

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Чарева Дмитрия Александровича на тему «Синтез кристаллов халькогенидов, пниктидов и интерметаллидов в галоидных расплавах в стационарном температурном градиенте» представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 01.04.18 - кристаллография, физика кристаллов

Диссертационная работа Чарева Д.А. направлена на разработку универсального метода получения большого круга кристаллов, приемлемых для физических измерений размеров и принадлежащих к разным классам (халькогениды, пниктиды, твердые растворы или/и интерметаллиды разной степени сложности составов и металлы) с детализацией условий синтеза в каждом конкретном случае. Безусловно, постановка работы в таком масштабе соответствует докторским диссертациям, а тема работы актуальна, востребована, перспективна.

Рукопись диссертации представлена традиционно: введение, обзор литературы (Главы 1-2), описание экспериментальной части работы (Глава 3), выводы, заключение, список собственных публикаций (102 наименования), список цитируемой литературы (501 наименование, в том числе, и работы самого диссертанта), включающие работы с 1891 г (в основном, ранние работы относятся к классическим методам получения и их теоретическому аппарату) по 2017 г; работа изложена на 356 страницах машинописного текста с 212-ью рисунками и 6-ью таблицами. В конце глав приведены выводы, которые коротко подводят итоги описанного или сделанного, или планируемого сделать, что дает возможность проследить за ходом проведенного исследования.

Во введении довольно аргументировано соискатель объясняет актуальность выбранной темы работы, что было сделано либо не сделано до него и на что надо обратить внимание в дальнейшем. Им представлена цель работы и сформулированы задачи, которые надо решить для достижения цели, перечислены объекты исследования и сформулированы положения, выносимые на защиту.

Глава 1. «Раствор-расплавный метод получения кристаллов. Сравнение с другими инконгруэнтными методами» (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР), в которой довольно подробно описаны три основных метода получения кристаллов: метод газового транспорта, рост из водных растворов, гидротермальный метод и метод получения кристаллов из растворов в расплавах вместе с разновидностями. Соискатель представляет схему каждого метода, его особенности, техническое оснащение, достоинства и недостатки, оценивает возможность синтеза кристаллов разных размеров и морфологии, анализирует полученные каждым методом (методикой) составы и кристаллические структуры кристаллов, химизм процессов кристаллизации и т.д.

При чтении этой главы отчетливо видно, как диссертант, описывая известные методы и модификации методов получения кристаллов, полемизируя, критикуя или одобряя работы, в основном, материалы обзоров и книг, выстраивает свой синтетический эксперимент, оценив универсальность раствор-расплавного метода. Это, прежде всего, возможность изменения состава растворяющей среды и температурного диапазона синтеза, концентрационного варьирования среды, позволяющие осуществление плавного перехода от метода синтеза в расплаве солей к методом синтеза из собственного расплава.

Далее, выбрав подходящий метод синтеза кристаллов, диссертант начинает его рассматривать со всех сторон, проверяя его возможности и ограничения, оценивая

температурную зависимость растворимости, подбирая физико-химические методы изучения расплавов, выбирая наиболее эффективные растворители. Большое внимание Д.А.Чареев уделяет росту кристаллов охлаждением или испарением растворителя, движущегося растворителя или жидкофазной инкапсуляции, в градиенте температур и в изотермических условиях, при контроле фугитивности серы и др. В этой главе приводятся конкретные соединения (бинарные или более сложного состава) или простые вещества (металлы), которые синтезированы тем или способом с использованием конкретных технологических приемов. Необходимо отметить, что при всем при этом диссертант опирается на фазовые диаграммы рассматриваемых систем (как и во остальных главах диссертации).

Глава 2. Синтез и сверхпроводящие свойства железосодержащих веществ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР). На основе литературного обзора, изложенного в главе 1, Д.А.Чареев выбирает составы кристаллов для более глубокого изучения и анализа, к которым относятся востребованные в настоящее время с научной, а в будущем и с практической точек зрения, халькогениды железа. В этой главе рассмотрены физические свойства сверхпроводников, в состав которых входит железо, фазовые соотношения в системах Fe-S(Se,Te), методы получения фаз. Необходимость и актуальность получения данных образцов основаны на отсутствие практически бездефектных (с точки зрения применяемых методов исследования) кристаллов необходимых размеров для изучения и объяснения проявления ими необычных сочетаний свойств. Это в свою очередь требует обоснованного выбора адекватных, взаимодополняющих, надежных, информативных, необходимых и достаточных методов исследования. Все вышеперечисленное запланировано и реализовано в диссертационной работе Чареева Д.А.

В Главе 3. Получение кристаллов халькогенидов, пниктидов и металлов в солевых расплавах в стационарном температурном градиенте (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ) изложены все возможности роста кристаллов широкого круга металлов, твердых растворов или/и интерметаллидов, халькогенидов и пниктидов, а также легированных объектов в расплавах галогенидов в условиях стационарного температурного градиента, В каждом отдельном случае представлен и обоснован выбор галогенидов щелочных металлов и алюминия, условия синтеза, конструкция технологического устройства и его элементы, *know how*, а также продемонстрированы на фотографиях габитус, микроструктура и размер полученных кристаллов.

Одно из существенных преимуществ предложенного и реализованного Д.А.Чареевым методических особенностей синтеза кристаллов - низкие температуры, что отличает разработанный им метод от классического метода кристаллизации, так как стремление понизить температуру синтеза позволяет получать кристаллы высокого структурного совершенства, в том числе и термодинамически неустойчивые при высоких температурах. Казалось бы такой простой технологический прием - понижение температуры синтетического процесса, однако за ним стоят проблемы, которые требуют своего решения, а при решении одних появляются новые проблемы, еще одни и еще. Так, были выбраны соискателем легкоплавкие расплавы, способные растворять и переносить шихту (расплавы галогенидов металлов являются наиболее удобными средами для роста кристаллов халькогенидов и пниктидов), что исключает возможность влияния следовых количеств дополнительных веществ из-за большой разницы между содержаниями солевого расплава и примесей. Однако разная температура устойчивости фаз влечет за

собой использование разных температур синтеза и, как следствие, применение солевых расплавов разного состава не только в рамках одного класса соединений, но и для разных фаз одной и той же системы. Далее, необходимо знание фазовых диаграмм (точки плавления и диссоциации фаз), однако в ряде случаев понижения температуры плавления соли можно добиться, используя смеси двух или более солей, когда температура плавления смеси эвтектического состава ниже, чем температура плавления индивидуальных солей, т.е. опять новые проблемы и новые задачи, которые с успехом решены диссертантом.

Данным методом получены и всесторонне изучены кристаллы монохалькогенидов железа - сверхпроводников семейства 11, многие сульфидные минералы, включая легированные благородными и редкими металлами, и другие кристаллы. Безусловно, эти разделы и подразделы главы 3 являются очень важными для установления, доказательства или подтверждения физико-химических и физических свойств полученных диссертантом кристаллов.

В этой части диссертации представлены результаты изучения роста кристаллов сверхпроводящих FeSe и FeTe как номинально чистых, так и с добавлением халькогенов, а также других халькогенидов железа. Довольно подробно соискатель описал техническое оснащение, условия эксперимента, выбор солевых систем, внешний вид образцов в зависимости от состава солевого расплава, в частности, синтезированных кристаллов FeSe размером $4 \times 3 \times 0.5 \text{ мм}^3$. В каждом конкретном случае диссертант описывает как избежать многие нежелательные процессы (например, предотвращение перехода цезия из расплава в растущие кристаллы) и достичь желаемое (например, увеличение расширения областей смешимости компонентов). Кроме того, соискатель продемонстрировал возможности использования других солевых расплавов, рост кристаллов FeTe и FeSe, легированных кобальтом и другими металлами (выявлена разная степень замещения компонентов в зависимости от вида легирующего компонента), описал дендритоподобные кристаллы и дал объяснение такому аномальному росту. Затем приведены данные по выращиванию и первичной характеристике сверхпроводящих кристаллов $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_{1-\delta}$ и их физические свойства. Надо отметить и полученный диссертантом результат о связи состава, магнитных и сверхпроводящих свойств $\text{FeTe}_x\text{Se}_{1-x}$: увеличение содержания теллура усиливает дальний магнитный порядок и нарушает сверхпроводимость.

Особое внимание в данной части диссертации уделяется применению проводящего контура для активизации миграции ионов, описанию процесса роста кристаллов металлов в солевом расплаве в разных условиях и полученных результатов. Надо заметить, что от металлов диссертант вполне естественно перешел к интерметаллидам, сделав «попытку» (терминалогия Д.А.Чареева) их получить, причем попытка, отчасти, оказалась удачной. Далее по очереди аналогично описан синтез кристаллов различных халькогенидов и пниктидов при высоких, средних и низких температурах с разными солевыми расплавами, кристаллов оксидов и силикатов, кристаллических многокомпонентных фаз. Все охарактеризовано, проанализировано, сделаны выводы и намечены перспективы.

Безусловно, необходимой деталью и украшением химической работы Д.А.Чареева представляется раздел, посвященный структуре солевых расплавов с реакциями растворения и кристаллизации. Не вдаваясь в подробности, можно сделать основной вывод: необходимо знать предысторию кристаллов, начавшаяся в растворах (расплавах), чтобы впоследствии управлять ростом кристаллов с требуемыми характеристиками.

Легированию кристаллов халькогенидов и пниктидов благородными и редкими металлами уделено довольно много внимания. Это вполне понятно, так как подобный процесс происходит в природе, а в лабораторных условиях он может существенно изменить свойства кристаллов. В связи со спецификой вхождения данных металлов в кристаллическую структуру (очень малые количества), диссертант применил для их обнаружения особые методы исследования, в частности, масс-спектрометрический метод анализа и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с лазерным пробоотбором. Что же касается присутствия золота в нескольких кристаллах, то показана успешность обращения к методу рентгеновской абсорбционной спектроскопии, позволившему не только определить местонахождение золота в кристаллической структуре, но и оценить его валентное состояние.

В заключении автор диссертации представил результаты синтеза, рентгенографического изучения и изучения термического расширения соединений со структурой сфалерита, содержащих железо, а также термодинамических и магнитных свойств моноклинного пирротина Fe_7S_8

Научная и практическая значимость работы.

Продлав огромную и очень трудоемкую работу, проведя огромное количество логично поставленных, обоснованных, грамотно проведенных и описанных экспериментов, в том числе, и неудачных (и это описывает диссертант, что дает возможность последующему поколению химиков-технологов избежать непродуктивных экспериментов), Д.А.Чареев получил значительное количество результатов, к которым можно применить слово *впервые*. Далее, добавив к нему *научные результаты* и *результаты практической направленности*, которые неразделимы, можно перечислить наиболее существенные:

- разработан теоретически и экспериментально обоснованный и, самое главное, реализованный лабораторный метод получения требуемого размера кристаллов халькогенидов, пниктидов, интерметаллидов или/и твердых растворов и металлов (замечу, что у данного метода есть перспективы применения и для соединений разного состава в иных системах, что отличает данную диссертационную работу от многочисленных других, посвященных аналогичной тематике) в расплавах галогенидов щелочных металлов и алюминия в стационарном температурном градиенте при температуре выше 300°C . *Практическая значимость* метода подтверждена, в том числе, и двумя патентами, но, прежде всего, востребованностью кристаллов Д.А.Чареева во многих лабораториях, интересующихся физическими свойствами;

- сформулированы и подтверждены экспериментально главные преимущества универсального метода (в приложении к конкретным полученным кристаллам из разных классов соединений) по сравнению с имеющимися (всеми или по отдельности), основанные на применении предложенных методических находках (инертный электропроводящий контур, соединяющий шихту и место кристаллизации, добавление галогена, применение методики "ампула в ампуле", использование более легкоплавкого солевого расплава). Именно экспериментально найденные и имеющие теоретическую основу критерии выбора солевой смеси можно с уверенностью отнести к *научной новизне*.

Безусловно, к *научным результатам* следует отнести большинство новых данных, которые получены при изучении сверхпроводящих объектов, что, несомненно, позволило закрасить некоторые «белые пятна» в объяснении проявляемых ими свойств только благодаря кристаллам диссертанта.

Можно и дальше перечислять результаты работы Д.А.Чареева с использованием слова *впервые*, но хочу отметить один, на мой взгляд, довольно примечательный - уточнение вывода Шефера, касающегося газотранспортного метода. Не повторяя формулировку Шефера, новый расширенная и уточняющий экспериментальный тезис Д.А.Чареева: «Если при определенной температуре возможен перенос и рост или одного из соединений определенного металла, или соединений определенного металла с конкретным халькогеном, то в первом случае при этой же температуре возможен перенос и рост остальных равновесных соединений данного металла с данным халькогеном и рост кристаллов металла с помощью проводящего контура, а во втором - существует температура, при которой возможен перенос и синтез соединений данного металла с другими халькогенами».

Хотелось бы отметить профессионализм Д.А.Чареева, который ярко проявился как при личных беседах, так и при написании всех глав диссертации, посвященных препаративной химии, о чем свидетельствует тщательная проработка литературных данных, их описание с критическим анализом и сопоставлением с собственными результатами, причем с долей самокритичности (см. текст из диссертации «Справедливости ради следует отметить, что защищаемый метод, вследствие большего количества хлорида алюминия, является более взрывоопасным по сравнению с методом газового транспорта»). Подкупает его увлеченность химией, отстаивание своих убеждений, готовность к научным обсуждениям и положительная конструктивная реакция на критические замечания.

Замечу, что диссертационная работа Чареева Д.А. имеет и образовательный аспект: автор диссертации систематизировал и очень подробно представил все основные методы получения монокристаллов с их детализацией, критическим анализом, выделением достоинств, недостатков, даже ошибок или опечаток и возможностей каждого метода или его разновидностей, что может служить своеобразной настольной книгой при необходимости быстрого получения информации по интересующему вопросу. Материалы диссертации могут быть использованы в лекционных курсах соответствующих дисциплин в высших учебных заведениях, в частности, в Московском технологическом университете (Институт тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова).

Тем не менее, к тексту диссертации (обращаю внимание: к тексту, а не к содержанию и полученным результатам!!!) есть много претензий и замечаний.

Замечания:

1) Текст диссертации плохо структурирован и не систематизирован, отсутствует логика в изложении материала. Оглавление диссертации (с номерами глав и разделов) полностью не совпадает с тем, что присутствует в тексте диссертации, где не только главы и разделы, но и много подразделов со своей нумерацией и названием. Непонятны подразделы «Свойства» потом «Физические свойства». Довольно интригующе в конце большинства подразделов присутствует фраза, в частности, «Другие примеры использования температурного градиента при получении кристаллов из растворов в расплавах будут описаны ниже». Смысл этого изречений и подобных следует искать, перелистывая диссертацию и пытаясь найти заявленную информацию, так как диссертант в этих таинственных фразах порой не указывает ни номер, ни название раздела (подраздела), где искать «ниже». Кроме того, в конце многих подразделов, посвященных литературному обзору, соискатель отправляет читателя (в данном случае, оппонента) посмотреть свои результаты по обсуждаемому вопросу где-то в экспериментальной главе:

«Собственные эксперименты по переносу трителлурида лантана в LiCl-RbCl в стационарном температурном градиенте также позволили получить плоские кристаллы размерами до 3x3 мм, что будет описано в первой экспериментальной главе» (комментарий: всего одна экспериментальная Глава 3 с разделами и множеством подразделов), которые нужно искать по всему тексту, увы, уже Главы 3.

Текст диссертации был бы более «читабельным», если бы автор вместо пространного текста литературного обзора (Главы 1 и 2), результаты который он повторяет и в начале экспериментальной части (Глава 3), но другими словами, оформил бы таблицы. Это не только бы сократило текст, но и способствовало систематизации и концентрации материала рассматриваемых систем по многим параметрам.

2) Трудно согласиться к отнесению научной новизны положений (всего в диссертации перечисляются семь), сформулированные диссертантом, три из которых начинаются словами «систематически исследованы....», а далее нет научных результатов проведенного систематического исследования. Другие два положения - «Показано, что параметр решетки сфалерита зависит только от количества железа и не зависит от температуры синтеза и фугитивности серы» и «Для синтезированной равновесной ассоциации "моноклинный пирротин - пирит" получена зависимость фугитивности серы в температурном интервале 500 - 565K» - также трудно назвать научной новизной докторской диссертации без указания условий процесса и попытки научного объяснения данных утверждений и научного смысла. Следующее положение из научной новизны («Показано, что параметр решетки сфалерита зависит только от количества железа и не зависит от температуры синтеза и фугитивности серы») выполняется только в определенном интервале концентраций (рис. 206), что в представленном виде, во-первых, не отмечено, а, во-вторых, это не может быть научной новизной без представления научной основы такого результата или его значения. Тем более, что «Фугитивность серы оценивалась по присутствию (????) дополнительных фаз» (цитата из диссертации).

3) Диссертация изобилует весьма вольными словосочетаниями и словами: «инконгруэнтный и конгруэнтный методы получения кристаллов», «железная сверхпроводимость», «теллур, который можно условно считать металлом», «минерал FeS, предположительно, можно отнести к металлам», «также были замечены изменения сверхпроводящих свойств при вымачивании порошков в спирте и алкогольных напитках», «образцы сверхпроводников семейства 122 также получают с помощью внедрения ионов щелочных металлов или других ионов, например NH^{4+} в уже готовые кристаллы, например FeSe», «полуторахалькогениды пниктогенов», «соединение с простейшей структурой» (это о $\text{FeSe}_{1-\delta}$), «для синтезированного низкотемпературного равновесия "пирит - моноклинный пирротин"».

4) Остался непонятным смысл, который вкладывает диссертант в некоторые слова. В цели работы, задачах, защищаемых положениях, названиях подразделов и в тексте диссертации встречаются слова «сплавы», «интерметаллиды», «сплавы и интерметаллиды», относящиеся к разным понятиям, но с помощью которых диссертант отписывает одни и те же объекты. Что же на самом деле получил диссертант? Какие доказательства в пользу того или иного образования? Необходимо пояснение фразы «... малый размер нивелируется всеобщими требованиями к уменьшению размеров кристаллов для научных исследований и промышленности» О каких размерах идет речь? Какие научные исследования «требуют» малый размер кристаллов и, опять-таки,

конкретно каких размеров? О какой «промышленности» идет речь, в которой также «требуются малые размеры монокристаллов?»

5) В диссертации встречается довольно много утверждений и выводов, которые логически не связаны с приведенными рассуждениями, например, «Микрондовый анализ показал, что, несмотря на присутствие дополнительных фаз (?????), кристаллы сфалеритов не содержат микровключений пирротина, пирротина или железа, поэтому мы считаем, что состав $(\text{Fe,Zn})\text{S}$ измерен достаточно точно». На рис. 211 представлена «...рентгенограмма однофазного моноклинного пирротина. Положения основных пиков пирита указаны стрелками. Можно предположить, что образец содержит небольшое количество пирита». Однако никаких дифракционных отражений под этими стрелками нет. Вопрос: На каком основании было сделано такое предположение?

6) Словосочетание «качественные кристаллы», «высококачественные кристаллы», «очень качественные кристаллы» встречается в тексте постоянно по несколько раз на одной странице. Диссертант с помощью этого слова оценивает свои образцы: «Полученные кристаллы обладают рекордным качеством и позволили провести ряд уникальных исследований в области сверхпроводимости, геохимии и термодинамики», «Высокое качество полученных кристаллов было доказано различными способами во множестве ведущих мировых лабораторий», «Качество кристаллов FeSe было доказано и с помощью измерения магнитной восприимчивости и электрического сопротивления», «Именно получение высококачественных кристаллов FeSe позволило провести ряд высокоточных измерений с помощью новейших методик в различных физических лабораториях по всему миру». В одном месте текста «"Кристаллы" имели гексагональный габитус, что уже однозначно свидетельствует об их низком качестве» и далее: «...Низкое качество образцов видно по ширине сверхпроводящего перехода, которое для всех образцов составляет не меньше 4K », «...Достаточно качественного и почти однофазного кристалла FeSe ». Однако нет четкого определения, что имеется в виду под словом «качественный кристалл» в каждом конкретном случае.

7) Защищаемое положение «Замещение селена серой в $\text{FeSe}_{1-\delta}$ уменьшает параметр решетки c и практически не изменяет параметр решетки a . При этом отношение железа к халькогенам (параметр нестехиометрии δ) не зависит от содержания серы» трудно отнести к таковому в любой диссертации. Если автор диссертации представляет оригинальную методику определения параметров элементарной ячейки (кстати, в диссертации не приводятся методики их уточнения со стандартными отклонениями в каждом конкретном случае, что принципиально важно при формулировании такого вывода), то защищается эта методика. Если автор установил виды и концентрацию точечных дефектов в фазе номинального состава $\text{FeSe}_{1-\delta}$, подтвержденные ходом зависимости параметров ячейки, или теоретически рассчитал, как она должна выглядеть при конкретных видах дефектообразования и подтвердил экспериментально, то и защищаемые положения должны выглядеть по-другому. В представленном виде (рис. 88) это не зависимость, и ее даже не имеет смысла обсуждать: стандартные отклонения параметров для отдельных фаз разные, не указаны одинаковые алгоритмы уточнения, и, кроме того, нет никакой попытки объяснить такой «серьезный» результат или хотя бы ответить на вопрос: Какие точечные дефекты в данной системе, в каком количестве и каким образом компенсируют размерное влияние $\text{S}_{\text{Se}}^{\times}$ на параметр ячейки a , оказывая воздействие только на параметр c ? Необходимо отметить, что значения параметров

ячейки маленькие ($a \sim 3.7$, $c \sim 5.4 \text{ \AA}$), а их большие стандартные отклонения свидетельствуют (если параметры уточнены корректно!) об очень низком «качестве» полученных кристаллов, пользуясь терминологией соискателя.

8) В настоящее время дифракционные (в частности, рентгеновские) исследования монокристаллов (практически любых размеров) и измельченных в порошок кристаллов относятся к рутинным. Имея «в руках» монокристаллы, уточнение заселенностей кристаллографических позиций с грамотным анализом тепловых смещений атомов позволило бы диссертанту определить реальный состав дефектных фаз, не прибегая к микроанализу (кстати, они тоже вызывают вопросы при изучении кристаллов с дефектами разного вида, существующими одновременно) и предположениям. Тем более, что «Обращает на себя внимание рекордно низкий R фактор, что подтверждает высокое качество кристаллов» (цитата из диссертации). Или это были единичные случаи «высокого качества кристаллов» для структурных исследований?

Рентгеноструктурное исследование выполнено для $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}$ (уточненный состав - $\text{Fe}_{1.147}\text{Te}$; больше никакой информации нет) и определена структура $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{S}_x$ с $x = 0$, 0.09 , и 0.1 . В последнем случае авторы доказали, что «...в кристалле существует две неэквивалентные позиции железа». В каком кристалле из трех? Далее идет ссылка на рис. 80 и 81, из которых можно предположить, что кристалл все-таки $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}$, т.е. с $x=0$. Тогда очередной вопрос: Почему для фазы $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}$ в разном эксперименте получены разные структурные результаты?

9) В диссертации много утверждений, которые не соответствуют известным положениям (в большинстве случаев, это относится к теории изоморфной смесимости) и общепринятым определениям: Как диссертант понимает разницу между такими понятиями как «легирование» и «твердый раствор замещения или внедрения»? У диссертанта нет ответа на вопрос «Почему сера не замещается теллуром?» или он констатирует: «Но Te_3 и ErTe_3 росли в расплаве KI, так как рубидий может встраиваться в структуру соединений самых тяжелых РЗЭ». Фразы типа «Считается, что увеличение температуры сверхпроводящего перехода при замещении Se более крупным теллуром связано с таким искажением структуры «химическим сжатием» Fe-Se тетраэдров, которое подобно физическому сжатию», «Эффект, аналогичный растяжению или сжатию наблюдается при замещении части теллура селеном или серой» Все это свидетельствуют, что для диссертанта не имеют значения размеры ионов (атомов), даже весьма условные.

Несмотря на замечания, относящиеся к форме, а не к содержанию, полученные и представленные результаты работы Д.А.Чареева и суть самой диссертационной работы позволяет сформулировать заключительную часть отзыва.

Заключение.

Диссертация является законченной научно-исследовательской работой. Поставленные цели и задачи достигнуты и решены, полученные результаты не вызывают сомнения, так как они проверены и подтверждены, самосогласованы, сопоставлены друг с другом и с известными литературными данными. Автореферат, патенты, статьи и тезисы докладов правильно и полно отражают содержание диссертационной работы.

Полученные Д.А.Чареевым кристаллы находятся во многих лабораториях для измерения их физических свойств, статьи по результатам исследования опубликованы в журналах, которые не только отмечены большими импакт-факторами, а в которых публикуются и которые читают специалисты в данной области знания. Все это свидетельствует о признании технологического таланта Д.А.Чареева.

Диссертация соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года, и является **научно-квалификационной работой**, в которой на основании выполненных автором исследований *разработаны теоретические положения и изложены научно обоснованные технические и технологические решения комплексного метода получения востребованных и перспективных кристаллов бинарных халькогенидов и пниктидов, металлов и интерметаллидов или/и твердых растворов как номинально-чистых, так и легированных, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение, имеющие важное значение в химии неорганических веществ и материаловедении функциональных объектов.*

Автор диссертации Чареев Дмитрий Александрович заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора химических наук по специальности 01.04.18 - кристаллография, физика кристаллов

Официальный оппонент:

Профессор кафедры материаловедения и технологии функциональных материалов и структур (МиТФМиС) Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» доктор химических наук, профессор
12 февраля 2018 г.

Г. М. Кузьмичева

Адрес: Россия, Москва, 119571, пр. Вернадского, 86, МИТХТ
Телефоны: +7(495) 246 05 55 (доб.434); +7 916 600 6203
Электронная почта: galina_kuzmicheva@list.ru

Подпись официального оппонента проф., д.х.н. Г.М.Кузьмичевой заверяю:

Первый проректор
ФГБОУ ВО «Московский технологический университет»



проф. Н.И. Прокопов