

Отзыв

официального оппонента на диссертацию Дмитрия Александровича Чареева "Синтез кристаллов халькогенидов, пниктидов и интерметаллидов в галоидных расплавах в стационарном температурном градиенте", представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 01.04.18 - кристаллография, физика кристаллов

Диссертация Д. А. Чареева посвящена исследованию методов получения кристаллов халькогенидов – соединений металлов с серой, селеном и теллуром, а также пниктидов – соединений металлов с элементами подгруппы азота и интерметаллидов. В качестве ростовой среды автором использовались галоидные расплавы эвтектического состава. Новым отличительным моментом исследования является применение стационарного температурного градиента, в отличие от стандартно используемого метода охлаждения расплава в равновесных условиях. С помощью разработанного метода были синтезированы кристаллы нескольких десятков фаз, включая сверхпроводящие монокхалькогениды железа – наиболее простые по составу представители класса железосодержащих сверхпроводников, которые были открыты в 2008 году.

Диссертация содержит введение, две главы литературного обзора и одну главу, посвященную эксперименту, заключение, выводы и список цитируемой литературы, включающий 501 ссылку. Диссертация изложена на 350 страницах, включая 6 таблиц и 212 рисунков.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации. В первой главе рассматриваются три основных инконгруэнтных метода получения кристаллов – метод газового транспорта, гидротермальный (водный) метод синтеза и метод синтеза из растворов в расплавах. Последнему из них посвящена большая часть первой главы. Автор обсуждает несколько сотен публикаций, посвященных получению кристаллов халькогенидов, пниктидов и интерметаллидов различными способами роста из раствора в расплаве. Кроме того, рассмотрен ряд статей, посвященных получению кристаллов оксидов и других типов химических соединений. Вследствие большого количества обсуждаемых статей и вариантов метода первая глава разбита автором на разделы по типам химических соединений, типам растворителей, типам создания пересыщения и т. д. Кроме непосредственного описания методов получения кристаллов автором проводится анализ параметров синтеза и указываются достоинства и недостатки выбранных методик.

Вторая глава посвящена описанию физических свойств, фазовых отношений и методов получения кристаллов и керамических образцов железосодержащих сверхпроводников. В главе рассматриваются физические свойства сверхпроводящих тетрагональных монокхалькогенидов железа, которые были изучены с момента их открытия в 2008 году. В главе описаны методы получения кристаллов всех семейств железных сверхпроводников - 11, 111, 122 и 1111. Особое внимание уделено получению кристаллов семейства 11 - монокхалькогенидов железа. Автором убедительно показано,

что в течение первых пяти лет после открытия сверхпроводимости в FeSe все попытки получения качественных монокристаллов этого соединения не имели успеха из-за неправильно выбранных физико-химических условий кристаллизации.

В третьей главе описаны все экспериментальные результаты, полученные в ходе работы. В начале главы автор описывает основные принципы метода роста кристаллов в стационарном температурном градиенте и указывает на его достоинства в сравнении с методом медленного охлаждения расплава. Далее автор указывает различные варианты метода, например авторский метод «ампула в ампуле», приводит различные варианты солевых смесей, указывает их достоинства и недостатки. Затем автор приводит описание конкретных ростовых экспериментов. Все этапы получения кристаллов описываются на примере получения сверхпроводящего FeSe и его твердых растворов FeSeS, FeTeSe, FeTeSeS и FeTeS.

Высокое качество полученных образцов доказывается различными физическими измерениями, результаты которых приведены в диссертации. Можно отметить резкий сверхпроводящий переход, шириной не более одного кельвина, отсутствие ферромагнитных примесей, полный эффект Мейстнера и т.д.

Помимо синтеза сверхпроводящих монокалькогенидов железа автором описан рост кристаллов и изучение многих других химических соединений:

- Получение кристаллов металлов, которое возможно осуществить только с помощью переноса электрона по электрон проводящему проводнику от места шихты до места кристаллизации. Данные эксперименты можно считать самой элегантной частью диссертации.
- Получение кристаллов сульфидов, селенидов, теллуридов, фосфидов, арсенидов, стибнидов и висмутидов переходных и постпереходных металлов. Подобная работа была сделана для проверки возможностей защищаемого метода.
- Получение кристаллов различных сульфидных минералов, легированных благородными металлами. Данные кристаллы необходимы для изучения пределов вхождения, валентного состояния и кристаллического окружения примесных атомов. При непосредственном участии автора с помощью синхротронного излучения изучено поведение золота в различных сульфидных минералах.
- Получены кристаллы $(\text{Zn,Fe})\text{S}$ различного состава, при различных температурах и фугитивностях серы, изучена зависимость параметра решетки от состава и температуры.
- Получен моноклинный пирротин Fe_7S_8 , и для него методом электродвижущих сил изучены его термодинамические свойства.

Говоря в целом, работа выстроена грамотно и целенаправленно, хорошо иллюстрирована данными микроструктурного анализа. На основе полученных результатов выданы рекомендации для разработки технологических режимов в промышленных условиях высококачественных

кристаллов сверхпроводящих халькогенидов железа и других халькогенидных и пниктидных кристаллов. Научные положения, выводы и рекомендации, приведенные в диссертации, являются полностью обоснованными.

Использование современных методов исследований, сопоставление результатов с имеющимися литературными данными, независимая аттестация образцов в ряде крупных международных научных центров подтверждает высокое качество образцов и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, изложенных в диссертации.

Не вызывает сомнения научная новизна работы:

- Систематически исследованы закономерности кристаллизации, состав, морфология кристаллов халькогенидов, пниктидов и интерметаллидов, сплавов в расплавах галоидных солей в стационарном температурном градиенте.
- Систематически исследованы возможности кристаллизации сверхпроводящих монокхалькогенидов железа при различных температурах в солевых смесях различного состава. Построена квазитройная фазовая диаграмма системы FeSe-FeTe-FeS в интервале температур 400 - 800°C.
- Систематически исследовано распределение и максимальное содержание примесных элементов (Au, Ag, Pt, Pd, Se, Te и др.) в выращенных кристаллах ковеллина CuS, пирита FeS₂, пирротина Fe_{1-x}S, сфалерита ZnS, арсенопирита FeAsS, леллингита FeAs₂ и др.
- Получены кристаллы железистого сфалерита при различных температурах, в различных солевых расплавах, при различных фугитивностях серы. Впервые показано, что параметр решетки сфалерита зависит только от количества железа и не зависит от температуры синтеза и фугитивности серы.
- Для синтезированной равновесной ассоциации "моноклинный пирротин - пирит" впервые получена зависимость фугитивности серы в температурном интервале 500 - 565K.

Практическая значимость работы заключается в выдаче рекомендаций для возможности лабораторного и промышленного получения кристаллов халькогенидов и пниктидов многих переходных металлов. Разработанный метод позволяет минимизировать изменение физико-химических параметров кристаллизации и понизить температуру роста кристаллов. Кроме того, метод позволяет легко и воспроизводимо менять параметры кристаллизации, и, соответственно, варьировать размеры, габитус и свойства кристаллов.

Хочу сказать несколько замечаний:

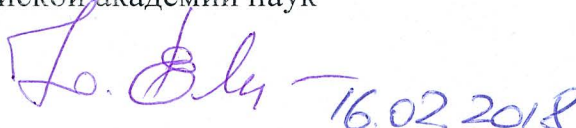
- Не знаю, можно ли считать это недостатком, либо преимуществом, но огромный объем представленной работы несколько затрудняет её восприятие в целом, что, конечно же, не влияет на её высокое качество. Тем не менее, выскажу своё соображение, что может быть ВАКу следует задуматься о введении лимитов сверху на объём как докторской, так и кандидатской диссертации.

- При чтении работы возникает вопрос, почему большинство физических исследований сделано на соединениях FeSe и FeSeS, а физические свойства FeTeSe и FeTeS практически не описаны.
- В диссертации не уделено значительного внимания методам получения пниктидов семейства 122, которые на сегодняшний день считаются наиболее перспективными с точки зрения практических применений.

Указанные недостатки не влияют на общий высокий уровень защищаемой работы, которая представляет собой законченное научное исследование. Она изложена на понятном языке и прекрасно иллюстрирована. Результаты исследований докладывались автором и его многочисленными соавторами на многих физических, химических и геологических конференциях, отражены в одной главе монографии, двух патентах и пятидесяти шести статьях в журналах, индексируемых в международной базе данных Web of Science. Автореферат отражает содержание и выводы диссертации.

Таким образом, диссертационная работа "Синтез кристаллов халькогенидов, пниктидов и интерметаллидов в галоидных расплавах в стационарном температурном градиенте" по актуальности, научной новизне, методическому уровню и практической значимости соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациями, а ее автор Чареев Дмитрий Александрович заслуживает присвоения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 01.04.18 - кристаллография, физика кристаллов.

Вед. н. с, д.ф.-м.н. лаборатории сверхпроводимости
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Физический институт
им.П.Н. Лебедева Российской академии наук

 16.02.2018

Ельцев Ю.Ф.

119991 ГСП-1 Москва, Ленинский проспект, д.53,
тел.: +7 916 424 75 07
e-mail: eltsev@lebedev.ru

Подпись Ельцева Юрия Федоровича заверяю.

Ученый секретарь
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Физический институт им.П.Н. Лебедева
Российской академии наук
к.ф.-м.н



Колобов А. В.