

**ОТЗЫВ официального оппонента**  
**на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук Полевик Анастасии Юрьевны на тему: «Дизайн и направленный синтез новых соединений со структурой срастания на основе интерметаллических фрагментов типа  $\text{AuCu}_3$  с  $d$ - и/или  $f$ -магнитными подрешётками» по специальности 1.4.1. Неорганическая химия**

Кристаллические структуры интерметаллидов (ИМ) и интерметаллических соединений (ИМС) формируют обособленный раздел неорганической кристаллохимии, который традиционно рассматривается в качестве самостоятельного. При этом, по структурному разнообразию, не уступающий своим аналогам. В частности, на сегодняшний день число ИМ и ИМС составляет более 20000, которые кристаллизуются в более чем 2000 структурных типах. Уникальное структурное разнообразие, нетривиальные химические связи и электронное строение открывают широкие перспективы для применения ИМ и ИМС в термоэлектрике, спинтронике, микро- и нанoeлектронике и гетерогенном катализе.

Одним из наиболее распространенным структурным типом является  $\text{AuCu}_3$  (который входит в десятку), а по количеству представителей он занимает шестое место среди тройных соединений и третье место среди бинарных соединений. В диссертационной работе Полевик А.Ю. разрабатывается подход к кристаллохимическому дизайну и направленному синтезу нового класса интерметаллических соединений, характеризующихся наличием двух магнитных подсистем ( $d$ - и  $f$ -типа), локализованных в различных структурных блоках (типов  $\text{AuCu}_3$  и  $\text{BaAl}_4 / \text{AB}_2\text{X}_2$ ). Ключевая идея такого подхода заключается в создании соединений с гетерометаллическими фрагментами, где во фрагменте типа  $\text{AuCu}_3$  сочетается пара металлов одной природы (например, два  $d$ -металла), а в смежном блоке присутствует металл иной природы (например,  $f$ -элемент). Такой «модулярный» подход хорошо известен, а применительно к ИМ и ИМС он позволяет не только обогатить кристаллохимию «модулярных» структур новыми примерами, но также установить корреляцию между составом, геометрией фрагментов и

физическими свойствами, а также создает предпосылки для их целенаправленной модификации. В этой связи нет никаких сомнений в актуальности диссертационной работы Полевик А.Ю.

Диссертационная работа Полевик А.Ю. состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 256 страницах машинописного текста, содержит 124 рисунка (включая 2 рисунка в Приложении) и 78 таблиц (включая 46 таблиц в Приложении). Список литературы включает 227 ссылок на литературные источники.

Во **введении (Глава 1)** диссертант обосновывает актуальность работы, определяет ее цели и задачи, рассматривает научную новизну и практическую значимость полученных результатов, приводит данные об апробации работы на различных конференциях, приводит количество опубликованных по теме диссертации научных публикаций, указывает личный вклад в исследования, а также формулирует основные защищаемые положения, которые раскрываются и обосновываются в последующих главах.

**Глава 2** представляет собой достаточно подробный и детальный **обзор литературы** и обобщение кристаллохимических данных по теме диссертации. В частности, представлен глубокий и систематизированный анализ структурных типов, лежащих в основе работы:  $\text{AuCu}_3$ ,  $\text{BaAl}_4$  и его тройных производных ( $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$ ,  $\text{BaPd}_2\text{As}_2$  и др.), а также известных структур срастания. Отдельно рассмотрены богатые платиной фосфид-платиниды, что создает прочную базу для понимания синтезированных автором фаз. Выводы обзора логично подводят к постановке задачи на основе рассмотренных принципов модулярно-блочного строения ИМ и ИМС.

**Глава 3** (экспериментальная часть) подробно описывает методики синтеза – высокотемпературный ампульный синтез и рост кристаллов из расплавов металлических флюсов (Pb, Bi, In, Sn). Особо следует отметить тщательную оптимизацию условий синтеза (температура, время, скорость охлаждения), которая позволила получить кристаллы, пригодные для

структурного анализа. Методы характеризации (РФА, РСА на монокристаллах и поликристаллах, СЭМ-ЭДС, магнитные измерения, DFT-расчеты) являются современными и адекватными поставленным задачам.

Наиболее содержательная **Глава 4** (Результаты и обсуждение) разделена на две основные части. Первая часть (**раздел 4.1**) посвящен систематическому поиску и характеризации новых четверных фосфид-платинидов со структурой срастания типа  $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$  в системах  $R\text{--Pt--M--P}$ . В подразделах 4.1.1–4.1.3 автор подробно описывает результаты поискового синтеза в системах с европием, кальцием, а также в системе  $\text{Eu--Pt--Mn--Ge}$ . Показано, что метод роста кристаллов из расплава металлических флюсов (Pb, Bi, In) с оптимизированными температурно-временными режимами позволяет получать кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Особо следует отметить, что замена свинца на висмут в качестве флюса оказалась критичной для получения кристаллов, что позволило корректно измерить магнитные свойства. В результате автором впервые синтезировано и структурно охарактеризовано 17 новых соединений, включая фазы с различными комбинациями  $R$  (Ca, Eu) и  $M$  (Al, Ga, In, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn). Для большинства из них уточнены кристаллические структуры по данным монокристалльного рентгеноструктурного анализа, а для трех ( $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_{2.96}$ ,  $\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_{2.94}$  и  $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{ZnP}_{3.34}$ ) проведено уточнение методом Ритвельда по порошковым данным.

В подразделе 4.1.6 описан новый уникальный структурный тип  $\text{Eu}_2\text{Pt}_6\text{Cu}_2\text{P}_{3.00}$ , который является производным от  $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ , который построен путем чередования вдоль оси  $c$  тройного блока типа  $\text{CaBe}_2\text{Ge}_2$  с блоком типа  $\text{AuCu}$ . Этот факт расширяет представления о гибкости срастающихся фрагментов и демонстрирует, что замещение может затрагивать не только центрирующие атомы, но и каркасные позиции. Далее в разделе 4.1.7 автор проводит детальный геометрический анализ искажений кубооктаэдрических и тройных блоков при срастании, сопоставляя их с параметрами соответствующих бинарных и тройных прототипов.

Установлено, что степень искажения коррелирует с разницей параметров прототипов, причем в случае Са-содержащих соединений искажения выражены слабее, чем в Eu-аналогах, что объясняется лучшей геометрической совместимостью блоков.

В подразделе 4.1.8 представлены результаты квантово-химических расчетов электронной структуры. С использованием функционала  $r^2$ SCAN в рамках DFT автором показано, что все четверные фосфид-платиниды являются металлами с доминирующим вкладом  $5d$ -состояний Pt и, при наличии,  $3d$ -состояний  $M$ -металла вблизи уровня Ферми. Для соединений с Cr, Mn, Fe проведены спин-поляризованные расчеты, которые предсказывают ферромагнитное упорядочение  $3d$ -подрешетки и антиферромагнитный обмен между Eu и  $3d$ -металлом. Анализ зарядов по Бейдеру и расчеты СОНР/ЛОНР позволили количественно оценить перенос заряда и вклад различных взаимодействий в общую ковалентность. Показано, что основную стабилизацию обеспечивают связи Pt–P (54–62% ковалентности), тогда как вклады Pt–Pt и Pt– $M$  существенно меньше, но их многочисленность делает их значимыми. Это согласуется с анализом ELF, который выявил домены, соответствующие как парным связям Pt–P и Pt–Al, так и неподеленным парам фосфора.

Магнитные свойства исследованы в подразделе 4.1.9 на монокристаллах и поликристаллических образцах. Для соединений с двумя магнитными подрешетками ( $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{MP}_{4-x}$ ,  $M = \text{Cr, Mn, Fe}$ ) установлено ферромагнитное упорядочение с температурами Кюри от 80 до 185 К. При этом взаимодействие между подрешетками антиферромагнитно, что приводит к пониженным значениям намагниченности насыщения и, в случае Mn, к эффекту обменного смещения. Для соединений только с подрешеткой Eu ( $M = \text{In, Zn}$ , а также  $\text{Eu}_2\text{Pt}_6\text{Cu}_2\text{P}_{3.00}$ ) обнаружены метамагнитные переходы и сильная магнитная анизотропия с легкой осью в плоскости  $ab$ . В случае  $\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{MP}_{4-x}$  ( $M = \text{Cr, Mn, Fe}$ ) магнитное упорядочение наблюдается при более низких температурах (15–55 К).

В подразделах 4.1.10–4.1.14 описаны новые семейства четверных фаз, обнаруженные в ходе поиска, но не относящиеся к структурам срастания типа  $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ . К ним, в частности, относятся гексагональные фазы  $R_6\text{Pt}_{21-x}\text{Cu}_x\text{P}_9$  ( $R = \text{Ca}, \text{Eu}$ ), для которых установлено, что медь замещает платину в определенных кристаллографических позициях, формируя сложный каркас. Также выделено семейство  $\text{Sr}_4\text{Pt}_{26-x}\text{M}_3\text{P}_9$  ( $M = \text{Ga}, \text{In}, \text{Fe}$ ) с утроенными островными кубооктаэдрическими блоками типа  $\text{AuCu}_3$ , которые соединяются через Pt–P каркас, образуя каналы, занятые атомами Sr. Эти соединения демонстрируют сильную анизотропию и, в случае  $M = \text{Fe}$ , ферромагнитный переход с  $T_c \sim 50$  К и коэрцитивной силой примерно 3.5 Тл, что позволяет отнести их к магнитотвердым ферромагнетикам. Наконец, в системах  $R\text{–Pt–Ni–P}$  ( $R = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Eu}$ ) обнаружены фазы  $R_6\text{Pt}_{30-x}\text{Ni}_{17+y}\text{P}_{22}$ , структура которых является тетрагональным вариантом типа  $\text{Ce}_3\text{Pt}_{23}\text{Ge}_{11}$  и включает вложенные суперкубооктаэдры. Для Eu-содержащего соединения показано ферромагнитное упорядочение при  $T_c \sim 5$  К с моментом  $\sim 6.5$   $\mu\text{B}$  на атом Eu. В случае кристаллов, полученных в системе Ba–Pt–Ni–P, реальный состав кристаллов сильно отклоняется от заложенной стехиометрии. Это может быть связано с тем, что радиус Ba существенно больше радиусов Eu и его аналогов, поэтому в системе Ba–Pt–Ni–P невозможно образование такой фазы.

Второй блок (**раздел 4.2**) посвящен новым тройным соединениям, обнаруженным в ходе направленного синтеза. Здесь описано восемь новых фаз. В подразделе 4.2.1 представлен новый тройной фосфид  $\text{CaPt}_4\text{P}_6$ , являющийся производным структурного типа  $\text{PtP}_2$ . Новое соединение является довольно уникальным представителем своей тройной системы, поскольку содержит более 50 атомных % фосфора, и в его структуре присутствуют связи P–P, что приводит к тому, что в полученном соединении отсутствуют взаимодействия Pt–Pt, а каркас основан на взаимодействиях Pt–P и P–P. В подразделе 4.2.2 охарактеризованы два новых фосфид-платинида  $\text{Sr}_5\text{Pt}_{12}\text{P}_9$  и  $\text{BaPt}_3\text{P}_2$  с клатратоподобными структурами, не имеющими аналогов в литературе. Их каркасы построены из анионоцентрированных полиэдров

{PPt<sub>4</sub>} и {PPt<sub>5</sub>}, а полости заняты катионами Sr или Ba; при этом установлено, что Sr<sub>5</sub>Pt<sub>12</sub>P<sub>9</sub> является металлом, а BaPt<sub>3</sub>P<sub>2</sub> – полупроводником с щелью 0.24 эВ, что подтверждено расчетами DOS и COHP. В подразделе 4.2.3 описаны изоструктурные тройные тетрелид-платиниды Pt<sub>5</sub>Mn<sub>2</sub>Si и Pt<sub>5</sub>Mn<sub>2</sub>Ge (характеризующиеся структурным типом Rh<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>As), которые синтезированы как в виде монокристаллов (случайно, при взаимодействии с кварцевой ватой), так и в виде однофазных поликристаллических образцов (дуговой плавкой с последующим отжигом). Оба соединения являются ферромагнетиками с температурами Нееля ~80 и ~100 К соответственно, что подтверждено магнитными измерениями. В подразделе 4.2.4 представлены тройные плюмбид-платиниды Eu<sub>2</sub>Pt<sub>3</sub>Pb<sub>5</sub> и SrPt<sub>2</sub>Pb<sub>4</sub> (структурные типы Y<sub>2</sub>Rh<sub>3</sub>Sn<sub>5</sub> и NdRh<sub>2</sub>Sn<sub>4</sub>, соответственно), образующие сложные каркасы с ковалентными связями Pt–Pb и Pb–Pb. Eu<sub>2</sub>Pt<sub>3</sub>Pb<sub>5</sub> является ферромагнетиком с T<sub>c</sub> ~ 85 К, что контрастирует с его стannидным аналогом Eu<sub>2</sub>Pt<sub>3</sub>Sn<sub>5</sub>, являющимся антиферромагнетиком. Наконец, в подразделе 4.2.5 описан новый германид EuPt<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub> (структурный тип YNi<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>), который является первым богатым платиной соединением, полученным в системе Eu–Pt–Ge. Со структурами плюмбид-платинидов SrPt<sub>2</sub>Pb<sub>4</sub> и Eu<sub>2</sub>Pt<sub>3</sub>Pb<sub>5</sub>, описанных ранее, соединение EuPt<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub> роднит то, что его тоже можно представлять как двухслойную структуру, где слои повернуты друг относительно друга на 180° в плоскости *ac*.

В завершающем **разделе 4.3** автор обобщает особенности фазообразования, выделяя ключевые факторы: наличие прототипов обоих блоков, геометрическая совместимость, возможность частичного замещения и роль флюса. Показано, что выбранный метод поискового синтеза из расплавов металлических флюсов является эффективным инструментом для открытия новых фаз в многокомпонентных системах. Все полученные структурные данные депонированы в соответствующие базы структурных данных, что подтверждает их научную значимость.

В **Выводах** коротко сформулированы основные результаты диссертационной работы. Научная новизна и практическая значимость работы не вызывают сомнений. Автором впервые систематически исследованы десятки четверных систем и синтезировано 37 новых тройных и четверных соединений. Фундаментально расширено семейство структур срастания типа  $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$ , установлены закономерности их образования и магнитного поведения. Открыты новые структурные типы и новые семейства соединений. Результаты могут быть использованы для прогнозирования новых материалов на основе ИМ и ИМС с заданными магнитными свойствами.

**Автореферат** в полной мере отражает содержание текста диссертации.

По результатам проведенных исследований диссертантом **опубликовано** 9 научных статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности и отрасли наук. Результаты работы были представлены на 20 всероссийских и международных конференциях в виде устных и стендовых докладов.

По тексту диссертации и автореферату можно высказать следующие вопросы и комментарии общего или дискуссионного характера:

1. Благодаря очевидному модулярному строению полученных соединений можно было существенно продвинуться в кристаллохимических выводах, не ограничившись лишь формальной констатацией наличия тех или иных модулей, но проследить соответствующие модулярные или полисоматические серии. Это существенно украсило бы данную работу. Тем не менее, надо признать, что данный анализ требует определенных навыков и вполне может быть выполнен в дальнейшем, если диссертант продолжит работу в области систематического исследования ИМ и ИМС.

2. В структурах типа  $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{AlP}_{2.95}$  одна из позиций фосфора (P2) заселена частично (обычно  $\sim 0.5$ ). С чем связано образование вакансий именно в этой позиции – с электронными факторами (оптимизация числа валентных

электронов) или с геометрической подгонкой блоков? Можно ли управлять степенью заселенности, варьируя условия синтеза?

3. Для расчетов электронной структуры использован обменно-корреляционный функционал  $r^2$ SCAN типа meta-GGA. Сравнивали ли Вы его результаты с более простыми GGA-функционалами (например, PBE). Как выбор функционала влияет на выводы о магнитных свойствах, особенно для соединений с сильной корреляцией, как Eu или 3d-металлы?

4. В соединении  $\text{Sr}_4\text{Pt}_{26-x}\text{M}_3\text{P}_9$  наблюдается сильное разупорядочение по нескольким позициям (Pt14/Pt15 и др.). Как это разупорядочение может влиять на физические свойства, например, на магнитное поведение? Не планируется ли исследование сверхструктурного упорядочения при понижении температуры?

5. В работе показано, что наличие прототипов обоих блоков срастания является необходимым, но не достаточным условием. Так, в системах с кобальтом (Eu–Pt–Co–P и Ca–Pt–Co–P) не удалось получить целевые фазы состава  $R_2\text{Pt}_7\text{CoP}_{4-x}$ , несмотря на существование бинарного интерметаллида  $\text{Pt}_3\text{Co}$  (структурный тип  $\text{AuCu}_3$ ) и тройного фосфида  $\text{EuPt}_2\text{P}_{1.62}$  (структурный тип  $\text{BaPd}_2\text{As}_2$ ). (для  $\text{M} = \text{Co}$  целевая фаза не получена). Какие дополнительные факторы (электронные, размерные, кинетические) могут препятствовать образованию структуры срастания в этом случае? Связано ли это с особенностями химической связи в  $\text{Pt}_3\text{Co}$  или с нестабильностью предполагаемого тройного блока при данных условиях синтеза?

Сделанные комментарии и вопросы не влияют на значимость полученных диссертантом результатов и ее общую положительную оценку. Все полученные экспериментальные и теоретические данные, приведенные в диссертации, являются новыми, а выводы, сделанные на их основе, не вызывают сомнений.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного

рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.1. Неорганическая химия (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1–2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Диссертация оформлена требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, нет никаких сомнений, что автор диссертации Полевик Анастасия Юрьевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

11.09.2026

**Официальный оппонент:**

доктор химических наук,  
главный научный сотрудник,  
и.о. заведующего лабораторией арктической  
минералогии и материаловедения  
Центра наноматериаловедения  
Федерального исследовательского центра  
«Кольский научный центр РАН»  
Аксенов Сергей Михайлович

**Контактные данные:**

Телефон:

e-mail:

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:  
1.4.4. Физическая химия (хим. науки)

**Адрес места работы:**

184209, Мурманская область, г. Апатиты, ул. Ферсмана, д. 14  
Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр РАН»,  
Центр наноматериаловедения, Лаборатория арктической минералогии и материаловедения

Подпись Аксенова С.М.  
ПО МЕСТУ РАБОТЫ УДОСТОВЕРЯЮ

11 сентября 2026 ГОДА