

## ОТЗЫВ

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

Диссертация К.В. Шаблинской посвящена экспериментальному исследованию структурных, химических, магнитных и электрофизических свойств тройных фаз в системах Ce-Ru-Ga и La-Ru-Ga, направленному на выявление взаимосвязи «структура-свойства» в интерметаллических соединениях редкоземельных элементов.

Интерес к изучению тройных интерметаллидов, выбранных автором в качестве объекта исследования диссертационной работы, определяется весьма разнообразными и нетривиальными физическими свойствами соединений на основе редкоземельных металлов. Сильное взаимодействие между качественно различными подсистемами –  $4f$ -электронами с локализованными магнитными моментами и зонными  $5d$ -состояниями – приводит к целому ряду необычных свойств и явлений (эффекту Кондо, тяжелофермионной сверхпроводимости, нефермижидкостному поведению и квантовым фазовым переходам, образованию фаз со сложной магнитной структурой и др.). Одна из принципиальных теоретических проблем связана с поиском адекватного описания состояния с промежуточной валентностью редкоземельных ионов, возникающего в соединениях церия, самария, европия, тулия и иттербия. В таких системах близкими по энергии оказываются состояния с разным заполнением  $4f$ -оболочки, в результате чего становятся возможны переходы между различными конфигурациями (например, между  $4f^n$  и  $4f^{n-1}+5d$ ). В результате, частичная делокализация  $4f$ -электронов приводит к нецелочисленной валентности редкоземельного иона, сопровождаемой флуктуациями магнитного момента за счет переходов между различными магнитными состояниями. Поскольку редкоземельные металлы и соединения на их основе широко используются в высокотехнологичных областях науки и техники (например, при разработке и создании устройств микроэлектроники и спинтроники, сверхпроводящих материалов, постоянных магнитов, катализаторов и др.), научная проблема, сформулированная в диссертации Шаблинской К.В., является несомненно **актуальной** и способствует развитию представлений о состоянии с промежуточной валентностью и его связи со структурными и магнитными свойствами соединений на основе редкоземельных элементов.

При исследовании соединений с промежуточной валентностью, как правило, возникает проблема, связанная с поиском и анализом характеристик немагнитных аналогов для идентификации аномалий, обусловленных нестабильным состоянием 4f-оболочки редкоземельного иона. Таким образом, корректность постановки научной задачи диссертационной работы К.В. Шаблинской, направленной на поиск и синтез новых тройных фаз в родственных системах Ce-Ru-Ga и La-Ru-Ga, определение их кристаллических структур, температур плавления и фазовых переходов, установление областей их существования и изучение низкотемпературных магнитных и электрофизических свойств, не вызывает сомнений. Для решения научных задач автор применил методику высокотемпературного жидкофазного синтеза в электродуговой печи в атмосфере инертного газа, позволившую впервые синтезировать 22 новых соединения в системах Ce-Ru-Ga и La-Ru-Ga. Особого упоминания заслуживает совокупность экспериментальных методов, используемых для анализа структурных и физических свойств тройных интерметаллидов на основе церия и лантана. 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 спектров рентгеновской эмиссии (XANES) наряду с измерениями гальваномагнитных и магнитных свойств, с третьей, позволило надежно связать наличие коротких и аномально коротких расстояний Ce-Ru с присутствием ионов церия в состоянии с промежуточной валентностью. В целом, глубокая проработка методических вопросов, связанных с реализацией различных методов исследования структурных, термических и электрофизических свойств тройных интерметаллидов на основе церия и лантана, наряду с тщательным анализом и систематизацией полученных данных определяют **достоверность** результатов, полученных в диссертационной работе К.В. Шаблинской.

**Важным научным достижением** является выполненное автором систематическое исследование фазовых равновесий в системах Ce-Ru-Ga и La-Ru-Ga при 600<sup>0</sup>С, которое позволило установить границы областей гомогенности соединений с переменным составом. Автором определено 19 новых структур тройных интерметаллидов, идентифицировано 5 новых структурных типов в системе Ce-Ru-Ga и 3 новых структурных типа в системе La-Ru-Ga. Оригинальные результаты могут быть использованы как справочные при направленном синтезе интерметаллидов в системах редкоземельных и переходных металлов. При этом включение кристаллографических

данных по новым интерметаллидам  $Ce_4Ru_3Ga_3$ ,  $Ce_9Ru_4Ga_5$ ,  $Ce_2Ru_2Ga_3$ ,  $CeRu_{0,9}Ga_{1,1}$  и кубической модификации  $Ce_5Ru_3Ga_2$  в международные базы данных ICSD и ICDD не оставляет сомнений в **научной новизне** результатов, полученных в диссертационной работе К.В. Шаблинской.

Результаты диссертационной работы изложены на 198 страницах машинописного текста, включающих 57 страниц приложения. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методической главы, результатов исследований, обсуждения результатов, заключения, списка литературных источников из 123 наименований и включает 125 рисунков и 64 таблицы (из них 47 таблиц в приложении).

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

**Литературный обзор** посвящен анализу основных аномалий физических свойств систем с нестабильной  $4f$ -оболочкой на примере цериевых интерметаллидов. В отдельных параграфах рассматриваются структурные и электрофизические свойства интерметаллических соединений с короткими расстояниями между ионами церия и переходным металлом: Ce-Co, Ce-Rh, Ce-Pd и Ce-Ru. Особое внимание уделяется анализу свойств известных тройных соединений в системах Ce-Ru-Ga и La-Ru-Ga, а также анализу фазовых диаграмм двойных систем Ce-Ru, La-Ru, Ru-Ga, Ce-Ga и La-Ga. В заключительной части обзора автор делает обоснованный вывод о необходимости исследования новых тройных фаз в системах Ce-Ru-Ga и La-Ru-Ga, в том числе – с короткими расстояниями Ce-Ru.

В **третьей части** диссертации приведена информация об экспериментальных методах, использованных для синтеза образцов – объектов исследования в системах Ce-Ru-Ga и La-Ru-Ga. Особое внимание автор уделяет обоснованию параметров отжига сплавов, необходимого для достижения равновесного состояния исследуемых образцов. В работе также приводятся подробные сведения об особенностях рентгенофазового анализа, рентгеноструктурного анализа, локального рентгеноспектрального анализа, дифференциально-термического анализа, методах измерения магнитных и электрофизических свойств исследуемых интерметаллидов, а также о методике исследования ближней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения XANES.

В **четвертой главе** приводятся результаты исследования тройных интерметаллидов в системах Ce-Ru-Ga и La-Ru-Ga. Изложение начинается с обсуждения структурных свойств новых тройных фаз в исследуемых системах 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 галлия. Основные кристаллографические данные кристаллических структур, уточненные координаты атомов и параметры атомного смещения, а также межатомные расстояния в структурах приведены в соответствующих таблицах приложения. Для соединений  $Ce_4Ru_3Ga_3$ ,  $Ce_9Ru_4Ga_5$ ,  $Ce_2Ru_2Ga_3$  и  $Ce_5Ru_3Ga_2$  выполнен сравнительный анализ спектров рентгеновского поглощения XANES и данных измерений магнитной восприимчивости и удельного сопротивления, указывающий на реализацию состояния с промежуточной валентностью для ионов церия. Для ряда соединений проанализирована связь с известными кристаллическими структурами родственных систем. В заключительной части главы приведены данные о фазовых равновесиях на изотермическом сечении систем Ce-Ru-Ga и La-Ru-Ga при  $T=600\text{ }^\circ\text{C}$  с указанием границ областей гомогенности соединений с переменным составом. Автор подчеркивает различия между исследуемыми системами, отмечая, в частности, тот факт, что тройной интерметаллид  $Ce_{23+x}Ru_7Ga_{4-x}$  является единственным соединением на данном изотермическом сечении, в котором атомы галлия замещают атомы церия.

В **пятой главе** обсуждаются основные результаты работы. Автор суммирует данные о соединениях системы Ce-Ru-Ga с короткими и аномально короткими связями, сопоставляет оригинальные результаты исследования с литературными данными о прототипах цериевых интерметаллидов и их родственных и изоформульных соединениях, рассматривает возможные изменения пространственных групп в сторону понижения симметрии. Автором сделан обоснованный вывод о том, что ни одно из соединений системы Ce-Ru-Ga с аномально короткими связями не находит изоформульных аналогов среди интерметаллидов на основе лантана. Анализируются особенности структурных типов систем с высоким содержанием галлия. В заключительной части главы сформулировано предположение о том, что наличие коротких расстояний Ce-Ru указывает на присутствие атомов церия в состоянии с промежуточной валентностью и, как следствие, на нетривиальные физические свойства исследуемых соединений.

В **заключении** кратко сформулированы основные результаты работы.

Данные о структурных и физических свойствах тройных интерметаллидов, включая соединения с короткими и аномально короткими связями Ce-Ru, полученные К.В. Шаблинской для систем Ce-Ru-Ga и La-Ru-Ga, 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 рецензируемой работе, необходимо отметить следующие:

1. Систематическое исследование фазовых равновесий в системах Ce-Ru-Ga и La-Ru-Ga при  $600^{\circ}\text{C}$  позволило установить границы областей гомогенности соединений с переменным составом, определить 19 новых структур тройных интерметаллидов, идентифицировать 5 новых структурных типов в системе Ce-Ru-Ga и 3 новых структурных типа в системе La-Ru-Ga.

2. В системе Ce-Ru-Ga получено 8 новых интерметаллических соединений с аномально короткими ( $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ ,  $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$ ,  $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$ -триг.,  $\text{Ce}_7\text{Ru}_6\text{Ga}_7$  и  $\text{Ce}_{23+x}\text{Ru}_7\text{Ga}_{4-x}$ ) и короткими ( $\text{Ce}_{26}(\text{Ru}_x\text{Ga}_{1-x})_{17}$ ,  $\text{Ce}_4\text{Ru}_3\text{Ga}_3$  и  $\text{Ce}_5\text{Ru}_3\text{Ga}_2$ -куб.) расстояниями Ce-Ru. Установлено, что за исключением  $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Ga}_3$  все соединения с короткими и аномально короткими расстояниями Ce-Ru образуются в области с высоким содержанием церия.

3. Для интерметаллидов  $\text{Ce}_4\text{Ru}_3\text{Ga}_3$ ,  $\text{Ce}_9\text{Ru}_4\text{Ga}_5$ ,  $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Ga}_3$ ,  $\text{Ce}_{10}\text{Ru}_{40-x}\text{Ga}_{24+x}$ ,  $\text{Ce}_{23+x}\text{Ru}_7\text{Ga}_{4-x}$  и  $\text{LaRu}_2\text{Ga}_3$ ,  $\text{La}_3\text{Ru}_2\text{Ga}_2$ ,  $\text{LaRuGa}_2$  выполнена идентификация 8 новых структурных типов.

4. Показано, что интерметаллиды с короткими расстояниями Ce-Ru кристаллизуются в собственных структурных типах с фиксированным составом, не образуя областей гомогенности.

Результаты диссертационной работы К.В. Шаблинской могут быть использованы специалистами при исследовании фазовых равновесий и направленного синтеза тройных интерметаллидов в системах на основе редкоземельных и переходных металлов. Кроме того, данные рентгеновской спектроскопии ближнего края поглощения и результаты измерений магнитной восприимчивости и удельного сопротивления для соединений с аномально короткими и короткими расстояниями Ce-Ru могут быть востребованы при анализе природы возникновения состояния с промежуточной валентностью в соединениях на основе редкоземельных элементов. Полученные в работе результаты могут быть рекомендованы к использованию в ФИАН, ФТИ РАН, НИЯУ «МИФИ», РНЦ "Курчатовский институт", МФТИ, ИФ СО РАН и ряде других научных организаций.

В целом диссертационная работа К.В. Шаблинской представляет собой **законченное научное исследование**, посвященное актуальной проблеме изучения природы промежуточной валентности в тройных интерметаллических соединениях редкоземельных и переходных элементов и имеющее существенное значение для развития неорганической химии и физики конденсированного состояния. Результаты диссертации

изложены в 12 печатных работах, включая 3 статьи в международных рецензируемых журналах, индексируемых в базе Web of Sciences. Результаты работы К.В. Шаблинской неоднократно докладывались на научных конференциях национального и международного уровня. Основное содержание диссертации полностью отражено в автореферате и опубликованных работах. Личный вклад автора в работу не вызывает сомнений.

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

1) При обсуждении проблемы коротких расстояний Ce-Ru автор сопоставляет оригинальные данные с известными из литературы значениями ковалентных радиусов церия и рутения. Между тем, метод определения ковалентного радиуса атома требует уточнения, поскольку он зависит от конфигурации электронной орбитали, образующей химическую связь, и может варьироваться в зависимости от конкретного соединения (оксид, нитрид, карбид и пр.).

2) Для интерметаллидов  $Ce_4Ru_3Ga_3$ ,  $Ce_9Ru_4Ga_5$ ,  $Ce_2Ru_2Ga_3$  и  $Ce_5Ru_3Ga_2$  короткие расстояния Ce-Ru идентифицированы для одной из неэквивалентных позиций церия. В такой ситуации валентность атомов церия может зависеть от типа позиции в кристаллической решетке, что необходимо корректно учитывать при анализе спектров рентгеновского поглощения XANES и магнитной восприимчивости.

3) При анализе свойств системы  $CeRu_{2-x}Ga_x$  автор не приводит данных о параметрах структуры реперного соединения – фазы Лавеса  $CeRu_2$ . Однако в данном соединении с кубической симметрией кристаллической решетки реализуется однородное состояние с промежуточной валентностью атомов церия. В такой ситуации сопоставление структурных параметров для тройной системы и литературных данных для  $CeRu_2$  может дать дополнительную информацию о характере эволюции состояния с промежуточной валентностью в легированной системе.

4) Автор не рассматривает возможность образования метастабильных аморфных фаз в сложной многокомпонентной системе. Между тем, на разностных кривых, полученных методом Ритвельда, в ряде случаев четко идентифицируются размытые особенности в окрестности углов  $2\Theta \approx 20^\circ$  (рис.4.1, 4.29, 4.32, 4.44, 4.50, 4.55), характерные для аморфных соединений.

5) Несмотря на продуманное и грамотное изложение результатов в работе присутствует небольшое количество опечаток и неточностей. В частности, на стр.9 использован неудачный термин «электроны с полуцелым спином», на стр.11 отсутствуют ссылки на оригинальные работы по цериевым интерметаллидам, на стр.21 неправильно

приведены единицы измерения магнитной индукции (Г вместо Гс), на стр.76 приведен неудачный термин «криволинейная функция».

Сделанные замечания не снижают **общей высокой положительной оценки** диссертационной работы К.В.Шаблинской, содержащей решение важной научной задачи по выявлению взаимосвязи «состав-структура-свойства» для тройных интерметаллидов систем Ce-Ru-Ga и La-Ru-Ga.

Диссертация «Тройные интерметаллиды в системах La/Ce-Ru-Ga. Фазовые равновесия, кристаллические структуры, магнитные и электрофизические свойства» обладает внутренней целостностью, выполнена на высоком научном уровне, отвечает паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия и удовлетворяет всем критериям, 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.

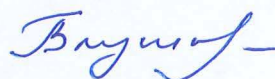
Автор диссертационной работы – Шаблинская Ксения Владимировна – несомненно заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Официальный оппонент

Заведующий лабораторией низких температур ИОФ РАН,

доктор физико-математических наук,

доцент



Глушков Владимир Витальевич

19.05.2015

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 удостоверяю

Ученый секретарь ИОФ РАН, д.ф.-м.н.



С.Н.Андреев