



УТВЕРЖДАЮ

Директор Института химии твердого тела УрО РАН
академик РАН _____ В.Л. Кожевников

« 05 » декабря 2016 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о диссертационной работе Абухасвы Али Сами Али «Халькогениды железа вблизи экваторного состава: влияние замещения и допирования на структуру и физические свойства», представленной к защите на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

В последние несколько лет с 2008 года, благодаря открытию необычной сверхпроводимости в селениде железа, интерес к исследованию таких материалов многократно возрос. Среди сверхпроводников на основе халькогенидов железа, наибольшие внимание уделяется соединениям $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})$, которые имеют самую простую кристаллическую структуру, состоящую из слоев $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})$. Кроме того, эти соединения не содержат мышьяк, поэтому менее токсичны, что является важным с точки зрения возможных практических применений. Например, селенид железа $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Se}$ с избытком атомов железа около процента, обладающий тетрагональной структурой типа PbO , испытывает переход в сверхпроводящее состояние при относительно невысокой критической температуре около 8 К при атмосферном давлении. Тем не менее, как показали, проведенные в последние годы исследования, критическая температура селенида $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Se}$ может быть увеличена до 15 К при частичном замещении селена теллуром, а на тонкопленочных образцах FeSe получены значения, сравнимые с критическими температурами в высокотемпературных сверхпроводниках на основе купратов. Из-за узкой области гомогенности соединения $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Se}$ и ограниченной растворимости в нем других халькогенов, серы и теллура (S,Te), образцы на основе селенида железа обычно содержат выделения других фаз, в частности, гексагональной фазы типа арсенида никеля NiAs , что может существенно повлиять как отрицательно, так и положительно на формирование сверхпроводящих свойств в неоднородных образцах. Поэтому тема диссертационной работы А.С.А. Абухасвы, посвященная исследованию фазового состава и кристаллической структуры фаз, формирующихся в халькогенидах железа с составом близким к стехиометрическому при замещениях в катионной и анионной подрешетках и изучению влияния вариаций химического и фазового состава на сверхпроводящие свойства, без сомнения является новой и актуальной.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации 158 страницы, включая 87 рисунков, 7 таблиц и список цитированной литературы из 131 наименования. Результаты диссертационной работы прошли достаточную апробацию, они опубликованы в трех статьях в ведущих научных журналах, входящих в перечень ВАК, и представлены в 17 тезисах докладов на научных совещаниях и конференциях различного уровня.

Введение посвящено обоснованию актуальности темы диссертационной работы. В нем сформулированы цели и задачи исследования, отражена научная новизна, а также научная и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе представлены результаты анализа литературных данных по кристаллической структуре и физическим свойствам бинарных халькогенидов переходных металлов FeCh , где $\text{Ch} = \text{Se}, \text{Te}$, а также кратко освещены результаты исследования кристаллической структуры, электрических и магнитных свойств квазибинарных соединений $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$, $\text{Fe}(\text{Se},\text{S})$ и $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$. В этой главе также рассматриваются основные факторы,

определяющие сверхпроводимость железосодержащих соединений, и приводятся данные о влиянии давления и замещения железа атомами других переходных металлов. Отмечено, что некоторые проблемы, касающиеся замещения или допирования на структуру и свойства соединений на основе бинарных и тройных халькогенидов переходных металлов остаются нерешенными.

Во второй главе описана методика твердофазного синтеза и параметры термических обработок образцов. Всего в работе синтезировано и изучено 12 серий образцов, что свидетельствует о систематическом характере исследования и большом объеме экспериментальных данных, представленных в работе. Для некоторых составов были получены крупнозернистые образцы методом переплавки. Дана информация о методах аттестации образцов с помощью рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии, описаны методики измерения теплового расширения, намагниченности и электрического сопротивления.

Третья глава посвящена исследованию влияния замещения селена и теллура атомами серы (S) в образцах $\text{Fe}(\text{Se}, \text{Te})$ на их фазовый состав и кристаллическую структуру, а также на поведение электрического сопротивления и магнитные свойства. В ней представлены новые данные об изменениях фазового состава, относительного объема и химического состава фаз, сосуществующих в образцах с тройной смесью халькогенов, а также о влиянии замещений на сверхпроводящие свойства.

В четвертой главе представлены результаты исследования фазового состава, кристаллической структуры и сверхпроводящих свойств нестехиометрического соединения $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ при замещении железа титаном ($\text{Fe}_{1.02-x}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$) и при допировании титаном ($\text{Fe}_{1.02}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$). Для крупнозернистого образца $\text{Fe}_{1.02}\text{Ti}_{0.04}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, полученного переплавкой, приведены данные о поведении намагниченности при температурах ниже критической, и также оценки критического тока, показывающие, что допирование титаном может приводить к повышению критического тока. В этой главе также обсуждаются результаты исследования образцов $\text{Fe}_{1.02-x}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ с частичным замещением железа палладием, который является представителем 4d переходных элементов. Приведены данные об изменениях фазового состава, структуры и сверхпроводящих свойств образцов с палладием.

В пятой главе обсуждаются результаты исследования влияния замещения селена теллуrom в железodefицитном соединении Fe_7Se_8 , которое является ферримагнетиком и обладает слоистой структурой типа NiAs. Показано, что при увеличении концентрации теллура выше 15 ат.% в подрешетке халькогена происходит фазовое расслоение и наряду с фазой типа NiAs появляется тетрагональная сверхпроводящая фаза типа PbO. Представлены полученные автором данные об эволюции фазового состава образцов $\text{Fe}_7(\text{Se}, \text{Te})_8$ и о влиянии взаимодействия между сосуществующими фазами на сверхпроводящие свойства.

Каждая глава диссертации сопровождается кратким заключением. В конце диссертации сформулированы общие выводы, которые отражают наиболее важные результаты работы по всей диссертации.

В качестве наиболее важных результатов, которые являются и новыми, можно отметить следующие:

В работе впервые синтезированы образцы типа $\text{Fe}(\text{S}, \text{Se}, \text{Te})$ с одновременно тремя халькогенами и получены данные об изменениях фазового состава, структуры сосуществующих фаз и о поведении сверхпроводящих свойств при изменении соотношения халькогенов разного сорта. В частности, показано, что замещение теллура или селена серой в нестехиометрических соединениях $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y-x}\text{S}_x$ и $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_y\text{Se}_{1-y-x}\text{S}_x$, соответственно, не приводит к сжатию решетки тетрагональной сверхпроводящей фазы, как это можно было ожидать, исходя из величин ионных радиусов халькогенов. Показано, что наблюдаемые изменения периодов элементарной ячейки сверхпроводящей фазы являются результатом изменения химического состава и объёмных долей тетрагональной фазы и фазы со структурой типа NiAs, которые сосуществуют в образцах.

Показано, что как допирование (интеркалирование) образцов $\text{Fe}_{1.02}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ титаном, так и частичное замещение железа титаном в образцах $\text{Fe}_{1.02-x}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ приводит к росту объемной доли гексагональной фазы и к изменениям периодов элементарной ячейки как тетрагональной, так и гексагональной фазы. Установлено, что допированный титаном образец $\text{Fe}_{1.02}\text{Ti}_{0.04}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, полученный переплавкой, обладает более высоким значением критического тока в нулевом магнитном поле (J_c до $3.5 \cdot 10^6$ А/см²), чем монокристаллические образцы системы $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$. Увеличение критического тока связывается с дополнительным пиннингом сверхпроводящих вихрей на дефектах структуры, вызванных внедрением атомов титана.

Установлено, что частичное замещение железа палладием в образцах $\text{Fe}_{1.02-x}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ приводит к появлению и росту объемной доли второй несверхпроводящей фазы с тетрагональной структурой на основе FeSe наряду с основной сверхпроводящей фазой на основе FeTe , что обусловлено ограниченной растворимостью палладия в основной тетрагональной фазе.

Впервые синтезированы железodefицитные образцы $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ с замещением селена теллуrom до $y = 0.8$. Показано, что увеличение содержания теллура в системе $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ приводит к фазовому расслоению при $y > 0.15$ и к появлению сверхпроводящей тетрагональной фазы наряду с фазами типа NiAs . Обнаружено, что образцы $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ с содержанием теллура $y \geq 0.4$, обладают переходом в сверхпроводящее состояние с более высокими температурами сверхпроводящего перехода (T_c до 17.8 К) по сравнению с однофазными образцами $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$, что связывается с взаимодействием сосуществующих фаз и меньшим атомным содержанием железа в образцах.

Установлено, что для всех исследованных систем характерна общая тенденция уменьшения критической температуры T_c^{onset} с увеличением периода c кристаллической структуры тетрагональной сверхпроводящей фазы, что согласуется с данными, имеющимися в литературе.

Практическое значение работы заключается в том, что данные о сильной зависимости структурных параметров и сверхпроводящих свойств тетрагональной фазы от химического состава и объемных долей других фаз, присутствующих в образцах, могут представлять интерес при разработке сверхпроводящих материалов и токопроводящих изделий на их основе. Представляют практический интерес данные о достижении более высоких критического тока в образцах $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$, допированных титаном. Результаты исследования железodefицитных соединений $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$, указывающие на возможность повышения критической температуры сверхпроводящего перехода в результате взаимодействия между фазами, могут быть использованы для построения теоретических моделей, описывающих механизмы взаимодействия сверхпроводящих и несверхпроводящих фаз. Эти результаты могут представлять интерес при разработке новых технологических приемов, обеспечивающих повышение критической температуры сверхпроводящего перехода в материалах на основе халькогенидов железа.

Достоверность результатов проведенных исследований обеспечивается использованием аттестованных образцов и применением стандартных методик измерений. Получено хорошее согласие экспериментальных результатов, полученных на незамещенных и замещенных образцах халькогенидов железа с имеющимися в литературе данными. Экспериментальные данные, полученные разными методиками, находятся в согласии друг с другом.

По диссертационной работе можно сделать следующие замечания:

1. Не приведены результаты химического анализа некоторых образцов после их синтеза. Тем не менее, элементный состав образца по зашихтовке и по химическому анализу могут отличаться.
2. В диссертации не затронуто обсуждение вопроса о влиянии нестехиометрии на структуру и физические свойства исследованных халькогенидов железа типа $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Ch}$. Тем не менее, автор

сам указывает на наличие самой нестехиометрии. На наличие нестехиометрии указывают и многочисленные литературные источники, приведенные в диссертации.

3. Недостаточно проработан вопрос о влиянии многофазности образцов на сверхпроводящие, магнитные и электрические свойства.
4. Диссертация оформлена хорошо, тем не менее, в ней есть неточности и опечатки, в частности, в тексте на стр. 52 и в таблице 2.2. неверно записана химическая формула для образцов с замещением железа палладием.

Отмеченные замечания не снижают общую положительную оценку диссертационной работы и ее научную и практическую значимость.

Диссертация логично построена, ее структура и содержание соответствуют цели и задачам исследования. Работа ясно изложена и достаточно хорошо оформлена за исключением небольшого числа опечаток и стилистических неточностей. Личный вклад автора в диссертационную работу не вызывает сомнения. Автореферат адекватно и полно отражает содержание диссертации.

Результаты работы могут быть использованы в научно-исследовательских организациях и вузах, занимающихся исследованиями в области физики конденсированного состояния, сверхпроводимости и проблем материаловедения, в частности, в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, в Физическом институте им. П.Н. Лебедева РАН, Институте физики твёрдого тела РАН, Институте химии твердого тела УрО РАН, Институте физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Институте электрофизики УрО РАН, Уральском федеральном университете имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Институте физики им. Л.В. Киренского СО РАН и др.

Диссертация А.С.А. Абухасвы «Халькогениды железа вблизи экваторного состава: влияние замещения и допирования на структуру и физические свойства» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой получены новые результаты, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области экспериментальных исследований халькогенидов переходных металлов. По актуальности темы исследования, научной новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов, обоснованности выводов и положений представленная диссертационная работа удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Абухасва Али Сами Али, заслуживает присуждения степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа Абухасвы А.С.А. обсуждена на научном семинаре лаборатории нестехиометрических соединений ИХТТ УрО РАН 30 ноября 2016 года.

Заведующий лабораторией
нестехиометрических соединений,
доктор физ.-мат. наук, профессор,
член-корреспондент РАН



Ремпель А.А.

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт химии твердого тела
Уральского отделения Российской академии наук

Адрес: 620990, Екатеринбург, ГСП, ул.Первомайская, 91
Телефон: (343) 374-73 06
Факс : (343) 374-44 95
E-mail: rempel@ihim.uran.ru

С отзывом ознакомились
09.12.2016 Aly Abouhaswa
Абухасва А.С.

Сведения о ведущей организации

Полное наименование: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук.
Краткое наименование - ИХТТ УрО РАН

Адрес: 620990, Екатеринбург, ГСП, ул.Первомайская, 91

Телефон: (343) 374-5219

Факс : (343) 374-4495

E-mail: server@ihim.uran.ru

Основные научные направления:

- физико-химия оксидных соединений, в том числе, высокотемпературных сверхпроводников;
- тугоплавкие нестехиометрические соединения и материалы на их основе;
- халькогениды переходных металлов и наноматериалы на их основе;
- легкоплавкие быстротвердеющие и энергоемкие сплавы;
- комплексная переработка техногенного и минерального сырья с получением на его основе новых материалов;
- квантовая химия и спектроскопия твердого тела.

Публикации в сфере исследований, которым посвящена диссертация:

1. С. И. Садовников, А. И. Гусев, А. А. Ремпель, Наноструктурированный сульфид свинца: синтез, структура, свойства // Успехи химии – 2016. – Т. 85. – С. 731–758.
2. А.И. Гусев, С.И. Садовников, А.В. Чукин, А.А. Ремпель, Тепловое расширение нанокристаллического и крупнокристаллического сульфида серебра Ag_2S // Физика твердого тела. – 2016. – Т. 58. – С. 246-251.
3. С.И. Садовников, А.В. Чукин, А.А. Ремпель, А.И. Гусев, Полиморфное превращение в нанокристаллическом сульфиде серебра // Физика твердого тела. – 2016. – Т. 58. – С. 32–38.
4. S. I. Sadovnikov, A.I. Gusev, A.V. Chukin, A.A. Rempel, High-temperature X-ray diffraction and thermal expansion of nanocrystalline and coarse-crystalline acanthite $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ and argentite $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2016. – V.18. – С. 4617-4626.
5. М. Г. Костенко, А. А. Ремпель, С. В. Шарф, А. В. Лукоянов, Учет корреляционного ближнего порядка в первопринципных расчетах энергии основного состояния на примере монооксида титана $\text{TiO}_{1.0}$ // Письма в ЖЭТФ. – 2015. – Т. 102. – С. 94–100.
6. А. А. Валеева, С. З. Назарова, А. А. Ремпель, *In situ* исследование атомно-вакансионного упорядочения в монооксиде титана стехиометрического состава методом магнитной восприимчивости // Письма в ЖЭТФ. – 2015. – Т. 101. – С. 276–281.
7. M.V. Kuznetsov, L.V. Yashina, J. Sánchez-Barriga, I.I. Ogorodnikov, A.S. Vorokh, A.A. Volykhov, R.J. Koch, V.S. Neudachina, M.E. Tamm, A.P. Sirotina, A.Yu. Varykhalov, G.

- Springholz, G. Bauer, J.D. Riley, O. Rader. Atomic structure of Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3 (111) surfaces probed by photoelectron diffraction and holography // *Phys. Rev. B.* – 2015. – V. 91. – P. 085402.
8. S. I. Sadovnikov, A.I. Gusev, A.A. Rempel, Nonstoichiometry of nanocrystalline monoclinic silver sulfide // *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 2015. – Т. 17. – №. 19. – С. 12466-12471.
9. М.В. Кузнецов, И.И. Огородников, А.С. Ворох. Рентгеновская фотоэлектронная дифракция и фотоэлектронная голография как методы исследования локальной атомной структуры поверхности твердых тел. Обзор. // *Успехи химии.* – 2014. – Т. 83. – С. 13–37.
10. А.С. Ворох, С.З. Назарова, Н.С. Кожевникова. Особенности формы наночастиц сульфида свинца PbS по данным рентгеноструктурного анализа и магнитной восприимчивости // *Доклады Академии наук*, Т. 454, № 3, С. 300-304 (2014).
11. М. Г. Костенко, А. В. Лукоянов, В. П. Жуков, А. А. Ремпель, Влияние дальнего порядка в расположении вакансий на электронную структуру монооксида титана $\text{Ti}_{0.1.0}$ // *Письма в ЖЭТФ.* – 2012. – Т. 96. – С. 557–561.
12. М. Г. Костенко, А. В. Лукьянов, В. П. Жуков, А. А. Ремпель Электронная структура неупорядоченного монооксида титана TiO_y в зависимости от стехиометрии // *Письма в ЖЭТФ.* – 2012. – Т. 95. – С. 728–732
13. M.V. Kuznetsov, I. I. Ogorodnikov, A.S. Vorokh, A.S. Rasinkin, A.N. Titov, Characterization of 1T- TiSe_2 surface by means of STM and XPD experiments and model calculations // *Surface Science.* – 2012. – V. 606. – P. 1760–1770.
14. И.И. Огородников, А.С. Ворох, М.В. Кузнецов, Атомная структура поверхностного слоя 1T- TiSe_2 по данным фото- и оже-электронной голографии // *Письма в ЖЭТФ.* – 2012. – Т. 95. – С. 414-422.
15. А.С. Разинкин, И.И. Огородников, А.Н. Титов, М.В. Кузнецов, Структурные дефекты на поверхности 1T- TiSe_2 : эксперимент и модельные расчеты фотоэлектронной дифракции // *Известия РАН. Серия физическая.* – 2012. – Т. 76. – С. 943-946.

Ученый секретарь ИХТТ УрО РАН
доктор химических наук



T. Denisova
05.12.2016

Денисова Т.А.