

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Чареева Д.А.

«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

Актуальность избранной темы.

Механизм сверхпроводимости в Fe-содержащих сверхпроводниках (СП) остается дискуссионным. Для построения теоретических моделей низкотемпературной сверхпроводимости необходимы точные измерения на высокочистых, однофазных образцах, желательны монокристаллических. Детальный анализ данных предыдущих исследований привел диссертанта к выводу о конкурентоспособности предлагаемого им метода синтеза кристаллов, обусловленной относительно невысокой температурой и стационарными условиями роста, что снимает ряд проблем других методов (фазовые переходы и распад при охлаждении, высокие концентрации структурных дефектов, зональность кристаллов). В области экспериментальной геохимии до сих пор слабо изучены фазовые отношения в минеральных системах при относительно низких температурах, наиболее интересные с точки зрения сульфидного и благороднометалльного гидротермального и осадочного рудообразования. Именно для этих условий наиболее перспективны разработанные автором диссертации раствор-расплавные технологии со стационарным температурным градиентом.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Диссертантом выявлены интересные закономерности роста кристаллов различных соединений в солевых расплавах. Они обосновываются, главным образом, экспериментальными наблюдениями и методами анализа продуктов, высоко точными и информативными. Вместе с тем, как автор признает (с.253), химические механизмы растворения и переноса вещества в подобных солевых системах сложного состава недостаточно изучены. Поэтому **прогностические возможности выведенных им «правил» поведения таких систем пока ограничены его опытом и должны быть подтверждены строгим физико-химическим анализом.**

Достоверность и новизна исследования, полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

На основе синтезированных по предложенной методике кристаллов FeSe получен новый ВТСП $\text{Li}_x\text{Fe}_{1+\delta}\text{Se}$ с T_c до 44К, что важно для понимания явления сверхпроводимости и поиска технологически приемлемых вариантов. Высокое качество синтезированных образ-

цов сделало возможным изучение взаимосвязи СП и магнетизма в $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ и влияния общего давления, что позволило прийти к выводу о взаимосвязи магнитных и сверхпроводящих свойств и показать, что повышение содержания Te приводит к росту дальнего магнитного упорядочения и нарушению СП. Уточнена дефектная структура синтезированного $\text{Fe}_{1+\delta}(\text{Te},\text{S})$, с использованием современной техники ПРЭМ. Синтезированы смешанные тетрагональные кристаллы $\text{Fe}(\text{Se},\text{S})$, в которых T_c нелинейно меняется с составом, достигая 11К. Получены структурные характеристики других редких или отсутствующих в природе халькогенидов, пниктидов, интерметаллидов. Достоверность основных результатов достигается совокупностью хорошо продуманных и грамотно подготовленных экспериментов и современными методами исследования состава, структуры и физических свойств продуктов.

Значимость для науки и практики полученных автором результатов.

Фактически речь идет о реанимации хорошо известного, но в наше время не очень широко распространенного раствор-расплавного метода синтеза кристаллов в расплавах солей, одновременно являющегося и методом изучения фазовых отношений в минеральных системах. Автор диссертации глубоко проник в суть метода и детально разработал его версии для различных веществ и составов галоидных солевых смесей. Низкие температуры и относительно невысокие скорости роста, практически доказанное во многих случаях отсутствие захвата кристаллизационной среды и примесей контейнера целевыми фазами, оригинальные технические решения для конкретных систем и условий позволяют говорить о значительных научных и практических перспективах разработок диссертанта. Последнее подтверждается получением двух патентов на синтез кристаллов сверхпроводящих халькогенидов железа. Кроме того, имеется перспектива получения кристаллов новых материалов - соединений или полиморфных модификаций, термодинамически неустойчивых (метастабильных) при высоких температурах.

Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.

Разработанные методы предоставляют уникальную возможность синтеза широкого класса монокристаллов достаточного размера для уточнения кристаллических структур соединений, присутствующих в природных образованиях в микро- и нано-размерных формах (прежде всего, речь идет о фазах редких и рассеянных элементов). Это важно в связи с современной тенденцией перехода минералогии на более низкий размерный уровень, что позволяет изучать разнообразие форм нахождения элементов в природной среде. В таких результатах заинтересованы учреждения, где проводятся работы в области геохимии окружающей среды, поисков и разведки рудных полезных ископаемых (ИГМ СО РАН, г.Новосибирск, ИГХ СО РАН, г. Иркутск, ИГЕМ РАН, ЦНИГРИ, г. Москва и др.). Полученные новые данные по равновесию «пирротин-пирит» при низких температурах и термодинамические функции мо-

ноклинного пирротина будут, безусловно, востребованы при физико-химическом моделировании геохимических процессов (МГУ, г. Москва, ИГМ СО РАН, ИГХ СО РАН и др.).

Содержание диссертации, ее завершенность.

Работа состоит из введения, трех глав, выводов, заключения, списков опубликованных и цитируемых работ. Она представляет собой фундаментальный вклад в проблему синтеза кристаллов целого ряда соединений, перспективных для технического применения и для решения насущных проблем экспериментальной минералогии. Завершенность работы определяется наличием конкретных данных по свойствам синтезированных продуктов и обоснованными выводами о химическом составе и структурах полученных фаз, подтвержденными большим числом публикаций в высоко рейтинговых изданиях.

Достоинства и недостатки в содержании и оформлении диссертации, мнение о научной работе соискателя в целом.

Во введении обосновываются два относительно независимых направления работы – синтез высококачественных кристаллов для изучения их физических свойств и характеристик и моделирование процессов минералообразования. В отношении последней задачи в работе, наиболее близкой интересам оппонента, в основном, рассмотрено три отличающихся новизной проблемы – равновесие «моноклинный пирротин – пирит», структурные особенности железистого сфалерита, вхождение благородных металлов в основные рудные сульфидные фазы. **Защищаемые положения слабо отражают эту вторую тему, ограничивая ее всего лишь одной фразой: «Метод пригоден для получения кристаллов, легированных благородными и редкими металлами».**

По замыслу автора, глава 1 должна была представлять развернутую картину состояния проблемы роста кристаллов раствор-расплавными методами в сопоставлении с другими методами. Выполненный литературный обзор, в котором использовано более 250 источников, представляет безусловный интерес для ростовиков, поскольку охватывает широкий круг веществ, условий, методов и технических средств выращивания кристаллов. Однако **большинство приведенных здесь материалов и диаграмм в дальнейшем не используются** и, вероятно, были бы более уместны в монографии, чем в диссертации. Кроме того, **данная глава не имеет общего заключения, в котором были бы четко сформулированы задачи исследования**, а высказанные автором соображения по росту кристаллов интересующих его конкретных веществ «рассыпаны» по всей главе. Глава 2 также представляет собой обзор, но уже относящийся к непосредственно интересующим автора объектам - халькогенидам железа и более сложным Fe-содержащим соединениям, реальным и потенциальным высокотемпературным сверхпроводникам. Анализ литературных данных (к предыдущему обзору главы 1 добавлено еще ~150 источников) говорит о сильном влиянии на сверхпроводящие свой-

ства качества образцов и их термической истории. Для синтеза монокристаллов тетрагональных халькогенидов Fe плохо применимы методы Бриджмена-Стокбаргера, зонной плавки, Вернейля, Чохральского, и предпочтительно использовать методы кристаллизации в эвтектических солевых расплавах и газового транспорта. **Только на с. 131 начинается обсуждение особенностей «защищаемого метода», о котором читателю пока еще ничего не известно.** Анализ литературных данных (добавлено еще ~ 150 источников) привел автора к выводу о потенциальных преимуществах предлагаемого им метода получения кристаллов указанных соединений. Глава 3 посвящена экспериментальным результатам – синтезу кристаллов целевых веществ и исследованию их свойств. Методика выращивания кристаллов, на первый взгляд, несложная. Но внимательный читатель понимает, что многое здесь находится на грани технологии и искусства, нужен большой опыт, да и время выращивания, особенно при низких температурах, очень продолжительное (месяцы). Один методический вопрос хочется все же задать. **Почему «холодный» конец ампулы располагается у края печи, ведь в этом случае сложнее поддерживать постоянство условий,** о котором все время говорится, чем, скажем в печи с двумя независимыми нагревателями. Кстати говоря, на с.163 автор объясняет наличие шероховатостей на поверхности кристаллов изменениями температуры вследствие работы внешнего устройства (кондиционера).

Наибольший профессиональный интерес и максимальное число замечаний вызвал у оппонента раздел 9. Начнем с того, что здесь происходит некоторая подмена понятий. Автор утверждает (с.254), что «...химический потенциал металла проволоки будет постоянным во время синтеза, поэтому кристаллы должны иметь постоянную концентрацию благородного металла проволоки». Действительно, при избытке свободного металла, его *растворение* может быть стационарным процессом (пока он не растворится совсем), но *растворимость*, а, следовательно, и равновесная активность в разных ростовых средах, будет разной, в зависимости от состава раствора (расплава), P, T и др. параметров. «Предельная растворимость» в кристалле (по терминологии автора, с.254), строго говоря, может быть установлена, только если достигнуто равновесие данного сульфида (пниктида и др.) и собственной сульфидной (пниктидной) фазы микроэлемента (благородного металла, БМ). Растворимость, например, Au может изменяться в зависимости от состава раствора (присутствие ионов-комплексообразователей HS⁻, Cl⁻, S_n⁻ и др.), а также Se, As, и не важно, в растворе или в расплаве солей. В соответствии с законом Генри, содержания БМ в минерале также будут изменяться. Обратимся к таблице 3. Высокие содержания Au, Pt, Pd в пирите появляются только в присутствии Se и Te, элементов, известных как «проводники» этих металлов, повышающие содержания БМ в минералообразующей среде (Tauson – Eur. J. Mineral., 1999). Тогда понятны и данные о низких концентрациях Au в пирите в присутствии серы (с.271-272): высокие

активности серы препятствуют механизму вхождения Au в пирит, согласно принципу Ле Шателье (Tauson, 1999; Таусон и др.- Геология и геофизика, 2008). Считая величины структурной емкости в присутствии «свободного» металла предельными, автор вступает в противоречие, когда на с.274 пытается объяснить низкие содержания Rh в пирите «не низкой растворимостью, а малым его содержанием в расплаве». **А где гарантия, что для других элементов это содержание достаточно велико?** Ведь собственных сульфидных или сульфоселенидных фаз БМ в равновесии с пиритом не получено. Создается впечатление, что в данном разделе представлен набор случайных чисел. Сопоставление результатов аналогичных опытов в табл. 3 и 4 показывает, что воспроизводимость содержаний БМ крайне низкая и обсуждение равновесных пределов их вхождения вряд ли возможно. Кроме того, в опытах с пиритом температура в зоне кристаллизации не контролировалась (оценена как «порядка 590°C», с. 271), а гидротермальный пирит с 40-90 ppm Au получен неясно в какой системе и при каких условиях (с. 287). С другой стороны, некоторые представленные в этом разделе результаты обладают новизной и заслуживают доверия, по крайней мере, на качественном уровне. Это данные по неоднородности Ag в пирите, что нами трактуется на основании экспериментальных данных как результат незакаливаемости твердого раствора (Fe, Ag)S₂ и выделения нано- и микрочастиц Ag₂S (Таусон и др. – Геохимия, 2017), а также высокие содержания Pt и Pd в пирите, фантастические для геохимиков и требующие осмысления. В целом, можно согласиться, что **автор разработал полезный и перспективный метод, но его внедрение в практику экспериментальной минералогии и геохимии потребует серьезной дополнительной работы.**

Работа написана понятным языком, в целом, достаточно грамотно, хотя имеются опечатки, неудачно составленные фразы, а также «сленгизмы». К сожалению, **редакционная проработка текста далеко не безупречна.**

Следует особо отметить высокий уровень апробации результатов работы, которые докладывались на многочисленных отечественных и зарубежных конференциях и публиковались в журналах с заоблачным рейтингом (Nature Materials, Nature Communications и др.). Без полученных автором высококачественных образцов эти работы, очевидно, не могли бы быть выполнены. Личный вклад диссертанта в эти результаты неоспорим; он подтверждается и наличием публикаций в единственном авторстве.

Автореферат полностью отвечает содержанию диссертации.

Таким образом, диссертация Чарева Д.А. является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения и экспериментальные методы, совокупность которых можно квалифицировать как значительное научное достижение, что соответствует требованиям п. 9 «Положения о поряд-

ке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора химических наук по специальности 01.04.18 – кристаллография, физика кристаллов.

Таусон Владимир Львович
Доктор химических наук
Главный научный сотрудник
ФГБУН Институт геохимии им.

А.П.Виноградова СО РАН
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1А
(3952)429967
vltauson@igc.irk.ru

12 февраля 2018 г.



/В.Л.Таусон/

