

В Диссертационный совет Д 501.001.51 по
химическим наукам при Московском
государственном университете
имени М.В. Ломоносова

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе **Рословой Марии Владимировны** на тему: «Синтез, строение и свойства сверхпроводников на основе арсенидов и селенидов железа с щелочными металлами», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твёрдого тела

Диссертационная работа М.В. Рословой относится к области химии твёрдого тела функциональных материалов и посвящена разработке методов синтеза и исследованию взаимосвязи состав – структура – свойства сверхпроводящих материалов. Объектами диссертации являются ферроарсениды и ферроселениды щелочных металлов. Работа продолжает исследования сверхпроводящих материалов, успешно проводимые в течение последних десятилетий на кафедре неорганической химии Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Актуальность работы определяется, тем, что объекты исследования – бескислородные сверхпроводящие материалы, ферроарсениды и ферроселениды щелочных и щелочноземельных металлов находятся в центре внимания исследователей с момента своего открытия. Присущие им высокие критические поля и низкая анизотропия слоистой структуры делают эти соединения перспективным для практического применения. Не менее значимым оказывается тот факт, что для этих соединений имеет место сосуществование сверхпроводимости и магнитного упорядочения: и изучение и объяснение этого явления остается важной фундаментальной задачей химии и физики твёрдого тела. Во всем мире ведутся как активный поиск бескислородных сверхпроводников с оптимальными электрофизическими свойствами, так и фундаментальные исследования особенностей проявления сверхпроводимости в этих соединениях. Это хорошо освещено в литературном обзоре, в котором использовано около 400 источников.

В качестве объектов исследования выбраны две группы железосодержащих арсенидов и селенидов щелочных металлов (Na, K, Rb) с

разной структурой и существенно различным механизмом возникновения сверхпроводимости – семейства 111 и 122 ($AFeAs$ и AFe_2As_2 и $A_xFe_{2-y}Se_2$, где A – щелочной металл).

В результате получены соединения семейств 111 и 122 и реализованы возможности изовалентного или гетеровалентного замещения атомов, как в железосодержащих слоях, так и в слоях щелочных металлов. При этом получены поликристаллические и монокристаллические образцы (более 50). Детально изучено влияние катионного замещения на кристаллическое строение полученных соединений, их магнитные и сверхпроводящие свойства. Проанализировано сосуществование магнетизма и сверхпроводимости в изучаемых объектах с позиций их локальной структуры и магнитных взаимодействий.

Использованные в работе методы дают полное представление о современном уровне приборной базы, что обеспечило надежность полученных данных и свидетельствует о комплексном подходе к исследованию сложных объектов и явлений.

Цель и задачи работы, способы решения и полученные результаты свидетельствуют о том, что диссертация М.В.Рословой вносит существенный экспериментальный и теоретический вклад в актуальное направление современных исследований сверхпроводящих материалов.

К наиболее научно значимым и новым результатам относятся

– Большой ряд синтезированных продуктов замещения железа на $3d$ и $4d$ элементы (Cr, Mn, Co, Ni, Rh, Pd), в соединениях семейств 111 ($NaFeAs$) и 122 (KFe_2As_2 и $A_xFe_{2-y}Se_2$, где $A = K, Rb$), среди них много впервые синтезированных образцов (в частности, $NaFeAs$ с замещением Fe на Rh, Pd, Cr, Mn) и монокристалльные образцы,

– Систематический анализ влияния катионного замещения на сверхпроводимость в соединениях семейств 111 и 122, выявивший зависимость T_c от концентрации допанта куполообразного вида для соединений 111 типа и подавление сверхпроводимости для соединений 122 типа.

– Выявление того, какое катионное замещение приводит к увеличению температуры перехода в сверхпроводящее состояние (T_c) для арсенида железа и натрия $NaFeAs$ (замещение железа на Co, Ni, Rh, Pd) и какое полностью подавляет переход (замещение на Cr, Mn);

– Обнаруженный для монокристаллов $NaFe_{1-x}Co_xAs$ и $NaFe_{1-x}Rh_xAs$ аналогичный куполообразный вид T - x фазовых диаграмм (область существования сверхпроводящего состояния с максимумом вблизи $x = 0.025$ и значение температуры фазового перехода T_c вблизи 22 K), который описывается приближением модели “жесткой зоны”.

– Впервые реализованное катионное замещение в диарсениде железа и калия KFe_2As_2 , как в подрешетке Fe на катионы $3d$ или $4d$ элементов, так и K на Na, показало уменьшение температуры фазового перехода T_c , что

объяснено с позиций реализацией механизма однозонной d -волновой сверхпроводимости.

– Анализ состояния атомов железа в точках структурного и магнитного фазовых переходов, проведенный методом мессбауэровской спектроскопии для соединения NaFeAs, и обнаружение двух типов катионов железа и неоднородное магнитное окружение большей части катионов Fe^{2+} .

– Результаты исследования катион-дефицитных соединений $\text{A}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ ($A = \text{K}, \text{Rb}$), показавшие отсутствие связи сверхпроводимости со сверхструктурным упорядочением в подрешетке Fe этих соединений, и решающую роль упорядочения вакансий в подрешетке щелочного металла, которое наряду с локальным моноклинным искажением является критерием отличия сверхпроводящего материала от несверхпроводящего.

К конкретным практически значимым результатам относятся

– Все разработанные методы синтеза поликристаллических образцов и роста кристаллов, чувствительных к кислороду воздуха и влаге соединений. Патент РФ, полученный на способ твердофазного синтеза сверхпроводников, содержащих щелочные металлы, является дополнительным свидетельством практической важности методов.

– Все полученные данные о влиянии катионного замещения и структуры изученных объектов на сверхпроводящие свойства. Эти данные необходимы для оптимизации составов железосодержащих сверхпроводников.

Полученные фундаментальные знания в области арсенидов и селенидов железа и щелочных металлов могут быть использованы в образовательном процессе по направлениям химия, физика, материаловедение.

Обращает на себя внимание большой объем экспериментальной работы, выполненной М.В. Рословой. При этом исследования проведены с использованием комплекса современных физических методов, включающих рентгеновскую и электронную дифракцию, рентгеноспектральный микроанализ, просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения (HRTEM), мессбауэровскую спектроскопию. Магнитная восприимчивость измерялась в полях до 7 Т в интервале температур 5 – 300 К, электросопротивление – в полях до 9 Т в температурном диапазоне 4.3 – 300 К, теплоемкость – в температурном диапазоне 1.8 – 60 К.

Комплексный подход и широкий спектр методов исследования определяют несомненную научную новизну работы, надежность полученных результатов, обоснованность выводов, сделанных на их основе.

Из приведенного анализа содержания диссертации непосредственно следует высокая оценка научной значимости диссертации М.В. Рословой как фундаментального исследования, в котором получены новые экспериментальные данные о синтезе, структуре, магнитных и транспортных свойствах сверхпроводящих материалов. Безусловна и практическая значимость диссертации М.В. Рословой, в которой получены результаты, необходимые для технологии получения бескислородных сверхпроводников.

Полученные данные надежны и достоверны, Интерпретация, основные выводы и заключения, обоснованы.

Следует отметить, что диссертация хорошо оформлена, написана четко, ясно прослеживается логика исследования, иллюстративный материал информативен. Работа в целом является тщательно подготовленным, аккуратно проведенным научным исследованием.

По тексту работы возникают некоторые вопросы и замечания:

1. Почему при синтезе NaFeAs при обнаружении дефектности по натрию не было предпринято попыток использования его в избытке? Этому явлению (дефектности по катионам натрия) уделяется незначительное внимание. Например, когда методом ЯГР были обнаружены центры железа, отличные от основного состояния, то их наличие объяснено присутствием примесной фазы NaFe_2As_2 , которая другими методами не обнаружена. Возможно, что ряд катионов железа имеет другую симметрию локального окружения, поскольку оказывается в неэквивалентном окружении именно за счет катионных вакансий.

2. Для получения монокристаллов используются два метода – выращивание из расплава компонентов и из расплава раствора, т.е. с применением флюса. Но выбор того или иного способа не всегда объясняется, и отсутствуют данные о характере плавления соединений, что является определяющим в данном случае.

3. С чем связано то, что несмотря на наличие монокристаллов, метод монокристалльного рентгеноструктурного анализа относительно мало применялся в работе?

4. Насколько уместно распространять вывод о микроструктурных особенностях, установленных для сверхпроводящей фазы $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$, на ферроселениды других щелочных металлов?

5. Можно ли связать разбиение допантов на две группы, одна из которых подавляет сверхпроводимость, с электронной конфигурацией катионов и с положением в Периодической системе элементов?

Приведенные замечания не отражаются на общей положительной оценке диссертации, выполненной как тщательное фундаментальное исследование, решающее важные задачи химии твердого тела.

Содержание диссертации М.В. Рословой отражено в публикациях, представленных в автореферате. Текст автореферата соответствует содержанию диссертации. Работа прошла достаточную апробацию – 7 докладов на международных и российских научных конференциях. По результатам работы опубликовано 7 статей в изданиях, рекомендованных ВАК РФ. Среди журналов, в которых опубликованы статьи, такие издания как *Physical Review*, *Inorganic Chemistry*, *Chemistry of Materials*, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Письма в ЖЭТФ.

Таким образом, работа М.В. Рословой на тему: «Синтез, строение и свойства сверхпроводников на основе арсенидов и селенидов железа с

щелочными металлами», обладает всеми необходимыми элементами: актуальность, достоверность, новизна, научная и практическая значимость результатов, и отвечает всем квалификационным признакам ВАК РФ для кандидатских диссертаций. Работа соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в «Положении о порядке присуждения ученых степеней» (пп. 9-13), утвержденном Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., и ее автор, Рослова Мария Владимировна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твёрдого тела.

Официальный оппонент –

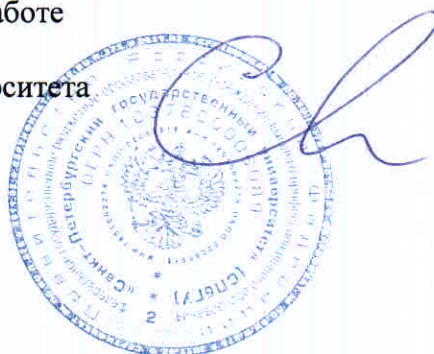
доктор химических наук,
профессор Санкт-Петербургского
государственного университета

И.А.Зверева

28.04.2014

Подпись И.А.Зверевой заверяю:

Проректор по научной работе
Санкт-Петербургского
государственного университета



С.П.Туник