

В Диссертационный совет Д 501.001.51
по химическим наукам при Федеральном
государственном бюджетном
образовательном учреждении высшего
профессионального образования
"Московский государственный университет
имени М.В.Ломоносова"

ОТЗЫВ

официального оппонента д.ф.-м.н. Ельцева Ю.Ф. на диссертацию Рословой Марии Владимировны «Синтез, строение и свойства сверхпроводников на основе арсенидов и селенидов железа с щелочными металлами», предоставленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Диссертация М.В. Рословой посвящена исследованию железосодержащих сверхпроводников. Сверхпроводимость в соединениях железа была открыта в 2008 году и сразу же стала предметом огромного интереса, заняв одно из ведущих мест в ряду наиболее актуальных проблем современной химии твердого тела и физики конденсированного состояния. Нынешние темпы исследований железосодержащих сверхпроводников могут быть сравнимы разве что с периодом развития работ по изучению купратных высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) в первые годы после их открытия. Сверхпроводники на основе d-металлов представляют собой совершенно новый класс сверхпроводящих материалов, кристаллическая решетка которых содержит ионы Fe, Co или Ni, соединения с протяженной структурой, которые склонны к ферро- или антиферромагнитному упорядочению в катионной подрешетке. По этой причине *a priori* нельзя исключить возможность отличного от традиционного электрон-фононного механизма сверхпроводящего спаривания электронов в железосодержащих сверхпроводниках, выяснение природы которого представляет несомненный фундаментальный интерес.

Вместе с тем, температура сверхпроводящего перехода, T_c , в некоторых железосодержащих сверхпроводниках достигает 55 К, что уступает только значениям T_c купратов, а верхнее критическое поле превышает 200 Т. Железосодержащие сверхпроводники показывают в эксперименте незначительную анизотропию критического тока, при этом величина плотности критического тока при гелиевых температурах превышает 10^6 А/см² и слабо убывает с увеличением магнитного поля выше 10-15 Т. Перечисленные обстоятельства однозначно определяют перспективность сверхпроводников на основе железа для использования в технике сверхсильных магнитных полей.

Предметом исследования диссертации М.В. Рословой являются ферроарсениды и ферроселениды железа семейств 111 и 122 сосравнительно невысокими температурами перехода в сверхпроводящее состояние ~30 К. Интерес к исследованию этих соединений

связан с разнообразием их составов, строения и свойств, широкими возможностями варьирования путем изо- и гетеровалентного замещения, что дает возможность детального изучения их свойств. При этом изучение физических свойств данных соединений имеет важное значение для понимания природы сверхпроводимости в целом. По этой причине исследование влияния замещений в катионной подрешетке фаз NaFeAs , KFe_2As_2 и $\text{A}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}$), до сих пор малоизученных, в основном, по причине сложности их синтеза, является актуальной задачей. Диссертация Рословой М.В. посвящена исследованию именно этого вопроса. Результаты работы соответствуют пункту №8 Приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в РФ (Энергоэффективность и энергосбережение), пункту №26 Перечня критических технологий РФ (Технологии создания энергосберегающих систем транспортировки, распределения и использования энергии) и пункту №1 Основных направлений технологической модернизации экономики России (Энергоэффективность и энергосбережение, в том числе вопросы разработки новых видов топлива). В ходе выполнения работа была поддержана РФФИ.

Научная новизна работы заключается в получении ряда ранее неизвестных сверхпроводящих соединений стехиометрии 111 и 122, их систематическом исследовании с использованием целого ряда инструментальных методов, что позволило выявить тонкие различия в их кристаллографической и магнитной структуре, а также дополнить существующие представления о природе сосуществования сверхпроводимости и магнетизма в них. Несомненной новизной работы является выращивание впервые в мире монокристаллов соединений $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$, легированных 3d-металлами ($\text{TM} = \text{Cr}$ и Mn), а также монокристаллов твердых растворов $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ и исследование их свойств.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием комплекса взаимодополняющих аналитических методов: масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), рентгеновской дифракции (РСА), локального рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и электронной дифракции (ЭД), мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe и др. Кроме того, достоверность представленных в диссертации результатов подтверждается их согласием с опубликованными результатами экспериментов других авторов.

Диссертация состоит из 5 глав: введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов и выводов. Список литературы содержит 401 ссылку. Работа изложена на 169 страницах и включает 87 рисунков и 17 таблиц. Диссертация хорошо структурирована, изложена ясным языком и содержит достаточное количество иллюстративного материала.

Конкретные результаты диссертации Рословой М.В. могут быть сформулированы следующим образом:

Во-первых, как серьезное научное достижение следует отметить изучение сверхпроводящих свойств как в дырочной, как и в электронной области подавления магнитных флуктуаций вблизи «соединения-родоначальника» NaFeAs . Исследование влияния замещения Fe на d-элементы в образцах $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$, проведенное на поликристаллических образцах, полученных по оригинальной методике, показало, что в случае $\text{TM} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Rh}, \text{Pd}$ наблюдается куполообразная зависимость T_c от концентрации допанта, а в случае $\text{TM} = \text{Cr}, \text{Mn}$ – подавление перехода в сверхпроводящее состояние. Достоинством работы является проведенное автором сравнение исследованных им соединений $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$ с подробно изученными в литературе образцами $\text{BaFe}_{2-x}\text{TM}_x\text{As}_2$ с близкой зонной структурой. Достижением работы является рост кристаллов $\text{NaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{As}$ с различными допантами и с различным уровнем замещения, поскольку многие свойства анизотропных материалов необходимо исследовать только на монокристаллах. На основании магнитных, транспортных данных и измерений удельной теплоемкости построены T-x фазовые диаграммы для $\text{TM} = \text{Co}, \text{Rh}$ (для Rh впервые), а также показано, что эффект допирования определяется конфигурацией d-электронов допанта.

Во-вторых, автор предлагает и обосновывает модель фазового разделения при $T < T_N$ (T_N – температура Нееля) в NaFeAs на уровне сосуществования магнитных доменов с упорядоченным и разупорядоченным состоянием катионов железа, объясняющую неоднородное магнитное окружение подавляющей части катионов Fe^{2+} , обнаруженное методом мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe . Выявлено наличие микроблоков срастания с номинальным составом, близким к “ NaFe_2As_2 ”, помимо основной фазы NaFeAs . Мне представляется, что это принципиально важный результат, позволяющий вплотную подойти к вопросу о природе сосуществования магнетизма и сверхпроводимости в ферро-арсенидах.

В-третьих, в работе установлена область существования и проведено структурное исследование впервые полученных твердых растворов $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$. На основании низкотемпературных измерений удельной теплоемкости вблизи T_c в KFe_2As_2 и $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ показано наличие узлов в щелевой функции. Проведено сравнение случаев однозонной модели с d-волновым характером сверхпроводимости и модели октетной узловой структуры.

В-четвертых, диссертационная работа Рословой М.В. содержит большой объем экспериментальных результатов, полученных на составах с различным содержанием щелочного металла и Fe, и, соответственно, различным катионным дефицитом в системах A-Fe-Se (A = щелочной металл, например, Rb). Уже сами эти данные представляют большой интерес. Важным результатом является выявление микроскопических критериев различия сверхпроводящих и несверхпроводящих образцов.

Таким образом, работа содержит большой круг новых научных результатов, которые обосновывают предоставление диссертации по специальности 02.00.21 – химия твердого тела и полностью соответствуют специальности. Вместе с тем, на мой взгляд, работа не свободна от некоторых недостатков, которые могут быть изложены в следующих замечаниях:

- из измерений диамагнитного отклика образцов NaFeAs следует, что доля сверхпроводящей фракции составляет около 10%. Это хорошо соотносится с 10% вкладом компоненты $\text{Fe}(2)$, выявленным в ходе Мессбауэровских измерений. При этом не обсуждается, может ли эта "фаза срастания" быть ответственна за сверхпроводимость, возможны ли другие расшифровки Мессбауэровских спектров при $T < T_N$, кроме предложенной в работе модели расслоения на магнитоупорядоченную и парамагнитную фракции;
- утверждение о d-волновом характере спаривания, полученное на основе сопоставления экспериментальных результатов с выводами теории Элиашберга представляется недостаточно обоснованным. Было бы правильнее сказать о такой возможности и необходимости подтверждения такого вывода результатами других экспериментов, как это имело место в случае купратных ВТСП;
- представляло бы интерес обсудить, как влияет замещение калия на натрий в слое зарядового резервуара в случае селенидных фаз и можно ли каким-то образом сравнить особенности кристаллической структуры и свойства селенидных фаз с арсенидными;
- в работе отмечается, что для роста монокристаллов Rb-Fe-Se иногда использовался FeSe_2 , при этом в диссертации отсутствует какое-либо описание процедуры синтеза данного соединения;
- образцы $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ показывают слабое увеличение магнитной восприимчивости при низких температурах, что может быть связано с наличием магнитной примеси, однако кривые намагничивания носят линейный характер. В работе не обсуждается, каким образом можно объяснить это противоречие;

Отмечу, что перечисленные замечания несколько не снижают общего благоприятного впечатления от диссертационной работы.

Автореферат диссертации адекватно и полно отражает ее содержание, а личный вклад автора подтверждается наличием 7 публикаций результатов исследований в отечественных, рекомендованных ВАК, и высокоцитируемых зарубежных журналах. Результаты, вошедшие в диссертацию, неоднократно докладывались на отечественных и международных научных конференциях и научных школах.

Резюмируя вышесказанное, считаю, что диссертация Рословой М.В. является завершенным исследованием, посвященным решению проблемы оптимизации функциональных свойств железосодержащих сверхпроводников для их потенциального применения, важной как в научном, так и в практическом отношении. По объему, актуальности, научной новизне и

обоснованности выводов работа полностью отвечает требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям в «Положении о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном постановлением правительства РФ № 842 от 24 сентября 2014 г., а её автор Рослова М.В. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела

Официальный оппонент,
ведущий научный сотрудник
лаборатории сверхпроводимости
Отделения физики твердого тела
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Физический Институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук
доктор физико-математических наук



Ю.Ф.Ельцев

29.09.2014

Подпись д.ф.-м.н. Ю.Ф.Ельцева заверяю

Ученый секретарь
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Физический Институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук
доктор физико-математических наук



Н.Г.Полухина