

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Шерокаловой Елизаветы Маратовны

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

Актуальность темы диссертации

Диссертационная работа Шерокаловой Е.М. посвящена исследованию физических свойств слоистых дихалькогенидов переходных металлов IV и V групп типа TX_2 ($\text{T} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Nb}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), интеркалированных 3d-элементами (Cr, Fe) и редкоземельными элементами ($\text{Gd}, \text{Dy}, \text{Lu}$). Кроме того, исследованы соединения с частичным замещением по подрешетке халькогена в исходных материалах. Интеркалируемые атомы располагаются преимущественно в межслоевом пространстве, что приводит к значительным изменениям кристаллической и электронной структуры, а также магнитных свойств. Несмотря на то, что исследования интеркалированных материалов ведутся уже несколько десятилетий, целый ряд вопросов остается невыясненным, в частности, вопросы о механизмах подавления перехода в состояние с волной зарядовой плотности при интеркаляции и роли соединения-матрицы в формировании физических свойств интеркалированных соединений. Поэтому актуальность темы диссертации не вызывает сомнений, так как понимание физических механизмов, определяющих свойства интеркалированных слоистых систем, является важным как с фундаментальной, так и с практической точек зрения.

Структура и основное содержание работы

Диссертация Е.М. Шерокаловой состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы.

Во введении описана актуальность работы, сформулирована цель и задачи, указаны использованные методы исследования, представлены выносимые на защиту новые научные результаты, дана характеристика научной и практической значимости работы, отмечен личный вклад соискателя.

В первой главе кратко представлены основные теоретические и экспериментальные результаты выполненных ранее исследований кристаллической и электронной структуры, а также кинетических и магнитных свойств как самих дихалькогенидов переходных металлов IV-й и V-й групп, так и соединений на их основе,

полученных путем интеркаляции атомов $3d$ - и $4f$ -элементов. Отмечено наличие противоречий в полученных ранее результатах и пробелов в исследованиях этих соединений.

Во **второй главе** подробно описаны методики получения моно- и поликристаллических соединений, описаны экспериментальные установки и методы исследования, указаны основные формулы, использованные в работе. Отмечено, что синтез соединений, в особенности содержащих редкоземельные ионы, занимает достаточно продолжительное время (до 8 недель). Приведенный перечень использованных в работе методов измерений свидетельствует о комплексном подходе к проведению исследований; в работе представлены результаты рентгенографических и нейтронографических исследований кристаллической и магнитной структуры, измерения электросопротивления, магнитных характеристик, теплоемкости, коэффициента линейного теплового расширения. Нейтронографические эксперименты и измерение намагниченности в высоких полях выполнены в лабораториях в ведущих международных научных центрах: нейтронографические измерения выполнены в институте Пауля Шеррера (Швейцария), а импульсные измерения намагниченности – в лаборатории высоких магнитных полей в Дрездене (Германия).

В **третьей главе** представлены результаты исследования кристаллической структуры, электрических и магнитных свойств интеркалированных хромом соединений на основе диселенидов ванадия и ниобия. На примере соединения VSe_2 показано, что изменяя параметры синтеза (такие как температура, давление паров халькогена и др.) можно существенно изменять физические свойства. Полученные в этой главе данные для для интеркалированных хромом систем позволили сделать обоснованный вывод об определяющей роли соединения-матрицы в формировании магнитного состояния. Обнаружено, что эффективный магнитный момент атомов Cr в соединениях Cr_xTX_2 зависит от длины связи между интеркалированным атомом Cr и атомом переходного металла в соединении-матрице TX_2 . Этот результат представляется важным для понимания механизмов, ответственных за формирование магнитного момента интеркалированных атомов.

Четвертая глава посвящена результатам 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 $Fe_{0.5}TiS_2$. Автор приводит набор экспериментальных результатов, однозначно свидетельствующих об антиферромагнитном упорядочении магнитных моментов ниже $T_N \sim 140$ К во всех соединениях $Fe_{0.5}TiS_{2-y}Se_y$ ($0 \leq y \leq 2$). При этом приложение магнитного поля индуцирует

в этих соединениях переход из антиферромагнитного состояния в ферромагнитное, что подтверждено измерениями магнитосопротивления и данными нейтронографии. Показано, что в богатых серой соединениях такой переход сопровождается значительным гистерезисом (до 60 кЭ), а значение критического поля перехода существенно возрастает (от 50 кЭ до 470 кЭ) при переходе от соединения $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$ к соединению $\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$. Полученные данные свидетельствуют о том, что отрицательное химическое давление, вызванное замещением серы селеном в соединениях $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$, оказывает большое влияние на магнитные свойства этих соединений.

В пятой главе представлены результаты исследования структуры, кинетических и магнитных свойств соединений R_xTiSe_2 ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Dy}$), полученных путем прямой интеркаляции редкоземельными элементами, и соединений $\text{R}_x\text{Fe}_y\text{TiSe}_2$, интеркалированных совместно R-атомами и железом. Автором впервые получены соединения, в которых концентрация редкоземельных ионов достигает 30 %. Показано, что в соединениях Gd_xTiSe_2 и Dy_xTiSe_2 формируется антиферромагнитное упорядочение с температурой Нееля $T_N \sim 9 \text{ К}$ и $T_N \sim 3 \text{ К}$, соответственно. Получено, что в отличие от атомов 3d металлов, электроны незаполненной 4f оболочки интеркалированных R-ионов остаются хорошо локализованными.

В заключении кратко сформулированы основные научные результаты, полученные автором.

Список литературы содержит достаточно полную библиографию по вопросам, рассмотренным в работе.

Переходя к общей оценке работы, можно констатировать, что диссертация в целом является актуальным и достоверным исследованием, имеющим как фундаментальное, так и прикладное значение.

Научная новизна результатов диссертационной работы

Настоящая диссертация представляет собой оригинальное экспериментальное исследование.

Отметим основные результаты работы.

Впервые синтезирован ряд интеркалатных материалов M_xTX_2 , R_xTX_2 и $\text{R}_x\text{Fe}_y\text{TiSe}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}$; $\text{R} = \text{Gd}, \text{Dy}$; $\text{T} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Nb}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). Получены данные об изменениях кристаллической структуры в результате интеркаляции.

В работе получено несколько групп новых интеркалатных материалов, впервые исследованы их физические свойства, получены новые интересные результаты, которые расширяют представления о природе физических свойств интеркалированных соединений. Выявлено немонотонное изменение критических температур магнитных

превращений при увеличении содержания хрома в соединениях Cr_xVSe_2 и Cr_xNbSe_2 , что может быть обусловлено конкуренцией косвенного обменного взаимодействия через электроны проводимости и сверхобменного взаимодействия с участием ионов селена. Получены данные, свидетельствующие об определяющей роли соединения-матрицы в формировании магнитного состояния интеркалированных соединений. Установлено, что при $x > 0.25$ в системе $1T\text{-Cr}_x\text{VSe}_2$ наблюдается магнитное состояние типа кластерного стекла, в соединениях $1T\text{-Cr}_x\text{TiTe}_2$ и $2H\text{-Cr}_x\text{NbSe}_2$ – ферромагнитное упорядочение, а в системе $1T\text{-Cr}_x\text{TiSe}_2$ – антиферромагнетизм.

Установлено, что все соединения $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2\text{-ySe}_y$ ($0 \leq y \leq 2$) обладают антиферромагнитным упорядочением при температурах ниже $T_N \sim 140$ К. Показано, что при $y < 0.5$ под действием магнитного поля в них может быть индуцировано метастабильное ферромагнитное состояние, перемагничивание которого сопровождается большим гистерезисом с коэрцитивной силой при низких температурах до 60 кЭ.

Достоверность результатов и обоснованность выводов

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнения. Достоверность результатов проведенных исследований обеспечивается использованием аттестованных с помощью различных методов поликристаллических образцов и монокристаллов, использованием современных экспериментальных методик, сравнением полученных для исходных соединений результатов с результатами других авторов. Выводы, сделанные в работе, являются вполне обоснованными, так как получены в результате комплексного исследования с применением широкого спектра методик и анализа результатов на основе известных теоретических моделей.

Научная значимость работы заключается в том, что полученные данные о поведении интеркалированных систем в зависимости от выбранной матрицы интеркалирования, от сорта интеркалируемого элемента и его концентрации позволят глубже понять механизмы, ответственные за изменения свойств интеркалатных материалов, и построить новые теоретические модели для их описания.

Практическую значимость представляют экспериментальные данные о магнитных характеристиках железосодержащих интеркалированных соединений, которые могут быть использованы при разработке новых функциональных материалов. Кристаллографические данные, полученные в результате изучения новых интеркалатных соединений могут быть использованы при расчетах зонной структуры и фононных спектров.

При чтении диссертации возникли **вопросы и замечания.**

1. В работе не обсуждается, чем обусловлено различие в температурном поведении электросопротивления соединений Cr_xVSe_2 и Cr_xNbSe_2 при увеличении содержания интеркалированных атомов хрома.
2. При исследовании электрических свойств соединений $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ при разных концентрациях селена в работе получено, что поведение электрического сопротивления при температурах ниже температуры магнитного упорядочения характерно для металлов, а в парамагнитной области температур электросопротивление слабо изменяется с температурой или даже уменьшается при нагревании. Причины таких различий не обсуждаются.
3. Из цели работы не совсем ясно, чем обусловлен именно такой выбор образцов для исследования.
4. В цели работы была сформулирована задача, установить роль соединения-матрицы в формировании свойств интеркалированных соединений. Из выводов работы не совсем ясно, какова все-таки роль соединения-матрицы в формировании полученных свойств интеркалатных соединений.
5. Получен большой экспериментальный материал, исследованы свойства, структура и хотелось бы в выводах увидеть обсуждение физических причин приводящих к таким закономерностям при интеркаливании соединений халькогенидов пятой группы.

Несмотря на отдельные замечания, работа Е.М. Шерокаловой оставляет очень хорошее впечатление по объему, так и по новизне полученных результатов. Исходные поставленные задачи исследования полностью выполнены.

Результаты работы опубликованы в 8 статьях в журналах, индексируемых Web of Science, доложены и представлены на различных конференциях.

Заключение (выводы о работе)

Считаю, что диссертационная работа 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 получен ряд новых интересных результатов. Диссертация построена логично, написана хорошим языком, и автореферат диссертации адекватно отражает ее содержание. Диссертант четко оговорил свой личный вклад в представленных к защите совместных научных публикациях. Представленная диссертационная работа полностью соответствует требованиям, сформулированным в пункте 9 Положения «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г,

предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Шерокалова Елизавета Маратовна, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Я, **Биккулова Нурия Нагимьяновна**, согласна на включение моих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации Шерокаловой Елизаветы Маратовны, и их дальнейшую обработку.

Официальный оппонент

профессор кафедры общей и теоретической
физики Стерлитамакского филиала ФГБОУ ВО
«Башкирский государственный университет»,
доктор физико-математических наук, профессор
Биккулова Нурия Нагимьяновна

«1» декабря 2018 г.

Почтовый адрес: 453103, г. Стерлитамак, проспект Ленина, 49,
Гл. корпус СФ БашГУ
Тел. +7 (3473) 33-98-65 (316)
E-mail: bickulova@mail.ru
тел. 8-917-80-80-617

Подпись Н.Н. Биккуловой заверяю:
Ученый секретарь СФ БашГУ

Иванцова Т. А.

Подпись	<i>Биккулова Н. Н.</i>	заверяю
(должность)	М. Иер	отдела правового и кадрового обеспечения
(подпись)	<i>Крамеев</i>	(расшифровка подписи)

С отрывом отглажена

03.12.2018

Шерокалова Е. М.

Сведения об официальном оппоненте

ФИО: Биккулова Нурия Нагимьяновна

Ученая степень, звание: доктор физико-математических наук, специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния, профессор

Полное наименование организации: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета

Занимаемая должность: профессор кафедры общей и теоретической физики

Почтовый адрес: 453103, Башкортостан, г. Стерлитамак, проспект Ленина, 49

Тел.: (347)3433243

E-mail: bickulova@mail.ru

Публикации в сфере исследований, которым посвящена диссертация

1. N.N. Bikkulova, K.N. Mikhalev, R.A. Yakshibaev, G.R. Akmanova, L.V. Tsygankova, A.R. Kurbanulov, A.Kh. Kutov, A.V. Bikkulova. Study of the dynamics of lattice of copper selenide by the NMR method // Ionics. 2018. doi: 10.1007/s11581-018-2722-0.
2. Н.Н. Биккулова, З.А. Ягафарова, А.Р. Курбангулов, Г.Р. Акманова, А.В. Биккулова. Кристаллическая и зонная структура суперионного проводника нестехиометрического состава // Инженерная физика. 2017. № 9. С. 15-20.
3. З.А. Ягафарова, Н.Н. Биккулова, А.Р. Курбангулов, Л.В. Цыганкова, Г.Р. Акманова. Фазовые переходы и термодинамические параметры в структурно-разупорядоченном халькогениде меди $Cu_{2-x}Te$ // Инженерная физика. 2017. № 9. С. 27-32.
4. З.А. Ягафарова, Н.Н. Биккулова, Г.Р. Нигматуллина, Л.В. Биккулова. Фазовые соотношения в твердом электролите на основе теллурида меди // Фундаментальные исследования. 2016. № 11-5. С. 968-974.
5. З.А. Ягафарова, Н.Н. Биккулова, К.Н. Михалев, Ю.М. Степанов, А.Р. Курбангулов. Спектр ЯМР ^{77}Se в $Cu_{1.75}Se$ // Доклады Башкирского университета. 2016. Т. 1. № 2. С. 271-275.

Сведения об официальном оппоненте заверяю:

Ученый секретарь ФГБОУ ВО СФ БашГУ,
кандидат юридических наук

Г.А. Иванцова