

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

доктора физико-математических наук Маркова Олега Ивановича
о диссертации Пилипенко Кирилла Сергеевича
«ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЛАТРАТОВ И КЛАТРАТО-
ПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБЛАСТИ 2–300 К»,
представленной на соискание ученой степени кандидата физико-
математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного
состояния

Актуальность темы исследований

Клатраты и подобные им соединения, чрезвычайно интересные объекты исследования для физики конденсированных сред, в то же время являются перспективными материалами для создания эффективных термоэлектрических преобразователей. Они обладают достаточно высокой электропроводностью и низкой теплопроводностью. Исследование термодинамических параметров этих материалов позволит выявить возможность модификации их физических свойств в желаемом направлении при создании функциональных материалов. Диссертационная работа Пилипенко К.С. посвящена современной научной проблеме – изучению структурных, термодинамических и магнитных особенностей неорганических клатратов и клатратоподобных соединений при низких температурах, поэтому актуальность избранной диссертантом темы не вызывает сомнений.

Автором выбраны для исследования 5 неорганических оловосодержащих клатрата I-го типа: $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,4}\text{Br}_8$, $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,2}\text{I}_8$, $\text{Sn}_{20}\text{Zn}_4\text{P}_{20,8}\text{I}_8$, $\text{Sn}_{17}\text{Zn}_7\text{P}_{22}\text{I}_8$ и $\text{Sn}_{18}\text{In}_6\text{As}_{21,5}\text{I}_8$, 3 клатрата VII-го типа: SrNi_2P_4 , BaNi_2P_4 и EuNi_2P_4 , и одно клатратоподобное соединение $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$, структура и физические свойства которых изучались в области низких и очень низких температур (2 – 20 К).

Общая характеристика работы

Диссертационная работа Пилипенко К.С. состоит из введения, трех глав, выводов, списка использованных литературных источников (101 наименование) и приложения. Общий объем диссертации составляет 123 страницы текста, включая 51 рисунок и 37 таблиц.

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, степень разработанности темы, определены цель и задачи исследования, сформулированы научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, методология и методы исследования, степень разработанности, основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена обзору литературы по теме диссертационного

исследования. Дана краткая информация о клатратах различных типов и клатратоподобных соединениях. Приведены сведения о температурных зависимостях теплоёмкости клатратов и их термическом расширении, подробно описаны электрические, термоэлектрические и магнитные свойства клатратов. Автор констатирует отсутствие работ, исследующих влияние структурных несовершенств на тепловые свойства клатратов, влияние различной степени неупорядоченности в катионных подрешетках клатратов I-го типа на динамику их кристаллической решётки. Отмечается недостаточность проведенных исследований, в частности, в одной из работ по изучению теплоёмкости клатрата $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,2}\text{I}_8$ в области сверхнизких температур (2-10 К) имеют место расхождения с моделью Дебая-Эйнштейна, наблюдается несоответствие с этой моделью и свойств клатрата $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,4}\text{Br}_8$, что требует дополнительного исследования.

Во **второй главе** изложены основные положения теории теплоёмкости твердых тел в приложении к клатратам. Основной вклад в теплоемкость, обусловленный колебаниями атомов каркаса хозяина, состоящий из жёстко связанных между собой атомов характеризуются дебаевской моделью, а вклад колебаний гостевых атомов моделью эйнштейновского типа. Рассмотрены и другие модели возможные вклады в теплоемкость клатратов.

Достаточно подробно описана методика проведения эксперимента по измерению теплоёмкости твёрдых тел. Отмечены основные особенности низкотемпературного калориметра «Термакс» и вспомогательного оборудования для проведения эксперимента по измерению удельной и молярной теплоёмкости твёрдых тел при постоянном давлении в широкой области температур 2 – 300 К. Синтез образцов клатратов и клатратоподобных соединений проводился по хорошо разработанной технологии в вакуумированных кварцевых ампулах, а их качество контролировалось рентгеноструктурным анализом.

В **третьей главе** приведены результаты исследования автором температурных зависимостей теплоемкости девяти соединений: $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,4}\text{Br}_8$, $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,2}\text{I}_8$, $\text{Sn}_{20}\text{Zn}_4\text{P}_{20,8}\text{I}_8$, $\text{Sn}_{17}\text{Zn}_7\text{P}_{22}\text{I}_8$, $\text{Sn}_{18}\text{In}_6\text{As}_{21,5}\text{I}_8$, SrNi_2P_4 , BaNi_2P_4 , EuNi_2P_4 и $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$ в интервале температур 2 – 300 К.

Полупроводниковый характер клатратов I-го типа позволяет автору рассматривать лишь решёточный (фононный) вклад в его теплоёмкость. Основываясь на данных по тепловому расширению клатрата $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,4}\text{Br}_8$, диссертант делает предположение о более сложном характере фононного спектра этого клатрата и предлагает введение вклада двухуровневых систем, который можно описать “шотткиподобной” функцией. В дальнейшем это обобщается на все исследуемые клатраты I-го типа. Помимо вклада двухуровневых систем в клатратах I-го типа учитывается и стеклоподобный

характер их фононного спектра, что проявляется при самых низких температурах. Проведенный анализ полученных физических параметров позволил автору выяснить, как состав подрешётки клатратов I-го типа влияет на их термодинамические свойства.

На температурных зависимостях теплоемкости SrNi_2P_4 , BaNi_2P_4 при низкой температуре обнаружены невысокие максимумы, что автор связывает с влиянием двухуровневых систем. Построение зависимости C_p/T^3 от T^2 показало отсутствие линейного вклада в теплоёмкость клатратов VII-го типа. Отмечая, что ионы Ni^{2+} не вызывают расщепление в нулевом поле, автор делает вывод об отсутствии вклада Шоттки.

В соединениях EuNi_2P_4 и $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$ были выявлены аномалии в низкотемпературной области, связанные с магнитным упорядочением. Определенные диссертантом температурные зависимости теплоёмкости некоторых из исследованных клатратов в окрестности аномалий близки к данным, имеющимся в литературе.

Научная новизна

Решение поставленных задач позволило диссертанту получить новые научные результаты:

- Впервые экспериментально и теоретически исследованы температурные зависимости теплоемкости клатратов $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,4}\text{Br}_8$, $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,2}\text{I}_8$, $\text{Sn}_{20}\text{Zn}_4\text{P}_{20,8}\text{I}_8$, $\text{Sn}_{17}\text{Zn}_7\text{P}_{22}\text{I}_8$, $\text{Sn}_{18}\text{In}_6\text{As}_{21,5}\text{I}_8$, SrNi_2P_4 , BaNi_2P_4 , EuNi_2P_4 и клатратоподобного соединения $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$ в области температур 2 – 300 К.

- Выявлены и проанализированы особенности изменения термодинамических характеристик клатратов и клатратоподобных соединений в широкой низкотемпературной области, включающей интервалы фазовых превращений.

- Впервые установлено наличие аномалий температурных зависимостей теплоёмкости изучаемых клатратов, а также клатратоподобного соединения, установлена природа этих аномалий (магнитные, структурные превращения, неупорядоченность кристаллической структуры, двухуровневые системы, ангармонизм).

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в следующем:

- полученные в настоящей работе термодинамические характеристики клатратов $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,4}\text{Br}_8$, $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,2}\text{I}_8$, $\text{Sn}_{20}\text{Zn}_4\text{P}_{20,8}\text{I}_8$, $\text{Sn}_{17}\text{Zn}_7\text{P}_{22}\text{I}_8$, $\text{Sn}_{18}\text{In}_6\text{As}_{21,5}\text{I}_8$, SrNi_2P_4 , BaNi_2P_4 , EuNi_2P_4 и $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$ при температурах 2 – 300 К могут быть использованы в различных физико-химических расчётах, войдут в справочную

литературу;

– получивший в ходе исследования дальнейшее развитие подход для анализа калориметрических данных, основанный на модели Дебая-Эйнштейна с учётом ангармонизма и влияния сферически несимметричного окружения гостевых атомов, позволяющий адекватно определять характеристики фононных подсистем веществ, найдёт применение при проведении исследований термодинамических свойств веществ различных классов при низких температурах;

– температурные зависимости теплоёмкости клатратов, изученные в настоящей работе, будут использованы при разработке приборов на основе клатратов и клатратоподобных соединений.

Достоверность результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивается высоким качеством образцов, применением современных методов исследования и анализа, соответствием ряда полученных физических характеристик настоящей работы данным исследований зарубежных и отечественных авторов.

Материалы диссертации прошли апробацию на 4-х международных конференциях. По теме диссертации опубликовано 10 научных работ, 6 из которых в международных рецензируемых изданиях (Scopus, Web of Science) и 4 тезисов научных конференций.

Замечания по диссертационной работе

1. Во введении диссертации автором ставится задача выделения различных вкладов, том числе и электронного вклада в теплоемкость клатратов. В главе 2 обсуждается электронная теплоемкость только для случая металлической проводимости, хотя исследовались и полупроводниковые клатраты. В дальнейшем вместо численных оценок автор ограничивается утверждением, что «вклад электронов проводимости в теплоёмкость меньше погрешности измерений».

2. При написании выводов желательно было бы придерживаться общепринятой формы их представления, начиная их словами: доказано, установлено, получено и т.п.

3. В проводимых расчетах используются многопараметрические зависимости, в связи с чем необходимо было бы провести оценку систематических ошибок.

4. Поскольку колебания атомов-гостей и матрицы-хозяина в клатрате I-го типа не являются независимыми, то применение модели Эйнштейна для аппроксимации теплоёмкости атомов-гостей требует более тщательного

обоснования.

5. В работе присутствуют стилистические и смысловые неточности, например, стр.21 «Температурные зависимости теплоёмкости обоих клатратов плавно повышаются в температурном диапазоне от 0 до 300 К и стремятся к значению Дюлонга-Пти», стр. 49 «Несмотря на то, что причина такого строгого соответствие требует специального изучения, модель Дебай-Эйнштейна лишь недавно стала широко использоваться для анализа фононных свойств клатратов».

6. Уделив достаточно много внимания термоэлектрическим приложениям, автору просто непозволительно делать опечатки в размерности «Значение коэффициента Зеебека при комнатной температуре равно — $180 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$ » (стр.26).

7. Некорректными выглядят такие словосочетания как «отчётливый бугор» (стр. 48), «низкоамплитудные холмы» (стр. 69).

Заключение.

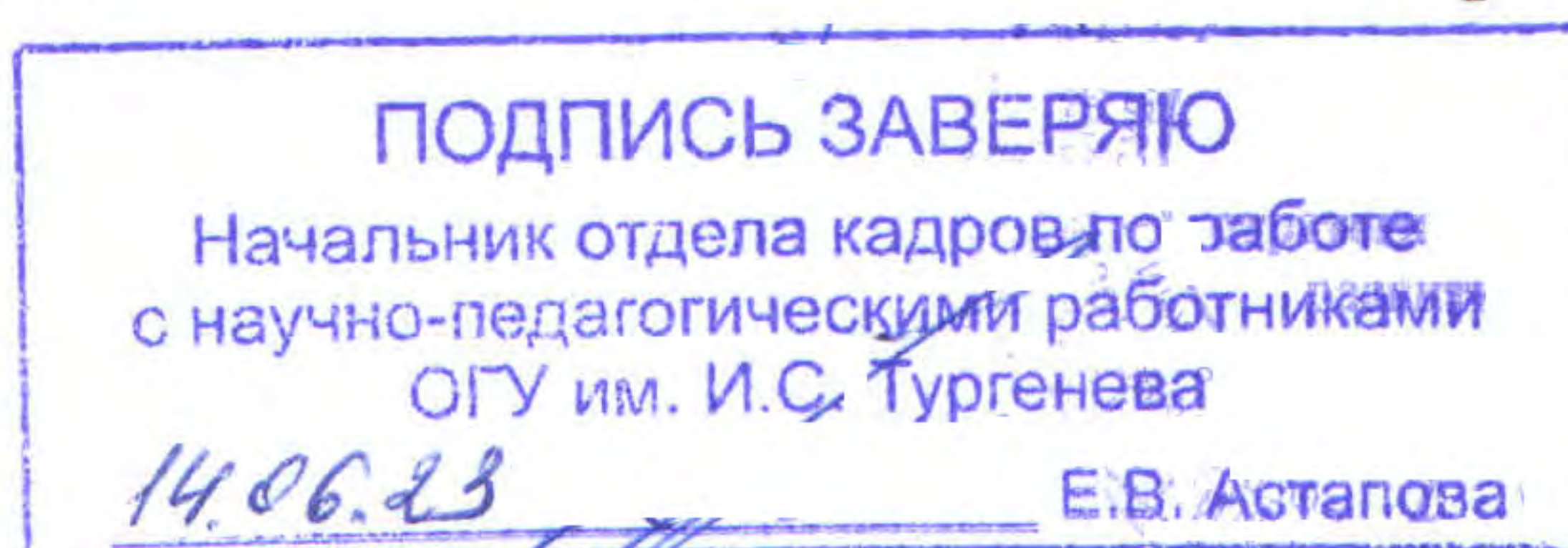
Отмеченные недостатки не снижают общей значимости проведенного исследования, в целом диссертация производит очень хорошее впечатление. Диссертация Пилипенко К.С. представляет завершённую научно-квалификационную работу, выполненную автором самостоятельно на высоком научном уровне. В работе приведены научные результаты, позволяющие их квалифицировать как новые. Полученные автором результаты достоверны, выводы и заключения обоснованы. Диссертация написана логически последовательно, в целом корректным научным языком. Стил изложения доступен, что, однако, не снижает ее научного уровня, работа грамотно оформлена. Логика изложения и структурное построение диссертации и автореферата замечаний не вызывает. Автореферат соответствует основному содержанию диссертации.

Исходя из вышесказанного можно заключить, что по своей актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Пилипенко К.С. «Термодинамические свойства клатратов и клатратоподобных соединений в температурной области 2–300 К» полностью отвечает требованиям п.п. 9-14 раздела II «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. за №842, предъявляемым к диссертационным работам; по содержанию соответствует паспорту научной специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния (полностью или частично пунктам: 1 и 2), а ее автор Пилипенко Кирилл Сергеевич заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Я даю свое согласие на обработку моих персональных данных и на размещение их в свободном доступе в сети «Интернет» и в единой информационной системе.

Доктор физико-математических наук,
зав. кафедрой экспериментальной и
теоретической физики ФГБОУ ВО
«Орловский государственный университет
имени И.С. Тургенева», доцент

Марков Олег Иванович



Контактная информация:

почтовый адрес: ФГБОУ ВО «Орловский
государственный университет имени И.С. Тургенева»
302026, г. Орел, улица Комсомольская, дом 95

Телефон: 8 (910) 202-94-07

E-mail: o.i.markov@mail.ru