

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Шерокаловой Елизаветы Маратовной «ВЛИЯНИЕ ИНТЕРКАЛАЦИИ 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

В последние годы системы с пониженной размерностью привлекают все возрастающий интерес исследователей, так как многие из этих объектов обладают уникальными характеристиками с точки зрения их возможного практического применения. Проводимые в России и за рубежом исследования показали, что физические свойства дихалькогенидов переходных металлов  $TX_2$  (Т – переходный металл IV, V групп, X – халькоген), получаемых путем интеркалирования, существенно отличаются от свойств исходных соединений. Большая часть этих исследований была посвящена изучению влияния сорта и концентрации интеркалированных атомов, при этом не уделялось достаточного внимания влиянию самого исходного соединения (матрицы интеркалирования) и исследованию эффектов замещения одного халькогена другим на формирование совокупности физических свойств интеркалированных соединений. Диссертационная работа Е.М. Шерокаловой посвящена исследованию изменений температурных зависимостей структурных, магнитных и транспортных свойств слоистых дихалькогенидов переходных металлов при интеркаляции 3d- и 4f-элементами, а также установление роли соединения-матрицы в формировании свойств интеркалированных соединений. Диссертационная работа Е.М. Шерокаловой несомненно представляет **научный интерес**, а рассмотренная в диссертации проблема безусловно **актуальна**.

**Структура работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы.

**В первой главе** диссертации кратко представлены основные теоретические и экспериментальные результаты выполненных ранее исследований кристаллической структуры, а также кинетических и магнитных свойств как самих дихалькогенидов переходных металлов, так и соединений на их основе, полученных путем интеркаляции атомов 3d- и 4f-элементов.

**Во второй главе** подробно описаны методики получения моно- и поликристаллических соединений  $M_xTX_2$ , представлены методы аттестации полученных образцов, описаны методики измерения теплоемкости, электросопротивления и магнитных характеристик в широком интервале температур и магнитных полей.

**В третьей главе** представлены исследования фазовых превращений в диселениде ванадия, установлена роль исходных соединений-матриц в формировании электрических и магнитных свойств соединений  $\text{Cr}_x\text{VSe}_2$  и  $\text{Cr}_x\text{NbSe}_2$  в широком интервале атомов хрома.

**В четвертой главе** представлены результаты исследования влияния замещения в анионной подрешетке на кинетические, тепловые и магнитные свойства соединений  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$  ( $0 \leq y \leq 2$ ). Особое внимание уделено соединению  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_2$ , для которого в литературе имеются противоречивые данные о магнитном состоянии этого соединения.

**В пятой главе** представлены результаты исследования структуры, кинетических и магнитных свойств соединений  $\text{R}_x\text{TiSe}_2$  ( $\text{R} = \text{Gd}, \text{Dy}$ ), полученных путем прямой интеркаляции редкоземельными элементами, и соединений  $\text{R}_x\text{Fe}_y\text{TiSe}_2$ , интеркалированных совместно с РЗ-атомами и железом.

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

1. Установлены основные механизмы, ответственные за изменение кристаллической структуры, транспортных и магнитных свойств дихалькогенидов переходных металлов при интеркаляции их атомами, обладающих магнитным моментом, а также выяснению роли соединений-матрица на формирование свойств интеркалированных соединений.
2. Впервые синтезирован ряд интеркалатных материалов типа  $\text{M}_x\text{TX}_2$ ,  $\text{R}_x\text{TX}_2$  и  $\text{R}_x\text{Fe}_y\text{TiSe}_2$  в широкой области внедренных атомов и получены данные об изменениях кристаллической структуры в результате интеркаляции.
3. Показана определяющая роль соединения-матрица в формировании магнитного состояния в  $\text{VSe}_2$  и  $\text{NbSe}_2$ , интеркалированных ионами хрома.
4. Впервые установлена возможность формирования под действием магнитного поля метастабильного ферромагнитного состояния в антиферромагнитных соединениях  $\text{Fe}_{0.5}\text{TiS}_{2-y}\text{Se}_y$ .
5. Получены новые данные о поведении транспортных и магнитных свойств соединений на основе диселенида титана при интеркаляции атомов 4f элементов.

По диссертации имеются следующие вопросы и замечания.

1. В работе параметры решетки  $\text{VSe}_2$  ( $580^\circ\text{C}$ ) рассчитывались по трем дифракционным максимумам. Почему при обработке рентгеноструктурных данных не использовался заявленный во второй главе метод полнопрофильного анализа (программа FullProf).
2. В третьей главе была оценена концентрация ионов ванадия в Ван-дер-Ваальсовой щели из низкотемпературной части температурной зависимости магнитной восприимчивости для  $\text{VSe}_2$  ( $580^\circ\text{C}$ ) и  $\text{VSe}_2$  ( $800^\circ\text{C}$ ). Следовало провести сравнительный анализ полученных в работе результатов с аналогичными данными, опубликованными ранее для этих

соединений (Di Salvo F.J. et al Magnetic studies of  $VSe_2$ . Physical review B. 1981. V. 23. P. 457). Дополнительно возникает вопрос о согласовании ухода ванадия из слоя с предложенной записью состава:  $VSe_2 (800\text{ }^{\circ}C) \rightarrow V_{0.02}V_{1.06}Se_2$ .

3. Из анализа температурных зависимостей магнитной восприимчивости в ZFC и FC модах в соединении  $Cr_xVSe_2 (0.1 \leq x \leq 0.5)$  автор делает вывод об отсутствии дальнего магнитного порядка и формировании состояний типа спинового стекла или кластерного стекла ниже критической температуры  $T_f$ . Это утверждение представляется спорным и нуждается в комментариях. Для спинового стекла характерна частотная зависимость температуры замерзания  $T_f$ . Наряду с этой особенностью магнитная восприимчивость зависит от предистории (охлаждение в поле и без поля), что не наблюдается для составов с  $x=0.1, 0.15, 0.33$  (Рис. 3.19).

4. На стр. 77 предложен некорректный способ определения магнитного момента насыщения. Магнитный момент насыщения определялся в работе экстраполяцией кривой  $M(H)$  при  $H \rightarrow 0$ . Таким образом определяется спонтанный магнитный момент.

5. В работе сделан вывод о том, что величина эффективного магнитного момента хрома в соединениях  $Cr_xTX_2 (T = Ti, V; X = Se, Te)$  зависит от длины связи Cr – T-металл и, соответственно, от степени гибридизации 3d орбиталей хрома и переходного металла. Это объяснение представляется не очень убедительным и нуждается в комментариях.

Отмеченные недостатки не являются принципиальными и не влияют на общую высокую оценку представленной работы. В целом диссертация Шерокаловой Елизаветы Маратовны **выполнена на высоком научном уровне, представляет собой законченное исследование** в области физика конденсированного состояния, в ходе которого получены существенно новые и интересные с научной и практической точки зрения данные.

**Достоверность результатов** обеспечивается использованием аттестованных образцов и применением стандартных методик измерений. Полученные экспериментальные результаты согласуются между собой и существующими литературными источниками.

**Практическая значимость работы.** Данные о поведении магнитосопротивления и магнитных гистерезисных свойств в железосодержащих интеркалированных соединениях на основе дихалькогенидов титана могут быть использованы при разработке магнитных материалов с новыми функциональными характеристиками.

Диссертация и автореферат написаны ясным языком, оформлены согласно действующему ГОСТу. Содержание выполненной диссертационной работы и выводы из нее достаточно полно и точно отражены в автореферате. Формулировка и содержание выводов соответствуют главным достижениям диссертации. Тема диссертации соответствует специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Полученные автором результаты актуальны, оригинальны, достоверны, имеют научную и практическую значимость. Защищаемые положения и выводы обоснованы, а поставленные в диссертации цели достигнуты. Работа соответствует требованиям пункта 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней (в редакции постановления Правительства Российской Федерации от 24.09.13 № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а сама Елизаветы Маратовны Широкалова, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент,

ведущий научный сотрудник лаборатории статики и кинетики процессов

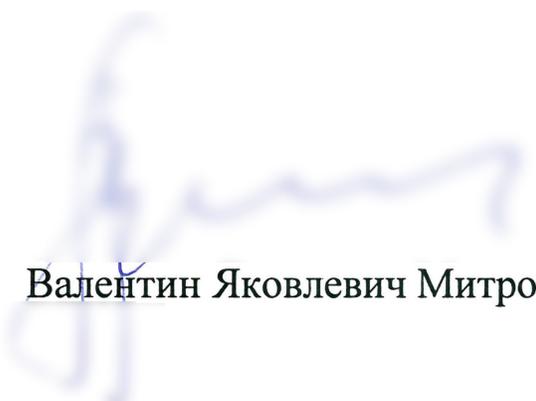
ФГБУН Институт металлургии УрО РАН,

доктор физ.-мат. наук

620016 г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101

[vyam@mail.ru](mailto:vyam@mail.ru)

+7 (343) 232-91-56

  
Валентин Яковлевич Митрофанов

Подпись доктора физ.-мат.наук В.Я.Митрофанова заверяю.

Ученый секретарь Института металлургии УрО РАН,

кандидат химических наук

  
Владислав Игоревич Пономарев

3 декабря 2018 г.

*С отзывом ознакомлена*

*05.12.2018*

*Широкалова Е.М.*

**Сведения об официальном оппоненте**

**ФИО:** Митрофанов Валентин Яковлевич

**Ученая степень, звание:** доктор физ.-мат. наук, специальность 0.1.94.07– физика твердого тела

**Полное наименование организации:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук

**Занимаемая должность:** ведущий научный сотрудник лаборатории статической и кинетической процессов

**Почтовый адрес:** г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101, ИМЕТ УрО РАН

**Телефон:** (343)232-91-56, 8 (912) 633 97 22

**E-mail:** [vyam@mail.ru](mailto:vyam@mail.ru)

**Публикации в сфере исследований, которым посвящена диссертация:**

1. S.A. Uporov, V. Ya. Mitrofanov, O.M. Fedorova, A.M. Yankin. Influence of thermal processing on magnetotransport characteristics of  $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7+\delta}$ . Materials Research Bulletin, 2015, V.7; p. 67.
2. A. M. Yankin, A.V. Fetisov, O. M. Fedorova, S.A. Uporov, V.Ya. Mitrofanov, Influence of oxygen non-stoichiometry on physical properties of  $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7+\delta}$ . Journal of Rare Earths, 2015, V. 33, p. 282-288.
3. S. A. Uporov, V.Ya. Mitrofanov, O.M. Fedorova, A.Ya. Fishman. Magnetic properties of mechanically activated  $\text{SmMnO}_3$  powders. Magnetic properties of mechanically activated  $\text{SmMnO}_3$  powders. Journal of Material Science. 2013, 48(21) 7673-7678.
4. Estemirova S., Mitrofanov V., Kozhina G., Fetisov A. Phase relationship, structural and magnetic properties of Nd-deficient  $\text{Nd}_{0.95-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{2.93}$  (+/-) ( $\delta$ ) Journal of Magnetism and Magnetic Materials. V. 399. P. 32-40. 2016.
5. Uporov S., Estemirova S., Bykov V., Mitrofanov V. Magnetic Properties of Al-Gd-TM Glass-Forming Alloys// Metallurgical and Materials Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science. V. 47A. N 1. P. 39-47. 2016.
6. Estemirova S. Kh.; Mitrofanov V. Ya. The double superconducting transition in  $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  //Ceramics International. V. 42 N 14 P. 16127-16131. 2016.
7. S. Estemirova, V. Mitrofanov, S.Uporov, G. Kozhina. Structural and magnetic properties, magnetocaloric effect in  $(\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3})_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{3\pm d}$  ( $d = 0.03, 0.02, -0.03$ )// Journal of Alloys and Compounds 751 (2018) 96-106.

Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии Уральского отделения РАН  
Института металлургии УрО РАН,  
кандидат химических наук

Пономарев В. И.

21 ноября 2018 г.

