

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

доктора химических наук Козюхина Сергея Александровича на диссертацию Верченко Валерия Юрьевича "Синтез, кристаллическая и электронная структура и физические свойства полярных интерметаллидов на основе железа", представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – "неорганическая химия"

Изучение фундаментальных взаимосвязей кристаллической структуры полярных интерметаллидов, их электронной структуры и особенностей химической связи, а также проявляемых физических свойств является важной задачей современной химии интерметаллических соединений. Поэтому **актуальность** темы диссертации Верченко В.Ю., направленной на разработку синтеза новых полярных интерметаллидов на основе железа, и изучение их кристаллической и электронной структуры, а также установление корреляций «состав – структура - свойства» представляется вполне очевидной.

Вполне очевидна и **научная новизна** диссертационной работы Верченко В.Ю. Автором охарактеризован твёрдый раствор $Fe_{1-x}Co_xGa_3$, который не был исследован ранее, и получены два новых слоистых теллурида, $Fe_{3-\delta}As_{1-y}Te_2$ и $Fe_{4+\delta}AsTe_2$. Установлены закономерности изменения кристаллической, электронной и магнитной структуры твёрдого раствора $Fe_{1-x}Co_xGa_3$ при изменении состава. На примере $Fe_{1-x}Co_xGa_3$ и $Fe_{3-\delta}GeTe_2$ проанализированы особенности *d-p* и *d-d* взаимодействий, соответственно, и их влияние на электронную структуру и физические свойства соединений.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов и списка литературы. Работа изложена на 130 страницах, содержит 52 рисунка, 23 таблицы, 62 ссылки на литературные источники. Текст диссертации написан хорошим научным языком, список литературы соответствует содержанию. Диссертация снабжена достаточно информативными цветными иллюстрациями и таблицами, аккуратно оформлена.

Во введении обоснована актуальность выбора темы диссертационной работы, сформулирована цель работы, приведены основные методы и подходы, которые планируется применить, указаны научная новизна и практическая значимость работы, отмечен личный вклад автора. Особое внимание уделено объектам исследования – полярным интерметаллидам структурного типа FeGa_3 и слоистым теллуридам. Показано, что рассматриваемые соединения могут быть использованы для исследования вопросов химической связи в интерметаллических соединениях.

В обзоре литературы проведён подробный и систематический анализ имеющихся литературных данных об особенностях образования полярных интерметаллидов, их кристаллических структурах и физических свойствах. Проанализировано около 50 работ, отдельно рассмотрены два структурных класса соединений.

В разделе 2.1 обзора литературы рассмотрены общие закономерности образования полярных интерметаллидов, представлены примеры, иллюстрирующие взаимосвязи зонной структуры и физических свойств. Показано, что образование полярных интерметаллидов, а также проявляемые ими физические свойства часто могут быть объяснены с помощью анализа особенностей химической связи и зонной структуры.

В разделах 2.2 и 2.3 обзора литературы подробно рассмотрены соединения структурного типа FeGa_3 и слоистые теллуриды $\text{T}_{3-8}\text{E}\text{Te}_2$, соответственно. Как для соединений со структурой FeGa_3 , так и для слоистых теллуридов $\text{T}_{3-8}\text{E}\text{Te}_2$ рассмотрены особенности кристаллической структуры данных структурных типов и перечислены основные представители. Особое внимание в изложении уделяется анализу зонной структуры соединений, представлены примеры, иллюстрирующие фундаментальные взаимосвязи зонной структуры соединений и проявляемых физических свойств.

В заключение обзора литературы **в разделе 2.4** автор делает вывод, что соединения структурных типов FeGa_3 и $\text{T}_{3-8}\text{E}\text{Te}_2$ могут быть использованы для подробного анализа вопросов образования полярных интерметаллидов, особенностей химической связи и зонной структуры и их влияния на физические свойства. Приводятся задачи, которые необходимо решить соискателю для выполнения основной цели диссертационной работы.

В экспериментальной части подробно изложены используемые автором методы синтеза целевых соединений. Следует отметить, что для получения целевых соединений в виде крупных кристаллов, пригодных для измерения физических свойств, автором работы применены такие методы, как синтез с использованием высокотемпературного расплава, а также химические транспортные реакции. Экспериментальная часть содержит подробное описание условий синтеза целевых соединений с указанием использованных реактивов и оборудования и температурных режимов отжига. Рассмотрены используемые автором методы диагностики полученных образцов, которые включают порошковую и монокристаллическую рентгеновскую дифракцию, просвечивающую микроскопию высокого разрешения, сканирующую микроскопию и локальный рентгеноспектральный анализ, спектроскопию ЯКР и ЯГР, и порошковую нейтронографию. Также в экспериментальной части представлены условия проведения квантово-химических расчётов зонной структуры и измерения физических свойств.

В разделе **Результаты и их обсуждение** представлены результаты исследования области существования, кристаллической и зонной структуры и физических свойств твёрдого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$, а также слоистых теллуридов $\text{Fe}_{3-8}\text{GeTe}_2$, $\text{Fe}_{3-8}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$ и $\text{Fe}_{4+8}\text{AsTe}_2$. Показано, что твёрдый раствор $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$ образуется для всех x и кристаллизуется без изменения структурного типа. Методом спектроскопии ЯКР установлено преимущественное образование гомогантелей атомов переходных металлов в кристаллической структуре твёрдого раствора, исследована зонная структура интерметаллида FeGa_3 . С помощью квантово-химических расчётов выполнен анализ зонной структуры твёрдого раствора и показано, что преимущественное образование гомогантелей в кристаллической структуре может приводить к подавлению ферромагнитного поведения. Исследованы физические свойства твёрдого раствора, включая температурные зависимости магнитной восприимчивости, сопротивления, теплопроводности и коэффициента Зеебека. Показано, что для $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$ наблюдается переход от полупроводникового типа проводимости к металлическому при увеличении x , при этом наибольшая термоэлектрическая добротность наблюдается именно в области данного перехода.

Для слоистых теллуридов $\text{Fe}_{3-8}\text{GeTe}_2$ и $\text{Fe}_{3-8}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$ установлены их области гомогенности. Для $\text{Fe}_{3-8}\text{GeTe}_2$, $\text{Fe}_{3-8}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$ и $\text{Fe}_{4+8}\text{AsTe}_2$ исследованы кристаллические структуры и физические свойства. Показано, что все соединения, с одной стороны, являются металлическими проводниками, но с другой стороны характеризуются разными магнитными свойствами: в то время как $\text{Fe}_{3-8}\text{GeTe}_2$ является ферромагнетиком, $\text{Fe}_{3-8}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$ и $\text{Fe}_{4+8}\text{AsTe}_2$ характеризуются преимущественно антиферромагнитным взаимодействием магнитных моментов. Структура магнитного состояния слоистых теллуридов $\text{Fe}_{3-8}\text{GeTe}_2$ и $\text{Fe}_{3-8}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$ исследована методом порошковой нейтронографии.

Тем не менее, в ходе рассмотрения диссертации и автореферата Верченко В.Ю. были обнаружены **сл. замечания и недочеты**:

1. В качестве исходных реактивов в работе использовались реагенты марки о.с.ч. (стр.33), однако никаких данных об их примесном составе в работе не приводится, а чистоту проверяли методом РФА. Поскольку использованный метод не обладает необходимой чувствительностью и точностью для определения примесей в веществе, было бы полезно использовать аналитические методы, например, масс-спектрометрические. В дальнейшем автор при обсуждении результатов неоднократно указывает на отсутствие примесных уровней в запрещенной зоне, однако убедительных экспериментальных аналитических доказательств чистоты синтезированных соединений в работе нет. Аналогичное замечание относится и применяемому при синтезе вакууму: 10^{-2} торр (или мм.рт.ст.) слишком низкий вакуум, чтобы исключить окисление при синтезе.

2. При описании условий измерений электросопротивления (стр.37) не указано, какие контакты использовались, и каким образом проверялась их омичность при применении с исследуемыми соединениями. Вполне возможно, что достаточно сложный вид некоторых кривых связан с контактными явлениями на границе «полупроводник – металлический контакт».

3. При обсуждении электронной структуры твердых растворов $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$ (стр.52-53) автор делает вывод, что «общий вид плотности состояний практически не зависит от содержания кобальта», хотя на рис.17 (б) показаны кривые различного вида. Также при обсуждении транспортных характеристик данных твердых растворов (стр.68-71)

для состава с содержанием кобальта $x=0.05$ (рис.24 и 25) автор не объясняет явную нестыковку графиков температурной зависимости электропроводности: на рис.24 в диапазоне 250-400 К имеет место полупроводниковый ход зависимости, а на рис.25 для того же состава при температурах 350-600 К те же самые зависимости уже являются «металлическими». Соответственно, обсуждение природы максимума при 600 К (стр.70) применительно к этим графикам не вызывает доверия.

4. В разделе 4.3 при обсуждении природы фазового перехода при 600 К в слоистых теллуридах (стр.107-110) автор приводит температурные зависимости параметров элементарной ячейки (рис.46), на которых отсутствуют экспериментальные точки в диапазоне 200-500 К, а вывод о наличии минимума на кривой сделан на основании трех экспериментальных точек, что явно недостаточно. На стр.109 в начале раздела 4.3.1.4. указывается, что соединение $Fe_{3-\delta}As_{1-y}Te_2$ является металлом, а через несколько строк написано, что это полупроводник (и это соответствует рис.47), но он не соответствует поведению активационного типа, хотя никаких доказательств в пользу данного утверждения не приводится. С моей точки зрения, если построить данную зависимость в координатах обратной температуры, то получится активационная зависимость. Поэтому дальнейшее утверждение (стр.118), что $Fe_{3-\delta}As_{1-y}Te_2$ является металлом противоречит полученным соискателем экспериментальным данным.

Стоит подчеркнуть, что сделанные замечания не умаляют достоинств диссертационной работы, выполненной на высоком научном уровне.

Диссертационная работа Верченко В.Ю. представляет собой законченное научно-квалификационное исследование, в котором содержится решение задачи по установлению фундаментальных взаимосвязей состава, кристаллической и электронной структуры и физических свойств полярных интерметаллидов на основе железа, что имеет важное значение для развития научных представлений в области химии интерметаллических соединений. Диссертационная работа "Синтез, кристаллическая и электронная структура и физические свойства полярных интерметаллидов на основе железа" соответствует паспорту специальности 02.00.01 – "Неорганическая химия" и полностью отвечает всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в соответствии с пунктами 9-14 "Положения о присуждении ученых степеней", утвержденного Постановлением Правительства

Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а её автор, Верченко Валерий Юрьевич, без всякого сомнения, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – "Неорганическая химия"

Официальный оппонент

ведущий научный сотрудник лаборатории
химии координационных полиядерных соединений,

доктор химических наук

С.А. Козюхин

"20" сентября 2016 г.

Сергей Александрович Козюхин, доктор химических наук (02.00.04)

ФГБУН "Институт общей и неорганической химии

имени Н.С. Курнакова" РАН

119991 Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31

тел.: +7 (495) 952-07-87, E-mail: sergkoz@igic.ras.ru

Ученый секретарь ИОНХ РАН

доктор химических наук

М.Н. Бреховских

