

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Верченко Валерия Юрьевича на диссертацию Григорьева Максима Владимировича «Синтез, кристаллические структуры и свойства селенидов EuRECuSe_3 (RE – редкоземельные элементы)», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 – химия твёрдого тела

Актуальность

Диссертационная работа Григорьева Максима Владимировича посвящена разработке блочно-слоистых селенидов меди и редкоземельных элементов, включая их синтез, исследование кристаллической и зонной структуры, оптических и магнитных свойств. Целевые соединения являются узкозонными полупроводниками, прозрачными в инфракрасном диапазоне, и обладают аномально низкой теплопроводностью и высокими значениями термоэдс. Поэтому они представляют значительный интерес в качестве материалов инфракрасной и нелинейной оптики, термоэлектрических материалов, а также элементов солнечных батарей для повышения их эффективности. Появление работы Григорьева М.В., которая предлагает эффективный метод синтеза четверных селенидов меди и редкоземельных элементов с минимальным количеством примесных фаз и систематическое исследование структурных типов и физических свойств в ряду редкоземельных элементов, а также лантана, скандия и иттрия, является важным шагом на пути создания таких материалов.

Научная новизна диссертационной работы не вызывает сомнений. В работе впервые представлен метод синтеза на основе восстановительного селенидирования, позволяющий получать высококачественные образцы четверных селенидов меди и редкоземельных элементов с минимальным количеством примесей, при этом синтез адаптирован для всех редкоземельных элементов, а также для лантана, скандия и иттрия. Для целевых соединений впервые получены полные структурные данные, включая информацию о пространственной группе, параметрах элементарной ячейки и координатах атомов. На основании полученных структурных данных впервые выполнены расчёты зонной структуры и фононных свойств. Впервые установлены экспериментальные значения ширины запрещённой зоны по данным оптических измерений, показана оптическая прозрачность в инфракрасном диапазоне. Впервые исследованы магнитные свойства целевых соединений EuRECuSe_3 для $RE = \text{La-Lu}$.

Практическая значимость работы заключается в разработке новых оптических и термоэлектрических материалов. В работе получен научный задел, который можно использовать для технологических разработок создания оптических, термоэлектрических и полупроводниковых модулей на основе четверных селенидов меди и редкоземельных элементов. Этот научный задел включает методику синтеза объёмных образцов, структурные данные для контроля фазовой чистоты, а также экспериментальные значения ширины запрещённой зоны и окна оптической прозрачности.

Основные научные результаты и их значимость

Во введении отражена актуальность выбранной темы, указаны имеющиеся литературные данные, сформулированы цель, задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, основные методы исследования, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора и апробация выполненного исследования.

Первая глава представляет обзор литературных данных по химическим и физическим свойствам четверных гетерометаллических халькогенидов. Структурные типы показаны в полиэдрическом представлении, выполнена систематизация кристаллографических данных в виде структурных карт, показывающих распределение соединений по типам кристаллической структуры. Представлены данные об оптических и магнитных свойствах четверных гетерометаллических халькогенидов, а также о вольт-амперных характеристиках и теплопроводности. Подробно рассмотрены термические свойства, фазовые превращения, полиморфизм и основные методы синтеза четверных халькогенидов. Указаны достоинства и недостатки разных синтетических подходов.

Во второй главе представлены условия синтеза и анализа химических и физических свойств целевых соединений. В работе использованы два синтетических подхода: поликристаллические образцы получены восстановительным селенидированием смеси оксидов, тогда как монокристаллы соединений выделены методом флюса в результате взаимодействия простых веществ в расплаве йодида цезия. Приведены условия рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, инфракрасной спектроскопии, измерения магнитных свойств и расчётов зонной структуры.

Третья глава содержит полученные результаты и их обсуждение. Выполнен синтез поликристаллических образцов EuRECuSe_3 для $RE = \text{La, Ce, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu}$ и Y , а также монокристаллов EuRECuSe_3 для $RE = \text{Pr, Nd}$ и Sc . Для поликристаллических образцов представлены результаты количественного рентгенофазового анализа и уточнения структуры методом Ритвельда. Результаты рентгеноструктурного анализа показаны в виде рисунков сравнения экспериментальных порошкограмм и расчётных рентгенограмм, а также в виде таблиц с деталями уточнения кристаллических структур. Полученные параметры атомных позиций приведены в Приложении. Результаты рентгеноструктурного анализа и полученные параметры кристаллических структур размещены в международной базе данных Cambridge Crystallographic Data Centre. По результатам рентгеноструктурного анализа установлены структурные типы, в которых кристаллизуются соединения EuRECuSe_3 , выполнен анализ межатомных расстояний и геометрических характеристик полиэдров, а также представлены результаты расчёта зарядов катионов методом валентных усилий. На основании полученных кристаллографических данных выполнены расчёты зонной структуры и фононных свойств целевых соединений. Расчётные спектры комбинационного рассеяния и основные

полосы поглощения в инфракрасной области сопоставлены с экспериментальными спектрами. Представлены рассчитанные зонные структуры и плотности состояний соединений EuRECuSe_3 . Экспериментальные значения ширины запрещённой зоны получены на основании интерпретации спектров поглощения. Для целевых соединений выполнены измерения магнитных свойств. Основные параметры парамагнитного состояния, включая эффективный магнитный момент и температуру Кюри, представлены в виде таблиц. По данным измерений в области низких температур установлены возможные типы магнитного упорядочения и продемонстрировано аномальное поведение EuHoCuSe_3 .

Текст диссертации аккуратно оформлен, хорошо иллюстрирован. Результаты сформулированы в виде пяти выводов, которые достаточно аргументированы полученными экспериментальными данными и теоретически обоснованы. **Достоверность** полученных результатов определяется правильной интерпретацией экспериментальных данных, проведённой на высоком уровне, а также сопоставлением с результатами, полученными для родственных соединений.

Вопросы:

1) В диссертации представлены результаты рентгеноструктурного анализа монокристаллов EuPrCuSe_3 , EuNdCuSe_3 и EuScCuSe_3 , а также поликристаллических образцов EuRECuSe_3 ($RE = \text{La, Ce, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Tm, Yb, Lu}$). Все представленные структурные модели содержат две кристаллографические позиции для атомов RE и Eu . Может ли быть, что атомы Eu смешиваются с другим металлом статистически в обеих кристаллографических позициях? Для монокристалльного эксперимента EuScCuSe_3 очевидно сильное различие в тепловых параметрах Eu и Sc , которое может быть вызвано смешанной заселённостью позиций этими двумя металлами. В тексте диссертации не упоминается возможность смешанной заселённости позиций.

2) Расчёты зонной структуры выполнены для немагнитного состояния, но как известно из результатов измерений магнитной восприимчивости, основное состояние является магнитоупорядоченным. Как это влияет на результаты расчётов зонной структуры?

3) В статье [O.V. Andreev *et al.* Synthesis, Structure, and Properties of EuLnCuSe_3 ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Gd, Er}$) // *Crystals* 2022, 12, 17] указано, что соединения EuNdCuSe_3 , EuSmCuSe_3 и EuGdCuSe_3 кристаллизуются в пространственной группе $Pnma$. Почему эта информация отсутствует в Таблице 1.1 и в тексте диссертации?

Замечания:

1) Рис. 1.7. Это Ti , Tl или Tl (титан, титан с опечаткой или таллий)?

2) 1.4. «Предварительные исследования термоэлектрических свойств показывают многообещающую эффективность солнечных батарей...» В тексте упомянута низкая теплопроводность. Не хватает подробной информации о транспортных и термоэлектрических свойствах, поскольку это указывает на актуальность темы.

- 3) 1.6. «Перчаточный ящик» – неудачный перевод.
- 4) Рис. 2.1. Нужно указать, где ожидаются полосы для нитратных групп.
- 5) Стр. 43. H_2S должен быть H_2Se
- 6) Стр. 53. «Для соединений с магнитным фазовым переходом с антипаралельной ориентацией спинов парамагнитная точка Кюри принимает (Θ_p) отрицательные значения. В случае если парамагнитная точка Кюри принимает положительные значения, то имеет место параллельная ориентация спинов» Это не всегда так. Известны случаи, когда соединение является антиферромагнетиком, но температура Кюри принимает положительные значения. Например, [M.E. Badding *et al.* J. Solid State Chem. 1992, 100, 313-324].
- 7) Рис. 3.2. Некоторые опечатки сильно мешают анализировать текст. В подписи к Рис. 3.2. «Закрашенные круги – теоретические значения, красные – экспериментальные». Какие красные? Из подписи к рисунку совершенно не ясно, как обозначены экспериментальные параметры.
- 8) Стр. 68. «...через общие углы...» сочленение полиэдров принято обозначать через общие вершины, рёбра или грани.
- 9) Стр. 83. «...о чем свидетельствуют очень слабые полосы колебаний оксиселенидов $RE-O$, обнаруженные в области около $300-600\text{ см}^{-1}$ (рисунок 3.16)» В данном случае можно обнаружить несоответствие текста и рисунка: на рисунке 3.16 диапазон $300-600\text{ см}^{-1}$ вообще не представлен.
- 10) Рис. 3.18. Почему уровень Ферми располагается при -4 или -5 эВ, и почему его положение разное для разных соединений? Относительно чего отложены значения энергии в рассчитанных зонных структурах и плотностях состояний?

Апробация работы. По материалам диссертационной работы Григорьева М.В. опубликованы 3 научные статьи в рецензируемых зарубежных журналах, представлены доклады на научных конференциях и семинарах. Всего опубликовано 20 работ, включая тезисы и материалы конференций.

Соответствие работы научной специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.15 – химия твёрдого тела в следующих пунктах:

- Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов.
- Изучение пространственного и электронного строения твердофазных соединений и материалов.
- Квантово-химическое описание и предсказание строения и свойств твердофазных соединений и композиций.

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

Общая оценка работы

В целом, работа представляет собой **завершённое научное исследование**, в котором обнаружено и разработано семейство четверных селенидов на основе меди и европия. Работа оставляет положительное впечатление. Во-первых, предложен оригинальный метод синтеза высококачественных поликристаллических образцов с минимальным количеством примесей. Метод

синтеза может быть использован для получения родственных соединений, а также может быть масштабирован для получения целевых соединений в больших количествах. Во-вторых, в работе выполнен рентгеноструктурный анализ для всех целевых соединений, это значительный вклад в структурную базу данных, позволяющий проследить непрерывное изменение кристаллических структур в ряду редкоземельных элементов. Следует отметить, что полученные результаты позволили дополнить структурные карты четверных гетерометаллических халькогенидов. В-третьих, в работе выполнены дополняющие друг друга экспериментальные и теоретические исследования полупроводниковых и оптических свойств целевых соединений, которые имеют высокий потенциал практического применения. Также на высоком уровне выполнены исследования магнитных свойств.

Заключение

Диссертация Григорьева Максима Владимировича является **завершённой научно-квалификационной работой**, в которой содержится решение научной задачи по разработке полупроводниковых селенидов меди и редкоземельных элементов, включая синтез соединений, анализ кристаллической и зонной структуры, оптических и магнитных свойств.

Диссертационная работа Григорьева Максима Владимировича полностью удовлетворяет требованиям п. 9 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 «О порядке присуждения учёных степеней» (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а Григорьев М.В. заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 – химия твёрдого тела.

Официальный оппонент
старший научный сотрудник
кандидат химических наук

Верченко В.Ю.

«8» февраля 2024 г.

Верченко Валерий Юрьевич, кандидат химических наук (02.00.01)
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени
М.В. Ломоносова»
119991 Россия, г. Москва, Ленинские горы, д. 1
тел.: +7(916) 592-55-84, e-mail: valeriy.verchenko@gmail.com

Я, Верченко Валерий Юрьевич, даю согласие на включение своих персональных данных, содержащихся в настоящем отзыве, в документы, связанные с защитой диссертации Григорьева Максима Владимировича, и их дальнейшую обработку.

«8» февраля 2024 г.

Верченко В.Ю.

