

ОТЗЫВ официального оппонента
о диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук Халания Романа Андреевича
на тему: «Синтез, строение и свойства двойных и тройных германидов
железа со сложным магнитным поведением»
по специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия»

Поиск новых и интенсивное исследование известных интерметаллических сплавов и соединений с годами не только не снижается, а, наоборот, возрастает, что обусловлено несколькими объективными факторами. С одной стороны, возникает потребность не только в поиске новых материалов, но и в совершенствовании свойств уже известных и хорошо зарекомендовавших себя интерметаллидов. С другой стороны, методики исследования структурных, магнитных, тепловых, транспортных и других свойств материалов непрерывно совершенствуются. Железосодержащие сплавы и соединения демонстрируют широкий спектр свойств и явлений как фундаментальной, так и практической значимости, среди которых можно упомянуть сверхпроводящие, магнитные и термоэлектрические свойства.

В связи с вышеизложенным, тема диссертационной работы Халания Р.А., посвященная синтезу и комплексному исследованию структурных и магнитных свойств материалов на основе германидов железа, является несомненно актуальной.

Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы. Весь текст работы изложен на 213 страницах, включая 107 рисунков и 22 таблиц. Список литературы состоит из 273 наименований.

Первая глава является литературным обзором по заявленной теме диссертации. Следует отметить, что обзор, содержащий основные результаты предшествующих исследований, получился очень подробным и дает

возможность полностью понять и оценить новизну представленных в работе исследований. Особое внимание уделяется особенностям кристаллической структуры того или иного объекта, а также основным особенностям магнитного упорядочения и его взаимосвязи с кристаллической структурой в семействе соединений железо-германий, что крайне важно при анализе изменения магнитных свойств этих объектов в зависимости от типа структурного упорядочения. В данной главе также представлены основные сведения о транспортных свойствах этих соединений.

Во второй главе дано описание технологии приготовления исходных образцов, их аттестация различными методами, используемая аппаратура и основные методы исследования, как структурных, так и магнитных и транспортных свойств. Приведены основные сведения об особенностях квантово-химических расчетах электронной структуры. Перечислены все основные объекты исследования: бинарные соединения Fe_6Ge_5 и Fe_6Ga_5 , квазибинарные сплавы $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$, $\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$ на основе этих соединений, а также системы сплавов $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{E}_x$, где $\text{E} = \text{Si}, \text{P}, \text{As}$.

Основные результаты проведенных исследований и их обсуждение приведены в третьей главе. В первой части этой главы подробно описаны структурные и магнитные свойства Fe_6Ge_5 , для исследования которых использовались методы рентгеноструктурного анализа, синхротронного излучения, магнитометрии, калориметрии, мессбауэровской спектроскопии на ^{57}Fe , а также посредством теоретических расчетов. Во второй части главы представлены результаты комплексного исследования структурных и магнитных свойств Fe_6Ga_5 , $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ и $\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$. Наиболее значимым результатом этой части исследований является обнаружение двух новых тройных фаз в системе $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$. Заключительная часть третьей главы посвящена описанию результатов, полученных на системе изоструктурных сплавов $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{E}_x$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{P}, \text{As}$). Определена кристаллическая структура и области гомогенности этих фаз и температуры магнитного упорядочения. С помощью методов мессбауэровской

спектроскопии и дифракции нейтронов выяснена магнитная структура $\text{Fe}_{32.1}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ и $\text{Fe}_{32.5}\text{Ge}_{32}\text{P}_3$.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы работы.

Среди целого ряда новых и значимых результатов, впервые полученных автором диссертации, можно отметить следующие:

1. Установление магнитной структуры $\text{Fe}_{32.1}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ и $\text{Fe}_{32.5}\text{Ge}_{32}\text{P}_3$.
2. Установление взаимосвязи подструктуры железа и магнитных свойств германидов железа.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнения и подтверждается использованием современной экспериментальной базы ведущих научных центров и апробированных теоретических моделей.

Научная новизна диссертационной работы Халания Р.А. определяется тем, что в результате ее выполнения с использованием современных экспериментальных методик получены подробные и достоверные данные о структурных свойствах исследованных германидов железа, определены основные магнитные характеристики этих материалов и предложены модели магнитной структуры для ряда соединений ($\text{Fe}_{32.1}\text{Ge}_{33}\text{As}_2$ и $\text{Fe}_{32.5}\text{Ge}_{32}\text{P}_3$).

Сформулированные на основе полученных результатов научные положения и выводы являются непротиворечивыми, полностью отражают наиболее значимые результаты исследований и позволяют сделать заключение об общих закономерностях кристаллической структуры, магнитных свойств, а также их взаимосвязи в изученном семействе германидов железа.

Диссертационная работа прошла хорошую апробацию. Основные результаты диссертации доложены на отечественных и международных конференциях, опубликованы в 5 статьях в авторитетных зарубежных журналах, таких как Journal Alloys and Compounds (Q1), Dalton Transactions (Q1) и др. Особо хочется отметить, что во всех статьях Халания Р.А. является

первым автором. Автореферат правильно и полностью отражает содержание диссертации.

Тем не менее, диссертационная работа имеет, на мой взгляд, следующие недостатки:

1. При описании температурных зависимостей намагниченности (см. рис. 58, 67, 92 и др.) утверждается, что на рисунках представлены результаты измерений магнитной восприимчивости, в то время как приведенная на оси Y рисунков размерность этой величины (э.м.е./моль) позволяет утверждать, что речь идет о намагниченности.
2. Данные, представленные на рис. 58 трудно воспринимать, т.к. все кривые построены с использованием похожих цветовых оттенков.
3. Не описана процедура определения температуры Кюри T_C из магнитных данных. Кроме этого, для определения температуры Кюри из магнитных данных желательно проводить измерения температурных зависимостей намагниченности в слабых магнитных полях, т.к. в сильных магнитных полях область ферромагнитного упорядочения размывается (см. например рис. 67), что сказывается на точности определения T_C .
4. Температурные зависимости электрического сопротивления и коэффициента Зеебека измерены только для одного образца (рис. 96). На мой взгляд, эти данные можно было не приводить в диссертационной работе, что сделало бы работу более целостной. Тоже самое можно сказать о данных по магнитокалорическому эффекту (рис. 68).
5. Автореферат содержит ряд опечаток. Так, на страницах 11 и 12 атом Fe_3 обозначен как $Fe1$.

Указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к

работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.01 – «неорганическая химия» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Халания Роман Андреевич, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – «неорганическая химия».

Официальный оппонент:

Доктор физико-математических наук,
профессор кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

ХОВАЙЛО Владимир Васильевич

16.05.2022

ПОДПИСЬ _____ ЗАВЕРЯЮ _____
Проректор по безопасности
и общим вопросам
НИТУ «МИСиС» _____ И.М. Исаев

Контактные данные:

тел.: +7(499)237-22-26, e-mail: khovaylo@misis.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

01.04.11 – «Физика магнитных явлений»

Адрес места работы:

119049, Москва, Ленинский пр-кт, д. 4, стр. 1

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский технологический
университет «МИСиС»

Тел.: +7(499)237-22-26; e-mail: khovaylo@misis.ru

