

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию Александра Николаевича Кульчу
«Фазы внедрения на основе кубической структуры $R\text{Ga}_3$ в системах R-T-
(Ga,Ge) (R = Sm, Gd-Dy; T = Cr, Mn)»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.15 – химия твердого тела

Тройные интерметаллиды из систем РЗЭ – переходный металл – р-элемент могут проявлять полезные физические свойства благодаря взаимодействию двух электронных подсистем – 4f- и d-электронных. Исследование взаимодействий структура – состав – свойства имеет как практическое, так и теоретическое значение.

В отличие от структур срастания с кубической фазой $R\text{Ga}_3$ структурного типа AuCu_3 , физические свойства которых в основном определяются природой РЗЭ R, магнитное поведение кубических фаз внедрения общего состава RT_8Ga_3 во многом зависит от природы переходного металла. Отдельные исследования фаз внедрения с Cr и Mn показали сложное магнитное поведение, включающее ферро- и ферромагнитные свойства, что обусловлено магнитной подрешеткой переходного металла. Кроме того, частичное замещение Ga на Ge может приводить к значительным изменениям физических характеристик фаз. В своей диссертационной работе А.Н. Кульчу поставил целью проанализировать влияние условий синтеза на строение и физические свойства фаз внедрения на основе $R\text{Ga}_3$ в системах R – T – Ga(Ge), где R = Sm, Gd – Dy, T = Cr, Mn. В связи с имеющимися противоречиями и нестыковками в литературных данных по физическим свойствам, а также неполными экспериментальными данными о возможных соединениях описанного состава цель работы представляется **актуальной и практически значимой**.

Диссертационная работа изложена на 145 страницах, содержит введение, литературный обзор, экспериментальную часть с описанием метода синтеза соединений и их исследования, главу с обсуждением результатов, заключение с выводами, список литературы, включающий 169 ссылок, и приложение. Во введении соискатель обосновывает актуальность выбранной темы, перечисляет цель и задачи, метод синтеза и методы исследования, обосновывает научную и практическую значимость работы, приводит положения, выносимые на защиту. В литературном обзоре (глава 2) дан анализ имеющихся сведений о тройных соединениях, производных от кубической структуры $R\text{Ga}_3$ – структурах срастания и структурах внедрения. Последние могут быть упорядоченными (структурные

типы Y_4PdGa_{12} и K_2PtCl_6) и неупорядоченными (RT_8Ga_3). Обсуждаются магнитные свойства тройных фаз, а также влияние на магнитные характеристики частичного замещения Ga на Ge, из чего вполне логично вытекает **постановка задачи** (раздел 2.5) настоящего исследования.

В экспериментальной части (глава 3) подробно описаны методика синтеза монокристаллов и методы их исследования, такие как порошковая и монокристаллическая дифракция, рентгеноспектральный микроанализ, измерение магнитных свойств и теплоемкости. Представленные таблицы по условиям синтеза кристаллов из расплава Ga, а также содержащие кристаллографические данные и параметры уточнения монокристаллов, позволяют оценить объем и качество проведенной экспериментальной работы и сделать вывод о **достоверности** полученных данных.

Обсуждение результатов (глава 4) состоит из трех разделов. В первом анализируется влияние условий синтеза на области существования фаз внедрения RT_8Ga_3 , во втором разделе подробно описываются кристаллические структуры фаз внедрения трех типов – неупорядоченные фазы $RT_8(Ga,Ge)_3$ и упорядоченные $R_4T_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$ ($R = Sm, Gd-Dy; T = Cr, Mn$) и $Sm_2Mn_{1-x}Ga_{6-y}Ge_y$. В третьем разделе приводятся результаты магнитных измерений фаз всех трех типов, а также анализируется зависимость магнитных свойств от содержания германия на примере фазы $Gd_4MnGa_{12-y}Ge_y$ ($y = 1.3-3.2$). Хотелось бы особо отметить широкий спектр физических свойств, которыми были охарактеризованы новые соединения, а именно: магнитная восприимчивость, намагниченность, коэрцитивная сила, магнитная энтропия, теплоемкость, относительная охлаждающая способность. Успешный синтез 11 новых фаз на основе кубической структуры RGa_3 , определение пары элементов - РЗЭ и переходного металла, для которых образование фаз внедрения представляется возможным в данных условиях, измерение в широком диапазоне температур физических свойств подчеркивают **научную новизну** диссертационной работы.

Основные результаты работы в сжатой форме соискатель привел в Заключение (глава 5) и сформулировал выводы, которые показывают, что все поставленные задачи выполнены и цель работы достигнута.

Использование современных приборов и методик исследования не вызывают сомнений в достоверности полученных результатов и свидетельствуют о наличии у Кульчу А.Н. высокой квалификации и необходимых профессиональных навыков. Работа является полностью завершенной, по сути работы замечаний нет.

Особо хочется отметить ясность и четкость изложения материала, целостность работы как единого исследования. Несмотря на то, что большая часть «Обсуждения результатов»

посвящена физическим свойствам, главная заслуга автора состоит именно в получении новых фаз и определении их кристаллических структур.

Данные о структурах 11 новых фаз были депонированы в международную структурную базу данных CCDC. Основные результаты работы опубликованы в высокорейтинговых международных научных журналах. Автореферат полностью отражает содержание диссертации, которая представляет из себя законченное научное исследование.

По работе имеются следующие замечания:

- 1) При обсуждении результатов в разделе **4.1 Синтез и область гомогенности фаз внедрения $RT_8(Ga,Ge)_3$** , где $R = Sm, Gd-Dy$; $T = Cr, Mn$ автор анализирует зависимость содержания Ge в фазах, а также параметров элементарных ячеек от содержания Ge в исходной смеси. При определении области гомогенности исследуют зависимости параметров ячейки (или какого-то свойства) от состава фазы, а не от состава исходной смеси. Обычно изучение области гомогенности проводят при построении изотермического сечения системы или ее части. Такие исследования в рамках данной работы не проводили. Фазы внедрения были синтезированы автором в неравновесных условиях. Поэтому можно говорить лишь о том, что образцы фаз находятся в пределах какой-то области гомогенности, сама же область гомогенности, т.е. ее границы не были определены.

Кроме того, как показано в работе, параметры ячейки новых соединений зависят не только от соотношения Ga/Ge, но и от содержания переходного элемента. Вследствие этого зависимость параметров ячейки от состава фазы в области гомогенности будет иметь довольно сложный характер.

В связи с вышеизложенным было бы корректнее вести речь не об областях гомогенности, а об областях существования фаз.

- 2) Для фаз с внедрением Cr при малом содержании Ge наблюдается тетрагональное искажение изначально кубической структуры. При увеличении содержания Ge идет образование сверхструктурных фаз с большим содержанием Cr $R_4Cr_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$.

Для соединений с Mn добавление даже малого количества Ge сразу приводит к образованию сверхструктурных фаз, минуя стадии твердого раствора и тетрагонального искажения кубической структуры. При этом сначала образуется фаза с наибольшим содержанием Mn $Sm_2Mn_{1-x}Ga_{6-y}Ge_y$, а при дальнейшем увеличении количества Ge, образуется фаза с меньшим содержанием Ge - в $Sm_4Mn_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$.

Автор не предлагает объяснение этим различиям в фазообразования для Cr- и Mn-содержащих фаз.

- 3) В случае выращивания кристаллов из расплава следует проводить рентгеноспектральный микроанализ не только поверхности монокристаллов, но и на отполированных образцах, чтобы оценить однородность кристаллов, поскольку в результате синтеза кристаллов из расплава могут возникнуть неоднородности двух типов. Во-первых, кристалл может представлять одну фазу, но иметь неоднородность из-за меняющегося содержания атома внедрения по объему кристалла. А во-вторых, кристалл может быть и не однофазным. Он может быть построен, например, из двойного интерметаллида $R\text{Ga}_3$ и из тройного $R_4\text{Cr}_{1-x}\text{Ga}_{12-y}\text{Ge}_y$. Сам автор при обсуждении изменения наклона кривой температурной зависимости магнитной восприимчивости делает предположение о возможной неоднородности кристалла по содержанию Ge.
- 4) Поскольку точность определения состава новых фаз имела большое значение, для стандартизации результатов измерений ЛРСА следовало бы синтезировать и использовать свой стандарт – какое-либо соединение с постоянным составом из тех же элементов, что и исследуемое.
- 5) В таких словосочетаниях, как «сверхструктурные фазы типа $R_2T\text{Ga}_6$ », «в образовании сверхструктурных фаз типа $R_4T\text{Ga}_{12}$ » использование слова «тип» считаю некорректным, поскольку на ум приходит сразу «структурный тип». Однако в данном случае речь о структурном типе не идет. Слово «тип» можно было бы просто опустить, либо заменить на «состав», и смысл фраз от этого бы не изменился.

Высказанные замечания, а также небольшое количество неудачных выражений и пунктуационных ошибок не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы А.Н. Кульчу. Содержание диссертации отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода и соответствует паспорту специальности 1.4.15 – «химия твердого тела» (по химическим наукам) и критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а сама диссертация оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите

диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель **Кульчу Александр Николаевич** заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 – «химия твердого тела».

Официальный оппонент:

кандидат химических наук, доцент,
старший научный сотрудник кафедры общей химии

химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»

Турсина Анна Ильинична



10.12.2024

Контактные данные:

Тел. +7(495)9394354, эл. почта: anna-tursina@yandex.ru

Специальность, по которой оппонентом защищена диссертация: 02.00.01 – «Неорганическая химия».

Адрес места работы: 119991 ГСП-1, г. Москва, Ленинские Горы д. 1, строение 3, химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

