

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Григорьева Максима Владимировича
на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.15. Химия твердого тела
на тему «СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА
СЕЛЕНИДОВ EuRECuSe_3 (RE – РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ)»

Диссертационная работа Григорьева Максима Владимировича посвящена разработке способов синтеза четверных гетерометаллических селенидов EuRECuSe_3 ($RE=\text{La-Lu, Sc, Y}$), уточнению кристаллических структур, исследованию оптических и магнитных свойств. Актуальность исследования обусловлена тем, что медьсодержащие халькогениды за счет наличия тепловых, электрических, оптических и магнитных свойств являются перспективными материалами для использования в электрооптике, фотовольтаике, нелинейно-оптических устройствах, в устройствах хранения тепловых данных, а также в качестве полупроводниковых и магнитных, высокоэффективных термоэлектрических материалов.

Научная новизна работы заключается в синтезе и определении структурных параметров поликристаллических образцов EuRECuSe_3 ($RE=\text{La, Ce, Sm, Gd-Lu, Y}$) основанном на восстановительном селенидировании оксидной смеси, полученной термолизом совместно закристиализованных нитратов металлов (пат. RU 2783926). Диссертантом впервые установлены структурные параметры 14 новых селенидов EuRECuSe_3 , которые депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC).

Наиболее важные результаты диссертационной работы включают:

1. Синтез поликристаллических образцов EuRECuSe_3 ($RE=\text{La, Ce, Sm, Gd-Lu, Y}$) восстановительным селенидированием оксидной смеси и монокристаллических образцов EuRECuSe_3 ($RE=\text{Pr, Nd, Sc}$) галогенидным флюсом.

2. Соединения EuRECuSe_3 ромбической сингонии с симметрией $Pnma$: EuLaCuSe_3 (структурный тип (СТ) Ba_2MnS_3), EuCeCuSe_3 (СТ BaLaCuS_3) и EuRECuSe_3 ($RE=\text{Pr-Ho, Y}$) (СТ Eu_2CuS_3) и с симметрией $Cmcm$: EuRECuSe_3 ($RE=\text{Tm-Lu, Sc}$) (СТ KZrCuS_3). В соединениях EuRECuSe_3 с уменьшением ионного радиуса RE^{3+} уменьшаются объем э.я., длина связи $d(\text{RE-Se})$, координационное насыщение RE^{3+} , степень искажения CuSe_4 , сжимаются слои $[\text{RECuSe}_3]^{2-}$ и меняется координационный полиэдр Eu^{2+} . В ряду соединений EuRECuSe_3 за счет смены СТ выявлено формирование симметричной структуры: $\text{Ba}_2\text{MnS}_3 \rightarrow \text{BaLaCuS}_3 \rightarrow \text{Eu}_2\text{CuS}_3 \rightarrow \text{KZrCuS}_3$.

3. Соединения с $RE=\text{Gd, Tb, Dy, Ho, Tm}$ претерпевают ферримагнитный переход при 4,5–6,3 К, а с $RE=\text{La-Nd, Sm, Yb-Lu, Y, Sc}$ – ферромагнитное состояние при 4,0 К. Соединение EuHoCuSe_3 является ферримагнетиком N-типа по Неелю, проявляет эффект отрицательного намагничивания при температурах ниже 4,8 К. Проведены DFT-расчеты кристаллических и зонных структур, фононных спектров EuRECuSe_3 и экспериментально установлены ширины запрещенной зоны.

Практическая значимость работы обусловлена тем, что соединения EuRECuSe_3 со значениями ширины запрещенной зоны от 1,19 до 2,09 эВ могут найти применение в качестве полупроводниковых материалов.

Основные положения диссертации отражены в 20 научных публикациях автора, включая 3 статьи в рецензируемых журналах, входящих в наукометрические базы данных Web of Science и Scopus, 1 патент РФ и 16 тезисов.

Замечаний принципиального характера в автореферате диссертации не выявлено. Интересно узнать мнение автора по следующим вопросам:

1) на стр. 9 написано, что восстановительное селенидирование сложных оксидов уменьшает температурно-временные параметры синтеза четверных селенидов EuRECuSe_3 , на сколько происходит это уменьшение и за счет чего?

2) на стр. 14 представлено, что ... наиболее интенсивная мода при 150 см^{-1} соответствует колебаниям Ce^{3+} и Se^{2-} . В целом, моды с волновыми числами $>200 \text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям Cu^+ и Se^{2-} ..., однако такое описание является не корректным так как в ИК-спектроскопии рассматриваются колебания связей, а не отдельных ионов;

3) диссертантом впервые получены и установлены структурные параметры 14 новых селенидов EuRECuSe_3 , можно ли разделить эти соединения на группы с определенными свойствами (тепловые, электрические, оптические, магнитные) для дальнейшего практического использования или они в равной мере обладают набором этих свойств?

Резюмируя изложенное, можно заключить, что диссертационная работа Григорьева М.В. является законченным исследованием и полностью соответствует критериям, утвержденным в Постановлении Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а соискатель – Григорьев Максим Владимирович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. – «Химия твердого тела».

Заведующий лабораторией фотохимии
и электрохимии ИОНХ НАН Беларуси
кандидат химических наук, доцент

Крут'ко Валентина Константиновна

07.02.2024 г.

Государственное научное учреждение «Институт общей и неорганической химии
Национальной академии наук Беларуси» (ИОНХ НАН Беларуси)

220072, г. Минск, ул. Сурганова 9/1

тел. +375-17-2841737; e-mail: tsuber@igic.bas-net.by



Я, В.К. Крут'ко, даю согласие на обработку персональных данных, включение их в аттестационное дело соискателя, загрузку отзыва на сайте.