

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **Грибановой Веры Александровны** «Синтез, кристаллические структуры и физические свойства новых интерметаллических соединений в тройных системах Ce-Ru-Sn, Ce-Ru-In, Sm-Ru-Sn», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Диссертация В.А. Грибановой посвящена экспериментальному исследованию структурных, химических и электрофизических свойств новых тройных фаз в системах Ce-Ru-Sn, Ce-Ru-In и Sm-Ru-Sn, направленному на выявление взаимосвязи «структура-свойства» в интерметаллических соединениях редкоземельных металлов для объяснения наблюдаемых физических явлений с точки зрения химии и кристаллографии.

Поиск модели, адекватно описывающей и предсказывающей возникновение промежуточно-валентного состояния редкоземельных ионов в интерметаллических соединениях на основе церия, самария, европия, тулия и иттербия, является одной из актуальных проблем современной квантовой химии и физики конденсированного состояния. Действительно, вырождение состояний с разным заполнением  $4f$ -оболочки инициирует квантово-механическое перемешивание различных электронных конфигураций (например,  $4f^n$  и  $4f^{n-1}+5d$ ). При этом  $4f$ -электроны частично делокализуются, что приводит к нецелочисленной валентности редкоземельного иона и, как следствие, к динамическим флуктуациям магнитного момента. Поскольку величина отклонения от состояния с целочисленной валентностью определяется степенью гибридизации локализованных  $f$ - и зонных  $d$ -электронов, варьирование данного параметра позволяет реализовать различные состояния с экзотическими свойствами и явлениями (эффектом Кондо, нефермижидкостным поведением, тяжелофермионной сверхпроводимостью, квантовыми фазовыми переходами, фазами со сложной магнитной структурой и пр.). Поскольку редкоземельные элементы и интерметаллические соединения на их основе широко используются в высокотехнологичных отраслях экономики (например, при разработке элементной базы микроэлектроники и спинтроники, создании сверхпроводящих материалов, постоянных магнитов, катализаторов и др.), научная проблема, сформулированная в диссертации В.А. Грибановой, является несомненно **актуальной**, а ее решение способствует дальнейшему развитию представлений об условиях возникновения состояния с

промежуточной валентностью и о его связи со структурными и физическими свойствами соединений на основе редкоземельных металлов.

В основе научного исследования В.А. Грибановой лежит гипотеза о связи промежуточно-валентного состояния  $4f$ -оболочки с аномально короткими расстояниями между редкоземельным и переходным ионами, ранее экспериментально доказанная по результатам исследования тройных интерметаллических систем на основе церия и рутения. В своей работе В.А. Грибанова делает важный шаг к расширению сферы применимости данной гипотезы, сопоставляя структурные и химические свойства изоэлементных систем на основе церия и самария. Действительно, большая кратность вырождения основного мультиплета  $4f$ -оболочки самария (для  $4f^5$ -состояния  $\text{Sm}^{3+}$   $(2S+1)(2L+1)=66$ ) в условиях кристаллического поля, экранированного электронами проводимости, делает практически невозможными квантовохимические расчеты гибридованных орбиталей, отвечающих за промежуточно-валентное состояние редкоземельного иона. Таким образом, **корректность** постановки научной задачи диссертационной работы В.А. Грибановой, направленной на поиск и синтез новых тройных фаз в родственных системах Ce-Ru-Sn, Ce-Ru-In и Sm-Ru-Sn с определением их кристаллических структур, температур плавления и фазовых переходов, установлением областей их существования и изучением низкотемпературных магнитных и транспортных свойств, не вызывает сомнений.

Для решения научных задач автор применил оригинальную методику высокотемпературного жидкофазного синтеза в инертной атмосфере с последующей термической обработкой образцов, позволившую впервые синтезировать 16 новых соединений в системах Ce-Ru-Sn, Ce-Ru-In и Sm-Ru-Sn. Хорошее впечатление оставляет совокупность экспериментальных методов, используемых для анализа структурных и физических свойств тройных интерметаллидов на основе церия и самария. Действительно, сопоставление данных рентгенофазового анализа, рентгеноструктурного анализа монокристаллов и структурного анализа с использованием порошковой рентгеновской дифракции по методу Ритвельда, с одной стороны, результатов локального рентгеноспектрального анализа и дифференциально-термического анализа, с другой стороны, и измерений транспортных, магнитных и тепловых свойств, с третьей, позволило выявить закономерности между составом, структурой и свойствами интерметаллических соединений в тройных системах на основе церия и самария. В целом, глубокая проработка методических вопросов, связанных с реализацией различных методов исследования структурных, термических и электрофизических свойств соединений в системах Ce-Ru-Sn, Ce-Ru-In и Sm-Ru-Sn, наряду с тщательным анализом и систематизацией

полученных данных определяют **достоверность** результатов, полученных в диссертационной работе В.А. Грибановой.

**Важным научным достижением** является выполненное автором систематическое исследование фазовых равновесий в тройных системах Ce-Ru-Sn, Ce-Ru-In и Sm-Ru-Sn при 720<sup>0</sup>С, 600<sup>0</sup>С и 650<sup>0</sup>С, соответственно, которое позволило построить изотермические Т-х-у сечения диаграмм, определить фазовые равновесия, установить состав фаз, границы областей гомогенностей и температуры возможных фазовых переходов. В результате анализа структурных свойств 163 сплавов впервые синтезированы 16 новых соединений (семь в системе Ce-Ru-Sn, четыре в системе Sm-Ru-Sn и пять в системе Ce-Ru-In), идентифицированы кристаллические структуры 12 интерметаллических соединений тройных систем и установлены два новых структурных типа Ce<sub>13</sub>Ru<sub>2</sub>Sn<sub>5</sub> и Sm<sub>2</sub>Ru<sub>3</sub>Sn<sub>5</sub>. Автором выявлены закономерности влияния содержания РЗЭ на структуру новых интерметаллидов и схожие фрагменты кристаллического строения соединений систем Ce-Ru-Sn, Sm-Ru-Sn и Ce-Ru-In. Оригинальные результаты диссертации могут быть использованы при направленном синтезе интерметаллидов в системах редкоземельных и переходных металлов. При этом включение кристаллографических данных по новым интерметаллидам Ce<sub>13</sub>Ru<sub>2</sub>Sn<sub>5</sub>, Ce<sub>3</sub>RuSn<sub>6</sub> и Ce<sub>11</sub>Ru<sub>4</sub>Sn<sub>9</sub> в базу Международного Центра дифракционных данных (ICDD, США) не оставляет сомнений в **научной новизне** результатов, полученных в диссертационной работе В.А. Грибановой.

Результаты диссертационной работы изложены на 173 страницах машинописного текста, включающих 19 страниц приложения. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, главы с описанием особенностей синтеза и экспериментальных методик, результатов исследований, обсуждения результатов, выводов, списка литературы, включающего 135 наименований, и содержит 116 рисунков и 77 таблиц (из них 11 таблиц представлено в приложении).

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и научные задачи исследования, перечислены объекты, предмет и методы исследования, указана научная новизна и практическая ценность полученных результатов, изложены основные положения, выносимые на защиту. Кроме этого, в первой части диссертации приведена информация об апробации результатов работы, публикациях и личном вкладе автора.

В **обзоре литературы** представлено описание широкого спектра физических свойств интерметаллических соединений на основе редкоземельных элементов. В отдельных параграфах анализируются свойства эквиатомных соединений CeTX и SmTX (Т – переходной металл, X – элемент 13-15-й групп) и соединения с высоким содержанием

редких земель, превышающим 45 ат.%. В главе выполнен сравнительный анализ известных из литературы кристаллических структур, а также вводится понятие «короткие» и «аномально-короткие» расстояния РЗЭ–ПМ. В диссертации приведены данные об известных в литературе тройных соединениях в системах Ce-Ru-Sn, Ce-Ru-In и Sm-Ru-Sn. В заключительной части обзора автор делает обоснованный вывод о необходимости исследования новых тройных фаз в системах Ce-Ru-Sn, Ce-Ru-In и Sm-Ru-Sn, в том числе – с короткими расстояниями Ce-Ru и Sm-Ru.

В **третьей части** диссертации приведена информация об экспериментальных методах, использованных для синтеза образцов – объектов исследования в системах Ce-Ru-Sn, Ce-Ru-In и Sm-Ru-Sn. Особое внимание автор уделяет обоснованию параметров отжига сплавов, необходимого для достижения равновесного состояния исследуемых образцов, и методу отбора монокристаллов для проведения рентгеноструктурного анализа. В работе также приводятся подробные сведения об особенностях рентгенофазового анализа, рентгеноструктурного анализа, локального рентгеноспектрального анализа, дифференциально-термического анализа, а также о методах измерения транспортных, магнитных и тепловых свойств исследуемых интерметаллидов.

В **четвертой главе** приводятся оригинальные результаты исследования тройных интерметаллидов в системах Ce-Ru-Sn, Ce-Ru-In и Sm-Ru-Sn. Для каждой из исследуемых систем изложение начинается с обсуждения структурных свойств новых тройных фаз с представлением данных о структурном типе, пространственной группе, параметрах элементарной ячейки и температуре плавления. Для каждого из соединений приведены результаты уточнения кристаллической структуры методом Ритвельда, показаны координационные полиэдры ионов редкоземельных и переходных элементов, а также данные о ближайшем окружении атомов церия, самария, рутения и индия. Основные кристаллографические данные кристаллических структур, уточненные координаты атомов и параметры атомного смещения, а также межатомные расстояния в структурах приведены в соответствующих таблицах приложения. Подробно рассмотрены структуры и области фазовых равновесий эквиатомных соединений CeRuSn, SmRuSn и CeRuIn, причем для последнего из указанных соединений обнаружена полиморфная модификация. Для систем на основе церия было обнаружено шесть интерметаллидов, имеющих аномально короткие или укороченные расстояния Ce–Ru, в то время как для системы Sm-Ru-Sn тройных соединений с нестандартными межатомными расстояниями Sm–Ru обнаружено не было. Для соединений  $Ce_4Ru_3Ga_3$ ,  $Ce_9Ru_4Ga_5$ ,  $Ce_2Ru_2Ga_3$  и  $Ce_5Ru_3Ga_2$  выполнен сравнительный анализ данных измерений намагниченности, магнитной восприимчивости,

удельного сопротивления и теплоемкости при температурах 0,4-300 К в магнитных полях до 9 Тл), который указывает на сложное взаимодействие электронной и магнитной

подсистем, характерное для соединений с сильными электронными корреляциями. В заключительной части главы выполнено сравнение изотермических сечений систем Ce-Ru-Sn и Ce-Ru-In. Автором обнаружены составы  $\text{SmRuSn}_2$  и  $\text{CeRu}_{0,88}\text{In}_2$ , относящиеся к одному структурному типу ( $\text{MgCuAl}_2$ ), с принципиально различными длинами связей  $d(\text{Sm}-\text{Ru})=2,53 \text{ \AA}$  и  $d(\text{Ce}-\text{Ru})=3,027 \text{ \AA}$ . Показано, что в системах Ce-Ru-Sn и Sm-Ru-Sn изоструктурные соединения образуются в области содержания олова более 50 ат.%. При этом в системе Sm-Ru-Sn не существует интерметаллидов в области высокого содержания церия.

В пятой главе обсуждаются основные результаты работы. Автор суммирует информацию о новых интерметаллических соединениях в системах CeRuSn, CeRuIn и SmRuSn, а также об изоструктурных аналогах, обнаруженных в исследуемых системах. В главе перечислены цериевые интерметаллиды с короткими и аномально короткими связями между редкой землей и рутением. Особое внимание автор уделяет области образования эквиатомных интерметаллидов в системах CeRuSn, CeRuIn и SmRuSn, обсуждая возможные причины формирования различных кристаллических структур этих соединений. Показано, что общим свойством для всех тройных систем, исследованных в работе, является отсутствие тройных интерметаллических соединений в области высокого содержания рутения. В заключительной части главы сформулировано предположение о том, что увеличение количества независимых кристаллографических позиций атомов церия, а значит, и наличие коротких или укороченных расстояний Ce-Ru непосредственно определяет наблюдаемые особенности магнитных и электрофизических свойств интерметаллидов на основе церия.

В выводах кратко сформулированы основные результаты работы.

Данные о структурных и физических свойствах тройных интерметаллидов, включая соединения с короткими и аномально короткими связями Ce-Ru, полученные В.А. Грибановой для систем CeRuSn, CeRuIn и SmRuSn, создают надежную основу для проверки теоретических подходов к описанию состояния с промежуточной валентностью редкоземельных ионов в их соединениях с переходными металлами. В качестве **основных научных результатов**, полученных в диссертационной работе, необходимо отметить следующие:

1. Систематическое исследование фазовых равновесий в тройных системах Ce-Ru-Sn, Sm-Ru-Sn и Ce-Ru-In позволило построить изотермические сечения фазовых диаграмм при температурах  $720^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  и  $650^\circ\text{C}$ , соответственно. Показано,

сечения T-x-y в системах Ce-Ru-Sn и Ce-Ru-In имеют близкие по составу ИМС с высоким содержанием РЗЭ, при этом системы Ce-Ru-Sn и Sm-Ru-Sn обладают изоструктурными ИМС в области высокого содержания *p*-элемента.

2. В системах Ce-Ru-Sn, Sm-Ru-Sn и Ce-Ru-In впервые синтезированы 16 новых соединений, установлены кристаллические структуры 12 интерметаллидов.

3. В системах Ce-Ru-In и Ce-Ru-Sn обнаружено 6 новых интерметаллических соединений с аномально короткими (CeRuIn и CeRuSn) и короткими (Ce<sub>4</sub>RuIn, Ce<sub>11</sub>Ru<sub>4</sub>In<sub>9</sub>, Ce<sub>23</sub>Ru<sub>7</sub>In<sub>4</sub> и Ce<sub>13</sub>Ru<sub>2</sub>Sn<sub>5</sub>) расстояниями Ce-Ru. Установлено, что за исключением эквиатомных соединений все интерметаллиды с короткими и аномально короткими расстояниями Ce-Ru образуются в области с высоким содержанием церия.

4. В системах Ce-Ru-Sn и Sm-Ru-Sn обнаружены две кристаллические структуры Ce<sub>13</sub>Ru<sub>2</sub>Sn<sub>5</sub> и Sm<sub>2</sub>Ru<sub>3</sub>Sn<sub>5</sub>, представляющие новые структурные типы.

5. Установлено, что координационные окружения атомов рутения во всех исследованных структурах интерметаллических соединений представляют собой искаженные тригональные призмы с атомами редкоземельного металла и *p*-элемента в шапочных вершинах.

Результаты диссертационной работы В.А. Грибановой могут быть востребованы специалистами при исследовании фазовых равновесий и направленного синтеза тройных интерметаллидов в системах на основе редкоземельных и переходных металлов. Экспериментальные данные о взаимодействии компонентов в системах Ce-Ru-Sn, Sm-Ru-Sn и Ce-Ru-In и условиях образования тройных соединений, а также сведения об их кристаллических структурах могут использоваться как справочный материал в области неорганической химии и материаловедения при создании новых материалов для идентификации фаз. Кроме того, оригинальные данные о физических свойствах новых тройных интерметаллидов важны для создания теоретических моделей, объясняющих связь кристаллической структуры и уникальные свойства соединений на основе редкоземельных элементов. Полученные в работе результаты могут быть рекомендованы к использованию в ФИАН, ФТИ РАН, ИОНХ РАН, НИЯУ «МИФИ», ИОФ РАН, НИЦ "Курчатовский институт", МФТИ, ИФ СО РАН и ряде других научных организаций.

В целом диссертационная работа В.А. Грибановой представляет собой **законченное научное исследование**, посвященное актуальной проблеме изучения влияния состояния редкоземельного иона на структурные и физические свойства тройных интерметаллических соединениях редкоземельных и переходных элементов. В диссертации **решены поставленные задачи**: проведен поиск и синтез тройных интерметаллических соединений в системах Ce-Ru-Sn, Sm-Ru-Sn и Ce-Ru-In, определены

кристаллические структуры соединений, а также выполнены измерения магнитных и транспортных свойств соединений, полученных в виде однофазных образцов. Автором установлена уникальная взаимосвязь образующихся структур и физических свойств с попыткой объяснения наблюдаемых физических явлений с химической и кристаллографической точки зрения.

Результаты диссертации изложены в 12 печатных работах, включая 4 статьи в международных рецензируемых журналах, индексируемых в базе Web of Sciences. Результаты работы В.А. Грибановой неоднократно докладывались на научных конференциях национального и международного уровня. Основное содержание диссертации полностью отражено в автореферате и опубликованных работах. Личный вклад автора в работу детально описан в диссертации и не вызывает сомнений.

В то же время работа В.А. Грибановой не лишена ряда недостатков, которые кратко перечислены ниже:

1) При обсуждении природы эндотермического эффекта, наблюдаемого в интерметаллиде  $\text{CeRuSn}$  при  $1053^\circ\text{C}$  (стр.56), автор связывает его с возможным полиморфным превращением. В этом случае было бы правильно изучить структуру промежуточной фазы, охладив образец до комнатных температур после прохождения первого пика тепловыделения на кривых дифференциально-термического анализа.

2) В работе не рассматривается возможное образование метастабильных аморфных фаз в этих сложных многокомпонентных системах. Между тем, на разностных кривых, полученных методом Ритвельда, в ряде случаев четко идентифицируются размытые особенности в окрестности углов  $2\Theta \approx 20^\circ - 25^\circ$  (рис.43, 44, 46, 52, 57 и 68), характерные для аморфных соединений.

3) Оценка магнитного момента иона церия, полученная из намагниченности насыщения для  $\text{Ce}_{11}\text{Ru}_4\text{In}_9$  (стр.126), не учитывает неэквивалентных позиций ионов церия и представляется некорректной.

4) Диамагнитный вклад в восприимчивость, наблюдаемый для состава  $\text{Ce}_{13}\text{Ru}_2\text{Sn}_5$ , может быть связан с включениями двойного интерметаллида  $\text{CeRu}_2$  со структурой фазы Лавеса. Между тем, в работе такая возможность не обсуждается.

5) Несмотря на продуманное и грамотное изложение результатов в работе присутствует заметное количество опечаток и неточностей. В частности, на стр.17 и 20 использованы неудачные термины «время обращения электронов» и «конденсированные Кондо-системы», соответственно, в подписях к рис.6 используется устаревший термин «магнетизация», на стр.126 приведен неудачный термин «спин-флип-Кондо-рассеяние». В таблице 40 неправильно приведены единицы измерения массы (гр вместо г).

Сделанные замечания не снижают **общей высокой положительной оценки** диссертационной работы В.А. Грибановой, содержащей решение важной научной задачи по выявлению закономерностей между составами, структурами и свойствами интерметаллических соединений в тройных системах Ce-Ru-Sn, Sm-Ru-Sn и Ce-Ru-In.

Диссертация «Синтез, кристаллические структуры и физические свойства новых интерметаллических соединений в тройных системах Ce-Ru-Sn, Ce-Ru-In, Sm-Ru-Sn» обладает внутренней целостностью, выполнена на высоком научном уровне, отвечает паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия и удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям согласно пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года за № 842.

Автор диссертационной работы – Грибанова Вера Александровна – несомненно заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Официальный оппонент

Заведующий лабораторией

низких температур ИОФ РАН, Глушков Владимир Витальевич,

доктор физико-математических наук, доцент

02.06.2017

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт общей физики им. А.М.Прохорова Российской академии наук (ИОФ РАН),

119991, Москва, ГСП-1, ул.Вавилова, д.38

телефон: +7(499)503-8253

факс: +7(499)135-8129

e-mail: glushkov@lt.gpi.ru

Подпись В.В.Глушкова заверяю

Ученый секретарь ИОФ РАН д.ф.-м.н.



С.Н.Андреев



### Сведения об официальном оппоненте

по диссертации Грибановой Веры Александровны «Синтез, кристаллические структуры и физические свойства новых интерметаллических соединений в тройных системах Ce-Ru-Sn, Sm-Ru-Sn и Ce-Ru-In» по специальности 02.00.01 - «Неорганическая химия» на соискание степени кандидата химических наук

Фамилия, имя, отчество	Глушков Владимир Витальевич
Гражданство	РФ
Ученая степень (с указанием шифра специальности научных работников, по которой защищена диссертация)	Доктор физико-математических наук 01.04.07 - Физика конденсированного состояния
Ученое звание (по кафедре, специальности)	Доцент по специальности «Физика конденсированного состояния»
Место работы	
Почтовый индекс, адрес, web-сайт, электронный адрес организации	119991, Москва, ул. Вавилова, 38, <a href="http://www.gpi.ru/">http://www.gpi.ru/</a> , <a href="mailto:director@lt.gpi.ru">director@lt.gpi.ru</a>
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук
Наименование подразделения	Лаборатория низких температур
Должность	Заведующий лабораторией
Публикации по специальности 02.00.01 - «Неорганическая химия» по химическим наукам (4-5 публикаций за последние 5 лет, в том числе обязательно указание публикаций за последние 3 года)	
1. Glushkov V.V., Lobanova I.I., Ivanov V.Yu., Voronov V.V., Dyadkin V.A., Chubova N.M., Grigoriev S.V., Demishev S.V. Scrutinizing Hall Effect in $Mn_{1-x}Fe_xSi$ : Fermi Surface Evolution and Hidden Quantum Criticality. // Physical Review Letters. <b>2015</b> . V. 115, N.25., P.256601-1-6.	
2. Glushkov V.V., Bozhko A.D., Bogach A.V., Demishev S.V., Dukhnenko A.V., Filipov V.B., Kondrin M.V., Kuznetsov A.V., Sannikov I.I., Semeno A.V., Shitsevalova N.Yu., Voronov V.V., Sluchanko N.E. Bulk and surface electron transport in topological insulator candidate $YbB_{6-\delta}$ . //physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters. <b>2016</b> . V.10, N.4, P.320-323.	
3. Semeno A.V., Gilmanov M.I., Bogach A.V., Krasnorussky V.N., Samarin A.N., Samarin N.A., Sluchanko N.E., Shitsevalova N.Yu., Filipov V.B., Glushkov V.V., Demishev S.V. Magnetic resonance anisotropy in $CeB_6$ : an entangled state of the art. // Scientific Reports. <b>2016</b> . V.6, P.39196-1-8.	
4. Glushkov V.V., Lobanova I.I., Ivanov V.Yu., Demishev S.V. Anomalous Hall effect in $MnSi$ : intrinsic to extrinsic crossover. // Письма в ЖЭТФ. <b>2015</b> . Т. 101. В. 7. С. 512-517.	
5. Анисимов М.А., Глушков В.В., Богач А.В., Демишев С.В., Самарин Н.А., Гаврилкин С.Ю., Мицен К.В., Шицевалова Н.Ю., Левченко А.В., Филипов В.Б., Габани С, Флахбарт К., Случанко Н.Е. Теплоемкость $Ce_xLa_{1-x}B_6$ в пределе малой концентрации церия $x < 0.03$ . // ЖЭТФ. <b>2013</b> . Т. 143. В. 5. С. 877-884.	

Официальный оппонент

В.В. Глушков

Верно

Ученый секретарь ИОФ РАН

С.Н. Андреев

д.ф.-м.н.



02.06.2017