

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОПШОНЕНТА

Жихаревой Ирины Георгиевны на диссертацию 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 темы

В последние десятилетия исследователями Германии, Японии, США, России, Индии, Франции, Украины уделяется пристальное внимание исследованиям сложных халькогенидов (тройным и четверным) из-за их многочисленных ценных физико-химических свойств: оптических, магнитных, электропроводных, полупроводниковых и других. Более 200 описанных в литературе соединений типа $AREM\text{Ch}_3$ ($A = \text{Sr, Ba, Eu}$; $RE = \text{La-Lu, Sc, Y}$; $M = \text{Cu, Ag}$; $\text{Ch} = \text{Se, Te}$) показали перспективность их применения при изготовлении инфракрасной и нелинейной оптики, термоэлектрических материалов, а также элементов солнечных батарей. Данное направление науки и техники относится к актуальным задачам поиска новых практически значимых материалов, применение которых широко востребовано человечеством. Из этого следует, что тема данной диссертационной работы является актуальной как с научной, так и с практической точки зрения. Цель работы – разработка способов синтеза четверных гетерометаллических селенидов EuRECuSe_3 ($RE = \text{La-Lu, Sc, Y}$), решение и уточнение их кристаллических структур, исследование их магнитных и оптических свойств.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций

Анализ литературных данных по теме данной диссертации показал, что сведения о методах получения четверных селенидов EuRECuSe_3 не известны. В 2020 году исследователями из США (Pal K. и др, *NPJ Comput. Mater.*) впервые были спрогнозированы на основе теоретических DFT-расчетов возможные структурные типы соединений, пространственные группы и значения ширины запрещенной зоны для четверных халькогенидов типа $MREM'\text{Ch}_3$ (где $M = s-, f$ -элемент; $M' = d$ -элемент; $RE =$ редкоземельный элемент; $\text{Ch} = \text{S, Se, Te}$). Автор диссертации Григорьев М.В. независимо от них (Pal K. и др.) экспериментально получил первые четверные селениды и обнаружил отличие между приведенными расчетными данными методом DFT и своими. Кроме того, при написании диссертационной работы автор проанализировал литературные данные по различным методам синтеза четверных селенидов EuRECuSe_3 ($RE = \text{La-Lu, Sc, Y}$), кристаллическим структурам образцов, закономерностям изменения структурных параметров от радиуса RE . Всего проанализировано 128 источников литературы. Характер литературы представленной диссертации носит экспериментально-расчетный характер.

Научная новизна диссертационной работы Григорьев М.В. не вызывает сомнений и определяется результатами исследования выносимыми на защиту:

- Впервые предложен метод синтеза поликристаллических соединений EuRECuSe_3 (защищен патентом № RU 2783926) и оптимизированы условия получения монокристалльных образцов.
- Впервые определена кристаллическая структура 14 соединений EuRECuSe_3 ($\text{RE} = \text{La-Lu, Sc, Y}$) и установленные структурные параметры всего ряда селенидов депонированы в Кембриджский центр кристаллографических данных.
- Впервые экспериментально изучены магнитные и оптические свойства соединений EuRECuSe_3 .
- Впервые на основе экспериментально полученных структурных данных проведены DFT-расчеты зонных структур, фононных спектров EuRECuSe_3 , определены типы и волновые числа фундаментальных мод, интерпретированы экспериментальные ИК- и КР-спектры селенидов.
- Впервые установленные экспериментальные значения ширины запрещенной зоны EuRECuSe_3 показаны в сравнении со значениями, полученными в ходе *ab initio* расчетов.

Практическая значимость диссертационной работы не вызывает сомнений. Результаты работы представляют собой комплекс научных знаний по условиям синтеза, структурным параметрам, оптическим, магнитным, колебательным характеристикам семейства четверных селенидов EuRECuSe_3 . Разработанный способ синтеза поликристаллических образцов и оптимизированные условия получения монокристалльных образцов селенидов могут найти широкое практическое применение в промышленности и технике при разработке и получении новых оптических, полупроводниковых материалов и солнечных элементов. Впервые установленные рентгенометрические и физико-химические характеристики соединений EuRECuSe_3 являются справочным материалом.

Новые результаты, полученные диссертантом, безусловно, должны быть использованы в учебном процессе. Рекомендуется по результатам диссертации издать монографию и учебное пособие.

Основные научные результаты и их значимость

Во введении обоснована актуальность темы, описана разработанность темы исследования на момент начала диссертационной работы, отражены теоретическая и практическая значимость диссертации, сформулированы цель, задачи, положения выносимые на защиту, научная новизна, методы исследования, апробация, личный вклад автора, структура и объем работы.

В первой главе обобщены литературные данные по синтезу, структурным и физико-химическим параметрам соединений семейства $\text{MREM}'\text{Ch}_3$. Рассмотрены все характерные структурные типы и пространственные группы для семейства $\text{AMM}'\text{Ch}_3$ и их структурные особенности. Построены структурные карты Магнуса-Гольдшмидта по данным кристаллохимических баз. Для соединений $\text{MREM}'\text{Ch}_3$ ($\text{M} = \text{Eu, Sr, Ba}$) представлены данные по ширине запрещенной зоны, типам магнитного упорядочения, термоэлектрическим характеристикам, температурам и энтальпиям фазовых переходов, характеру плавления, полиморфным

модификациям, отражены недостатки существующих методов синтеза. Анализ литературных данных показал перспективность изучения соединений EuRECuSe_3 как потенциальных новых полупроводниковых, магнитных, термоэлектрических материалов.

Во второй главе представлены методы прямого и косвенного способов синтеза, характеристика используемых реактивов. Для получения поликристаллических образцов с выходом 95.1-100 % использован метод восстановительного селенидирования многокомпонентной оксидной смеси, полученной термолизом сокристаллизованных нитратов металлов, а для монокристаллических – синтез из элементов с применением флюса. Изложены пробоподготовка, условия экспериментов, методы физико-химического анализа и описано применяемое оборудование и программное обеспечение. Приведено описание метода функционала плотности.

В третьей главе приводятся экспериментальные и теоретические данные по исследованию особенностей кристаллических структур EuRECuSe_3 , проведенные с применением современных программных комплексов. Кристаллические структуры 11 поликристаллических образцов изучены методом порошковой рентгеновской дифракции. Для всех соединений представлены экспериментальные, расчетные и разностные дифрактограммы после уточнения кристаллической структуры методом Ритвельда. 3 образца сложных селенидов получены в виде монокристаллов. Структурные данные с факторами достоверности представлены в таблицах текста диссертации и приложениях и депонированы в международную базу данных CCDC. Данные рентгеноструктурного и энергодисперсионного рентгеноспектрального анализов согласуются. Экспериментальные значения параметров э.я. согласуются с рассчитанными, полученными с использованием функционала PBE0. Кристаллические структуры описаны с помощью кристаллохимических формул Ниггли. Выбор координационных полиэдров осуществлен с использованием правила Полинга, проведен расчет валентных усилий катионов гетерометаллических селенидов. Показано, что уменьшение структурных параметров (длин связей, параметров э.я., объема э.я.) в ряду PЗЭ коррелирует с уменьшением ионного радиуса PЗЭ. Явления морфотропии и кристаллохимического сжатия в семействе EuRECuSe_3 прослежены в последовательной смене двух пространственных групп, четырех структурных типов, изменении координационных полиэдров. Показано, что смена структурного типа в EuRECuSe_3 определяется размером катиона RE^{3+} . Степень искажения тетраэдров охарактеризована с помощью t_4 -дескриптора, прослежено последовательное формирование наиболее симметричной структуры. Проведено сравнение полученных кристаллических структур с изоморфными соединениями. Полученные структурные данные по EuRECuSe_3 позволили дополнить структурные карты четверных халькогенидов EuRECuCh_3 ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) и $\text{MREM}'\text{Ch}_3$ ($\text{M} = \text{Eu}, \text{Sr}, \text{Ba}$). С помощью DFT-расчетов были интерпретированы экспериментальные КР- и ИК-спектры. Экспериментальные и расчетные спектры представлены в сравнении на рисунках в тексте диссертации, в приложении представлены

таблицы рассчитанных волновых чисел и интенсивностей мод КР- и ИК-спектров селенидов, так же представлены колебательно-активные моды примеси. С помощью DFT-расчетов с использованием гибридных и негибридных функционалов исследована зонная структура и плотность состояний, рассчитанные значения ширины запрещенной зоны представлены в таблице для всего ряда РЗЭ. Экспериментальное определение прямой и непрямой ширины запрещенной зоны соединений проведено методом модифицированной Кубелки-Мунка. Проведено сравнение значений ширины запрещенной зоны с сульфидными аналогами. Экспериментально изучены и теоретически подробно обсуждены магнитные свойства соединений EuRECuSe_3 всего ряда РЗЭ. Магнитные характеристики сведены в таблицы, термомагнитные зависимости наглядно представлены на рисунках.

Диссертация хорошо оформлена, содержит много подтверждающих таблиц и рисунков. Выводы по диссертации научно обоснованы и отражают все полученные в ходе выполнения диссертационной работы экспериментальные и теоретические результаты. Все заявленные в работе результаты опубликованы в рецензируемых изданиях.

Достоверность и надежность всех экспериментальных данных достигается за счет использования современного сертифицированного оборудования (УФ-(UV-2600), КР-(Horiba JobinYvon T64000 и XploRa) и ИК-(VERTEX 80v FT-IR и Cary 630) спектрометры, порошковый (ДРОН-7) и монокристалльный (SMARTAPEX II) дифрактометры, СКВИД-магнитометр (MPMS3); сканирующий электронный микроскоп (JEOL 6510 LV), современного программного обеспечения (CASTEP, CRYSTAL17, Oxford Instruments AZtec, SHELX, TOPAS-3, Platon, HABITUS, Search-Match), взаимодополняющих физико-химических методов, корреляцией полученных результатов с сульфидными и теллуридными производными данного типа соединений. Для проведения квантово-механических расчетов применялся метод DFT с использованием как гибридных, так и негибридных функционалов. Все необходимые расчеты проведены корректно.

Все сформулированные автором диссертации пункты научной новизны, теоретической и практической значимости, выводы по диссертации являются **обоснованными**. Полученные в диссертации результаты полностью согласуются с общепринятыми естественнонаучными законами и представлениями.

Апробация работы.

По результатам рассматриваемой диссертации опубликовано 20 работ, в том числе 3 статьи в журналах Web of Science. Результаты исследований доложены и опубликованы на многочисленных Международных, Всероссийских научных конференциях в течение 2021-2023 гг. Имеется патент (совместно с соавторами) по способу синтеза соединений EuRECuSe_3 .

При проработке диссертации возник **ряд вопросов и замечаний:**

1. Несмотря на большое количество работ, посвященных соединениям MRECuCh_3 ($M = \text{Sr, Eu, Ba}$; $\text{Ch} = \text{S, Se, Te}$), обобщение структурных данных и

выявление закономерностей сделано именно в данной работе. Однако, в выводах диссертационной работы это заключение отсутствует.

- У полученных соединений экспериментальные значения ширины запрещенной зоны лежат в интервалах 1.19-2.09 эВ. Есть ли какие-либо конкретные рекомендации по использованию данных четверных селенидов, исходя из установленного оптического интервала?
- В работе встречаются отдельные опечатки (стр. 24 (упорядочевание, определенные вместо определены), стр. 32 (инконгруэнтному вместо инконгруэнтно), стр. 39 (ферри-магнитные), стр. 43 (H_2S вместо H_2Se), стр. 80 (рас_читанные), стр. 90 _одифицированной), в списке сокращений стр. 104 нет расшифровки КП, ВЗМО и НЗМО, а в тексте диссертации они встречаются.
- Почему выбран именно иодид цезия в качестве флюса? Какие альтернативные флюсы могут быть использованы для получения данных соединений?
- Соединения $EuRECuSe_3$ образуются в тройной системе $Cu_2Se-RE_2Se_3-EuSe$ в соотношении $1Cu_2Se:RE_2Se_3:2EuSe$, почему выбран именно этот состав?

Соответствие работы научной специальности. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.15. Химия твердого 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.

Содержание автореферата полностью отражает основные положения, приведенные в диссертации. Автореферат содержит 13 рисунков и 4 таблицы, оформлен аккуратно.

Высказанные замечания и пожелания не снижают хорошего впечатления о диссертации и не ставят под сомнение основные выводы. Изложенный в диссертации материал представляет собой результаты законченного исследования. Поставленные автором задачи решены и цель диссертационной работы достигнута. Новые научные результаты, полученные диссертантом, оригинальны, обладают научной новизной и практически значимы, демонстрируют существенный вклад в кристаллохимию и химию твердого тела.

Заключение

Диссертационная работа Григорьева Максима Владимировича является **завершенным, целостным научным исследованием**, выполненным на актуальную тему, в котором разрабатываются и оптимизируются условия синтеза новых полупроводниковых и магнитных гетерометаллических четверных селенидов $EuRECuSe_3$ ($RE = La-Lu, Sc, Y$), рассматривается изменение кристаллической структуры и свойств соединений в зависимости от радиуса редкоземельного иона.

Диссертационная работа Григорьева Максима Владимировича «Синтез, кристаллические структуры и свойства селенидов $EuRECuSe_3$ ($RE-$

редкоземельные элементы)», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, полностью соответствует паспорту специальности 1.4.15. Химия твердого тела и удовлетворяет требованиям ВАК РФ к кандидатским диссертациям («Положение о порядке присуждения ученых степеней», утвержденное постановлением Правительства РФ № 842 (в действующей редакции) от 24 сентября 2013 года), а ее автор Григорьев Максим Владимирович заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Официальный оппонент:
профессор кафедры общей
и физической химии,
доктор химических наук

Жихарева И.Г.

«_9_» февраля 2024 г.

Жихарева Ирина Георгиевна, доктор химических наук (02.00.04 - физическая химия), ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет»
625000 Россия, г. Тюмень, ул. Володарского, д. 38.
тел.: +7(912)388-98-79, e-mail: shmidtvv@tyuiu.ru

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

«_9_» февраля 2024 г.

Жихарева И.Г.



Подпись
заверяю
Ведущий документовед общего отдела ТИУ
Жихарева И.Г.
09.02.2024