нет, недействительных бюллетеней - нет.

Заместитель председателя

диссертационного совета МГУ.014.8

д.х.н., член-корр. РАН

Гудилин Е.А.

Ученый секретарь

диссертационного совета МГУ.014.8

к.х.н.

Еремина Е.А.

20.12.2024