

**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  $\text{AuCu}_3$ , физические свойства которых в основном определяются природой РЗЭ R, магнитное поведение кубических фаз внедрения общего состава  $\text{RT}_3\text{Ga}_3$  во многом зависит от природы переходного металла. Отдельные исследования фаз внедрения с Cr и Mn показали сложное магнитное поведение, включающее ферро- и ферримагнитные 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  $\text{Y}_4\text{PdGa}_{12}$  и  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ ) 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 бóльшая 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  $RT_6(Ga,Ge)_3$** , 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 бóльшим 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. Причем 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  $RGa_3$  и из тройного  $R_4Cr_{1-x}Ga_{12-y}Ge_y$ . 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  $R_2TGa_6$ », «в образовании сверхструктурных фаз типа  $R_4TGa_{12}$ » 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

Контактные данные:

Тел. +7(495)9394354, эл. почта:

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