

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации 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 AuCu_3 с d - и/или f -магнитными подрешетками»
по специальности 1.4.1 – «Неорганическая химия»

Представленная диссертационная работа посвящена разработке научных подходов к направленному синтезу новых классов тройных и четверных интерметаллических соединений (ИС) в системе R-Pt-M-P (где R = Ca, Sr, Ba, Eu; M = Al, Ga, In, 3d-металлы) со структурой “срастания”, построенной из фрагментов (блоков) d - и/или f -магнитных подрешеток. Важной особенностью некоторых из исследуемых составов является сосуществование в одной структуре магнитных атомов d - и f -элементов, имеющих не только разное строение электронных оболочек и степень локализации валентных электронов, но и образующих со своим окружением разные типы химических связей, что может приводить к нетривиальным электрофизическим и магнитным свойствам. **Актуальность и практическая значимость** данной работы связаны с широкими перспективами использования данных классов интерметаллидов в термоэлектрике, спинтронике, микро- и нанoeлектронике, а также в гетерогенном катализе.

Важно подчеркнуть, что до сих пор остаются дискуссионными вопросы о роли каждой из d - и f -подрешеток в формировании магнетизма в рассматриваемых классах интерметаллических систем. Использующиеся теоретические подходы для описания электронной и магнитной подсистем подобных соединений традиционно проводится в рамках теории “зонного магнетизма”, которая во многом лишена “наглядных” представлений о взаимосвязи электронного строения атомов, параметров образуемых ими химических связей, а также особенностями их локального кристаллического окружения. **Оригинальность и фундаментальная значимость** данной диссертационной работы состоит в комбинированном анализе экспериментальных данных о кри-

сталлохимии и теоретических расчетов электронного строения как самих ИС, так и изолированных структурных блоков – “строительного материала”, из которых они построены. В рамках теории функционала электронной плотности (DFT), оперируя такими параметрами как парциальные плотности состояний, эффективные заряды атомов, заселенности орбиталей, индексов ковалентности, были выявлены фундаментальные закономерности взаимосвязи состава исследуемых интерметаллидов, особенностей их кристаллической структуры, параметров химической связи и проявляемыми ими магнитными свойствами.

Новизна результатов демонстрируется синтезом целого ряда новых тройных и четверных семейств в системах R-Pt-M-P (R = Ca, Sr, Eu; M = In, Zn, 3d-металлы). Предложенные синтетические методы, выявленные закономерности образования и устойчивости этих новых классов соединений можно будет использовать в дальнейшем для направленного синтеза новых перспективных для практического использования гетерогенных интерметаллических систем.

Работа написана на хорошем научном языке и содержит все традиционные разделы: введение, литературный обзор, экспериментальную часть, результаты и их обсуждение, заключение (выводы), список литературы (227 наименований) и приложение. Хочется отметить подробный и методологически правильно выстроенный литературный обзор, который содержит всю необходимую информацию для того, чтобы читатель мог осмыслить последующий экспериментальный и теоретический материал. Детально изложены синтез соединений и описаны методы их характеристики. Выводы соответствуют целям и задачам работы. Диссертация изложена на 256 страницах, содержит 124 рисунка и 78 таблиц (включая 2 рисунка и 46 таблиц в приложении). Содержание автореферата и публикаций полностью отражают содержание диссертационной работы.

К наиболее значимым результатам данной работы, по мнению рецензента, можно отнести следующие.

1. Синтезированы и детально охарактеризованы (состав, структура, магнитные свойства) 37 новых тройных и четверных соединений с ин-

терметаллическими фрагментами, значительная часть которых кристаллизуется в шести новых структурных типах.

2. На основании кристаллохимического анализа, а также квантовохимических DFT-расчетов выявлена взаимосвязь между наличием прототипов тройного и бинарного блоков и возможностью существования интерметаллических фаз со структурой срастания. Установлено значительное сходство общей плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми тройных ИС с исходными бинарными блоками. Показано, что в четверных соединениях сочетаются основные особенности химической связи и областей электронной локализации, характерные для фаз-прототипов структурных блоков.
3. На примере соединений семейства $R_2Pt_7MP_{4-x}$ ($R = Ca, Eu$; $M = Cr, Mn, Fe, In, Zn$) продемонстрировано влияние состава подрешеток “R” и “M” на магнитные характеристики рассматриваемых фаз.
 - Составы $Ca_2Pt_7MP_{4-x}$ ($M = Cr, Mn, Fe$), содержащие магнитные атомы только в M-подрешетке, проявляют ферро- или ферримагнитные свойства с низкими значениями коэрцитивной силы (H_c) и намагниченностью насыщения (M_s).
 - Соединения $Eu_2Pt_7MP_{4-x}$ ($M = In, Zn$), содержащие магнитные атомы (Eu) только в R-подрешетке, демонстрируют предельный случай магнитокристаллической анизотропии, а также наличие одного или нескольких метамагнитных фазовых переходов.
 - Соединения, в состав которых входят магнитные атомы d- и f-элементов характеризуются высокой магнитной анизотропией с осью легкого намагничивания, лежащей в плоскости (ab).

Применяемые в работе современные методы диагностики и квантовохимические методы анализа большого объема экспериментальных данных служат гарантией **надежности** и **достоверности** полученных результатов. Задачи, поставленные соискателем, полностью выполнены, выводы являются достоверными и обоснованными. Основные результаты исследования опубликованы в 9-ти статьях в рецензируемых научных журналах и представлены на 20 всероссийских и международных конференциях.

Вопросы и замечания рецензента.

1) Согласно данным проведенных в работе DFT-расчетов, для соединений, содержащих магнитоактивные атомы d- и f-элементов, например, состава $R_2Pt_7CrP_3$ ($R = Ca, Eu$) значение общей плотности электронных состояний (DOS) принимает ненулевое значение вблизи уровня Ферми. Исходя из этого результата, диссертант делает вывод о металлическом типе проводимости этих соединений. В связи с этим возникает вопрос, можно ли для подобных систем с заведомо сильной электронной корреляцией (Cr, Fe, Mn, Eu ...) делать однозначное заключение о типе проводимости без явного учета таких корреляционных параметров, как энергия Хаббарда (DFT + U)? Есть ли экспериментальные данные о характере проводимости рассматриваемых систем? Наконец, может ли переход в магнитоупорядоченное состояние вызывать изменение характера проводимости?

2) Для некоторых из исследуемых систем, например, для $R_2Pt_7MP_3$ ($R = Ca, Eu$; $M = Al$ и 3d-металлы) были проведены оценочные расчеты эффективных зарядов (Z) атомов по процедуре Бейдера. Согласно полученным данным (стр. 119, табл. 17), эффективные заряды для атомов платины всегда принимают отрицательные значения: $(-0.76) \div (-0.22)$, а фосфор в некоторых случаях приобретает даже положительный эффективный заряд: $(-0.35) \div (+0.34)$. По мнению диссертанта, данный результат вполне согласуется с наибольшей в этих соединениях электроотрицательностью платины (см. стр. 119). Однако, сравнение с хорошо известными шкалами электроотрицательностями χ (*C. Tantardini and A. Oganov, Nat. Commun. 12, 2087 (2021), Suppl. Inform.*) показывает, что $\chi_P > \chi_{Pt}$, предсказывая тем самым противоположное перераспределение зарядов в связях $Pt^{\delta+} \rightarrow P^{\delta-}$. Как можно прокомментировать данное несоответствие? Что подразумевается под “общей ковалентностью” (см., например, табл. 18), довольно часто используемой диссертантом при интерпретации данных об электронной структуре?

3) При анализе результатов магнитных измерений системы $Eu_2Pt_7MP_{4-x}$ ($M = Cr, Mn, Fe$) диссертант использует некоторое теоретическое значение эффективного магнитного момента $\mu_{теор}(Eu) = 7.95 \mu_B$ (стр. 127). Однако из текста диссертации остается неясным, как было рассчитано это значение, и

какому зарядовому состоянию атомов европия оно соответствует? Следует отметить, что данное теоретическое значение существенно превышает соответствующие экспериментальные значения для других исследуемых в работе соединений: $5.5 \mu_B$ ($\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{InP}_{2.98}$) или $6.1 \mu_B$ ($\text{Eu}_6\text{Pt}_{12.93}\text{Cu}_{8.07}\text{P}_9$). Возможно, что именно из-за произвольного выбора значения $\mu_{\text{теор}}(\text{Eu})$ для $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_{2.96}$ был получено, на мой взгляд, физически необоснованное соотношение: $[\mu_{\text{эфф}}^2(\text{Mn}) + 2\mu_{\text{теор}}^2(\text{Eu})]^{1/2} \gg \mu_{\text{эфф}}(\text{суммарный})$ (см. стр. 127), использование которого привело соискателя к заключению о стабилизации в $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_{2.96}$ “низко-пинового” марганца (стр.128). Требуется пояснение, относительно какого “референтного” состояния в ИС используется данная терминология?

4) На основании положительного значения константы Вейса (θ), полученной из температурной зависимости магнитной восприимчивости соединений $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_{2.96}$ и $\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_{3.02}$ делается вывод о ферромагнитном упорядочении, при этом оба соединения называются ферромагнетиками (стр. 124). Однако далее (см. стр. 125), анализируя экспериментальные значения намагниченности насыщения (M_s) для $\text{Eu}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_{2.96}$, диссертант предполагает антиферромагнитное упорядочение между подрешетками европия и марганца. Необходимо пояснить, о каком типе магнитных материалов идет речь – ферри- или ферромагнетиках? Следует отметить, что знак константы Вейса указывает лишь на преобладающий тип магнитных взаимодействий, но не может использоваться для определения типа магнитного упорядочения в рассматриваемом соединении. К сожалению, такое, на мой взгляд, необоснованное соотнесение к тому или иному типу магнитного упорядочения используется диссертантом и для некоторых других систем.

5) Представленные на рис. 60 (см. стр. 126) температурные зависимости магнитной восприимчивости, измеренные в режимах ZFC и FC, “расщепляются” при $T < T_C$. Примечательно, что при охлаждении в поле (FC) зависимость $\chi_{\text{FC}}(T)$ демонстрирует резкое уменьшение восприимчивости по мере уменьшения температуры, в то время как зависимость $\chi_{\text{ZFC}}(T)$ наоборот показывает увеличение восприимчивости. С чем связано такое необычное поведение восприимчивостей $\chi_{\text{FC}}(T)$ и $\chi_{\text{ZFC}}(T)$ (в отличии, например, от системы $\text{Ca}_2\text{Pt}_7\text{MnP}_3$, см. рис. 58)? В работе не приводится физического объяснения

наблюдаемого гистерезиса магнитной восприимчивости, измеренной в режимах ZFC и FC.

Вместе с тем все указанные замечания вопросы носят уточняющий и дискуссионный характер и нисколько не умаляют высокий уровень и значимость данного диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.1. – «Неорганическая химия», а также критериям, определенным пп. 2.1- 2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Диссертационное исследование оформлено согласно 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, соискатель Полевик Анастасия Юрьевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. – «Неорганическая химия».

Официальный оппонент:

Доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник кафедры радиохимии химического факультета
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Московский государственный университет имени
М.В. Ломоносова»

ПРЕСНЯКОВ Игорь Александрович

Контактные данные:

тел.: +7 (495) 939-32-17, e-mail: ipresniakov1969@mail.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

01.04.07 - Физика конденсированного состояния

Адрес места работы:

119991, Россия, Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 10

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,
Химический факультет, кафедра радиохимии

Тел.: +7 (495) 939-32-17, e-mail: ipresniakov1969@mail.ru

Подпись сотрудника химического факультета МГУ И.А. Преснякова удостоверяю: