

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор НИТУ ~~МИСИС~~ по науке и инновациям

д.т.н., профессор _____ М. Р. Филонов

« 08 » 09 _____ 2023 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Пилипенко Кирилла Сергеевича «Термодинамические свойства клатратов и клатратоподобных соединений в температурной области 2 – 300 К», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Актуальность для науки и практики.

Неорганические клатраты обладают рядом уникальных свойств, которые обуславливают актуальность их всестороннего изучения. Высокие значения коэффициентов Зеебека, низкие значения теплопроводности, высокая электропроводность характерны для большинства клатратоподобных систем. В элементарной ячейке клатратов I-го и VII-го типов содержится от 7 до 54 атомов. При определённых условиях некоторые клатраты I-го типа способны образовывать “сверхструктуру”. Наличие вакансий и низкий уровень симметрии в кристаллической структуре приводит к неупорядоченности размещения гостевых атом в решетке, что обуславливает аморфный характер ряда физических свойств клатратов I-го типа при низких температурах.

Целью исследования, предпринятого К.С. Пилипенко, являлось экспериментальное установление закономерностей температурных изменений теплоемкости 5 неорганических оловосодержащих клатратов 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 клатратов VII-го типа: SrNi_2P_4 , BaNi_2P_4 и EuNi_2P_4 и одного клатратоподобного соединения $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$ в температурной области 2 – 300 К, выявление и объяснение особенностей поведения фононной, магнетонной подсистем, влияние неупорядоченности и нарушения симметрии в кристаллической структуры. Выявить и объяснить влияние состава подрешетки клатратов I-го типа на термодинамические свойства.

К.С. Пилипенко выполнил исследование термодинамических свойств соединений избранных составов в широком интервале низких температур, что позволило установить закономерности температурных изменений их характеристик. Рентгеновские измерения теплового расширения помогли

диссертанту интерпретировать полученные термодинамические данные, определить параметры вкладов различных подсистем.

Основные научные результаты и их значимость.

Наиболее важными результатами диссертационного исследования К.С. Пилипенко являются:

- экспериментальные температурные зависимости теплоемкости клатратов $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,4}\text{Br}_8$, $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,2}\text{I}_8$, $\text{Sn}_{20}\text{Zn}_4\text{P}_{20,8}\text{I}_8$, $\text{Sn}_{17}\text{Zn}_7\text{P}_{22}\text{I}_8$ и $\text{Sn}_{18}\text{In}_6\text{As}_{21,5}\text{I}_8$, SrNi_2P_4 , BaNi_2P_4 и EuNi_2P_4 и клатратоподобного соединения $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$ в интервале низких температур (2 - 300 K);
- удовлетворительная аппроксимация температурных зависимостей теплоёмкости клатратов. Получение температур Эйнштейна и Дебая. Анализ влияния состава подрешётки на термодинамические параметры;
- результаты определения и анализа температурных зависимостей термодинамических характеристик, температурных изменений решеточного и магнитного вкладов в термодинамические характеристики изучаемых клатратов.

Результаты исследования представлены в трёх главах диссертации.

В первой главе диссертант проанализировал публикации в периодической литературе, посвященные экспериментальному и теоретическому изучению свойств клатратов и клатратоподобных систем. Автором сделан вывод о практически полном отсутствии работ по клатратам, которые были выбраны им в качестве объектов исследования, в особенности по исследованию термодинамических свойств, охватывающих весь низкотемпературный интервал от жидкого гелия до комнатных температур.

Во второй главе изложены основные положения теорий теплоёмкости твёрдых веществ при низких температурах. Теоретическая модель учёта влияния магнитной подсистемы и нарушения симметрии на общую теплоёмкость клатратов. Также в данной главе изложены особенности экспериментальной низкотемпературной калориметрической установки и описана методика измерений. Последний раздел данной главы посвящён описанию синтеза и методов проверки качества образцов для исследования.

Третья глава посвящена изучению температурных зависимостей теплоемкости $C_p(T)$ клатратов и клатратоподобных соединений в области низких температур и обоснование выбранных моделей аппроксимации.

В результате анализа полученных в работе экспериментальных данных диссертант установил характер зависимостей $C_p(T)$ 8 клатратов и одного клатратоподобного соединения, выявил преобладающие вклады в полную теплоемкость на различных участках изученного температурного интервала, определил параметры модели Дебая – Эйнштейна для описания решёточной

составляющей теплоёмкости исследуемых соединений.

Диссертантом выявлены и проанализированы аномалии указанных клатратов и клатратоподобных соединений, в основе которых лежат особенности их кристаллического строения, а также специфические процессы в магнитной подсистеме, которые характерны для соединений, содержащих парамагнитный ион Eu^{2+} . Было продемонстрировано, что в зависимости от структуры и типа клатрата меняется модель аппроксимации его теплоемкости. Наличие вакансий в структуре клатратов I-го типа приводит к появлению линейного стеклоподобного вклада, а способность гостевых атомов занимать две и более эквивалентные позиции в структуре матрицы-хозяине обуславливает появление вклада двухуровневых систем.

Ссылаясь на данные по тепловому расширению 5 клатратов: $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,4}\text{Br}_8$, $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,2}\text{I}_8$, $\text{Sn}_{20}\text{Zn}_4\text{P}_{20,8}\text{I}_8$, $\text{Sn}_{17}\text{Zn}_7\text{P}_{22}\text{I}_8$, $\text{Sn}_{18}\text{In}_6\text{As}_{21,5}\text{I}_8$ и анализируя экспериментальные температурные зависимости параметра Грюнайзена был сделан вывод, что за отрицательное тепловое расширение ответственны низкочастотные колебания, описываемые в модели мягких атомных потенциалов SAP. Таким образом, соискателем подтвержден стеклоподобный характер поведения тепловых свойств клатратов I-го типа при низких температурах.

Проводя сравнение объёма, количества вакансий, температур Дебая и Эйнштейна, а также их вкладов для клатратов $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,2}\text{I}_8$, $\text{Sn}_{20}\text{Zn}_4\text{P}_{20,8}\text{I}_8$, $\text{Sn}_{17}\text{Zn}_7\text{P}_{22}\text{I}_8$ и $\text{Sn}_{18}\text{In}_6\text{As}_{21,5}\text{I}_8$ было выявлено, что более тяжёлые атомы, такие как индий и мышьяк приводят к увеличению объёма элементарной ячейки и как следствие к снижению температуры Дебая в сравнении с клатратами системы Sn-Zn-P-I. При этом объем ячеек, которые занимают атомы-гости, увеличивается, приводя к более низким значениям температур Эйнштейна.

Для клатратов VII-го типа: BaNi_2P_4 и SrNi_2P_4 были обнаружены диффузные максимумы теплоёмкости при 3,9 К и 4,5 К, соответственно. Введено уравнение для аппроксимации температурных зависимостей, которое похоже на уравнение для клатратов первого типа, в котором лишь отсутствует стеклоподобный вклад. Наличие двух вкладов Эйнштейна выбрано по причине анизотропии колебаний гостевых атомов в кристаллической структуре клатратов VII-го типа.

На температурных зависимостях теплоёмкости клатрата EuNi_2P_4 было отмечено наличие резкого максимума, который свидетельствует о переходе ионов Eu^{2+} из диамагнитного в антиферромагнитное состояние. Данные настоящей работы хорошо соответствуют данным из других работ. Также было отмечено ещё две аномалии, одна из которых была отнесена к возможному структурному фазовому переходу, природа второй аномалии нуждается в

уточнении. Низкотемпературная теплоёмкость клатрата EuNi_2P_4 была удовлетворительно аппроксимирована в теории среднего поля.

В результате анализа термодинамических свойств клатратоподобного соединения $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$ получено, что температура Дебая выше 100 К проходит почти горизонтально, что указывает на доминирующее влияние дебаевских колебаний атомов основного каркаса в общей теплоёмкости. При температуре выше температуры фазового перехода теплоёмкость $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$ сопоставима с изоструктурным аналогом $\text{Sr}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$, что позволяет предположить, что фонанный вклад в теплоёмкость для этих двух соединений аналогичен во всем температурном диапазоне. Функция теплоёмкости была проанализирована с точки зрения отношений хозяин-гость. Полагается, что колебания основной матрицы описываются в приближении Дебая, тогда как псевдолокализованные колебания гостевых атомов определяются модами Эйнштейна. Низкотемпературная часть аппроксимировалась двумя вкладами шотткиевского типа. Один из них, имеющий более высокие частоты, описывает колебания двухуровневых систем (ДУС), возникающих в гостевой подструктуре в следствии отсутствия симметрии окружения гостевого атома. Второй вклад, возникающий при самых низких температурах, отражает незначительное смещение атомов меди и мышьяка со своих позиций.

Интегрированием сглаженных зависимостей $C_p(T)$, $\frac{C_p}{T}(T)$ клатратов диссертантом рассчитаны температурные изменения энтальпии, энтропии и свободной энергии Гиббса для всех исследуемых соединений. Установлен вид зависимости ряда указанных термодинамических функций при комнатной температуре для клатратов I-го типа.

Достоверность проведенных в диссертации исследований обусловлена использованием в качестве теоретической и методической базы трудов ведущих отечественных и зарубежных ученых в области исследования тепловых свойств клатратов; использованием автором методик измерения теплоемкости, параметров решетки, позволяющих получать экспериментальные данные с высокой точностью и повторяемостью результатов.

Значимость для науки заключается в том, что разработанный метод совместного анализа калориметрических и рентгеновских данных в широком интервале низких температур в модели Дебая-Эйнштейна позволяет адекватно определять характеристики динамики кристаллической решётки и может быть использованным при изучении тепловых свойств веществ различного состава.

Практическое значение полученных новых данных определяется тем, что экспериментальные величины теплоемкости 9 соединений включения при температурах 2-300К, параметров аппроксимации, в частности температур

Дебая и Эйнштейна, характеристических термодинамических функций, их стандартных значений, полученные в ходе исследования, могут быть использованы в различных физико-химических расчетах, войдут в справочную литературу. Клатраты изученных составов могут быть подходящими кандидатами для создания различных термоэлектрических преобразователей.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации. Результаты диссертационной работы К.С. Пилипенко могут быть рекомендованы для использования в исследованиях фундаментального и прикладного характера, проводимых в РИЦ "Курчатовский Институт", Физико-технического института им А.Ф. Иоффе РАН, Физического института им. П.Н. Лебедева РАН, Институте физики металлов УрО РАН, Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Московском государственном техническом университете им. Н.Э. Баумана, Институте физики твердого тела РАН, Институте металлургии УрО РАН, Объединенном институте высоких температур РАН, Институте радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Московском инженерно-физическом институте, Институте теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН и др.

Общие замечания. Следует отметить некоторые недостатки работы и высказать пожелания.

- Исследование выполнено на порошкообразных образцах, в то время как изучение монокристаллических соединений имело бы, несомненно, более высокую ценность.
- Аппроксимация температурных зависимостей теплоемкости клатратов в приближении Дебая-Эйнштейна с учетом вклада двухуровневых систем и модели «мягких» потенциалов требует подбора большого количества независимых параметров. Не ясно, на каком основании автор считает предложенный им набор параметров аппроксимации единственным.
- Не смотря на то, что работа посвящена исследованию клатратов I-го типа, автор сопоставляет характеристики соединений, которые принадлежат одной группе, но при этом имеют абсолютно разный состав. Например, правомерность сопоставления соединений $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,4}\text{Br}_8$ и $\text{Ge}_{31}\text{P}_{15}\text{Se}_8$ вызывает вопросы.
- Излишнее количество иллюстративного материала и недостаток рассуждений и выводов в первой главе. Также встречается достаточно много свободного пространства в тексте диссертации, не вполне корректные речевые обороты и опечатки.

Заключение. Результаты исследований, проведенных К.С. Пилипенко, прошли апробацию на международных конференциях. Содержание диссертации отражено в периодической печати. Все публикации диссертанта

приведены в журналах из списка, ВАК России, которые также индексируются в справочных системах Scopus и Web of Science. Автореферат правильно и полно передает содержание диссертации.

Научные результаты и выводы, сформулированные в диссертации К.С. Пилипенко, несомненно, представляют интерес в области теоретического и экспериментального изучения физической природы свойств неорганических клатратов. Актуальность выполненных исследований, объем проделанной работы, ее экспериментальный и научный уровень, оригинальность результатов, имеющих научную новизну и практическую значимость, дают основание считать, что представленная диссертационная работа удовлетворяет требованиям ВАК к кандидатским диссертациям. Автор диссертации, Пилипенко Кирилл Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

Отзыв на диссертацию и автореферат обсуждены на заседании кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов (ФНСиВТМ) НИТУ МИСИС 05 июня 2023 г., протокол № 15.

Зав. кафедрой ФНСиВТМ, к.т.н.

Д.В. Кузнецов

Профессор кафедры ФНСиВТМ, д.ф.-м.н.

В.В. Ховайло