

«УТВЕРЖДАЮ»

Зам. проректора по науке ФГАОУ ВО
«Уральский федеральный университет им.
первого Президента России Б.Н. Ельцина»

С.В. Устелемов

«19» сентября 2016 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу **Верченко Валерия Юрьевича «Синтез, кристаллическая и электронная структура и физические свойства полярных интерметаллидов на основе железа»**, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – «неорганическая химия»

Актуальность

Диссертационная работа Верченко Валерия Юрьевича посвящена выявлению фундаментальных взаимосвязей состава, кристаллической и электронной структуры и физических свойств различных полярных интерметаллидов. Такие системы находят применение во многих практически значимых областях, например, в качестве узкозонных полупроводников, немагнитных и магнитноупорядоченных металлов, сверхпроводников. Возможность получения новых соединений между изоструктурными интерметаллидами, которые проявляют разные физические свойства вследствие разного электронного фактора, несомненно, является важной задачей неорганического материаловедения, поскольку этот подход, с одной стороны, позволяет получать материалы с комплексом управляемых практически важных свойств, а с другой – дает возможность получения материалов с необычным сочетанием свойств.

Поэтому, появление работы Верченко Валерия Юрьевича является важным шагом на пути понимания большого круга вопросов, затрагивающих проблему получения новых функциональных материалов.

Научная новизна работы не вызывают сомнений, кратко выделим основные положения:

- впервые получены новые соединения $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$ и $\text{Fe}_{4+\delta}\text{AsTe}_2$ и охарактеризован твердый раствор $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}$.

- проведена комплексная физико-химическая аттестация полученных фаз.

- установлена взаимосвязь состава, кристаллической и электронной структуры и физических свойств (ферромагнитная нестабильность, термоэлектрические, электрические и магнитные свойства).

Представленные в работе квантово-химические расчёты позволили адекватно интерпретировать экспериментальные данные по электронной и магнитной структуре.

Практическая значимость определяется тем, что полученные данные по структуре исследуемых соединений могут быть использованы как справочные данные. Установленные закономерности необходимы для прогнозирования условий реализации практически важных свойств аналогичных по структуре материалов и могут быть распространены на другие классы соединений.

Основные научные результаты и их значимость для науки и производства

Во введении отражена актуальность выбранной темы, сформулированы цель, задачи и научная новизна проведенного исследования.

Вторая глава представляет собой обзор литературных данных. Приведены общие сведения о кристаллической и электронной структуре слоистых теллуридов $\text{T}_{3-\delta}\text{ETe}_2$ и интерметаллидов TE_3 . Приведены имеющиеся в литературе данные по современным методам исследования физико-химических свойств. Следует подчеркнуть, что автору удалось обобщить обширный экспериментальный материал, причем изложение материала в большей степени носит не описательный характер, а представляет собой критический анализ. На основании анализа литературных данных показана неоднозначность трактовок и сформулированы основные проблемы, нуждающиеся в более полном разрешении и осмыслении, сделано обоснование объектов исследования, намечены основные направления работы и подходы.

Следует отметить, что материал, представленный в литературном обзоре, достоин опубликования и как методическое пособие по материаловедению, и как глава монографии.

В последующих 3-4 главах представлена экспериментальная часть и содержится основной материал работы.

Особое внимание уделено автором аттестации полученных материалов и разработки методов синтеза. Автор демонстрирует прекрасные навыки химика – синтетика при реализации различных способов получения соединений. Следует также отметить, что автор, как химик-экспериментатор, демонстрирует владение самыми современными методами исследований, но, в тоже время, он успешно применяет аппарат квантово-химических расчётов. Сочетание этих подходов, безусловно, ставит диссертационную работу Верченко В. Ю. на самый высокий уровень.

В работе проведен обширный эксперимент материаловедческого плана: синтезированы и аттестованы ряды четырех твердых растворов, получены монокристаллы.

Подробно исследована кристаллическая структура, в том числе и локальная, твердого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$. Важен вывод о возможности образования гомогантелей Fe-Fe и Co-Co. Полученные экспериментальные данные стали основой для выбора модели для расчётов электронной структуры твёрдого раствора. Согласно результатам расчётов магнитной структуры установлено, что преимущественное образование гомогантелей Fe-Fe и Co-Co в локальной структуре твёрдого раствора может приводить к подавлению ферромагнитной нестабильности и реализации немагнитного основного состояния системы. Комплекс этих данных послужил основой для обсуждения результатов по электропроводности и магнитным свойствам. По результатам измерений удельной теплопроводности, коэффициента Зеебека и удельного сопротивления была рассчитана термоэлектрическая добротность твёрдого раствора. Был установлен состав с максимальной термоэлектрической добротностью.

Для твердых растворов $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$, $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$ и $\text{Fe}_{4+\delta}\text{AsTe}_2$ выполнен комплекс аналогичных исследований.

Материал диссертации аккуратно оформлен, хорошо иллюстрирован. Результаты сформулированы в виде шести выводов, которые достаточно аргументированы и теоретически обоснованы.

Достоверность полученных результатов определяется применением взаимно дополняющих методов, сопоставлением теоретических расчетов с экспериментальными данными.

Вопросы и замечания

По работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. Для фазы $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$ было обнаружено (с.109), что удельное сопротивление убывает с ростом температуры, но «полученная зависимость не соответствует активационному поведению»

проводников». Откуда это следует? На основании чего делается вывод о металлическом характере проводимости?

2. Настораживает присутствие магнетита в образцах фазы $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$ (стр. 111). Непонятен его источник: это экспериментальная погрешность? Этот результат влечет вопрос о воспроизводимости результатов, как для этого материала, так и для всех остальных.
3. Полное отсутствие экспериментальных данных о магнитной восприимчивости не позволяет убедиться в справедливости заявления об антиферромагнитном характере упорядочения в $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$ (стр. 113.).
4. Как автор подтверждал гомогенное распределение компонентов для области очень малых концентраций $x < 0.05$ системы $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$ (рис.14)?
5. В качестве сокращения для особо чистых веществ следует использовать «ос.ч.», а не «о.с.ч.».

Указанные замечания носят частный характер, могут быть пояснены в процессе обсуждения и не снижают в целом научной ценности проведенного диссертационного исследования.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы Верченко В.Ю. изложены в 4 статьях, опубликованных в реферируемых зарубежных журналах, а также были представлены на различных международных и всероссийских конференциях и совещаниях.

Соответствие работы научной специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия в следующих пунктах:

- дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами;
- химическая связь и строение неорганических соединений;
- взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений.

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

Общая оценка работы.

В целом, работа представляет собой *законченное научное исследование*, где на примере полярных интерметаллидов на основе железа интерпретирован широкий спектр экспериментальных данных по электрическим, термоэлектрическим, магнитным свойствам, в комплексе, с привлечением результатов теоретических методов расчета. В частности, показано, что на физические свойства твердого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$ оказывает влияние особенности его электронной структуры – это электрон-электронные *d-p*

взаимодействия. Так, реализуются высокие значения коэффициента Зеебека, несмотря на металлический тип проводимости для твёрдого раствора при $x \geq 0.075$. Для слоистого теллурида $\text{Fe}_{3-\delta}\text{GeTe}_2$, основной вклад в формирование электронной структуры вносит сильное взаимодействие валентных $3d$ орбиталей атомов железа, в результате которого образуются высокодисперсные пики плотности состояний вблизи уровня Ферми, однако не наблюдается открытия запрещённой зоны. Для соединений $\text{Fe}_{3-\delta}\text{As}_{1-y}\text{Te}_2$ и $\text{Fe}_{4+\delta}\text{AsTe}_2$ установлено, что они являются металлическими проводниками и характеризуются сложным магнитным поведением антиферромагнитного типа.

Выводы находятся в полном соответствии с полученными автором результатами.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты представленной работы могут быть использованы в практической деятельности научно-исследовательских учреждений, занимающихся исследованием неорганических соединений: ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, ФГБУН Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, ФГБУН Институт химии твёрдого тела УрО РАН, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» и др.

Заключение

Диссертация представляет собой завершённую *научно-квалификационную работу*, выполненную на актуальную тему, в которой на основании проведенных экспериментальных исследований и теоретических расчетов для полярных интерметаллидов на основе железа выявлена роль особенностей химической связи и электронной структуры в формировании транспортных и магнитных свойств материалов.

Диссертационная работа Верченко Валерия Юрьевича полностью удовлетворяет требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013г., а Верченко В. Ю. заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – «неорганическая химия».

Отзыв на диссертацию обсужден на совместном заседании кафедры физической химии и кафедры неорганической химии Института естественных наук и математики ФБАОУ ВПО Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (протокол № 11 от 12.09.2016).

Зав. кафедрой физической химии ИЕНиМ УрФУ

Доктор химических наук, профессор

v.a.cherepanov@urfu.ru

Тел. кафедры: (343) 2517927

Почтовый адрес: 620000 Екатеринбург,

Пр.Ленина 51



Черепанов В.А.
16.09.2016

Доцент кафедры неорганической химии ИЕНиМ УрФУ,

Кандидат химических наук

Anna.guseva@urfu.ru

Тел. кафедры: (343) 2617470

Почтовый адрес: 620000 Екатеринбург,

Пр.Ленина 51

Гусева А.Ф.