

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию
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

Работа Шилова Андрея Игоревича посвящена синтезу, определению кристаллической структуры и физических свойств новых сложных висмутидов состава $ATM\bar{B}i$ и $ATM_2\bar{B}i_2$. Интерес к таким соединениям обусловлен тем, что многие из них по своему строению и составу являются аналогами ферроарсенидных сверхпроводников семейства 111 и 122. Несмотря на огромный интерес к этим соединениям, висмутиды аналогичного состава вплоть до настоящего времени остаются недостаточно изученными. При этом, немногочисленные известные висмутиды указанного состава демонстрируют интересные физические свойства: термоэлектрические, сверхпроводящие, а также свойства, обусловленные топологией Ферми поверхности. Таким образом, тема, заявленная в работе, является весьма актуальной.

Работа включала решение следующих задач: синтез новых висмутидов состава 111 и 122, оптимизация условий кристаллизации с возможностью получения монокристаллов, пригодных для проведения физических измерений; определение кристаллической структуры полученных соединений; изучение функциональных свойств новых висмутидов как экспериментальными методами, так и при помощи теоретических расчетов и, наконец, выявление взаимосвязи между составом, структурой и свойствами новых висмутидов.

В качестве основного синтетического подхода автор применял кристаллизацию из расплава собственных компонентов (self-flux), а также рост кристаллов из стехиометрических смесей и с использованием флюса. Все изучаемые объекты содержат щелочные или щелочноземельные металлы, следовательно крайне гигроскопичны. Поэтому подготовка к синтезу и исследованиям проводилась в перчаточном боксе в атмосфере сухого аргона. Работа с такими веществами требует большого мастерства экспериментатора. Кроме того, для организации измерений таких образцов необходимо решить сложные задачи, связанные с пробоподготовкой.

Состав полученных соединений подтверждался методом рентгеноспектрального микроанализа, фазовая чистота контролировалась методом рентгеновской дифракции. Кристаллическое строение устанавливалось методом монокристалльного и порошкового рентгеноструктурного анализа. На основании установленного кристаллического строения проводились теоретические расчеты зонной

структуры, плотности состояний и некоторых свойств. Для ряда полученных соединений проводились измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости и удельного сопротивления, для соединений, демонстрирующих интересные физические свойства, проводились измерения сопротивления в магнитном поле.

В целом, проведена большая экспериментальная и расчетная работа, получены конкретные и важные результаты. Работу можно охарактеризовать как целостную и завершённую. Полученные результаты являются значимыми, сделанные в работе выводы достоверны и не вызывают сомнений.

Диссертация Шилова А.И. изложена на 114 страницах машинописного текста, состоит из введения, трёх глав, выводов, списка цитируемой литературы, содержащего 155 ссылок, а также приложения.

Во введении в разделе «Научная новизна» пункты написаны просто, понятно, но не всегда достаточно конкретно. Так, в пункте 1 сказано, что установлено кристаллическое строение четырех висмутидов со стехиометрией 111, а в пунктах 2 и 3 сказано, к каким конкретным структурным типам эти соединения относятся. В разделе «Теоретическая и практическая значимость работы» не указано, какие именно закономерности «состав-структура-свойства» могут быть представлены в учебных курсах неорганической химии и кристаллохимии. Основные положения, выносимые на защиту, не вызывают сомнений, написаны понятно и четко. Однако, для полного понимания большинства защищаемых положений необходимо внимательно прочитать текст диссертации или автореферата. Так, в тексте первого и третьего защищаемого положения хотелось бы видеть информацию о том, какой метод получения кристаллов оптимизировался.

В обзоре литературы представлена информация о кристаллическом строении всех известных соединений $ATMP_n$, где A – щелочной металл, $TM = Zn, Cd, Hg, Mn$, $AETMP_n$, где $AE = Ca, Sr, Ba, Eu$, $TM = Cu, Ag, Au$, $AAEP_n$, где A и AE – щелочной и щелочноземельный металл соответственно и $LnTMP_n$, где Ln – редкоземельный металл, TM – переходный металл 9 группы. Рассказано и про некоторые другие похожие кристаллические структуры. Информация по кристаллическим структурам сведена в пять таблиц (табл.1 – табл. 5). В целом они очень хорошо построены и очень информативны. Трёхмерный массив удалось поместить в плоскую таблицу благодаря цветовому выделению и помещению четырех пниктогенов в квадрат 2 на 2.

В разделе 2.6 описаны методы синтеза сложных пниктидов. В начале раздела рассказано про получение порошкообразных веществ. Обычно элементы предварительно перетирались в ступке в гловбоксе и прессовались в таблетки. Собственный опыт говорит, что сначала можно синтезировать бинарные прекурсоры, причем те, которые устойчивы на воздухе, а наиболее неустойчивый прекурсор (щелочные или щелочноземельные металлы) не

перетирать, а сразу поместить его в реакционный сосуд, а перетереть уже продукт отжига.

Затем рассказано уже про рост кристаллов. Описан раствор-расплавный метод синтеза и его частный случай – self flux (из собственных компонентов). В конце дается информация про получение мелких кристаллов из смесей соответствующего стехиометрического состава в ходе нагрева заведомо ниже температуры плавления фазы. Вероятно, небольшое смещение состава могло бы привести к увеличению размеров полученных кристаллов. Даже если в результате будут получены сростки кристаллов нескольких фаз, нужные фазы могут быть опознаны по габитусу или цвету и механически отделены. В разделе 2.7 очень кратко рассказано про квантовохимические расчеты. В заключении литературного обзора делается вывод о необходимости синтеза новых химических соединений и проведении физических исследований. Недостаток информации по этим соединениям объясняется сложностями, связанными с реакционной способностью фаз с участием щелочных и щелочноземельных металлов.

В Главе 3 описаны проведенные эксперименты. В разделе 3.1 приведено описание реактивов, но без указания фирм-изготовителей. В разделе 3.2 описаны все манипуляции по подготовке ампул к синтезу, даны температурные профили для каждого эксперимента. Сказано, что многие образцы очищались от расплава центрифугированием, но подробной информации об этом, к сожалению, нет. В конце раздела приведена таблица 6, в которой описаны составы ростовых смесей, состав полученных кристаллов и физические свойства. В разделе 3.3 кратко описаны аналитические методы, с помощью которых охарактеризовывались образцы и физические методы исследования. Для каждого метода кратко рассказывалось про способы, предохраняющие кристаллы от окисления.

Глава 4 – самая важная глава диссертации, посвящена обсуждению результатов. Каждый раздел описывает получение кристаллов из одного семейства и, тем самым, согласован по структуре с литобзором.

Раздел 4.1 Посвящен получению кристаллов «щелочной металл – переходной метал – висмут». В ходе работы часто вместо фаз 111 получались многофазные системы или кристаллы 122. С помощью треугольника Гиббса приведены некоторые общие рассуждения о наличии квазибинарных сечений, на линии ликвидуса которых возможно получение нужных кристаллов без роста примесей. В целом, все рассуждения укладываются в схему «если вместе с 111 растет 122, то необходимо увеличить содержание первого элемента». Для более полного физико-химического анализа параметров роста кристаллов нужны были бы фазовые диаграммы или их сечения для каждой системы. К сожалению, из-за сложности работы с данными системами, нельзя требовать от соискателя построения полноценных $T-x_1-x_2$ фазовых диаграмм.

В разделе описаны кристаллические структуры полученных соединений и проведен расчет зонной структуры. Главным результатом служит предположение о кристаллической структуре еще не полученных фаз данного семейства.

Подраздел 4.1.1. посвящен синтезу твердых растворов $\text{NaZnSb}_{1-x}\text{Bi}_x$. Так как в данной системе добавляется четвертый компонент, к ней больше всего вопросов из-за увеличения сложности.

В ходе работы выяснилось, что при охлаждении четырехкомпонентного расплава получают кристаллы NaZnSb , в которых висмутом замещается до 15 процентов сурьмы. Все результаты сведены в таблицу. Показано, что содержание сурьмы в полученных кристаллах заметно выше, чем в исходном расплаве. Если в расплаве 3–5 % сурьмы, то получают кристаллы с разным замещением сурьмы на висмут, причем, вместе с кристаллами чистого NaZnBi . Тезис о том, что с кристаллами $\text{NaZnSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ разных составов найдены кристаллы чистого NaZnBi , говорит незавершенности исследования. Подобный результат может быть объяснен по-разному, и все варианты подразумевают, что система достаточно сложна. Например:

1. Если кристаллы NaZnBi растут одновременно $\text{NaZnSb}_{1-x}\text{Bi}_x$, и полученные кристаллы $\text{NaZnSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ могут иметь разный состав, значит эта фаза имеет область гомогенности по цинку или натрию, и на фазовой диаграмме между $\text{NaZnSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ и NaZnBi существует невырожденная в линию двухфазная область. В результате в зависимости от условий могут получаться кристаллы с разной стехиометрией по Na или Zn, что должно заметно влиять на электронную структуру кристаллов.

2. Если кристаллы NaZnBi образовались после кристаллов $\text{NaZnSb}_{1-x}\text{Bi}_x$, то избежать их образования можно, изменив температурную экспозицию (температурный профиль).

3. Кроме того, возможно, что кристаллы $\text{NaZnSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ могут быть зональными, так как по мере охлаждения раствор-расплава будут меняться содержания сурьмы и висмута в сосуществующих кристалле и жидкости.

В разделе 4.2 описаны соединения состава «1 щелочной металл – 2 переходных металла – 2 висмута» или семейство 122. Получение некоторых из этих фаз было описано еще в предыдущем разделе. Также описаны кристаллические структуры полученных соединений и проведен расчет зонной структуры. Представлены физические свойства некоторых из полученных фаз. Для данного семейства также проанализирована взаимосвязь состава соединений и расстояния $\text{Bi}\cdots\text{Bi}$ между атомами висмута из разных слоёв. Показано, что полученные соединения можно разделить на две группы - с относительно коротким расстоянием между слоями и длинным (более двух радиусов висмута), что приводит к изменению морфологии кристаллов при сохранении структурного типа.

Также показана корреляция прочностных свойств и кристаллохимических особенностей.

В разделе 4.3 обсуждаются результаты синтеза кристаллов $\text{BaAg}_{1.8}\text{Bi}_2$ и нового соединения $\text{BaAu}_{1.8}\text{Bi}_2$. В начале раздела эти соединения называются изоструктурными, но затем рассказывается про различия в их структуре, вызванные разным расположением вакансий в подрешетке благородного металла. Для соединения $\text{BaAg}_{1.8}\text{Bi}_2$ приведены некоторые физические измерения, в частности доказано, что вещество сверхпроводит при 5.5К.

В конце основного текста, наверное, стоило бы представить таблицу (таблицы), похожую на очень удобные таблицы 1–5, в которых показать все синтезированные новые фазы и с помощью выделения цветом указать их кристаллические структуры и основные физические свойства.

Заканчивается диссертация заключением, затем несколькими выводами. Часть важной информации находится в заключении, а часть в выводах. Поэтому лучше было бы, если бы выводы были чуть подробнее, а заключение было сокращено до одного абзаца.

В целом, текст диссертации написан просто и понятно. Количество орфографических и стилистических ошибок минимально.

По представленной работе можно сделать следующие замечания:

1. В разделе «Введение» во втором защищаемом положении непонятно, почему для описания щелочных и переходных металлов применяются эффективные ионные радиусы, а для пниктогенов – атомные. В защищаемом положении 3 и в тексте диссертации следовало бы указать предполагаемый температурный интервал, в котором в кристаллическом NaZnSb растворяется до 15% висмута. Это необходимо, так как при понижении температуры возможно как повышение, так и понижение растворимости.
2. В разделе «Обзор литературы» в таблице 1 представлены кристаллические структуры соединений ATMBi , в которых переходный металл ТМ — это цинк, кадмий, ртуть и марганец. Почему-то отсутствуют данные про фазы с участием железа и, например, кобальта. Сравнение с соединениями щелочной металл-железо-пниктоген в данном случае необходимо по логике данного диссертационного исследования.
3. Для большего понимания процессов кристаллизации в литературном обзоре стоило бы привести обрамляющие бинарные Т-х фазовые диаграммы, и, по возможности, тройные диаграммы или их изотермические сечения/политермические разрезы.
4. В целом, данному диссертационному исследованию очень не хватает информации по температурному интервалу устойчивости новых, да и уже известных фаз, а также, в идеале, информации, по какой фазовой реакции

происходит их плавление. Такая информация была бы очень полезна для выбора условий синтеза целевых соединений.

5. В «Экспериментальной части» нет описания неудачных экспериментов, а информация о них необходима для анализа границ применимости данного метода роста кристаллов.

6. В литературном обзоре в разделе, посвященном методам выращивания монокристаллов, к сожалению, даже вскользь не рассказано про метод газового транспорта, и про расплавные методы (Бриджмена, Пфанна и тд), которые часто применяются для получения подобных кристаллов.

7. В работе было проведено рентгеноструктурное исследование кристаллов $\text{NaZnSb}_{1-x}\text{Bi}_x$. И хотя в п. 4 раздела «Научная новизна» говорится о статистическом распределении висмута и сурьмы в кристаллах $\text{NaZnSb}_{1-x}\text{Bi}_x$, полученные структурные данные в работе практически никак не представлены.

8. Результаты по синтезу твердых растворов $\text{NaZnSb}_{1-x}\text{Bi}_x$ следовало бы представить не только в виде таблицы, но и в виде графиков. Во-первых, необходим график «содержание висмута в расплаве – содержание висмута в кристаллах». Он позволит визуально оценить воспроизводимость опытов и планировать следующие эксперименты. Так как полученные кристаллы изучались с помощью рентгеноструктурного анализа, необходимо было привести зависимости параметров решетки от состава, включая параметры решетки чистого NaZnBi . Так как NaZnBi оказался изоструктурным NaZnSb и его твердым растворам, необходимо сравнить их параметры решетки и проверить соответствие правилу Вегарда.

9. Чуть портит впечатление очень краткое описание физических свойств полученных соединений. Так, например, один из образцов был изучен методом ARPES, но в тексте диссертации об этом исследовании больше нет информации, кроме факта измерения и «присутствия теневых связей». Не всегда описаны параметры измерений, не указано, где и кем проводились измерения. Иногда даже непонятно, измерение было проведено на полученных образцах в рамках совместной или самостоятельной работы, или же информация о физических свойствах взята из литературы.

10. Замечания по терминологии. Можно ли относить соединения, которые не являются сверхпроводниками, не содержат железа, к семейству 111 железных сверхпроводников? Электронные микрофотографии лучше называть электронными изображениями, так как «фото» подразумевает участие фотонов, а не электронов. Во всем тексте диссертации подразумевается, что синтезируются бинарные пниктиды, а в начале главы 2.8 они названы тернарными (тройными). Кварцевые ампулы правильнее называть ампулами из кварцевого стекла. Кроме того, в тексте есть фразы «помещали в вакуумированную кварцевую ампулу» или «запаивали в вакуумированную кварцевую ампулу».

11. К оформлению есть несколько незначительных замечаний. Иногда вместо десятичного разделителя – точки поставлены запятые. Один рисунок вставлен дважды (Рис 20 и 31а). Явная ошибка – в таблице 5 в позиции, где должна быть сурьма, вставлен мышьяк.

Вместе с тем, 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 (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 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 химических наук, доцент

главный научный сотрудник лаборатории электрохимии, физики и термодинамики минералов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН

Чареев Дмитрий Александрович

« »

2026 г.

Контактные данные:

Тел. , e-mail:

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

01.04.18 – Кристаллография, физика кристаллов (хим. науки)

Адрес места работы:

142432 Российская Федерация, Московская область, г. Черноголовка, ул.
Академика Осипьяна, 4