

ОТЗЫВ ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Абухасва Али Сами Али

«Халькогениды железа вблизи экваторного состава: влияние замещения и допирования на структуру и физические свойства»,

представленную на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Актуальность темы диссертации

Халькогениды переходных металлов и их твердые растворы обнаруживают большое разнообразие физических и физико-химических свойств, обладают возможностью управления этими свойствами путем контролируемого изменения состава, простотой кристаллической структуры, что позволяет рассматривать данные системы как модельные при исследовании механизмов сверхпроводимости и поиска новых путей достижения более высоких критических температур. Поэтому выявление влияния изменения химического состава и соотношения фаз в условиях ограниченной растворимости на формирование сверхпроводящих свойств халькогенидов железа с составом близким к экваторному может служить экспериментальной основой для развития представлений о явлении сверхпроводимости и может позволить понять ее природу в железосодержащих сверхпроводниках и найти пути улучшения практически важных характеристик. Представленная к защите диссертация Абухасва Али Сами Али относится к числу немногих работ, в которых систематически исследуются халькогениды с тройной смесью халькогенов. Мотивация и актуальность его работы, кроме академического интереса, обусловлена еще и проработкой потенциального технологического аспекта, направленного на поиск новых сверхпроводящих материалов.

Задача, стоящая перед диссертантом далеко не простая, поскольку синтез твердых растворов предполагает знание фазовой диаграммы и механизма взаимодействия гость/хозяин. И хотя данная работа представляет собой логическое продолжение систематических исследований

халькогенидов переходных металлов, проводимых этой группой по исследованию явления сверхпроводящих свойств железосодержащих соединений, в данной работе можно видеть элементы новизны, как в методологии постановки исследований, так и в стратегии проведения расчетов структуры. Выбор самих систем как объектов исследования совершенно обоснован, потому что лучшее понимание общих закономерностей изменения сверхпроводящих свойств этих твердых растворов достигается при выяснении тонких различий в поведении индивидуальных систем. Выбор соединений базировался на факте зависимости свойств от двух взаимосвязанных факторов, деформационного и химического в виде разности их численных величин, геометрических размеров и электронных конфигураций гостя и хозяина.

Основные результаты диссертации и их новизна

1. На примере впервые синтезированных образцов типа $\text{Fe}(\text{S},\text{Se},\text{Te})$ с тройной смесью халькогенов показано, что замещение теллура или селена серой в системах $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y-x}\text{S}_x$ 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 различия ионных радиусов халькогенов. Показано, что наблюдаемые изменения параметров элементарной ячейки сверхпроводящей фазы являются результатом изменения химического состава и объёмных долей фазы со структурой типа NiAs и тетрагональной фазы, которые сосуществуют в образцах.

2. Показано, что как допирование 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 объёмной доли гексагональной фазы и к изменениям параметров элементарной ячейки как тетрагональной, так и гексагональной фазы.

3. Обнаружено, 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 поле (J_c до $3.5 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$), чем монокристаллические образцы системы $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$. Увеличение критического тока связывается с

дополнительным пиннингом вихрей на дефектах структуры, вызванных внедрением атомов титана.

4. Установлено, что частичное замещение железа палладием приводит в образцах $\text{Fe}_{1.02-x}\text{Pd}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 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.

5. Показано, что замещение селена теллуrom 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 $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ из-за взаимодействия сосуществующих фаз и дефицита железа в образцах.

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

Публикации и апробация

По теме диссертации опубликовано три статьи в ведущих научных журналах, охватывающих основные проблемы физики конденсированного состояния вещества, входящих в перечень ВАК и 17 тезисов докладов на научных совещаниях и конференциях различного уровня.

Достоверность результатов проведенных исследований обеспечивается использованием аттестованных образцов, 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.

Структура и содержание работы

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 наименований.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и основные задачи исследований, научная и практическая значимость работы, перечислены основные положения, выносимые на защиту.

В обзоре **в первой главе** профессионально дается представление о современном состоянии проблемы по каждой из позиций, развиваемой далее в диссертации, отмечаются узкие места в системе знаний об этой системе, и с позиций собственного видения формулируются цели и задачи работы.

Во второй главе описаны способы получения и аттестации образцов, подробно изложены и обоснованы методы исследования физических свойств полученных соединений.

В работе получены следующие важные результаты.

Источником ценной информации могут служить результаты исследований, выполненные **в третьей, четвертой и пятой главах**.

В третьей главе приведены результаты исследования фазового состава, кристаллической структуры и сверхпроводящих свойств впервые синтезированных соединений $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_y\text{Se}_{1-y-x}\text{S}_x$ и $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y-x}\text{S}_x$.

Показано, что величина критической температуры уменьшается с ростом содержания серы во всех образцах серий $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_y\text{Se}_{1-y-x}\text{S}_x$ и $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_y\text{Te}_{1-y-x}\text{S}_x$. Установлено, что наблюдается корреляция между уменьшением T_c^{onset} и относительным уменьшением параметра c элементарной ячейки тетрагональной фазы при одной той же концентрации серы в образцах: чем выше относительное расширение решетки в направлении оси c , тем значительнее уменьшение критической температуры T_c^{onset} . Изменения содержания серы, селена и теллура в образцах $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se},\text{S})$ с тройной смесью халькогенов приводят к изменениям фазового состава, относительного объема и химического состава сосуществующих фаз, что

должно учитываться при анализе результатов, так как эти изменения влияют на сверхпроводящие свойства образцов.

Выполнен синтез образцов на основе соединения $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, обладающего максимальным значением критической температуры, допированных атомами титана, а также с замещением атомов железа титаном и палладием. Проведена детальная аттестация фазового состава синтезированных образцов и выполнены исследования их электрических и магнитных свойств.

Получены результаты о влиянии допирования атомами Ti соединения $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, а также частичного замещения железа титаном в этом соединении на кристаллическую структуру и сверхпроводящие свойства. Установлено, что легирование и частичное замещение железа титаном в образцах $\text{Fe}_{1.02}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ и $\text{Fe}_{1.02-x}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ приводит к росту объемной доли гексагональной фазы и к изменениям параметров элементарной ячейки как тетрагональной, так и гексагональной фазы. При этом, в отличие от исходных образцов $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, которые, как правило, содержали небольшое количество оксида железа Fe_3O_4 с кубической структурой, в образцах содержащих титан образование оксидов выявлено не было.

Показано, что как допирование образцов $\text{Fe}_{1.02}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ титаном, так и частичное замещение железа атомами титана в образцах $\text{Fe}_{1.02-x}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ сопровождается ростом объемной доли гексагональной фазы и приводит к изменениям параметров элементарной ячейки как тетрагональной, так и гексагональной фазы. В тетрагональной фазе параметр элементарной ячейки c , характеризующий межслоевое расстояние, монотонно возрастает (до 2.8 %) при увеличении концентрации Ti в обеих сериях до $x = 0.2$, в то время, как параметр a демонстрирует существенно меньший рост (не более 0.7 %). Анизотропный характер деформаций решетки тетрагональной решетки $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ при замещениях отмечался и другими авторами. В случае с титаном увеличение межслоевого расстояния в тетрагональной фазе с ростом концентрации может быть обусловлено двумя факторами: 1) различием в ионных радиусах Ti^{2+} и Fe^{2+} и 2) изменением соотношения между

содержанием селена и теллура в тетрагональной и гексагональной фазах из-за их разной растворимости в этих фазах.

Все синтезированные образцы $\text{Fe}_{1.02}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ и $\text{Fe}_{1.02-x}\text{Ti}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ при содержании титана до $x = 0.2$ проявляют переход в сверхпроводящее состояние. Однако в обеих системах увеличение содержания титана приводит к уменьшению критической температуры T_c^{onset} , что может быть обусловлено увеличением параметра элементарной ячейки с тетрагональной фазы.

Впервые показано, что в образцах $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$, полученных закалкой от $700\text{ }^\circ\text{C}$, при увеличении концентрации Te выше $y \sim 0.15$ наряду с фазой типа NiAs появляется тетрагональная сверхпроводящая фаза типа PbO (P4/nmm). Установлено, что тетрагональная фаза близка к стехиометрии 1:1 и обогащена железом и теллуром по отношению к номинальному составу образцов $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$. Обнаружено, что образцы $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ с номинальной концентрацией теллура в интервале $0.3 \leq y \leq 0.6$ обладают более высокими значениями критической температуры начала перехода T_c^{onset} в сверхпроводящее состояние (T_c^{onset} до 17.8 K) по сравнению со значениями, наблюдаемыми в однофазных соединениях $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$. Такое увеличение критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние, по-видимому, обусловлено двухфазным состоянием образцов $\text{Fe}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ и взаимодействием между сосуществующими фазами, так как фаза типа NiAs и сверхпроводящая фаза типа PbO характеризуются различными межатомными расстояниями и обладают разными магнитными и электронными свойствами.

Таким образом, **значимость** данной работы сводится, с одной стороны, к демонстрации сложности изучаемой системы, а с другой – сопоставительный анализ проведенных исследований структуры, магнитных свойств и зависимостей электронной проводимости от температуры в зависимости от состава позволяет прогнозировать возникновение сверхпроводящего состояния в железосодержащих соединениях и может служить экспериментальной базой для развития представлений о

сверхпроводимости. Представляет большой интерес проведение более детальных исследований подобных неоднородных материалов, так как это будет способствовать лучшему пониманию природы сверхпроводимости в соединениях на основе FeSe и позволит найти новые технологические способы для достижения более высоких критических температур.

Практическая значимость работы заключается в том, что на основе полученных закономерностей можно интерпретировать экспериментальные данные и прогнозировать физико-химические свойства реальных систем. Здесь проявилась квалификация диссертанта, его способность сопоставлять и анализировать разнородные данные, а принятая методология изучения системы методом последовательных сравнений формирования конечного состояния образцов в широкой вариации составов позволяет считать сделанные выводы вполне надежными.

Результаты работы, несомненно, значимы, и будут интересны и привлекательны для исследовательских групп, занимающихся поиском новых сверхпроводящих проводников.

Автореферат полно и правильно отражает основное содержание диссертационной работы.

Диссертация изложена на 158 страницах, многочисленные рисунки и графики хорошо иллюстрируют основные результаты и положения работы.

Однако при ознакомлении с диссертацией возникли некоторые вопросы и замечания, на которые хотелось бы получить пояснения.

1. Из диссертации и автореферата не ясно, по какой методике оценивалось количество сверхпроводящей фазы в исследуемых образцах.

2. Явление сверхпроводимости в железосодержащих материалах является интересным объектом исследований физики твердого тела. Механизм сверхпроводимости в данных соединениях остается до сих пор дискуссионным. Однако из результатов исследований хотелось бы получить информацию о предполагаемом механизме сверхпроводимости в исследуемых соединениях. Из текста диссертации не ясно, какой точки зрения придерживается автор.

3. В тексте диссертации и автореферата встречаются погрешности стиля и орфографические ошибки (страницы 10, 65, 86 диссертации и страница 6 автореферата).

Перечисленные замечания, как и встречающиеся погрешности стиля и оформления работы не снижают общей положительной оценки рассматриваемой диссертационной работы. В целом, диссертационная работа представляет собой самостоятельное и завершённое исследование, выполненное с использованием хорошо апробированных методов исследования. Результаты исследования представляют интерес для специалистов, работающих в данной области. Личный вклад автора отражен в автореферате.

Заключение

Диссертационная работа Абухасва Али Сами Али «Халькогениды железа вблизи экваторного состава: влияние замещения и допирования на структуру и физические свойства» соответствует требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», а ее автор заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Биккулова Нурия Нагимьяновна,
доктор физ.-мат. наук, профессор
ФГБОУ «Стерлитамакский филиал Башкирского
государственного университета»
специальность 01.04.07 – Физика
конденсированного состояния
453103, г.Стерлитамак, пр. Ленина, 37.
Телефон: 8 917 8080617
e-mail: bickulova@mail.ru

Н.Н.Биккулова

5.12.2016г

С отзывом ознакомлен
09.12.2016 Али Абухасва
Абухасва А.С



Сведения об официальном оппоненте

Биккулова Нурия Нагимьяновна

Доктор физико-математических наук, специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния, ученое звание – профессор.

Место работы – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета

Должность – и.о.заведующего кафедрой общей и теоретической физики СФ БашГУ
Почтовый адрес: 453103, Башкортостан, г. Стерлитамак, проспект Ленина, д.49
Телефон: +7(347)3433243
E-mail: bickulova@mail.ru

Основные публикации по теме диссертации:

1. Якшибаев Р.А., Акманова Г.Р., Биккулова Н.Н. ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ В ДВУМЕРНЫХ СУПЕРИОННЫХ ПРОВОДНИКАХ $CuCrS_2$ $AgCrS_2$ // Электрохимия. 2015. Т. 51. № 6. С. 667.
2. Биккулова Н.Н., Ягафарова З.А., Степанов Ю.М. ИНТЕРКАЛАТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ ЦИРКОНИЯ // Монография. Стерлитамак, 2015.
3. Губайдуллин Р.Р., Максимочкин В.И., Гареева М.Я., Биккулова Н.Н. ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ТИТАНОМАГНЕТИТОВ РЯДА Mg_2TiO_4 $FeFe_2O_4$ // Геофизические исследования. 2015. Т. 16. № 2. С. 77-88.
4. Davletshina A.D., Yakshibaev R.A., Bikkulova N.N., Stepanov Yu.M., Bikkulova L.V. // AB INITIO CALCULATIONS OF BAND STRUCTURE OF SOLID SOLUTIONS OF COPPER AND SILVER CHALCOGENIDES // Solid State Ionics. 2014. Т. 257. С. 29-31.
5. Биккулова Н.Н., Степанов Ю.М., Биккулова Л.В., Курбангулов А.Р., Кутов А.Х., Карагулов Р.Ф. РАЗМЫТЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ИЗ СУПЕРИОННОГО В НЕСУПЕРИОННОЕ СОСТОЯНИЕ В МОНОКРИСТАЛЛЕ $Cu_{1.8}Se$ // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 4. С. 603.
6. Акманова Г.Р., Биккулова Н.Н., Давлетшина А.Д. ИССЛЕДОВАНИЕ ДВУМЕРНЫХ СУПЕРИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ $CuCrS_2$, $AgCrS_2$ И ИХ СПЛАВОВ // Электрохимия. 2013. Т. 49. № 8. С. 921.

Сведения об официальном оппоненте заверяю:

Ученый секретарь ФГБОУ ВО СФ БашГУ
кандидат юридических наук

Г.А. Иванцова

