



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА
Уральского отделения Российской академии наук
(ИХТТ УрО РАН)

Первомайская ул., 91, г. Екатеринбург, 620990
тел. (343) 374-52-19, факс (343) 374-44-95
e-mail: server@ihim.uran.ru

УТВЕРЖДАЮ

Директор Института

химии твердого тела УрО РАН

Д.Х.Н.

М.В. Кузнецов

«30» Октября 2018 г.

30.10.2018. № 16351-12.56-348

На № _____ от _____

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о диссертационной работе Шерокаловой Елизаветы Маратовны «Влияние интеркаляции атомов 3d- и 4f- элементов на структуру и физические свойства дихалькогенидов переходных металлов IV и V групп», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертационная работа Е.М. Шерокаловой посвящена исследованию изменений кристаллической структуры, транспортных и магнитных свойств слоистых дихалькогенидов переходных металлов при интеркаляции атомов, обладающих магнитным моментом, а также выяснению роли соединений-матриц в формировании свойств интеркалированных материалов. Наличие различных структурных превращений и электронных фазовых переходов типа металл-изолятор, переходов в сверхпроводящее состояние или в состояние с волной зарядовой плотности в халькогенидах переходных металлов делают их объектами пристального внимания исследователей уже на протяжении нескольких десятилетий. Интеркалированные соединения являются хорошими объектами для изучения физики и химии двумерного состояния. Они проявляют сверхпроводящие свойства, переходы в состояние с волной зарядовой плотности (ВЗП), а также находят практическое применение, в частности, в качестве материалов для электродов литиевых батарей. Открытие возможности получать графеноподобные монослои дихалькогенидов переходных металлов стимулировало расширение исследований в связи с открывающимися возможностями создания на их основе гетероструктур для различных применений.

Актуальность диссертационной работы Е.М. Шерокаловой в первую очередь обусловлена необходимостью выяснения механизмов, ответственных за формирование электронных и решеточных свойств дихалькогенидов и интеркалированных соединений на их

основе, и проблемой получения материалов с новыми функциональными характеристиками для практического применения. Интеркаляция атомов 3d переходных или редкоземельных металлов, обладающих магнитным моментом, между трехслойными блоками, составляющими структуру диалькогенидов, позволяет получать соединения, состоящие из слоев магнитных атомов, разделенных немагнитными прослойками. Установление основных механизмов, ответственных за формирование физических свойств таких объектов, является важной задачей в физике конденсированного состояния.

Практическая значимость работы. Системы с пониженной размерностью в последние годы привлекают все возрастающий интерес исследователей, так как многие гранулированные системы, пленки, искусственные многослойные структуры и квазиодномерные системы обладают уникальными характеристиками с точки зрения их возможного практического применения. Установленные закономерности формирования магнитосопротивления и магнитных гистерезисных свойств в железосодержащих интеркалированных соединениях на основе диалькогенидов титана могут быть использованы при разработке магнитных материалов с новыми функциональными характеристиками.

Научная новизна. В качестве новых и наиболее важных результатов можно отметить следующие:

- Впервые синтезирован ряд интеркалатных материалов типа M_xTX_2 , R_xTX_2 и $R_xFe_yTiSe_2$ в широкой области концентраций внедренных атомов и получены данные об изменениях кристаллической структуры в результате интеркаляции.
- На примере соединений, интеркалированных атомами хрома, показана определяющая роли соединения-матрицы в формировании магнитного состояния.
- Выявлена зависимость величины эффективного магнитного момента хрома в соединениях типа Cr_xTX_2 от длины связи Cr – T-металл.
- Обнаружена возможность индуцирования магнитным полем метастабильного ферромагнитного состояния в железосодержащих соединениях $Fe_{0.5}Ti(S,Se)_2$.

Достоверность результатов обеспечивается использованием аттестованных образцов и применением стандартных методик измерений. Полученные экспериментальные результаты согласуются между собой и существующими литературными данными. Результаты диссертационной работы прошли достаточную апробацию. По теме диссертации автором опубликовано 8 статей в ведущих российских зарубежных журналах, входящих в перечень ВАК и в базы данных Scopus и Web of science. Результаты проведенных исследований отражены в 27 тезисах докладов, представленных на научных конференциях и семинарах различного уровня.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации 172 страницы, включая 122 рисунка, 15 таблиц и список цитированной литературы из 119 наименований.

Введение посвящено обоснованию актуальности темы диссертационной работы. Во введении сформулированы цель и задачи исследования, отмечены научная новизна, научная и практическая значимость работы, приведены защищаемые положения.

В первой главе диссертации обсуждаются результаты выполненных ранее исследований кристаллической и электронной структуры, а также физических свойств дихалькогенидов переходных металлов и соединений, полученных интеркаляцией атомов других элементов в структуру дихалькогенидов. Особое внимание уделено результатам исследования соединений, интеркалированных атомами 3d переходных и редкоземельных элементов. На основе проведенного анализа имеющихся в литературе данных в конце обзора сформулирована цель и задачи исследования.

Во второй главе описана методика синтеза поликристаллических образцов соединений типа M_xTX_2 , а также метод получения монокристаллов. Представлены методы аттестации фазового и химического состава полученных образцов и исследования их кристаллической структуры, описаны методики измерения теплоемкости, теплового расширения, электросопротивления и определения магнитных характеристик в широком интервале температур и магнитных полей, в том числе, в сильных импульсных магнитных полях, а также с помощью нейтронографии.

Третья глава посвящена исследованию фазовых превращений в диселениде ванадия, а также установлению роли исходных соединений-матриц в формировании свойств интеркалированных соединений на примере соединений Cr_xVSe_2 и Cr_xNbSe_2 . В этой главе представлены результаты исследования кристаллической структуры, электрических и магнитных свойств этих соединений в широком интервале концентраций внедренных атомов хрома (до $x = 0,5$).

В четвертой главе представлены результаты исследования влияния замещения по анионной подрешетке на кинетические, тепловые и магнитные свойства соединений $Fe_{0,5}TiS_{2-y}Se_y$ ($0 \leq y \leq 2$). Особое внимание уделено соединению $Fe_{0,5}TiS_2$, поскольку в литературе отсутствовало однозначное мнение о магнитном состоянии этого соединения, а также изучению эволюции магнитных и электрических свойств этого соединения при замещении серы селеном.

В пятой главе приводятся результаты исследования структуры, кинетических и магнитных свойств соединений R_xTiSe_2 ($R = Gd, Dy$), полученных путем прямой интеркаляции

редкоземельными элементами, и соединений $R_x\text{Fe}_y\text{TiSe}_2$, интеркалированных совместно R-атомами и железом.

В каждой главе диссертации указаны основные работы, в которых опубликованы результаты исследования, и дано достаточно подробное заключение. В конце диссертации сформулированы общие выводы, которые отражают наиболее важные результаты работы в целом.

По диссертационной работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. Почему повышение температуры приводит к переходу части ванадия из слоя в Ван-дер-Ваальсову щель?

2. Как согласуется уход ванадия из слоя с предложенной записью процесса:
 $\text{VSe}_2 (800^\circ\text{C}) \rightarrow \text{V}_{0.02}\text{V}_{1.06}\text{Se}_2$ (стр. 54)? Какова структура слоя?

3. Какому состоянию ионов ванадия, находящихся в щели, соответствует магнитный момент $\mu=2.5 \mu_B$? (стр.54). И как он согласуется со средними моментами $\mu=0.4 \mu_B$ и $\mu=0.1\mu_B$, полученными для образцов $\text{V}_{0.02}\text{V}_{1.06}\text{Se}_2$ и $\text{V}_{0.01}\text{V}_{1.02}\text{Se}_2$ соответственно (стр.55)?

4. На рис. 3.4. вклады в температурную зависимость магнитной восприимчивости $\text{VSe}_2 (580^\circ\text{C})$ показаны в разных температурных интервалах. Это затрудняет понимание материала.

5. Высокотемпературная аномалия на температурной зависимости магнитной восприимчивости образца $\text{VSe}_2 (580^\circ\text{C})$ трактуется в работе как образование состояния с волной зарядовой плотности при понижении температуры ниже 320 К. Как это согласуется с представлениями, изложенными в диссертации и подтвержденными литературными данными о том, что это состояние существует только при низких температурах и при $T>110\text{K}$ разрушается? Какова природа состояния при температурах 110-320K?

6. В работе указывается, что параметры решетки $\text{VSe}_2 (580^\circ\text{C})$ рассчитывались по трем дифракционным пикам (рис.3.8). Почему не использовался полный массив данных?

7. Что понимается под сверхструктурными рефlekсами на рис.3.6.?

8. На рис.3.12 показаны результаты аппроксимации экспериментальных данных в соответствии с законом Кюри-Вейсса, однако использованные параметры не приведены.

9. На рис.3.16 приведены данные, показывающие, что в системе Cr_xVSe_2 при $x > 0.2$ происходит смена знака температурного коэффициента сопротивления с положительного, что свойственно соединениям с металлическим типом проводимости, на отрицательный. Наблюдаемый факт объяснен уменьшением длины свободного пробега и возрастанием влияния рассеяния на дефектах. Это объяснение представляется не очень убедительным и нуждается в комментариях.

10. На ряде рисунков состояния спинового стекла и кластерного стекла разделены границей. Каким образом она проводилась?

Отмеченные замечания не снижают общую положительную оценку диссертационной работы и ее научную и практическую значимость.

Диссертация содержит большой и хорошо обсужденный экспериментальный материал, она логично построена, ее структура и содержание соответствуют цели и задачам исследования. Работа ясно изложена и достаточно хорошо оформлена за исключением небольшого числа опечаток и стилистических неточностей. Личный вклад автора в диссертационную работу не вызывает сомнения. Автореферат полностью отражает содержание и основные результаты диссертации.

Результаты работы могут быть использованы в научно-исследовательских организациях и вузах, занимающихся исследованиями халькогенидов переходных металлов низкоразмерных систем и разработкой новых функциональных материалов на основе халькогенидных соединений, в частности, в МГУ им. М.В. Ломоносова, ИФТТ РАН, ИХТТ УрО РАН, ИНХ СО РАН, ИФМ им. М.Н. Михеева УрО РАН, УрФУ им. Б.Н. Ельцина.

Диссертация Шерокаловой Елизаветы Маратовны «Влияние интеркаляции атомов 3d- и 4f-элементов на структуру и физические свойства дихалькогенидов переходных металлов IV и V групп», представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой получены новые результаты. По актуальности темы исследования, научной новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов, обоснованности выводов и положений представленная диссертационная работа удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Шерокалова Елизавета Маратовна, заслуживает присуждения степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа обсуждена на заседании объединенного научного семинара лаборатории квантовой химии и спектроскопии и лаборатории структурного и фазового анализа ИХТТ УрО РАН протокол №10 от 17.10.2018.

Отзыв подготовлен доктором химических наук, главным научным сотрудником лаборатории квантовой химии и спектроскопии ИХТТ УрО РАН Келлерман Диной Георгиевной.

Гл. научный сотрудник
доктор химических наук
Тел.: +7(343) 3623442; e-mail: kellerman@ihim.uran.ru

Келлерман Д.Г.

Подпись Д.Г. Келлерман заверяю.
Ученый секретарь ИХТТ УрО РАН
доктор химических наук
30.10.2018

Денисова Т.А.

С отзывом ознакомлена 01.11.2018

Сведения о ведущей организации

Полное наименование: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук.

Краткое наименование - ИХТТ УрО РАН

Адрес: 620990, Екатеринбург, ГСП, ул.Первомайская, 91

Телефон: (343) 374-5219

Факс : (343) 374-4495

E-mail: server@ihim.uran.ru

Основные научные направления:

- физико-химия оксидных соединений, в том числе, высокотемпературных сверхпроводников;
- тугоплавкие нестехиометрические соединения и материалы на их основе;
- халькогениды переходных металлов и наноматериалы на их основе;
- легкоплавкие быстротвердеющие и энергоемкие сплавы;
- комплексная переработка техногенного и минерального сырья с получением на его основе новых материалов;
- квантовая химия и спектроскопия твердого тела.

Публикации в сфере исследований, которым посвящена диссертация:

1. L. N. Maskaeva, E. A. Fedorova, V. F. Markov, M. V. Kuznetsov, O. A. Lipina, A. V. Pozdin. Copper(I) Selenide Thin Films: Composition, Morphology, Structure, and Optical Properties // *Semiconductors*. – 2018. – V. 52. – P. 1334–1340.
2. A.Y.Chufarov, , O.A. Lipina, L.L.Surat, M.A. Melkozerova, Y.V. Baklanova, A.N. Enyashin, A.P. Tyutyunnik, D.G. Kellerman, V.G. Zubkov. Structure, magnetic and optical properties of $\text{Sr}_3\text{RE}_2(\text{Ge}_3\text{O}_9)_2$ cyclogermanates ($\text{RE} = \text{La-Gd}$) // *CrystEngComm*. – 2018. – V. 20. – P. 2404-2412.
3. S.A. Ivanov, T. Sarkar, G.V. Bazuev, M.V. Kuznetsov, P. Nordblad, R. Mathieu. Modification of the structure and magnetic properties of ceramic $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ with Ru doping // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – V. 752. – P. 420-430.
4. J. Sánchez-Barriga, I.I. Ogorodnikov, M.V. Kuznetsov, A.A. Volykhov, F. Matsui, C. Callaert, J. Haderman, N. I. Verbitsky, R.J. Koch, A. Varykhalov, O. Rader, L.V. Yashina. Observation of hidden atomic order at the interface between Fe and topological insulator Bi_2Te_3 // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2017. – V. 19 (45). – P. 30520–30532.
5. M.V. Ushakov, M.I. Oshtrakh, I. Felner, A.S. Semenova, D.G. Kellerman, V. Šepelák, V.A. Semionkin, P.C. Morais. Magnetic properties of iron oxide-based nanoparticles: Study using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution and magnetization Measurements // *J. Magn. Magn. Mat.* – 2017. – V.431. – P. 46–48.
6. С.И. Садовников, А.В. Чукин, А.А. Ремпель, А.И. Гусев, Полиморфное превращение в нанокристаллическом сульфиде серебра // *Физика твердого тела*. – 2016. – Т. 58. – С. 32–38.
7. S. I. Sadovnikov, A.I. Gusev, A.V. Chukin, A.A. Rempel, High-temperature X-ray diffraction and thermal expansion of nanocrystalline and coarse-crystalline acanthite $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ and argentite $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2016. – V.18. – P. 4617-4626.
8. S.S. Tulenin, V.F. Markov, L.N. Maskaeva, M.V. Kuznetsov, Deposition conditions, composition, and structure of chemically deposited In_2Se_3 films // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2016. – V. 61 (4). – P. 488-495.
9. D.G. Kellerman, Yu.G. Chukalkin, N.I. Medvedeva, V.S. Gorshkov, A.S. Semenova. Effect of vanadium doping on the magnetic properties of LiMnPO_4 // *Phys. Status Solidi B* – 2016. – V. 253. – P. 965–975.

10. А.С. Ворох, Н.С. Кожевникова, А.А. Урицкая, В.Г. Бамбуров. Наноструктурированный ZnS со случайной плотнейшей упаковкой: синтез, скорость образования и исследование кристаллической структуры // ДАН. – 2016. – Т. 470, № 4. – С. 417–420.
11. В.Н. Красильников, Т.В. Дьячкова, А.П. Тютюнник, В.В. Марченков, О.И. Гырдазова, И.В. Бакланова, М.В. Кузнецов, Н.В. Weber. Комнатный ферромагнетизм в поликристаллических твердых растворах $Zn_{1-x}Fe_xO$, синтезированных прекурсорным способом // ФТТ. – 2015. – Т. 57, № 6. – С. 1064–1072.
12. M.V. Kuznetsov, L.V. Yashina, J. Sánchez-Barriga, I.I. Ogorodnikov, A.S. Vorokh, A.A. Volykhov, R.J. Koch, V.S. Neudachina, M.E. Tamm, A.P. Sirotina, A.Yu. Varykhalov, G. Springholz, G. Bauer, J.D. Riley, O. Rader. Atomic structure of Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3 (111) surfaces probed by photoelectron diffraction and holography // Phys. Rev. B. – 2015. – V. 91. – P. 085402.
13. М.В. Кузнецов, И.И. Огородников, А.С. Ворох. Рентгеновская фотоэлектронная дифракция и фотоэлектронная голография как методы исследования локальной атомной структуры поверхности твердых тел. Обзор. // Успехи химии. – 2014. – Т. 83. – С. 13–37.
14. M.V. Kuznetsov, I. I. Ogorodnikov, A.S. Vorokh, A.S. Rasinkin, A.N. Titov, Characterization of 1T-TiSe₂ surface by means of STM and XPD experiments and model calculations // Surface Science. – 2012. – V. 606. – P. 1760–1770.
15. И.И. Огородников, А.С. Ворох, М.В. Кузнецов, Атомная структура поверхностного слоя 1T-TiSe₂ по данным фото- и оже-электронной голографии // Письма в ЖЭТФ. – 2012. – Т. 95. – С. 414–422.
16. А.С. Разинкин, И.И. Огородников, А.Н. Титов, М.В. Кузнецов, Структурные дефекты на поверхности 1T-TiSe₂: эксперимент и модельные расчеты фотоэлектронной дифракции // Известия РАН. Серия физическая. – 2012. – Т. 76. – С. 943–946.

Ученый секретарь ИХТТ УрО РАН

доктор химических наук

Денисова Т.А.