

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Шилова Андрея Игоревича  
«Сверхпроводящие висмутиды и их аналоги: синтез, строение, свойства»,  
представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук  
по специальности 1.4.1. – Неорганическая химия

Диссертационная работа Шилова А.И. посвящена синтезу, установлению кристаллической структуры и изучению физических свойств новых тройных висмутидов, структурно родственных известным семействам сверхпроводящих ферроарсенидов (111 и 122). Актуальность темы обусловлена поиском новых функциональных материалов с нетривиальными электронными свойствами, включая сверхпроводимость и топологические состояния.

Важность работы для получения новых материалов определяется несколькими ключевыми аспектами. Во-первых, целенаправленный синтез висмутидов – соединений с тяжёлым пниктогеном Bi – значительно менее изучен по сравнению с арсенидами, хотя именно висмутиды часто демонстрируют экстремальные электронные свойства (топологические изоляторы, полуметаллы Вейля, необычные типы сверхпроводимости). Разработка воспроизводимых методик роста монокристаллов таких соединений открывает доступ к экспериментальному изучению этих явлений. Во-вторых, выявленные в работе корреляции «состав – структура – свойство» (например, зависимость структурного типа от отношения радиусов катионов, влияние межслоевого расстояния  $Bi \cdots Bi$  на появление CDW) создают основу для прогнозируемого синтеза новых материалов с заданными характеристиками. В-третьих, обнаруженная сверхпроводимость в  $BaAg_{1-x}Bi_2$  ( $T_c = 5.5$  К) является рекордной для соединений данного структурного типа, что стимулирует дальнейший поиск сверхпроводников среди тяжёлых пниктогенидов. Таким образом, работа вносит вклад не только в фундаментальную химию интерметаллидов, но и в материаловедение – в область направленного получения новых функциональных кристаллов.

Автором впервые получен ряд соединений  $ATM\bar{B}i$  и  $ATM_2Bi_2$ , определены их структуры, а для некоторых образцов обнаружены сверхпроводящие переходы или признаки волн зарядовой плотности (CDW). Работа, безусловно, содержит новые и интересные результаты.

В автореферате представлены результаты по синтезу монокристаллов висмутидов семейств 111 ( $NaZnBi$ ,  $NaCdBi$ ,  $KCdBi$ ,  $RbZnBi$ ), 122 ( $KZn_2Bi_2$ ,  $RbZn_2Bi_2$ ,  $KCd_2Bi_2$ ,  $RbCd_2Bi_2$ ,  $CsCd_2Bi_2$ ), а также соединений  $BaAu_{1-x}Bi_2$  и  $BaAg_{1-x}Bi_2$  с искажённой структурой  $CaBe_2Ge_2$ . Синтез проводился преимущественно методом кристаллизации из раствора в расплаве (self-flux) с различными соотношениями реагентов (избыток Bi, избыток щелочного металла, смеси Bi+Sb и др.). Для предотвращения окисления все операции выполнялись в перчаточном боксе, а реакционные ампулы герметизировались в стальных или ниобиевых контейнерах. Строение установлено методами монокристалльного (на автоматических дифрактометрах) и порошкового PCA (в том числе с уточнением по Ритвельду). Проведены расчёты зонной структуры (метод GGA с учётом спин-орбитального взаимодействия), измерения транспортных свойств (сопротивление в интервале температур 1.8–300 К, в магнитных полях до 1 Тл), магнитной восприимчивости, а также Андреевская спектроскопия и ARPES для отдельных образцов.

Показано, что структурный тип соединений 111 коррелирует с отношением ионных радиусов  $A^+$  и  $TM^{2+}$ : при большом отношении реализуются слоистые структуры ( $PbFCl$ ,  $ZrBeSi$ ), при малом – трёхмерные ( $MgAgAs$ ,  $TiNiSi$ ).  $RbZnBi$  проявляет сверхпроводимость с  $T_c = 3.5$  К, причём поведение сопротивления во внешнем поле характерно для двумерного сверхпроводника.  $BaAg_{1-x}Bi_2$  является двухщелевым сверхпроводником II рода с  $T_c = 5.5$  К,  $H_{c1} = 53$  Э,  $H_{c2} \sim 20000$  Э. Для  $RbCd_2Bi_2$  обнаружены аномалии магнитной восприимчивости (25–30 К) и «теневые связи» (в ARPES эксперименте), интерпретируемые как возможное упорядочение волн зарядовой плотности (CDW). Показана возможность частичного замещения Sb на Bi в  $NaZnSb_{1-x}Bi_x$  ( $x \leq 0.14$ ) при значительном обогащении шихты висмутом. Выявлены геометрические факторы, влияющие на межслоевое расстояние  $Bi \cdots Bi$  в структурах 122, и предложена связь этого расстояния с прочностью связывания слоёв и электронными свойствами.

Достоверность результатов обеспечена комплексным подходом с использованием взаимодополняющих физико-химических методов (монокристалльный и порошковый

рентгеноструктурный анализ, рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия с рентгеноспектральным микроанализом, измерения магнитной восприимчивости и электросопротивления, Андреевская спектроскопия, ARPES, а также квантово-химические расчёты зонной структуры) и согласием экспериментальных данных с теоретическими расчётами. Воспроизводимость результатов достигалась проведением серий экспериментов с варьированием условий синтеза.

Автореферат написан хорошим научным языком, логично структурирован, хорошо иллюстрирован. Выводы обоснованы и соответствуют поставленным задачам. Основные результаты опубликованы в 4 рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ, а также широко апробированы на международных и российских конференциях, включая Менделеевский съезд, конференции «Ломоносов», ICQMT, ICSM и др.

При общей положительной оценке работы необходимо отметить ряд замечаний и вопросов, возникших при ознакомлении с авторефератом.

1. Из текста автореферата не ясен методический подход к анализу фазового состава и идентификации продукта. Во всех синтезах автор исходит из шихты с составом, далёким от стехиометрии целевого продукта (например, избыток  $\text{V}$  или щелочного металла). В таких условиях система заведомо многофазна. Для подтверждения фазовой чистоты полученного соединения автор ссылается на Таблицу 1, где приведён химический состав продукта (по данным РСМА), однако это не является гарантией его фазовой чистоты – РСМА даёт локальный состав отдельных кристаллов, но не информацию о наличии других кристаллических фаз в образце. Остаётся неясным: что именно автор считает конечным продуктом – всю реакционную смесь после термообработки или только отобранные кристаллы? Если последнее, то следовало бы уделить в тексте больше внимания процедуре очистки от побочных продуктов (например, отделение от избытка висмута или щелочного металла), поскольку такие операции в системах с легкоплавкими компонентами нетривиальны и могут влиять на воспроизводимость результатов.

2. Не обоснован выбор соотношений реагентов и отсутствует связь с фазовыми диаграммами. Автор подбирает мольные соотношения  $\text{A}:\text{TM}:\text{V}$  (например, 1:1:6, 1.5:1:1, 2:3:4, 1:8:8) эмпирически, но не объясняет, как эти составы соотносятся с контурами фазовых диаграмм соответствующих тройных систем. Если фазовые диаграммы для данных систем отсутствуют, следовало бы попытаться наметить их контуры из проведённых экспериментов (например, указать, в каких областях состава кристаллизуется целевая фаза, а где – посторонние продукты).

3. Вопрос к номенклатуре соединений. Автор называет  $\text{BaAu}_{1.8}\text{V}_2$  «висмутидом золота-бария». Однако из приведённых в таблице 11 расчётов бадеровских зарядов следует, что золото в этом соединении имеет отрицательный заряд ( $-0.72$ ), тогда как висмут – практически нейтрален ( $+0.03$ ). Это означает, что именно Au выступает в роли акцептора электронов, и соединение следовало бы именовать «аурид-висмутид бария» (или, по аналогии с интерметаллидами, указывать более электроотрицательный элемент на втором месте). Более того, аналогичная ситуация наблюдается для палладия (заряд  $-0.57$ ) и даже для серебра ( $-0.29$ ), чей отрицательный заряд сопоставим с зарядом на висмуте ( $-0.33$ ).

4. На странице 16 для объяснения разной способности висмутидов со стехиометрией 122 к эксфолиации автор привлекает значения электроотрицательности цинка, кадмия и висмута, причем, в тексте явная опечатка: указано, что эти значения соответствуют шкале Полинга, а на самом деле эти значения соответствуют шкале Олреда-Рохова. Возникает вопрос, почему использовалась именно эта шкала?

5. Вопрос к выбору материала тигля и его взаимодействию с компонентами реакционной смеси. На странице 7 автореферата указано, что «для предотвращения взаимодействия паров щелочного металла с кварцевой ампулой тигель с помощью дуговой сварки в атмосфере аргона герметично заваривали в ниобиевый или стальной контейнер». При этом в качестве материала тигля использовался алунд ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Однако в условиях высокотемпературного синтеза (до  $900\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) щелочные металлы (особенно калий, рубидий, цезий) и их пары способны реагировать с оксидом алюминия с образованием алюминатов. Не наблюдалось ли в ходе экспериментов взаимодействия алундового тигля с парами щелочного металла? Если такое взаимодействие имело место, не приводило ли оно к загрязнению продукта алюминием и к разрушению тигля?

Мелкие замечания по оформлению и тексту:

6. На странице 3 автореферата (в таблице 1) обнаружена опечатка в заголовке столбца: «АТМ В ии». Очевидно, следовало написать «АТМВі» (висмутиды состава 111).

7. Надписи (в частности, подписи к графикам) на многих рисунках (вероятно, при переносе из английской версии) выполнены на английском языке, в то время как автореферат является русскоязычным документом. Следовало перевести подписи к рисункам на русский язык или привести их в двуязычном варианте.

Сделанные замечания, касающиеся в основном методики синтеза, номенклатуры и оформления, не являются принципиальными и не снижают общей высокой оценки диссертационной работы. Они скорее указывают на направления для возможной дискуссии и уточнения в процессе защиты, а также на пожелания к будущим публикациям автора.

Диссертационная работа Шилова Андрея Игоревича является завершённым научно-квалификационным трудом, в котором решена важная научная задача – разработаны методики синтеза, установлены кристаллические структуры и выявлены взаимосвязи «состав – строение – свойство» для новых тройных висмутидов семейств 111 и 122, представляющих интерес как перспективные материалы для физики конденсированного состояния (сверхпроводники, соединения с волнами зарядовой плотности, топологические системы).

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 специальности 1.4.1. Неорганическая химия, а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Шилов Андрей Игоревич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Васильченко Данила Борисович  
Кандидат химических наук  
Специальность 02.00.01 – «Неорганическая химия»

Старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН, г. Новосибирск)

Тел:

Адрес электронной почты

Согласен на обработку персональных данных.

14 мая 2026 г.

Васильченко Д.Б.

Подпись Васильченко Д.Б. заверяю

Ученый секретарь ИНХ СО РАН

д.х.н. Герасько Ольга Анатольевна

