

"УТВЕРЖДАЮ"

Директор ФГБУН Институт общей

и неорганической химии РАН

член-корреспондент РАН, д.х.н., профессор

Иванов Владимир Константинович

« 1 » *сеп*

2018 г

### **ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**

**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 получению кристаллов различных неорганических соединений, например халькогенидов и пниктидов, а также металлов и сплавов в расплавах галогенидов щелочных металлов и алюминия в стационарном температурном градиенте и, в итоге, выявлению общих закономерностей при переносе вещества в солевых расплавах.

Изучение свойств соединений металлов с серой, селеном, теллуром и мышьяком переживает бум вследствие открытия в 2008 году нового класса высокотемпературных сверхпроводников на основе железа. Для изучения явления сверхпроводимости потребовались высококачественные монокристаллы железных сверхпроводников. Изучение кристаллов вместо керамических образцов позволяет изучать анизотропию свойств сверхпроводников, исключить влияние межфазных границ и исключить наличие дополнительных фаз.

Кроме того, многие халькогениды являются распространенными минералами, содержащими благородные и редкие металлы. Изучение пределов растворимости, валентного состояния и кристаллического окружения примесных атомов является важной междисциплинарной задачей, нацеленной в итоге на оптимизацию извлечения благородных металлов из руд.

Таким образом, актуальность диссертационной работы Д.А. Чареева в целом определяется необходимостью получения высококачественных кристаллов сверхпроводящих халькогенидов железа, кристаллов основных сульфидных минералов с растворенными в них благородными металлами для последующего всестороннего изучения их свойств. Поэтому системное исследование условий переноса и образования кристаллов в солевых расплавах является востребованной, но трудоемкой междисциплинарной задачей.

Суть работы изложена в трех главах (последняя из них экспериментальная) и сопровождается списком публикаций из 501 наименований. В конце диссертации приводится список публикаций диссертанта, отражающий личный его вклад в решение обсуждаемой проблемы.

В начале **первой главы** рассмотрены теоретические основы метода газового транспорта и описано некоторое количество вариантов получения кристаллов различных соединений, содержащих металлы, серу, селен, теллур, мышьяк, висмут, сурьму и другие элементы. Показано, что практически не существует работ, при которых рост кристаллов осуществлялся бы при температурах ниже 500°C.

Далее несколько слов посвящено получению кристаллов в водных растворах и гидротермах. Диссертант отмечает, что защищаемый им метод внешне практически не отличается от гидротермального метода получения кристаллов, так как рост происходит также обычно происходит в температурном градиенте. Гидротермальный метод может применяться только в более низком температурном интервале, и только с помощью

дорогостоящих автоклавов и/или ампул из благородных металлов. Также гидротермальный синтез пригоден для получения сульфидов и других халькогенидов в узком интервале Eh-pH, что также накладывает некоторые ограничения. Несмотря на многие неудобства гидротермальные условия приближены к природным, поэтому в диссертации описаны многие эксперименты по росту кристаллов и изучению фазовых отношений в основных геологически важных сульфидных системах, например Fe-S, Zn-Fe-S, Hg-S и других.

Большая часть первой главы описывает получение кристаллов методом из раствора в расплавах и является основной частью литературного обзора и содержит основную часть литературных ссылок. Естественно, большая часть рассматриваемых статей касается получения кристаллов халькогенидов, и, в меньшей степени, пниктидов. Подавляющее большинство кристаллов было получено при охлаждении многокомпонентного расплава на основе фторида свинца, легкоплавких металлов, хлоридов или халькогенидов щелочных металлов и др. Диссертант отмечает, что среди сотен публикаций можно встретить всего несколько, в которых кристаллы были получены в стационарном температурном градиенте.

Диссертант приводит несколько экспериментов по росту кристаллов в девятнадцатом веке и показывает, что раствор-расплавный метод использовался только при охлаждении многокомпонентного расплава. Отсутствие статей, где рост происходил бы в градиентных условиях диссертант объясняет отсутствием необходимого оборудования.

Также диссертант проанализировал ростовые условия во многих публикациях и подверг их справедливой критике, основываясь на соответствующих фазовых диаграммах. Для многих публикаций диссертант предложил свой вариант получения аналогичных кристаллов, но уже в градиентных условиях.

**Во второй главе** кратко описаны физические свойства железных сверхпроводников и получение их кристаллов. Диссертантом подробно обсуждены типичные ошибки, которые были допущены многими учеными

при попытке получения кристаллов сверхпроводящего селенида железа и его твердых растворов с серой и теллуrom. Например, описаны несколько статей, описывающих твердофазное получение кристаллов (метод твердофазной рекристаллизации), в частности получение образцов сверхпроводящего тетрагонального FeSe из кристаллов гексагонального селенида железа.

Далее, в **третьей**, экспериментальной **главе** описываются предложенные диссертантом методические подходы к выращиванию кристаллов при перекристаллизации вещества в галоидных расплавах щелочных металлов в постоянном температурном градиенте. Особого внимания заслуживают оригинальные методики, которые практически не встречаются в литературе. Например описаны методики, позволяющие переносить независимо к месту кристаллизации разные элементы и электроны. Это позволило диссертанту исключить взаимное влияние элементов при диффузии и переносить элементы в наиболее предпочтительных степенях окисления.

В качестве основного примера рассматривается получение кристаллов сверхпроводящего FeSe и его твердых растворов с серой, кобальтом и/или теллуrom. Подробно описывается подготовка эксперимента, морфология полученных кристаллов и методы исследований. В качестве доказательства рекордного качества полученных кристаллов приводятся данные экспериментов, выполненных на полученных образцах.

Кроме сверхпроводящих монокалькогенидов железа описывается получения большого количества других кристаллов.

Далее диссертант делает обобщение полученных данных. В частности, описаны достоинства и недостатки всех используемых солевых расплавов с точки зрения температурного интервала их применимости, универсальности, цены и безопасности. Показано, какие элементы могут переноситься в используемых солевых расплавах, а какие - нет. На основании литературных данных написаны реакции растворения халькогенидной (пниктидной) шихты в солевых расплавах.

В следующей части описан рост кристаллов основных сульфидных минералов в равновесии с благородными металлами, в частности с золотом. Так были получены образцы которые можно условно разделить на две группы. К первой группе относятся многофазные ассоциации, содержащие кристаллы благородного металла. Для данных образцов изучались и будут изучаться пределы вхождения благородных металлов при соответствующих физико-химических условиях. Образцы второго типа представляли собой однофазные образцы, для которых предполагается изучение валентного состояния и кристаллического окружения методами XAFS. Изучение примесных металлов методом ЛА-ИСП-МС показало, что примесные металлы обычно равномерно распределены по всему объему кристаллов. Это лишний раз подтверждает, что рост кристаллов происходил в постоянных физико-химических условиях. Если распределение металлов было неравномерным, это могло указывать не только на изменение условий, но и, чаще всего, на выделение примесных металлов в качестве отдельной фазы при охлаждении кристаллов.

В конце третьей главы детально описаны два эксперимента, выполненных лично диссертантом на выращенных им образцах.

Первым исследованием является измерение фугитивности серы на линии геологически важного равновесия "моноклинный пирротин - пирит". Применение метода электродвижущих сил позволило изучить термодинамические свойства равновесия при температурах на 150 - 200К ниже, чем позволили бы другие методы, такие как метод потускнения электрума или метод электрохимического газового сенсора (метод Шнееберга). Из полученных данных были рассчитаны термодинамические характеристики моноклинного пирротина ( $dG_f$ ,  $dH_f$ ,  $S^0$ ), которые совпали с литературными данными. Вторым исследованием было измерение параметра решетки железосодержащего сфалерита (Zn,Fe)S. Диссертантом показано, что параметр решетки сфалерита зависит только от содержания железа, и не

зависит от температуры синтеза. Так, диссертант показал, что в более ранних статьях состав полученных сфалеритов смещался из-за образования дополнительных фаз, например железа, FeS и FeS<sub>2</sub>, и переноса вещества через газовую фазу. Кроме того, описаны измерения коэффициента термического расширения сфалеритов. Оба исследования показывают в первую очередь качество образцов, полученных диссертантом.

Таким образом метод, разработанный диссертантом позволил получить кристаллы различных минералов с равномерным распределением легирующей примеси (примесей), что выгодно отличает его от классического раствор-расплавного метода.

*Таким образом, диссертантом решена научная проблема - разработаны методы выращивания высококачественных кристаллов сверхпроводящих халькогенидов железа и кристаллов сульфидных минералов, легированных благородными металлами, которые впоследствии были изучены с помощью передовых методик в ведущих мировых лабораториях.*

Достоверность полученных результатов подтверждается экспериментальными данными, полученными с использованием комплекса дополняющих друг друга современных физических и физико-химических методов. Автором проведено больше 2000 экспериментов по получению кристаллов в различных условиях. Качество полученных кристаллов было проверено независимо в ведущих мировых физических лабораториях. Некоторые исследования, подтверждающие качество полученных образцов, были проведены также лично диссертантом.

Представленные в работе результаты являются новаторскими. Среди них:

Отработка метода роста сульфидов, селенидов, теллуридов, арсенидов, интерметаллидов, металлов и других соединений в расплавленных безводных галогенидах щелочных металлов и алюминия в стационарном температурном градиенте.

Получение практически всех сверхпроводящих тетрагональных моноклинных соединений железа, многие из которых обладают рекордным качеством.

Получение кристаллов различных сульфидных минералов, легированных благородными металлами и изучение их свойств.

Изучение фугитивности серы на линии равновесия "моноклинный пирротин - пирит" при температуре до 500К.

Доказательство независимости параметра решетки железного сфалерита от температуры синтеза и фугитивности серы.

Практическая значимость работы состоит в создании простой и дешевой технологии выращивания кристаллов различных сульфидов, селенидов, теллуридов, арсенидов, интерметаллидов и т.д., качество которых не уступает лучшим мировым образцам. Кристаллы сверхпроводящего FeSe обладают рекордным качеством, и, поэтому, необходимы для понимания возникновения сверхпроводимости в железных соединениях. Полученные кристаллы различных минералов (пирита, пирротина, ковеллина, дигенита, сфалерита, арсенопирита, лёллингита) с растворенными в них благородными металлами являются удобными объектами для изучения валентного состояния и кристаллического окружения благородных металлов, что в последствии должно помочь наиболее полному извлечению из породы.

К недостаткам работы относятся мелкие огрехи в оформлении работы, а также некоторые жаргонные выражения, например «солевая эвтектика», «кварцевая ампула» и т.д.

Указанные недостатки не умаляют общей высокой оценки представленной к защите работы, которая представляет собой законченное исследование. Она изложена на понятном языке и прекрасно иллюстрирована. Результаты исследований докладывались автором и его соавторами на многочисленных национальных и международных конференциях, отражены в почти шестидесяти полноформатных оригинальных публикациях в рецензируемых журналах, включая такие высокорейтинговые журналы как

Nature Materials, Nature Communications, Physical Review Letters, Crystengcomm и другие.

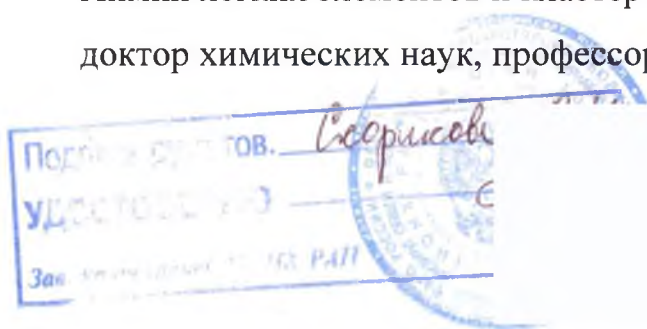
Автореферат отражает содержание и выводы диссертации.

Таким образом, квалификационная 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.

Отзыв составлен главным научным сотрудником лаборатории химии легких элементов и кластеров ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, доктором химических наук, профессором Виталием Михайловичем Скориковым.

Отзыв рассмотрен и утвержден на заседании секции ученого совета ИОНХ РАН «Синтез и изучение новых неорганических веществ и материалов», протокол № 2 от 25 декабря 2018 г.

Главный научный сотрудник лаборатории  
Химии легких элементов и кластеров  
доктор химических наук, профессор



В.М. Скориков

Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук  
Россия, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31  
Тел +7(495)9520787, e-mail: info@igic.ras.ru