

**ОТЗЫВ официального оппонента  
о диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук Шилова Андрея Игоревича  
на тему: «Сверхпроводящие висмутиды и их аналоги: синтез, строение,  
свойства»  
по специальности 1.4.1. Неорганическая химия**

Соединения состава  $A_xT_yPn_z$ , где А - щелочной метал, Т – переходный металл и Pn - пниктид, уже длительное время привлекают внимание исследователей, что связано с широким спектром прикладных свойств, которые они проявляют. Среди материалов данного семейства можно найти полупроводники и изоляторы, термоэлектрики и антиферромагнетики, и даже сверхпроводники. Интерес к последним резко вырос после открытия сверхпроводящих железосодержащих пниктидов, таких как  $(Ba_{0.6}K_{0.4})Fe_2As_2$ ,  $LiFeAs$ ,  $NaFeAs$ , которые кристаллизуются в известных структурных типах  $ThCr_2Si_2$  (семейство 122) и  $PbFCl$  (семейство 111). В последние несколько лет в фокусе исследований всё чаще оказываются соединения из этих двух семейств не только с сурьмой, но и висмутом. Можно найти даже теоретические работы, в которых делаются попытки предсказать возможные составы новых представителей семейств 111 и 122, их кристаллические структуры, а также ожидаемые функциональные свойства. Поэтому **актуальность** диссертационной работы Шилова А.И., связанной с синтезом, определением кристаллических структур и физических свойств висмутидов семейств 111 и 122, содержащих щелочной или щелочноземельный элемент и переходный элемент (Cd, Zn, Au или Ag), не вызывает сомнений.

В процессе работы над диссертацией автор столкнулся с необходимостью решения нескольких задач, в частности, таких как:

- синтез новых висмутидов семейств 111 и 122, поиск условий выращивания кристаллов с линейными размерами в несколько мм;
- определение кристаллических структур образцов полученных соединений;
- установление численных характеристик функциональных свойств новых висмутидов, как экспериментальными так и расчётными методами.

В своей диссертации А.И. Шилов подробно излагает все этапы своей работы, которые позволили ему успешно справиться со всеми задачами и достичь поставленной цели получения новых сложных висмутидов семейств 111 и 122. Текст диссертации изложен на 114 страницах, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, в котором перечислены основные результаты и выводы, списка цитируемой литературы из 155 наименований, и приложения. Работа содержит 19 таблиц и 51 рисунок. Во введении (1-я глава), дано обоснование выбранной темы исследования, показана её актуальность. Сформулирована цель работы и перечислены задачи, которые необходимо было решить для достижения поставленной цели, приведён список методов, использованных автором в процессе работы.

В литературном обзоре (2-я глава) приведены общие сведения о структурах кристаллов известных пниктидов, аналогичных по составу представителям сверхпроводящих железосодержащих арсенидов семейств 111 и 122, обсуждаются их физические свойства. Показано, что к началу диссертационной работы А.И. Шилова отсутствовала информация о существовании многих висмутидов, хотя их аналоги с лёгкими пниктогенами были получены ранее. Также приведены сведения о методах синтеза с акцентом на достоинства и недостатки различных методов роста монокристаллов, один раздел посвящен краткому описанию возможностей использования результатов квантовохимических расчётов. В заключительной части обзора приводятся обоснованные аргументы в пользу выбранной тематики исследования висмутсодержащих представителей семейств 111 и 122. В экспериментальной части (3-я глава) подробно описаны методики синтеза всех образцов и методы их кристаллизации, обоснована необходимость использования атмосферы аргона, ниобиевого или алундового тиглей. Приведены детали экспериментальных методик проведения рентгеновских дифракционных измерений моно- и поликристаллов полученных образцов, рентгеноспектрального анализа, фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением. Использование

вышеперечисленных современных методик свидетельствует о наличии у А.И. Шилова профессиональных навыков, необходимых для самостоятельной научной работы, и говорит о **достоверности** полученных им результатов. В разделе обсуждение результатов (4-я глава) подробно разбираются кристаллические структуры полученных соискателем соединений, проводится их сравнительный анализ со структурами известных пниктидов. Автору удалось получить неизвестный ранее висмутид золота-бария состава  $\text{BaAu}_{1.8}\text{Bi}_2$ , определить его кристаллическую структуру и установить, что она представляет собой моноклинное искажение тетрагональной структуры типа  $\text{RbCd}_2\text{Bi}_2$ . Впервые были получены и детально охарактеризованы ранее неизвестные представители семейства 111  $\text{NaZnBi}$ ,  $\text{NaCdBi}$ ,  $\text{KCdBi}$  и  $\text{RbZnBi}$ . Эти новые соединения, впервые полученные и исследованные соискателем и дополненные новыми представителями висмутидов семейства 122, подчёркивают **новизну** результатов его диссертационной работы. В заключении (5-я глава) констатируется, что соискателем были синтезированы и структурно охарактеризованы четыре новых висмутидов семейства 111 и пять новых висмутидов семейства 122, а также новое соединение  $\text{BaAu}_{1.8}\text{Bi}_2$ . Изучение физических свойств полученных соединений показало, что синтезированные висмутиды обладают разнообразными функциональными свойствами. А квантово-химические расчёты позволяют сделать обоснованные предположения о возможной структуре ещё неизвестных пниктидов, равно как и об их физических свойствах. По оценке автора, в системе 111 остаются неизвестными четыре висмутидов, а в системе 122 не было получено только одно соединение,  $\text{CsZn}_2\text{Bi}_2$ , возможность получения которого автор ставит под сомнение, опираясь на выведенные им кристаллохимические соотношения.

Выводы, изложенные А.И. Шиловым в заключении, показывают, что все поставленные задачи полностью выполнены и цель работы достигнута. Положения, вынесенные автором на защиту, чётко сформулированы и представляются вполне **обоснованными**. Основные результаты работы, опубликованные в международных рецензируемых научных журналах, и

касающиеся методов получения и кристаллического строения ранее неизвестных висмутидов семейств 111 и 122, взаимосвязей состав-структура-свойства вносят определённый вклад в неорганическую химию, что говорит о **теоретической** значимости диссертации. **Практическая** значимость обусловлена возможностью эксплуатации некоторых из полученных соединений в качестве материалов, обладающими разнообразными функциональными свойствами. Автореферат кратко и достаточно полно отражает содержание диссертации, которая представляет собою законченное научное исследование.

При внимательном прочтении диссертационной работы, у меня возникли следующие замечания:

1. В разделе 4.1.1 приведены результаты попыток получения соединений состава  $\text{NaZnSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ , для чего была проведена серия экспериментов с различным содержанием сурьмы во флюсе. Там же указано, что интерес к этой системе был вызван теоретической работой [128], в которой с помощью расчетов изучали топологические фазовые переходы в этом соединении в зависимости от величины  $x$ . В работе [128] было показано, что топологические инварианты в этой системе претерпевают изменения при значениях  $x$  равным 0.15, 0.20 и 0.53, причем эти переходы в первых двух случаях происходят без изменения симметрии. Как следует из Таблицы 10, трудно выявить чёткую зависимость между изначальным содержанием сурьмы во флюсе и полученным экспериментальным значением параметра  $x$  в отобранных монокристаллах. Более того, складывается впечатление, что такая зависимость отсутствует. В этой связи у меня есть несколько вопросов:

(i) в Таблице 11 приведены кристаллографические параметры  $\text{NaZnSb}_{1-x}\text{Bi}_x$  для  $x=0.08$  и  $0.14$ , что меньше теоретического значения  $x=0.15$ . Если бы удалось получить монокристаллы для значений  $0.15 < x < 0.53$ , как бы Вы подтверждали произошедший топологический фазовый переход?

(ii) в Таблице 10 приведен «Состав полученных кристаллов по данным РСМА или РСА». Непонятно, почему эти данные, РСМА и РСА, не приведены в отдельных колонках? Каким образом определяли значения стандартных отклонений? И почему не указаны заселенности позиций атомов Sb и Bi и стандартные отклонения к ним в Таблице 11?

(iii) для поиска условий синтеза  $\text{NaZnSb}_{1-x}\text{Bi}_x$  с прогнозируемым значением  $x$ , рассматривалась ли Вами возможность изменения других параметров синтеза (например, температура, или скорость её изменения), а не только содержания сурьмы во флюсе?

2. Почему не все монокристалльные структуры, установленные в рамках диссертационной работы, внесены в структурную базу данных?

3. В Таблице 7 для соединений  $\text{NaCdBi}$  и  $\text{NaZnBi}$  приведены значения коэффициента линейного поглощения  $\mu$ , 57.95 и 64.39  $\text{mm}^{-1}$ , соответственно. Такое соотношение коэффициентов, где первое значение меньше второго, вызывает удивление – Cd тяжелее Zn, молекулярная масса и плотность  $\text{NaCdBi}$  больше чем у  $\text{NaZnBi}$ , казалось бы и значение  $\mu$  для первого соединения должно быть больше чем для второго (что обычно и наблюдается на практике). Нет ли здесь опечатки/ошибки?

4. Диссертация написана хорошим языком и содержит небольшое количество опечаток, которые в основном не мешают восприятию материала. Но всё же одно замечание считаю необходимым сделать. Касается оно использования терминов «двойные», «тройные» и «тернарные» пниктиды, когда речь идёт об одних и тех же соединениях. В чем же между ними разница?

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы А.И. Шилова. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.1. 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. Диссертационное исследование оформлено согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

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

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук,  
ведущий научный сотрудник кафедры общей химии  
химического факультета Федерального государственного бюджетного  
образовательного учреждения высшего образования  
«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Чернышев Владимир Васильевич

Контактные данные:

тел.: \_\_\_\_\_, e-mail: \_\_\_\_\_

Специальность, по которой официальным оппонентом  
защищена диссертация:  
02.00.04 – физическая химия

Адрес места работы:

119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет, кафедра общей химии; лаборатория структурной химии  
Тел.: +7(495)-939-16-71; e-mail: dekanat@chem.msu.ru

Подпись сотрудника химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова В.В. Чернышева удостоверяю: