

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»**

В настоящее время актуальным направлением неорганической химии является дизайн и синтез новых соединений, обладающих заданными физическими свойствами. В рамках указанной проблемы в работе Халания Романа Андреевича получены и изучены кристаллические фазы, обладающие магнитными свойствами. Произведен поиск и синтез новых фаз в системе Fe-Ge-Ga. В настоящей работе также исследованы особенности кристаллической структуры и магнитного поведения известного, но малоизученного соединения Fe_6Ge_5 . Современное активное развитие этой тематики обусловлено ее значимостью и очевидной перспективностью практического использования фаз с магнитными свойствами. По этой причине выбранная тематика исследований является **актуальной**.

Диссертационная работа Халания Р.А. посвящена поиску новых соединений в системе Fe-Ge-E ($E = \text{Si}, \text{P}, \text{As}$) с магнитными свойствами. Целью работы являлось установление общих закономерностей между кристаллической структурой и магнитными свойствами в интерметаллидах двойной системы Fe-Ge и тройных систем Fe-Ge-E.

Работа состоит из введения, трех глав (обзор литературы, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение, включающие

закключение), выводов, списка цитируемой литературы и приложений, изложена на 213 страницах машинописного текста, содержит 107 рисунков и 22 таблицы. Список литературы включает 273 наименования.

В обзоре литературы (обзор литературы, глава 1) приводятся необходимые сведения об интерметаллидах, образованных переходными металлами и элементами главных подгрупп, приведены данные по их строению и физическим свойствам. Для соединений из системы Fe-Ge проведен анализ строения, магнитных и транспортных свойств. Завершается литературный обзор постановкой задач исследования и формулировкой критериев выбора объектов исследования.

В экспериментальной части (глава 2) приведены необходимые данные по методам синтеза соединений, и исходным реактивам. В главе подробно описаны методы исследования соединений. Использованный набор методов диагностики позволил получить надежные экспериментальные результаты. Третья глава работы посвящена обсуждению полученных экспериментальных результатов.

Полученные Халания Р.А. результаты обладают несомненной **научной новизной**. В диссертационной работе Халания Р.А. в системах Fe-Ge-E ($E = \text{Si, P, As}$) впервые синтезированы и изучены свойства новых тройных соединений $\text{Fe}_{32+\delta}\text{Ge}_{35-x}\text{E}_x$ ($E = \text{Si, P, As}$), построенных на основе структуры $\text{FeGe}_{(\text{гекс.})}$. Также были получены и исследованы свойства недостаточно изученных известных двойных соединений Fe_6Ge_5 и Fe_6Ga_5 . Также синтезированы и исследованы твердые растворы $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ и $\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$, построенные на основе структур Fe_6Ge_5 и Fe_6Ga_5 . Методами дифракционных методов (синхротронного и нейтронного) изучены кристаллические структуры новых фаз в системах Fe-Ge-E ($E = \text{Si, P, Ga, As}$), а также Fe_6Ge_5 и Fe_6Ga_5 . Установлено, что структуры полученных фаз построены из координационных полиэдров германия как и в бинарных

фазах системы Fe-Ge. Для ряда синтезированных фаз исследованы температурные и полевые зависимости намагниченности и определены их типы упорядочения и температуры фазовых переходов. Для соединения Fe_6Ga_5 и твердых растворов $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ и $\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$ изучены магнетокалорические свойства. Для соединений из систем Fe-Ge-E (E = P, As) определена протяженная и локальная магнитная структура, а также локальная магнитная структура Fe_6Ge_5 . Установлена взаимосвязь строения Fe_6Ge_5 , Fe_6Ga_5 и новых фаз в системах Fe-Ge-E (E = Si, P, Ga, As) с магнитными и транспортными свойствами.

Представленная работа имеет **практическое значение**. Результаты работы вносят вклад в создание и усовершенствование научных основ направленного синтеза новых интерметаллидов с необходимыми магнитными и транспортными свойствами. Полученные соединения могут использоваться для разработки и создания новых магнетокалорических материалов. Результаты решения и уточнения кристаллических структур включены в международные базы данных (CCDC и ICSD) для использования в качестве справочных материалов.

В целом работа выполнена на высоком экспериментальном и научном уровне. **Достоверность** приведенных в работе новых экспериментальных данных **не вызывает сомнений**, т.к. получены с использованием современных методов исследования. Все экспериментальные данные обсуждаются с привлечением разных областей знаний и не противоречат общепринятым представлениям химии твердого тела. Выводы работы вполне обоснованы. Работа грамотно написана и оформлена. Однако, по работе можно сделать **следующие замечания**:

1. В работе утверждается, что твердые растворы между изоструктурными фазами Fe_6Ge_5 и Fe_6Ga_5 имеют очень узкую область существования, примыкающей к Fe_6Ge_5 . Диссертант отмечает, что «вместо протяженного твердого раствора структурного типа Fe_6Ge_5 происходит образование близких по строению фаз $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ и $\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$, кристаллизующихся в других (но родственных) структурных типах». Но если два твердых раствора имеют разные структуры, то между ними должна быть двухфазная область. Существует ли двухфазная область между твердыми растворами $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ и $\text{Fe}_{6-y}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_{5+y}$ с разными структурами и как это может сказываться на магнитных свойствах составов из однофазных и двухфазных областей.
2. В полученных фазах наблюдается необычное изменение магнитных свойств по сравнению с другими соединениями, описанными в литературе. В диссертации отсутствуют сравнение полученных магнитных зависимостей от температуры с другими зависимостями, описанными ранее.
3. На Рис. 4. Фазовая диаграмма системы Fe-Ge в правом нижнем углу приведен Ge со стрелкой. Что это обозначает?

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Содержание автореферата и публикаций полностью отражают содержание работы.

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 заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – «неорганическая химия».

Официальный оппонент:

доктор химических наук,

профессор кафедры химической технологии и новых материалов

Федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

ЛАЗОРЯК Богдан Иосипович

 16.05.22

Контактные данные:

тел.: +7(495)939-21-38, e-mail: lazoryak@tech.chem.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.01 – Неорганическая химия (хим. науки)

Адрес места работы:

119991, Москва, Ленинские горы, д.1 стр. 11

Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Тел.: +7(495)939-21-38, e-mail: lazoryak@tech.chem.msu.ru

