

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **Серебрянникова** Дмитрия Александровича **«Динамические, термодинамические и оптические свойства каркасно-кластерных систем и функциональных материалов на их основе»**, представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.15 – физика и технология наноструктур, атомная и молекулярная физика.

Диссертационная работа Серебрянникова Д. А. посвящена исследованию каркасно-кластерных систем и функциональных материалов, выполненных на их основе. Среди систем такого рода можно выделить как относительно простые соединения, так и тяжело-фермионные и промежуточно-валентные соединения. Актуальность работы не вызывает сомнений: помимо вклада в фундаментальную физику, проведенные в диссертационной работе исследования направлены также на технические приложения, а именно на развитие функциональных композитных материалов с нулевым тепловым расширением и разработку высокоэффективных устройств рентгеновской оптики.

Научный аспект работы заключается в изучении динамических, термодинамических и оптических свойств исследуемых систем. В работе приводятся примеры различных аномалий динамики кристаллической решетки, таких как квазилокальная колебательная мода в высших бориды, а также ее аномальное смягчение в гексабориды тяжелых редкоземельных элементов. Серебрянниковым Д. А. был предложен упрощенный модельный подход, названный моделью «суператома», позволяющий описывать и анализировать фононы в области низких энергий небольшим числом феноменологических параметров, определяющих потенциал межатомного взаимодействия. При помощи данного подхода автор сумел количественно

описать и объяснить все вышеперечисленные аномальные динамические эффекты. Касаясь термодинамических свойств, в работе изучается нетривиальное тепловое расширение системы  $\text{SmB}_6$ , а также систем на основе  $\text{SmB}_6$ , разбавленных либо ионами La, либо вакансиями в редкоземельной подрешетке. Данные соединения характеризуются сильными зарядовыми флуктуациями, определяющими сжатие кристаллической решетки при увеличении температуры в области первых сотен кельвин. Для описания температурных зависимостей теплового расширения Серебренниковым Д. А. были использованы модели Вейсса и Аптекаря-Понятовского. Важность данного исследования обуславливается перспективами разработки новых композитных материалов, в которых отрицательное тепловое расширение изучаемых систем могло бы компенсировать положительное тепловое расширение функциональных материалов. В заключении диссертационной работы изучаются оптические свойства каркасно-кластерных веществ в диапазоне жесткого рентгеновского излучения. Обоснованием для данного исследования служат исключительно высокие температура плавления и химическая инертность, характерные для каркасно-кластерных соединений, что позволяет использовать их в качестве материалов элементов рентгеновской оптики, подвергающейся высоким тепловым нагрузкам на новых источниках синхротронного излучения.

Диссертация состоит из введения, списка сокращений, пяти глав, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы, содержащего 127 ссылок. Диссертация включает 144 страницы текста, 15 таблиц и 43 рисунка.

В первой главе представлен обзор литературных данных по теме исследования. Детально описана кристаллическая структура каркасно-кластерных систем, приведен обзор аномалий динамики кристаллической решетки. В этой главе подробно излагаются основные сведения по явлениям

промежуточной валентности и отрицательного теплового расширения. Также рассматриваются перспективные каркасно-кластерные соединения, способные решить актуальные физические проблемы создания устройств преломляющей и отражающей рентгеновской оптики.

Во второй главе автор диссертации изучает аномалии динамических свойств каркасно-кластерных систем. Суть предложенной модели заключается в замене группы сильносвязанных атомов на «суператом», масса которого составляет сумму масс атомов, входящих в кластер. При помощи данной модели Серебренников Д. А. далее моделирует динамику решетки систем  $\text{LaB}_6$ ,  $\text{SmB}_6$ ,  $\text{DyB}_6$ ,  $\text{ZrB}_{12}$ ,  $\text{YbB}_{12}$ ,  $\text{LuB}_{12}$  и  $\text{LaAl}_2$  в области низких энергий. Стоит отметить, что, несмотря на использование достаточно простого подхода, автор сумел с высокой точностью описать дисперсию акустических фононов в перечисленных соединениях, и в некоторых из них дисперсию низкоэнергетических оптических фононов. Автор работы заслуживает похвалы за то, что не просто применил модель к набору систем, а задался вопросом о границах ее применимости и, в частности, для этого организовал измерения динамики кристаллической решетки фаз Лавеса  $\text{LaAl}_2$  и  $\text{YNi}_2$  методом неупругого рассеяния нейтронов. Отдельное внимание уделено исследованию аномального смягчения продольных акустических фононов в  $\text{DyB}_6$ ,  $\text{GdB}_6$  и  $\text{TbB}_6$  в различных направлениях зоны Бриллюэна, которое не наблюдается в изоструктурных аналогах, таких как, например,  $\text{LaB}_6$  или  $\text{SmB}_6$ . В процессе моделирования автор установил, что данный эффект формируется при введении отрицательных констант силового взаимодействия между атомами редкоземельных элементов во 2-ой и 3-ей координационных сферах. На основе данного наблюдения и известного факта смягчения ряда модулей упругостей делается логичное предположение о динамической нестабильности кристаллической решетки. Интересно, что отрицательные константы межатомного взаимодействия Серебренников Д. А. получил также и для соединения  $\text{LaB}_6$ , в котором

смягчения акустических фононов не наблюдается. Объяснение данному факту автор находит в относительно сильном взаимодействии между подрешетками бора и лантана, которое в случае систем  $DyB_6$ ,  $GdB_6$  и  $TbB_6$  близко к нулю. На основе результатов данной главы диссертации сформулированы 3 положения, выносимые автором на защиту.

Третья глава посвящена описанию отрицательного теплового расширения в  $SmB_6$ , а также в системах на основе  $SmB_6$ , разбавленных либо ионами La, либо вакансиями в редкоземельной подрешетке. В работе используются феноменологические модели Вейсса и Аптекаря-Понятовского. Важно отметить, что анализу подвергается только электронный/магнитный вклад в коэффициент теплового расширения данных систем, поскольку решеточный вклад был исключен путем вычитания коэффициента теплового расширения немагнитного аналога  $LaB_6$ . Предложенные модели позволяют получать удовлетворительное описание теплового расширения систем  $Sm_{0,80}B_6$  и  $Sm_{1-x}La_xB_6$  ( $x = 0,00, 0,10, 0,22, 0,50$ ) за исключением системы  $Sm_{0,9}La_{0,1}B_6$ , где описание следует признать малоудовлетворительным. Конец данной главы посвящен разработке бинарных композитных материалов с нулевым тепловым расширением. Данный эффект достигается за счет подбора соответствующих объемных долей материалов композита, где компонента с отрицательным тепловым расширением компенсирует положительное тепловое расширение второй компоненты. Важно отметить, что применение каркасно-кластерных систем с валентной нестабильностью, характеризующихся отрицательным тепловым расширением, в рамках данных задач ранее не рассматривалось.

В четвертой главе приведены расчеты рентгено-оптических характеристик различных каркасно-кластерных соединений и оптических устройств на их основе. В качестве оптических устройств рассматривались преломляющие рентгеновские линзы и многослойные рентгеновские зеркала.

Автором работы была проведена сравнительная характеристика материалов по следующим критериям: коэффициенты преломления и поглощения, электронная плотность и физическая плотность; для преломляющих рентгеновских линз также выполнены расчеты эффективной апертуры, числа линз для достижения фокусного расстояния 1 м; для многослойных рентгеновских зеркал рассчитаны коэффициент отражения, энергетическое разрешение, плотность потока. На основе проделанной работы Серебренниковым Д. А. был очерчен ряд перспективных каркасно-кластерных материалов. В частности, для устройств преломляющей рентгеновской оптики автор работы выделяет кубическую фазу нитрида бора и алмаз, а для многослойных рентгеновских зеркал – структуру на основе  $\text{MoB}_2$  (или  $\text{Mo}_2\text{B}_3$ ) и  $\text{B}_4\text{C}$ . Автором был проделан ряд экспериментальных работ, направленных на изучение свойств специально синтезированного образца кубической фазы нитрида бора, не приведших однако к новым значимым научным результатам.

Далее в работе следует полноценное заключение, в котором четко сформулированы выводы из проведенных исследований.

Работа написана ясным языком. Автореферат диссертации полностью отражает содержание диссертационной работы. В целом диссертация представляет цельное завершенное исследование, выполненное на высоком научном уровне, а её результаты дают новую и важную информацию о каркасно-кластерных системах.

Вместе с тем по работе следует сделать ряд замечаний:

1. При расчете теплоемкости соединения  $\text{Yb}(\text{Lu})\text{B}_{12}$  с помощью модели «суператома», автор работы рассматривает лишь предельный случай, когда имеется идеальное описание акустических и низкоэнергетических оптических фононов вплоть до 45 мэВ. Однако, как видно из рисунка 2.5а,

число оптических фононов, локализованных в этой области энергий существенно больше по сравнению с числом оптических фононов, обеспечиваемых моделью «суператома», потому рассмотренный предельный случай более уместен в отношении гексаборидов  $\text{LaB}_6$  и  $\text{SmB}_6$  (Рис. 2.4), нежели додекаборидов  $\text{Yb}(\text{Lu})\text{B}_{12}$ .

2. Как показано на рисунке 3.1, почти все исследуемые в данном разделе системы ( $\text{Sm}_{0.80}\text{B}_6$  и  $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$  ( $x = 0,00, 0,10, 0,22, 0,50$ )) имеют отрицательный вклад в коэффициент теплового расширения и при температурах выше 210 К, однако автор работы ограничивается рассмотрением температурного диапазона только до 210 К.

3. Рисунки 3.3 и 3.4, несущие схожую информацию, выполнены в разных стилях.

4. Автором используется термин «погремушечная мода», являющийся дословным переводом с английского «rattling mode». Предпочтительнее было бы использовать термин «квазилокальная мода», более распространенный в русскоязычной литературе.


5. Автор предложил термин «суператома», смысл которого раскрывается во второй главе диссертации. Поскольку данный термин используется уже во введении, при перечислении основных положений, выносимых на защиту, следовало бы раскрыть значение данного термина уже во введении.

Вышеперечисленные замечания не подвергают сомнению основные выводы диссертационной работы и не снижают высокую оценку её научной составляющей, поскольку результаты работы получены впервые, имеют как фундаментальное, так и практическое значение, а достоверность полученных результатов не вызывает сомнений.

Материалы диссертационной работы неоднократно докладывались международных и отечественных конференциях, а также опубликованы в ряде отечественных и зарубежных научных журналов. Автором работы получен патент на изобретение.

Диссертационная работа Серебренникова Д. А. удовлетворяет всем требованиям, установленным Положением о присуждении ученых степеней в ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» (№2353 от 19.12.2018 г.), а соискатель Серебренников Дмитрий Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.15 - физика и технология наноструктур, атомная и молекулярная физика.

08.07.2019г.

  
Согласен на обработку моих персональных данных  
\_\_\_\_\_ Арам Лусегенович Бугаев  
кандидат физико-математических наук (специальность  
01.04.07 – физика конденсированного состояния),  
старший научный сотрудник,  
Южный федеральный университет,  
Международный исследовательский  
институт интеллектуальных материалов,  
(Почтовый адрес: 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Андрея Сладкова 178/24, ЮФУ  
Бугаев Арам Лусегенович, тел. 8 (863)218 40 00, доб. 11021  
e-mail: abugaev@sfedu.ru)

Подпись А.Л. Бугаева заверяю,  
Главный ученый секретарь ЮФУ



О.С. Мирошниченко