

## ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации Шаблинской Ксении Владимировны  
«Тройные интерметаллиды в системах La/Ce-Ru-Ga. Фазовые равновесия,  
кристаллические структуры, магнитные и электрофизические свойства»,  
представленной к защите на соискание ученой степени  
кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Работа Шаблинской К.В. посвящена исследованию тройных интерметаллических Ce- и La-содержащих соединений, изученные аналоги которых проявляют специфические низкотемпературные физические свойства. Актуальность целенаправленного поиска новых материалов, которые благодаря своим нетипичным для обычных металлов магнитным и электрофизическим свойствам при низких температурах могут применяться в электронной коммутации, устройствах записи, чтения и хранения информации, в наше время, в эпоху использования цифровых технологий, представляется бесспорной. Имеющиеся данные изучения группы церийсодержащих интерметаллидов позволили связать наличие специфических низкотемпературных физических свойств с присутствием в структурах коротких и аномально коротких расстояний Ce-M (M – d-металл), указывающих на промежуточно-валентное состояние атомов церия. Однако анализ имеющихся литературных данных позволяет заметить неоднородность в степени изученности соединений этого класса. Если достаточно полно охарактеризованы такие системы как Ce-Ru-R (R = Al или In), то системы Ce-Ru-Ga и La-Ru-Ga (Ga – аналог Al и In в Периодической системе) систематически не были исследованы. Это ограничивало поиск закономерностей и взаимосвязей в цепочке «состав – строение – физическое свойство». Кроме того, одной из нерешенных задач химии и кристаллохимии является выявление закономерностей формирования структурных мотивов в интерметаллидах. Таким образом, тема диссертационной работы Шаблинской К.В., включающая в большей своей части изучение структур и физических свойств тройных интерметаллидов в системах La/Ce-Ru-Ga, является несомненно актуальной и научно значимой.

Сформулированные цели работы – поиск и синтез новых тройных фаз в системе Ce-Ru-Ga, в том числе с короткими расстояниями Ce-Ru, определение их кристаллических структур, температур плавления и возможных фазовых переходов, установление областей существования этих фаз, а также изучение магнитных и электрофизических

свойств при низких температурах, выявление взаимосвязи «состав – структура – свойства» - вполне соответствуют выбранной тематике.

Диссертация построена традиционным образом и состоит из введения, обзора литературы (некорректно названного автором «Литературным обзором»), экспериментальной части, результатов исследований, обсуждения результатов, выводов, списка использованных источников из 123 наименований и приложения.

Во **введении** обоснованы актуальность, основные цель и задачи работы, охарактеризованы научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

**В первой главе** представлен обзор литературы, в котором рассмотрены особенности магнитных и электрофизических свойств церийсодержащих интерметаллидов, обусловленных устойчивостью у церия двух валентных состояний. Обсуждены зависимости ряда физических свойств металлов (теплоемкость, магнитная восприимчивость, электрическое сопротивление) от валентного состояния металла. Приводится обширный обзор соединений, в структурах которых присутствуют короткие по сравнению с суммой ковалентных радиусов расстояния Ce-M (M – d-металл), обусловленные промежуточно-валентным состоянием церия. Перечислены известные тройные интерметаллиды в системах La/Ce-Ru-Ga, явившихся объектами данного диссертационного исследования. Отмечено, что изученные ранее интерметаллиды относятся к области с большим содержанием (>50 ат.%) галлия, в то время как сведения о строении и свойствах интерметаллидов с низким содержанием галлия ограничены. Приведены подробные данные о соединениях и фазовых равновесиях в двойных системах Ce/La-Ru, Ru-Ga, Ce/La-Ga. Следует отметить глубину проработки уже имеющихся литературных данных. В целом круг рассмотренных вопросов адекватен теме диссертации. Список использованных источников вполне достаточен для кандидатской диссертации, в нем ссылки на ранние источники сочетаются со ссылками на работы последних лет, которые подтверждают научную актуальность выбранной темы. На основе результатов детального анализа литературных данных сформулированы конкретные задачи работы и выбраны объекты исследования.

**В третьей главе** охарактеризованы методика синтеза образцов и основные методы исследования, среди которых рентгенофазовый (РФА), рентгеноструктурный

(РСА), локальный рентгеноспектральный (ЛРСА), дифференциальный термический анализ, рентгеновская спектроскопия поглощения выше  $L_3$ -края поглощения, измерения магнитной восприимчивости и электрического сопротивления веществ. Следует отметить высокую чистоту металлов, используемых для приготовления образцов (99.85-99.999 мас.%). Чистота исходных реагентов является первым и необходимым шагом к получению достоверных результатов. Шаблинской К.В. получен обширный экспериментальный материал: синтезировано в виде однородных (проплавленных и отожженных) сплавов 258 образцов, часть из них с помощью дополнительных манипуляций выращивали в виде монокристаллов для проведения РСА.

**В четвертой части** охарактеризованы основные результаты работы. При проведении физико-химического исследования полученных образцов автор использовал достаточно широкий спектр перечисленных выше классических и современных инструментальных методов анализа. Сделанные автором выводы о составе, строении и физических свойствах синтезированных интерметаллидов подтверждаются совокупностью различных взаимно дополняющих экспериментальных данных, что указывает на достоверность результатов.

Установленные составы равновесных фаз с помощью двух независимых методов: РФА и ЛРСА – позволили построить изотермические сечения Т-х диаграмм тройных систем Ce-Ru-Ga и La-Ru-Ga при 600°C. В результате выделено 14 тройных интерметаллидов в системе Ce-Ru-Ga и 8 - в системе La -Ru-Ga. Для 19 синтезированных соединений впервые установлена кристаллическая структура, для части из них измерены физические свойства: магнитная восприимчивость, электрическое сопротивление, теплоемкость, спектры XANES и/или поперечное магнетосопротивление при низких температурах. Выявлены соединения, в структуре которых обнаружены короткие или аномально короткие расстояния между атомами Ce и Ru.

**Пятая часть** представляет собой обсуждение результатов. Автор акцент делает на анализ собственных результатов и сопоставление их с литературными данными. Новизну представляет вывод о том, что только в структурах Ce-содержащих интерметаллидов в отличие от интерметаллидов с другими редкоземельными элементами наблюдаются короткие и аномально короткие расстояния между атомами Ce и Ru, что связано с наличием у атома церия промежуточной валентности, и что в

свою очередь обуславливает проявление специфических низкотемпературных физических свойств. Эта глава содержит и другие ценные наблюдения и обобщения. Так, Шаблинской К.В. проведен детальный сравнительный анализ кристаллических структур интерметаллидов на основе церия и интерметаллидов аналогичного состава, но на основе других редкоземельных элементов.

Основными результатами работы явились синтез, изучение строения и свойств 22 новых Ce- и La-содержащих тройных интерметаллидов, а также обобщение полученных экспериментальных данных. Использование обширного спектра инструментальных методов исследования и физико-химического анализа делают полученные результаты корректными и полными, обуславливают их достоверность.

Таким образом, поставленные цели и задачи диссертационной работы решены полностью. **Научная новизна, практическая ценность и достоверность** полученных результатов не вызывает сомнений; сделанные на их основе выводы характеризуют соискателя как квалифицированного исследователя. Хотя в основе своей работа носит фундаментальный характер, ее **практическое** значение определяется тем, что проведенный автором сравнительный анализ позволяет определить возможные пути синтеза новых Ce- и La-содержащих тройных интерметаллидов с заданным составом, строением и специфическими низкотемпературными физическими свойствами. Полученные фундаментальные характеристики соединений могут использоваться как справочный материал, в том числе для идентификации веществ. Установленные закономерности и результаты кристаллохимического анализа вносят определенный вклад в установление корреляций в триаде «состав – строение – свойства».

Работа хорошо оформлена, изложена четким литературным языком. Существенных замечаний к работе, подвергающих сомнению достоверность результатов и сделанные автором выводы, нет. Вместе с тем, следует сделать несколько замечаний.

1. Диссертанту следовало бы провести детальный анализ контактов между атомами церия в изученных соединениях, поскольку обсуждаемое в работе промежуточно-валентное состояние церия будет отражаться в сокращении расстояний не только между атомами церия и рутения, но и между атомами церия. Например, в охарактеризованной диссертантом структуре  $Ce_9Ru_4Ga_5$  кроме коротких расстояний Ce-Ru (2.366 Å) имеются расстояния Ce-Ce (3.14 Å), которые значительно сокращены по сравнению с удвоенным слейтеровским (3.70 Å) или орбитальным (3.96 Å) радиусом атома церия.

2. Координационные полиэдры атомов церия и других металлов следовало бы выбирать не «исходя из их разумности», как указано диссертантом на стр. 108, а на основании объективного и однозначного метода, основанного на использовании полиэдров Вороного-Дирихле.

3. В рентгеноструктурном эксперименте R-фактор называется фактором расходимости, а не фактором «достоверности» или «надежности», как указывается в диссертации на стр. 150, 154, 155, 162, 163 и др. Кроме того, чтобы приведенные значения R были выражены в процентах, как указывает диссертант, их следовало бы увеличить в 100 раз (например, в табл. П5 для  $R_p$  вместо 0.028 следовало бы указать 2.8 и т.п.)

4. Неудачным является обозначение переходного металла символом ПМ, что приводит к формулам, например, РЗЭПМ<sub>2</sub>X<sub>4</sub> (стр. 80), РЗЭПМIn<sub>2</sub> (стр. 128) и др., которые становятся мало похожими на формулы химических соединений.

5. В табл. П8 (стр. 153) для структуры Ce<sub>9</sub>Ru<sub>4</sub>Ga<sub>5</sub> перепутаны данные для атомов Ce(1) и Ce(2), координаты которых указаны в табл. П7 на стр. 152. Поэтому все результаты по межатомным расстояниям, которые представлены в табл. П8, воспроизводятся только при замене атомов Ce(1) на Ce(2) и наоборот.

6. В работе встречаются опечатки и неудачные выражения, в частности: «Полиэдр, окружающие атом Ga1» (стр. 67), «...связи Ce-Ru *насчитывают* 2.2345(9) Å ...» (стр. 83) и др.

Сделанные замечания не затрагивают основных положений и выводов диссертации и не снижают ее научной и практической ценности. Работа выводит на новый уровень структурное изучение Ce- и La-содержащих тройных интерметаллидов – важного класса интерметаллидов редкоземельных элементов.

Характеризуя работу в целом, необходимо подчеркнуть, что она представляет собой заметный вклад в фундаментальные знания химии и кристаллохимии интерметаллидов РЗЭ. Тематика диссертации, поставленные в ней задачи, круг объектов, при исследовании которых достигнута основная цель работы, использованные методы исследования и сделанные выводы полностью соответствуют специальности 02.00.01 – неорганическая химия. Полученные автором результаты с достаточной полнотой освещены в 12 публикациях, включающих 3 статьи в зарубежных научных журналах, а также тезисы докладов на международных и национальных научных конференциях.

Автореферат диссертации и публикации по работе в полной мере отражают содержание диссертации.

Диссертационная работа Шаблинской Ксении Владимировны «Тройные интерметаллиды в системах La/Ce-Ru-Ga. Фазовые равновесия, кристаллические структуры, магнитные и электрофизические свойства» представляет собой законченное научно-квалификационное исследование, в котором содержится решение задачи, имеющей существенное значение для развития неорганической химии, и она полностью соответствует всем критериям, установленным «Положением о присуждении ученых степеней», утвержденным Постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Официальный оппонент,

Сережкина Лариса Борисовна

профессор кафедры неорганической химии

химического факультета Самарского

государственного университета,

доктор химических наук,

специальность 02.00.01 – неорганическая химия.

443011, Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

E-mail: [Lserezh@samsu.ru](mailto:Lserezh@samsu.ru)

12.05.2015

Начальник отдела ученых степеней и ученой деятельности  
ученых званий СамГУ



Г.И. Щербакова