

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

д.ф.-м.н, профессор

А.В. Германенко

« 09 » февраля 2024 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу **Григорьева Максима Владимировича «Синтез, кристаллические структуры и свойства селенидов EuRECuSe_3 (RE – редкоземельные элементы)»**, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела

Актуальность

Диссертационная работа Григорьева Максима Владимировича посвящена изучению свойств сложных халькогенидов EuRECuSe_3 (RE – редкоземельные элементы). Сочетание ряда свойств (тепловых, электрических и оптических) позволяют рассматривать эти материалы как перспективные для инфракрасной (ИК) и нелинейной оптики. Изменение химического состава при введении различных катионов позволяют варьировать структурный тип, ширину запрещенной зоны, а также электрические и оптические характеристики. В этой связи разработка методов синтеза, изучение особенностей их кристаллической структуры, оптических и магнитных свойств относится к актуальным задачам химии твердого тела.

Научная новизна может быть охарактеризована следующими положениями:

- Автором разработаны способ синтеза поликристаллических образцов EuRECuSe_3 ($RE = \text{La, Ce, Sm-Lu, Y}$), заключающийся в восстановительном селенидировании оксидной смеси, полученной термолизом совместно закристаллизованных нитратов металлов и получен патент по способу синтеза соединений EuRECuSe_3 ($RE = \text{La-Lu, Sc, Y}$) (№ RU2783926C1, опубликован 28.11.2022).

- Изучены магнитные свойства EuRECuSe_3 ($RE = \text{La-Lu}$) и показано, что соединения с $RE = \text{Gd, Tb, Dy, Ho, Tm}$ претерпевают ферромагнитный переход при 4.7–6.3 К, а соединения EuRECuSe_3 ($RE = \text{La-Nd, Sm, Yb-Lu, Y, Sc}$) переходят в ферромагнитное состояние при температуре около 4 К.
- Проведены DFT-расчеты кристаллической и зонной структуры, фононного спектра EuRECuSe_3 . Определены типы и волновые числа фундаментальных мод. Оценено участие ионов в фононных модах. Интерпретированы экспериментальные ИК- и КР-спектры селенидов.
- Установлены экспериментальные значения ширины запрещенной зоны EuRECuSe_3 . Проведено их сравнение со значениями, полученными в ходе *ab initio* расчетов.

Значимость результатов

Полученные сведения о взаимосвязи химического состава, кристаллической структуры и магнитных свойств носят фундаментальный характер, и являются теоретической основой для дальнейших исследований и возможного практического использования данных соединений. Разработан способ синтеза поликристаллических соединений EuRECuSe_3 , защищенный патентом № RU2783926C1, подобраны режимы синтеза монокристаллических образцов. Рассчитанные структурные параметры EuRECuSe_3 были депонированы в Кембриджский центр кристаллографических данных.

Достоверность результатов и апробация работы

Полученные результаты достоверны, так как получены с использованием современного прецизионного оборудования. Результаты доложены на международных и российских конференциях, опубликованы в авторитетных международных журналах, индексируемых в базах данных.

Анализ основного содержания работы

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована цель и задачи диссертации, описаны научная новизна, методология и методы исследования, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, приведены основные положения, выносимые на защиту, а также представлены сведения о личном вкладе автора, апробации и структуре диссертационной работы.

Первая глава представляет собой обзор современной литературы по тематике исследования. Проведен обзор кристаллической структуры

известных представителей семейства халькогенидов $AMM'Ch_3$. Проанализированы известные методики синтеза подобных соединений. Для соединений $AREM'Ch_3$ ($A = Eu, Sr, Ba$; $RE = La-Lu, Sc, Y$; $M = Cu, Ag$; $Ch = S, Se$) обобщены литературные сведения об оптических, магнитных, термических и вольтамперных свойствах. В результате автором обоснованно сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе описан разработанный автором метод восстановительного селенидирования поликристаллических образцов, сущность которого заключается во взаимодействии оксидной шихты с потоком селеноводорода. Описан метод получения монокристалльных образцов с использованием галогенидного флюса в виде CsI , который позволил выращивать игольчатые монокристаллы размером до 300 мкм. Рассмотрены основные методы анализа, используемые в диссертационной работе: рентгенофазового и структурного анализа, Рамановской спектроскопии, СКВИД магнитометрии, сканирующей электронной микроскопии, а также ИК и УФ спектроскопии. Приведены наименования программных комплексов, в которых были проведены DFT расчёты.

В третьей главе описаны основные результаты исследования их обсуждение. В частности, для соединений $EuRECuSe_3$ ($RE = La - Lu, Sc, Y$) представлены рассчитанные структурные характеристики с помощью DFT расчётов. Экспериментально полученные структурные параметры для поликристаллических и монокристалльных образцов $EuRECuSe_3$ ($RE = La - Lu, Sc, Y$) были сопоставлены с рассчитанными значениями. Установлено существование четырех различных типов структур в ряду $EuRECuSe_3$ ($RE = La - Lu, Sc, Y$). Построена структурная карта, показывающая области формирования различных типов структуры для соединений $EuRECuCh_3$ ($RE = La - Lu, Sc, Y$; $Ch = S, Se, Te$). Представлены рассчитанные ИК и Рамановские спектры с помощью DFT метода. Приведена зонная структура, полученная с помощью DFT расчётов для соединений $EuRECuSe_3$. Экспериментальные значения ширины запрещенной зоны $EuRECuSe_3$ определены с помощью функции Кубелки-Мунка. Представлены данные о магнитных свойствах $EuRECuSe_3$. Вычислены молярные магнитные восприимчивости, магнитные моменты в расчёте на формульную единицу, а также константы Кюри. На основе полученных данных была построена карта с магнитными переходами для соединений $EuRECuCh_3$.

Четвертая глава представляет собой выводы, которые достаточно аргументированы и теоретически обоснованы.

Список цитируемой литературы содержит 127 наименований. В Приложении содержится 1 рисунок и 21 таблица.

Материал диссертации аккуратно оформлен, хорошо иллюстрирован.

Вопросы и замечания

По работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. Насколько критичным является добавление перекиси водорода H_2O_2 при растворении SeO_2 (реакция 2.2)? Почему H_2O_2 не добавляли при растворении оксида тербия (реакция 2.3)?
2. Каков смысл представления интенсивности по оси ординат на дифрактограммах (рис. 2.2 и 3.1) в степени $\frac{1}{2}$, если на оси ординат не приведены числовые значения? С какой целью был извечен корень из значений интенсивности?
3. При описании структур с помощью полиэдров (стр. 68 и далее) автор некорректно использует термин «углы», по всей видимости, подразумевая под ним вершины многогранников.
4. В ряде случаев при переходе от одного структурного типа к другому изменяется координационное число РЗЭ. Учитывалось ли это и как, при построении диаграмм 3.6 – 3.10, в которых по оси x откладывали ионные радиусы РЗЭ, которые зависят от КЧ?
5. К сожалению, текст диссертации содержит опечатки, стилистически неудачные выражения, несогласованные фразы, например: стр. 56 перед ур. 2.9 опечатка в названии функции (Кубелки-Мунка); стр. 67 «...с образование_цепочек...»; стр. 86 «гибридный функциональный РВЕ0 завывает, а негибридный функциональный РВЕ занижает щель...»; стр. 90 «...ширина запрещенной зоны ... намного выше...», и т.д.

Высказанные вопросы и замечания носят частный характер, могут быть прояснены в процессе обсуждения, и не снижают высокой научной ценности проведенного диссертационного исследования.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы Григорьева Максима Владимировича изложены в 3 статьях, опубликованных в реферируемых журналах, в патенте, а также были представлены на различных международных и всероссийских конференциях.

Соответствие работы научной специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.15. Химия твердого тела в следующих пунктах:

- Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов.

- Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов

Автореферат. Основное содержание и выводы диссертации полностью отражены в автореферате.

Общая оценка работы.

В целом работа представляет собой *законченное научное исследование*, в которой автором впервые установлены оптимальные условия синтеза сложных селенидов EuRECuSe_3 ($\text{RE} = \text{La, Ce, Sm-Lu, Y}$); получены сведения о кристаллической структуре полученных соединений. Структурные характеристики EuRECuSe_3 получены также с использованием DFT расчётов установлены наиболее вероятные пространственные группы, структурные типы и структурные характеристики для соединений. Рассчитана зонная структура для соединений четверных селенидов,

Выводы находятся в полном соответствии с полученными автором результатами.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты представленной работы могут быть использованы в практической деятельности научно-исследовательских учреждений, занимающихся исследованием сложных оксидов, материалов с магнитным упорядочением, и другими практически интересными магнитными свойствами: Институт физики металлов УрО РАН (Екатеринбург), Институт физики твердого тела РАН (Черноголовка), Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (Москва), Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (Новосибирск), Институт проблем химической физики РАН (Черноголовка), Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН (Красноярск), и др.

Теоретические результаты, представленные в диссертационной работе, могут применяться в учебном процессе при изучении курсов «Физическая химия» и «Химия твердого тела». Рекомендуется их направить для ознакомления в ВУЗы, в том числе, в Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (Москва), Санкт-Петербургский государственный университет, Новосибирский государственный университет, Бурятский государственный университет (г. Улан-Удэ), Южный федеральный университет (Ростов-на-Дону), Южно-Уральский государственный университет (Челябинск).

Заключение

Диссертация представляет собой завершённую *научно-квалификационную работу*, выполненную на актуальную тему, в которой на основании проведенных экспериментальных исследований изучены сложных селенидов EuRECuSe_3 ($\text{RE} = \text{La, Ce, Sm-Lu, Y}$), показано влияние химического состава на функциональные свойства.

Диссертационная работа Григорьева Максима Владимировича полностью удовлетворяет требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., а Григорьев Максим Владимирович заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.15. Химия твердого тела.

Отзыв на диссертацию и автореферат обсуждены на заседании кафедры физической и неорганической химии Института естественных наук и математики ФГАОУ ВО Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (протокол № 2 от 05.02.2024).

Отзыв подготовлен:

Зав. кафедрой физической и
неорганической химии ИЕНиМ УрФУ
доктор химических наук, профессор
v.a.cherapanov@urfu.ru
Тел. кафедры: (343) 389-94-94
Почтовый адрес: 620000 Екатеринбург,
пр. Ленина 51

Черепанов Владимир Александрович
05.02.2024

Профессор кафедры физической и
неорганической химии ИЕНиМ УрФУ
доктор химических наук, доцент
dmitry.tsvetkov@urfu.ru
Тел. кафедры: (343) 389-94-94
Почтовый адрес: 620000 Екатеринбург,
пр. Ленина 51

Цветков Дмитрий Сергеевич
05.02.2024

ПОДПИСИ
ЗАВЕРЯЮ.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ УРФУ
МОРОЗОВА В.А.

