

на правах рукописи



**Чареев Дмитрий Александрович**

**Синтез кристаллов халькогенидов, пниктидов и  
интерметаллидов в галоидных расплавах в стационарном  
температурном градиенте**

**специальность**

01.04.18 - кристаллография, физика кристаллов

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук**

Черноголовка - 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте экспериментальной минералогии Российской академии наук (ИЭМ РАН)

Официальные оппоненты:

**Кузьмичева Галина Михайловна**

доктор химических наук, профессор  
ФБГОУ ВО «Московский технологический университет»,  
г. Москва, профессор кафедры материаловедения и  
технологии функциональных материалов и структур.

**Ельцев Юрий Федорович**

доктор физико-математических наук  
ФГБУН Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,  
г. Москва, ведущий научный сотрудник лаборатории  
сверхпроводимости.

**Таусон Владимир Львович**

доктор химических наук  
ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО  
РАН, г. Иркутск, главный научный сотрудник лаборатории  
геохимии.

Ведущая организация:

**Федеральное государственное бюджетное учреждение  
науки Институт общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва.**

Защита состоится 6 марта 2018 г. в 12 часов 30 минут на заседании Диссертационного совета Д 002.114.01 при ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН по адресу: 119333, г. Москва, Ленинский пр., 59, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН <http://crys.ras.ru/>.

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2017 г.

Ученый секретарь

Диссертационного совета Д 002.114.01,  
кандидат физико-математических наук



К.В. Фролов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Любой достоверный научный эксперимент предусматривает строгую оценку качества проделанной работы на всех этапах исследования, начиная от выбора объекта исследования и сбора первичной информации, и заканчивая постановкой эксперимента и обработкой полученных данных. Поскольку одним из первых этапов в этой цепи является подбор изучаемого объекта, то зачастую от него зависит успех всего эксперимента. Так как во многих естественных науках исследуются синтетические вещества, «краеугольным камнем» становится получение образцов, качество которых позволяет использовать возможности современных высокоточных методик измерения. Таким образом, неорганический синтез является ключевым направлением научных исследований с многочисленными приложениями в физике, химии, материаловедении, экспериментальной минералогии и смежных дисциплинах.

Для исследования свойств конкретных соединений в большинстве случаев необходимо получение высококачественных монокристаллов: например появляется возможность изучения анизотропии и исключается вклад поверхностных явлений.

В настоящее время интенсивно изучаются кристаллы халькогенидов (соединения металлов с S, Se и Te) и пниктидов (соединения с P, As, Sb и Bi), что объясняется их полупроводниковыми и люминесцентными свойствами, интересными для фундаментальной науки, а также широкими перспективами для применений в качестве сверхпроводников, магнетиков, топологических изоляторов, катализаторов и других функциональных материалов. В природе сульфиды являются основной составляющей многих полиметаллических руд – важного источника цветных металлов. Для объяснения свойств данных соединений необходимо проведение экспериментов на высококачественных халькогенидных (пниктидных) кристаллах.

Для получения кристаллов халькогенидов и пниктидов довольно широко используется классический раствор-расплавный метод, который обычно представляет собой постепенное охлаждение многокомпонентного расплава, приводящее к образованию кристаллов, к сожалению, довольно часто зональных. Модификация раствор-расплавного метода и его применение в условиях стационарного температурного градиента позволяет зафиксировать температуру роста кристаллов и минимизировать изменение активности компонентов расплава. Несмотря на простоту и воспроизводимость, идея использования стационарного температурного градиента и попытки реализации этой идеи на практике (1960-1970 гг.) до недавнего времени ограничивались единичными экспериментами для очень узкого спектра соединений, температур и состава солевых расплавов. Известна всего одна работа, посвященная получению кристаллов халькогенидов (ZnS) в расплаве галогенида

щелочного металла (KCl) [1]; при этом отсутствуют предположения о формах переноса химических элементов в расплавах, а вопрос воспроизводимости остается нерешенным.

Таким образом, необходимость расширения и оптимизации универсального метода синтеза монокристаллов различных соединений на основе раствор-расплавной кристаллизации и идея роста кристаллов в стационарном температурном градиенте очевидна. Поэтому работа была направлена на разработку оригинального и универсального метода синтеза халькогенидов, пниктидов, интерметаллидов и других соединений.

### **Объекты исследования**

Изучался перенос и кристаллизация халькогенидов, пниктидов, интерметаллидов и металлов в расплавленных смесях хлоридов, бромидов и йодидов щелочных металлов и алюминия. Особое внимание было уделено получению кристаллов халькогенидов и пниктидов железа, так как, во-первых, некоторые соединения железа являются сверхпроводниками, а во-вторых, железосодержащие сульфиды являются широко распространенными в природе минералами из названных классов, образуя наиболее значительные в природе скопления в виде высоко-, средне- и низкотемпературных рудных месторождений. Таким образом, большинство экспериментов было посвящено получению кристаллов монокристаллов халькогенидов железа - сверхпроводников семейства 11, а также кристаллов сульфидных минералов (пирита  $\text{FeS}_2$ , пирротина  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ , сфалерита  $(\text{Zn,Fe})\text{S}$ , арсенопирита  $\text{FeAsS}$ , лёллингита  $\text{FeAs}_2$ ) с рассеянными в них благородными металлами. Многие вещества были получены в виде монокристаллов миллиметрового размера и поэтому подходили для изучения многими физическими методами. В некоторых случаях были получены только кристаллические сростки, также подходящие для решения определенных задач.

### **Основная цель работы**

Основная **цель** исследования – разработка метода получения качественных кристаллов халькогенидов, пниктидов, сплавов и металлов в солевых расплавах щелочных металлов и алюминия в стационарном температурном градиенте – варианта раствор-расплавного метода.

В рамках данной работы решались следующие **задачи**:

- получение кристаллов халькогенидов и пниктидов переходных и постпереходных металлов, а также интерметаллидов и металлов в галогенидах щелочных металлов и алюминия в стационарном температурном градиенте.
- выявление общих закономерностей при переносе халькогенидов, пниктидов, интерметаллидов и металлов в расплавах галоидных солей щелочных металлов или алюминия в условиях стационарного температурного градиента.

-изучение границ применимости различных солевых смесей на основе  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{RbCl}$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{KI}$  для получения кристаллов халькогенидов и пниктидов переходных и постпереходных металлов.

-получение кристаллов сверхпроводящих тетрагональных монокхалькогенидов железа (железных сверхпроводников семейства 11) и изучение физических свойств полученных кристаллов (электрическое сопротивление, магнитная восприимчивость, теплоемкость).

-получение кристаллов основных сульфидных минералов ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{FeAsS}$ ,  $\text{FeAs}_2$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{ZnS}$  и  $\text{PbS}$ ), легированных благородными металлами ( $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Pt}$  и  $\text{Pd}$ ), и изучение пределов растворимости благородных металлов, их валентного состояния и кристаллического окружения.

### **Защищаемые положения**

1) Использование стационарного температурного градиента в раствор-расплавном методе позволяет получать кристаллы халькогенидов, пниктидов, интерметаллидов и металлов в расплавах галоидных солей щелочных металлов и алюминия. Метод пригоден для получения кристаллов, легированных благородными и редкими металлами. Для температурного интервала  $850 - 700^\circ\text{C}$  наиболее удобна смесь  $\text{KCl-NaCl}$ , для  $750 - 550^\circ\text{C}$  - смеси на основе  $\text{CsCl}$  или  $\text{RbCl}$ , для  $600 - 300^\circ\text{C}$  - смесь на основе  $\text{AlCl}_3$ .

2) Переносу вещества в солевых расплавах в температурном градиенте способствует инертный проводник, содействующий транспорту электронов между шихтой и местом кристаллизации и обеспечивающий переход химических элементов в солевой расплав в предпочтительных степенях окисления. В ряде случаев переносу способствует методика «ампула в ампуле», позволяющая некоторым элементам мигрировать к месту кристаллизации независимо.

3) Перекристаллизация в стационарном температурном градиенте может использоваться для получения высококачественных кристаллов сверхпроводящего тетрагонального  $\text{FeSe}_{1-\delta}$ , содержащего до 22 ат.% S и до 88 ат.% Te в расплаве на основе  $\text{AlCl}_3$  и кристаллов  $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}$ , содержащих до 55 ат.% Se и до 11 ат.% S в солевых расплавах с участием  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{RbCl}$  и  $\text{CsCl}$ . 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  $\delta$ ) не зависит от содержания серы.

### **Научная новизна**

В результате проведенной работы впервые:

- Систематически исследованы закономерности кристаллизации, состав и морфология кристаллов халькогенидов, пниктидов, интерметаллидов, сплавов и металлов в расплавах галоидных солей в стационарном температурном градиенте.

- Для активизации переноса вещества в солевых расплавах применен электрон-проводящий провод и независимые каналы миграции ионов.
- Систематически исследованы возможности кристаллизации сверхпроводящих монокалькогенидов железа при различных температурах в различных солевых смесях.
- Построена квазитройная фазовая диаграмма системы FeSe-FeTe-FeS в интервале 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 FeS<sub>2</sub>, пирротина Fe<sub>1-x</sub>S, сфалерита ZnS, арсенипирита FeAsS, леллингита FeAs<sub>2</sub> и др.
- Получены кристаллы железистого сфалерита при различных температурах, в различных солевых расплавах и при различных фугитивностях (летучестях) серы. 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" получена зависимость фугитивности серы в температурном интервале 500 - 565К.

### **Практическая значимость**

Описанные в диссертации методы и подходы могут быть использованы для лабораторного получения кристаллов халькогенидов и пниктидов многих переходных и постпереходных металлов, а также кристаллов металлов и интерметаллидов. Продемонстрирована возможность получения кристаллов тройных халькогенидов с участием щелочных металлов.

В градиентных условиях, в отличие от классического раствор-расплавного метода, на изменение физико-химических параметров кристаллизации влияют такие трудно контролируемые факторы, как изменения состава шихты и температурного поля из-за переноса вещества от шихты к растущим кристаллам. Кроме того, новый метод синтеза позволяет получать кристаллы при более низких температурах, вплоть до 300°C, что упрощает получение кристаллов низкотемпературных фаз. Широкие возможности по изменению температурного поля, геометрии реакционных сосудов, состава шихты, времени роста и других параметров позволяют варьировать степень пересыщения и, соответственно, размер и габитус растущих кристаллов.

На способ синтеза кристаллов сверхпроводящего селенида железа и теллурида железа, легированного селеном и/или серой, получены два патента на изобретение (RU № 2538740 С2, 2015, Бюллетень № 1 и RU № 2522591 С2, 2014, Бюллетень № 20).

Результаты работы используются автором в лекционных курсах «Физическая химия» и «Электрохимия» для студентов Кафедры химии, новых технологий и материалов Государственного университета «Дубна», г. Дубна.

## Достоверность результатов

Проведено свыше двух тысяч опытов по перекристаллизации халькогенидной и пниктидной шихты различного состава в различных солевых расплавах в различных температурных условиях. Полученные кристаллы аттестованы комплексом современных аналитических методов: оптическая и сканирующая электронная микроскопия, порошковая и монокристалльная дифрактометрия, масс-спектрометрия с лазерной абляцией (ЛА-ИСП-МС) и др. Качество кристаллов было доказано измерением различных физических свойств в ряде крупных научных центров в РФ и за рубежом. Полученные в рамках данного исследования кристаллы сверхпроводящего FeSe в течение нескольких лет обладали рекордным качеством, а в настоящий момент имеют максимальный размер ( $4 \times 3 \times 1$  мм<sup>3</sup>) среди лучших в мире кристаллов. Другие кристаллы сверхпроводников семейства 11 также обладают качеством, сравнимым с мировыми аналогами.

## Апробация работы

Основные материалы диссертации доложены в период с 2011 по 2017 гг. На национальных и международных конференциях различного уровня, в том числе: X, XII конференция «Новые идеи в науках о Земле», Москва, Россия, 2011, 2015; Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ), Москва, Россия, 2012, 2013, 2016; III International Conference for Young Scientists “Low temperature physics - 2012”, Kharkiv, Ukraine, 2012; Международная конференция “Высокие давления – 2012, Фундаментальные и прикладные аспекты”, Судак, Крым, 2012; VIII, X Международная Школа по наукам о Земле (I.S.E.S.), Одесса, Украина, 2012, Миасс, Россия, 2015; III, IV Всероссийская школа молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия», Черноголовка, Россия, 2012, 2013; Goldschmidt Conference, Florence, Italy, 2013, Prague, Czech Republic, 2015; Yokohama, Japan, 2016; Всероссийская молодежная конференция «Использование синхротронного излучения», Новосибирск, Россия, 2012; Trilateral workshop on Hot Topics in HTSC: Fe-Based Superconductors, Zvenigorod, Russia, 2013; 15<sup>th</sup> Czech and Slovak Conference on Magnetism, Košice, Slovakia, 2013; XLVIII Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния (ФКС – 2014), Санкт-Петербург, Россия, 2014; XVII Всероссийское совещание по экспериментальной минералогии, Новосибирск, Россия, 2015; 13<sup>th</sup> Biennial SGA, Nancy, France, 2015; The third international symposium on magnetism, superconductivity and the electronic structure in low-dimensional systems, Hsinchu, Taiwan, 2015; First AfLS Conference & Workshop, Grenoble, France, 2015; International Workshop “Advances in preparation and investigation of emergent iron-based superconductors” (IBS-2016), Dresden, Germany; Fifteenth International Symposium on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry, Цюрих, Швейцария, 2016; Шестая российская молодежная научно-практическая школа с международным участием “Новое в

познании процессов рудообразования", ИГЕМ РАН, Москва, Россия, 2017; *Moscow International Symposium on Magnetism*, Москва, Россия, 2017.

## **Публикации**

Результаты исследований, представленных в диссертации, отражены в 56 рецензируемых статьях, опубликованных в журналах из списка ВАК и отображенных в *Web of Science*, в двух патентах РФ, в одной главе сборника «*Processes and Ore Deposits of Ultramafic-Mafic Magmas through Space and Time*», в 43 тезисах докладов Всероссийских и международных научных конференций, а также в отчетах по проектам РФФИ, РНФ, CRDF, Президента РФ и др.

## **Структура и объем диссертации**

Работа состоит из введения, трех глав (двух глав литературного обзора и экспериментальной главы), заключения и списка цитированной литературы из 501 наименования. Она изложена на 350 страницах, включая 6 таблиц и 212 рисунков. Нумерация ссылок, рисунков и таблиц - сквозная.

**Исследования выполнены** в лаборатории высокотемпературной электрохимии Института экспериментальной минералогии РАН и на кафедре низких температур и сверхпроводимости Физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

## **Личный вклад соискателя**

В основу диссертации положены результаты по росту кристаллов, выполненные с 2009 по 2017 год лично автором или под его научным руководством в Институте экспериментальной минералогии РАН и на Кафедре низких температур Физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Описанные методы и подходы получения кристаллов разработаны и опробованы лично автором. Термодинамические свойства минералов изучены автором лично или под его научным руководством. Автор принимал активное участие в интерпретации физических свойств полученных кристаллов.

## **Благодарности**

Автор выражает глубокую признательность Е.Г. Осадчому (ИЭМ РАН) за обучение тонкостям синтеза халькогенидов, Н.Н. Жданову (ИЭМ РАН) за изготовление прецизионных терморегуляторов, О.С. Волковой, А.Н. Васильеву (ФФ МГУ) и Б.Р. Тагирову (ИГЕМ РАН) за постановку задач.

Также автор крайне признателен Т.Н. Докиной (ИЭМ РАН) и М.С. Никольскому (ИГЕМ РАН) за проведение РФА, А.Н. Некрасову, А.А. Вирюс, К.В. Вану (ИЭМ РАН), Е.В. Ковальчук

и С.Е. Борисовскому (ИГЕМ РАН) за проведение микрзондового анализа, Л.В. Шванской (ГФ МГУ) и И.П. Макаровой (ИК РАН) за проведение монокристалльной съемки серии Fe(Se,S) и FeTe, А.А. Ширяеву (ИФХЭ РАН) за измерение КТР сфалеритов, В.Д. Абрамовой (ИГЕМ РАН) за проведение ЛА-ИСП-МС, К.О. Квашниной, С. Лафуэрза (ESRF, Гренобль, Франция), А.Л. Тригубу (Курчатовский ин-т) за исследования методами XAFS, Лю Мину (ХФ МГУ) за помощь в работе с щелочными металлами, А.Р. Котельникову и В.С. Балицкому (ИЭМ РАН) за внутреннюю рецензию работы, М.В. Воронину (ИЭМ РАН) за помощь в поиске необходимой литературы, И.В. Морозову (ХФ МГУ), И. В. Викентьеву (ИГЕМ РАН), Н.А. Полотнянко (Ун-т. "Дубна") за полезные консультации.

Автор глубоко благодарен своим российским и зарубежным коллегам за их замечательные исследования, выполненные на выращенных образцах (в порядке начала совместных работ): А.В. Федорченко, Г.Е. Гречневу, А.С. Панфилову, В.Д. Филлю, Ю.Н. Чангу, Ю.Г. Найдюку (Физико-технический институт низких температур НАН, Харьков, Украина), Дж.-Я. Лину и Ц.У. Луо (Институт физики, Национальный ун-т Чиао Тунг, Синьчжу, Тайвань), Е.А. Овченкову и Н.С. Безаевой (ФФ МГУ), М.М. Абдель-Хафизу и Дж. Жао (Центр высоких давлений и технологий, Шанхай, Китай), Г. Карапетрову (ун-т Дрексел, Филадельфия, США), М. Явароне (ун-т Темпл, Филадельфия, США) и многим другим.

В заключение автор хочет искренне поблагодарить студентов и аспирантов В.О. Осадчего, О.Н. Филимонову (ГФ МГУ), Е.С. Козлякову (ФНМ МГУ), В.Д. Тарасенко, А.В. Кошелева (ФФ МГУ), А.В. Криставчука, Н.В. Герингер, А.Д. Журавлева, А.Ф. Вечканову, Н.А. Згурского, П.В. Евстигнееву (Ун-т. "Дубна"), Д.Е. Тонкачеева (ИГЕМ РАН) за постоянную и всестороннюю помощь.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (16-05-00938а, 14-02-92002ННС\_а, 13-02-01451а, 13-05-01117а, 13-05-00638а, 13-05-00405а, 12-03-31717мол\_а, 12-05-31418мол\_а), Грантов Президента РФ (МК-1557.2011.5, МК-4961.2009.5), РФФИ (14-17-00693, 14-17-00693-П), Министерства образования и науки РФ (14.616.21.0068).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы задачи исследований и приведен анализ научной новизны исследований, положенных в основу диссертационной работы.

**Первая глава** «*Раствор-расплавный метод получения кристаллов. Сравнение с другими инконгруэнтными методами*» представляет собой литературный обзор по инконгруэнтным методам получения кристаллов халькогенидов, пниктидов, интерметаллидов и металлов. Рассмотрены методы газового транспорта, гидротермальный и раствор-расплавный. Главным достоинством инконгруэнтных методов является возможность получения кристаллов, не находящихся в равновесии с собственным расплавом.

Суть метода газового транспорта [2] заключается в том, что в процессе обратимой химической реакции исходного твердого вещества в порошкообразном состоянии (шихта) с транспортным реагентом образуются газообразные продукты, которые переносятся в другую часть реакционной системы с другими физико-химическими условиями, где образуется кристалл исходного вещества. Главными условиями осуществления транспорта являются наличие градиента концентраций и обратимость реакции перехода в газообразное состояние. Движение газа может происходить посредством диффузии в горизонтальном замкнутом цилиндрическом сосуде, конвекции в вертикальном замкнутом сосуде или с помощью организации газового потока. Описываемый в данной диссертации метод получения кристаллов имеет сходство с диффузионным методом газового транспорта, но отличается тем, что в качестве ростовой среды используется не газ, а расплав галоидных солей.

Далее описывается получение кристаллов халькогенидов в водных растворах при комнатной температуре и повышенных температурах (гидротермальный метод). Показано, что обычно рост кристаллов при повышенных температурах осуществляется в постоянном температурном градиенте. Достоинства гидротермального метода очевидны. В первую очередь метод позволяет получать кристаллы при самых низких температурах, вплоть до комнатной. Солевые расплавы применимы в более высоком температурном интервале. Для геохимических экспериментов важным достоинством является то, что условия гидротермального метода синтеза могут быть сколь угодно близко приближены к природным. К сложностям метода следует отнести громоздкость и высокую стоимость оборудования: автоклавов, экзоклавов и прочего. Особенно это актуально для халькогенидных кристаллов, которые чаще всего можно растить только внутри герметичных, а поэтому одноразовых, ампул из благородных металлов. Напротив, в солевых расплавах большинство халькогенидов может синтезироваться в ампулах из кварцевого стекла без создания противодавления. Также недостатком гидротермального метода является сложный химизм гидротермальных систем, не позволяющий однозначно задавать и рассчитывать активности компонентов, например, серы.

Основную часть литературного обзора занимает описание метода получения кристаллов из растворов в расплавах [3, 4]. Метод обычно представляет собой постепенное охлаждение многокомпонентного расплава. По мере снижения температуры уменьшается растворимость компонентов в расплаве, что приводит к образованию кристаллов определенных веществ. Ввиду сложности многокомпонентной системы состав образующихся кристаллов не совпадает с составом расплава. Метод кристаллизации из раствора в расплаве занимает промежуточное положение между растворными (водным, гидротермальным) и расплавными методами.

Главные преимущества метода кристаллизации из раствора в расплаве по сравнению с гидротермальным - широкий температурный интервал и разнообразие возможных

растворителей: различные комбинации оксидов, солей, гидроксидов и других гетерополярных соединений.

Несмотря на множество публикаций о синтезе кристаллов методами газового транспорта и из раствора в расплаве с охлаждением расплава, количество статей о росте кристаллов в расплавах в условиях стационарного температурного градиента невелико. Применение горизонтального температурного градиента встречается еще реже. В качестве примера можно привести работу [1] по росту кристаллов сфалерита (ZnS) в расплавах на основе KCl с добавками KI, ZnCl<sub>2</sub>, ZnI<sub>2</sub>, CdCl<sub>2</sub> и PbCl<sub>2</sub> в ампулах из кварцевого стекла длиной около 50 мм, которые находились в незначительном температурном градиенте. Порошкообразный ZnS (шихта), находившийся в одном из концов ампулы при температуре 850 - 780°C, постепенно растворялся в хлоридном расплаве, диффундировал к другому концу ампулы и кристаллизовался. Температура второго конца ампулы была ниже, что обеспечивало понижение растворимости ZnS в расплаве, и, как следствие, рост кристаллов.

В монографии [5] показано, что в девятнадцатом веке рост кристаллов в неводных растворителях осуществлялся тоже только с помощью медленного охлаждения расплава, что было обусловлено ограниченными экспериментальными возможностями. Также было показано, что электрохимический рост кристаллов уже тогда выполнялся только с помощью гальванических элементов, а не температурного градиента.

Во **второй главе** «Синтез и сверхпроводящие свойства железосодержащих веществ» изложены физические свойства и методы синтеза железных сверхпроводников, в частности семейств 11, 111, 122 и 1111. Особое внимание уделено получению кристаллов семейства 11 - монохалькогенидов железа. Показано, что в 2008 - 2013 годах кристаллы FeSe выращивались обычно методом газового транспорта или раствор-расплавным методом, но всегда при температурах выше температуры устойчивости сверхпроводящей фазы, иногда с последующим остариванием. Это приводило к низкому качеству и существованию дополнительных фаз. Кристаллы FeTe и его твердые растворы с селеном и серой чаще всего выращивались из собственного расплава, что также иногда приводило к образованию низкокачественных и многофазных образцов.

В **третьей, экспериментальной, главе** «Получение кристаллов халькогенидов, пниктидов и металлов в солевых расплавах в стационарном температурном градиенте» описан синтез в солевых расплавах в стационарном температурном градиенте и изложено получение некоторых кристаллов, в частности, сверхпроводящих монохалькогенидов железа. Описаны физические эксперименты, доказывающие качество полученных сверхпроводников.

Применение горизонтального температурного градиента в методе кристаллизации из раствора в расплаве [3] делает его похожим на диффузионный метод газового транспорта [2]. В обоих случаях происходит диффузионный перенос вещества под действием градиента

температуры, только в первом случае транспортной средой является расплав, а во втором – газ.

Применение стационарного температурного градиента при кристаллизации из раствора в расплаве дает важное преимущество: рост кристаллов происходит в неизменных во времени условиях вследствие постоянства температуры, концентраций всех компонентов в расплаве и, в идеале, постоянства состава шихты. Постоянные физико-химические параметры особенно необходимы при получении кристаллов фаз с широкой, зависящей от температуры, областью гомогенности и фаз, легированных другими химическими элементами.

Простейший вариант реакционного сосуда для роста кристаллов халькогенидов или пниктидов в солевых расплавах в условиях стационарного температурного градиента представляет собой вакуумированную и запаянную ампулу из кварцевого стекла. Ампула содержит халькогенидную (пниктидную) шихту и максимальное количество солевой эвтектики (флюса). Стационарный температурный градиент возникает, когда кварцевая ампула с расплавом солей помещается в печь таким образом, что температуры на концах ампулы становятся различными вследствие расположения. Халькогенидная шихта постепенно растворяется в горячем конце ампулы и осаждается в виде монокристаллов в холодном конце (Рис. 1а).

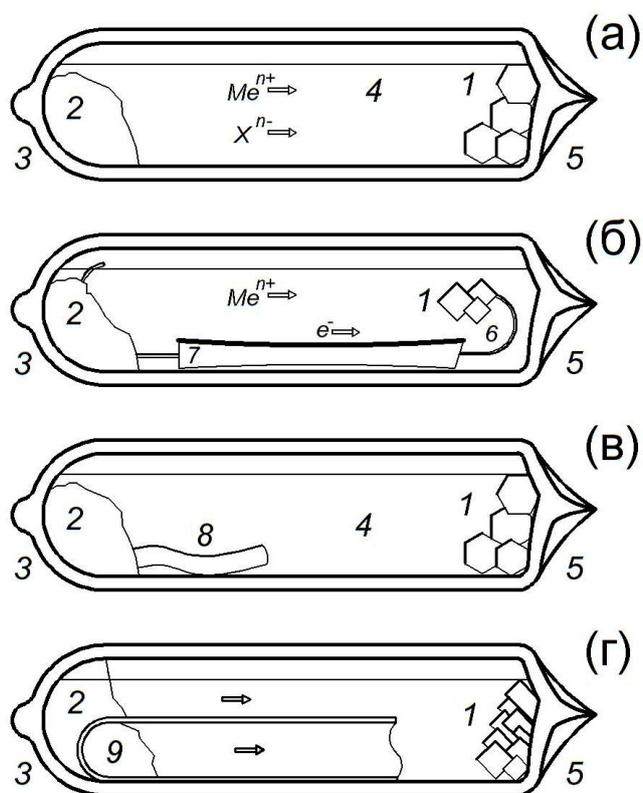


Рис. 1. Кварцевые ампулы для синтеза в условиях температурного градиента: а – одиночная для роста кристаллов халькогенидов и пниктидов; б – для роста кристаллов металлов и сплавов; в – для роста кристаллов халькогенидов и пниктидов, легированных металлами; г – двойная;

1 – кристаллы; 2 – порошкообразная шихта; 3 – горячий конец ампулы; 4 – солевой расплав; 5 – холодный конец ампулы; 6 – инертная проволока; 7 – кварцевый капилляр; 8 – пластина из легирующего элемента; 9 – шихта другого состава во внутренней ампуле.

По сравнению с классическим методом кристаллизации из раствора в расплаве, в котором система медленно охлаждается, рассматриваемый метод может использоваться при меньших температурах. Растворимость переносимых веществ может составлять десятки

доли процента в отличие от классического метода, когда масса кристаллизуемого вещества составляет не менее 6–8% от массы расплава [3]. Так как вещество переносится от горячего конца к холодному только в результате диффузии и концентрации переносимого вещества крайне низки (менее 1%), рост должен продолжаться долгое время, иногда несколько месяцев.

Понижение температуры синтеза позволяет не только получать более качественные кристаллы, но и выращивать вещества, термодинамически неустойчивые при высоких температурах.

Разная температура устойчивости фаз требует разных температур синтеза и, как следствие, применения солевых расплавов разного состава. Температурный интервал пригодности солевого расплава ограничивается точками его плавления и кипения (диссоциации).

Все солевые расплавы, содержащие хлориды калия, натрия, цезия и алюминия, а также соответствующие йодиды и бромиды пригодны для использования вместе с реакционными сосудами из кварцевого стекла (Табл. 1). Литиевые соли менее пригодны, так как иногда во время эксперимента литий реагирует с материалом ампулы. Также затруднено использование рентгенофлуоресцентного микроанализа для определения лития в качестве примесного элемента в выращенных кристаллах.

Анализ всех двойных [6] и тройных фазовых диаграмм с участием солей показывает, что солевые расплавы эвтектического состава могут быть условно разбиты по температурам плавления на три группы. В первой находятся расплавы на основе хлорида и бромида алюминия и на основе хлорида лития. Данные соли очень гигроскопичны и легкоплавки. Во второй группе находятся расплавы на основе галогенидов цезия и рубидия со средней температурой плавления, большинство из которых негигроскопичны. К третьей группе относятся все возможные галоидные соли натрия и калия. Немаловажными достоинствами всех солей являются отсутствие взаимодействия с кварцевым стеклом и высокая растворимость в воде, позволяющая быстро очищать полученные кристаллы.

Солевые расплавы являются классическим примером ионных жидкостей, в которых частицы несут на себе заряды, кратные заряду электрона. Энергия взаимодействия в ионных расплавах на несколько порядков больше, чем в обычных молекулярных жидкостях. Основными частицами в расплавах галогенидов щелочных металлов являются автокомплексные ионы  $M\Upsilon_n^{1-n}$  ( $M$  – щелочной металл,  $\Upsilon$  – галоген), обособленные катионы  $M^+$  и вакансии. Координационное число ( $n$ ) для щелочных металлов обычно варьирует от четырех до шести. Напротив, координация анионов катионами не подтверждена. Количество свободных электронов в солевых расплавах (электролитах) должно быть минимально.

В используемых расплавах на основе хлорида алюминия основными частицами в расплаве являются ионы щелочного металла,  $AlCl_4^-$  и  $Al_2Cl_7^-$ . Относительное количество  $AlCl_4^-$  возрастает при уменьшении общего содержания хлорида алюминия в расплаве.

Таблица 1. Используемые солевые смеси.

Солевая смесь	Состав, ат.%	$T$ эвтектики, °C	Примерный интервал использования, °C	Достоинства	Недостатки
$AlCl_3$ – KCl–NaCl	66–17– 17	~130	300 – 550	Низкие $T_{пл}$	гигроскопичны, взрывоопасны, невозможность переноса Ni, Zn
$AlCl_3$ –KCl	66–34				
$AlCl_3$ –KBr	66–34				
$AlBr_3$ – $AlCl_3$ –.....	50–50– ...	менее 130	150 – 400	Очень низкая $T_{пл}$	гигроскопичны, взрывоопасны, высокая стоимость невозможность переноса Ni, Zn
LiCl–CsCl	58–42	326	400 – 600	Низкие $T_{пл}$	Li может реагировать с $SiO_2$ , обратно гигроскопичны, высокая стоимость
LiCl–RbCl	58–42	313			
CsCl–NaCl	65–35	486	500 – 800	Средние $T_{пл}$ , негигроскопичны	ампулы разрушаются при кристаллизации, высокая стоимость, Cs и Rb переходят в кристаллы
CsCl–KCl– NaCl	45–26– 29	478			
RbCl– NaCl	56–44	550			
NaCl–KCl	50–50	657	700 – 900	Низкая стоимость, негигроскопичны	высокие $T_{пл}$ , ампулы разрушаются при кристаллизации
KCl–KBr– KI	33–33– 33	~650			

В случае присутствия небольшого количества двухвалентных ионов 3d металлов в расплавах смесей галогенидов щелочных металлов обычно образуются тетраэдрические частицы  $MeY_4^{2-}$  (Me – 3d металл, Y – галоген), хотя иногда координационное число возрастает до шести.

Халькогены (X) должны растворяться в виде ионов  $X^{2-}$ . Кроме того, халькогены могут образовывать и другие анионы, например  $S_2^-$ , и катионы, например  $SCl_3^+$ .

Полуметаллы могут присутствовать в расплавах как в окисленной, так и в восстановленной форме и способны образовывать различные димеры, например  $Bi_2^{2+}$  и частицы более сложного строения.

Рост кристаллов большинства металлов в солевых расплавах невозможен, так как для перевода металла в растворенную ионизированную форму необходимо удалять электроны и присоединять их уже на холодном конце ампулы, в точке роста кристалла металла. Миграция электронов непосредственно через солевой расплав (электролит) невозможна, но электроны могут мигрировать от металлической шихты к холодному концу по проволоке из достаточно инертного по отношению к солевому расплаву материала, например платины (Рис. 1б). Инертная проволока может быть заменена проволокой из металла, кристаллы которого предполагается вырастить.

Таким образом, процесс роста кристалла металла в солевом расплаве может быть описан двумя электрохимическими реакциями. На горячем конце порошкообразная шихта (источник металла) растворяется, и освобождаются электроны:



Освобожденные электроны мигрируют через проводник электронов к холодному концу, встречаются с ионами и образуют кристалл металла:



Для простоты реакции (1) и (2) написаны без учета образования галогенидных комплексов.

Платиновая проволока может быть изолирована от солевого расплава с помощью капилляра из кварцевого стекла. Для увеличения концентрации металла в солевом расплаве в шихту может быть добавлено несколько миллиграммов галогенида соответствующего металла или элементарного йода.

В результате, применение проводника электронов должно помогать переносу элементов с наиболее предпочтительными степенями окисления. Применение проволоки при синтезе сульфидов, пниктидов и интерметаллидов также должно способствовать переносу вследствие образования более предпочтительных ионов.

В случае если проволока располагается не по всей длине ампулы (Рис. 1в), она не будет являться переносчиком заряда и не будет поверхностью для роста кристаллов. Несмотря на это, многие металлы, включая благородные, будут в той или иной степени растворяться и переноситься в холодный конец ампулы вместе с шихтой, встраиваясь в структуру растущего кристалла.

Для предотвращения возможного взаимного влияния элементов во время миграции от горячего конца к холодному может быть применен метод “ампула в ампуле” (Рис. 1г). Две шихты различного состава мигрируют независимо и имеют возможность взаимодействовать и образовывать кристалл только вблизи холодного конца реакционного сосуда.

Рост кристаллов происходил в вакуумированных ампулах из кварцевого стекла длиной 100 – 110 мм и внутренним диаметром 7–12 мм. Ампулы помещали в кварцевые или керамические стаканы по несколько штук, а стаканы – в трубчатые печи так, чтобы конец

ампул без шихты находился у края печи для создания температурного градиента. Печи медленно, в течение нескольких часов, нагревали до требуемой температуры и затем оставляли на 30–70 дней. Градиент температур составлял примерно 50°C при низких температурах и примерно 90°C при высоких. Объем расплавленной солевой смеси составлял 60–70% внутреннего объема ампулы.

После температурного отжига ампулы извлекали из печи и охлаждали водой. Часть ампулы, содержащую кристаллы, отделяли, а солевой расплав растворяли в дистиллированной воде, затем несколько раз в спирте и ацетоне с использованием ультразвуковой ванны. Остатки ацетона испарялись в процессе кратковременного нагрева в сушильном шкафу при температуре ~70°C. Большинство полученных кристаллов хранили под вакуумом.

Химический состав полученных кристаллов определяли в сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II XMU с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450 при ускоряющем напряжении 20 кВ. Исследовались как кристаллы, наклеенные на проводящую подложку, так и полированные шлифы. Например, стандартное отклонение ( $s$ ) определения железа и цинка в сфалерите (Fe,Zn)S составляло менее одного абсолютного процента, то есть, например, состав кристаллов с ~28 ат.% FeS по критерию  $2s$  мог быть записан как  $\text{Fe}_{0.279\pm 0.015}\text{Zn}_{0.721\pm 0.017}\text{S}$ . Аналогично, состав сверхпроводящих селенидов железа, легированных серой (или теллуром), мог быть записан как  $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x\pm 0.01}\text{S}_{x\pm 0.01})_{1-\delta\pm 0.02}$ .

Кристаллическая структура полученных образцов иногда подтверждалась методом порошковой дифрактометрии. Рентгеноструктурный анализ применялся в нескольких случаях, так как обычно кристаллическая структура полученных кристаллов не требовала уточнения.

**Тетрагональный  $\text{FeSe}_{1-\delta}$**  является наиболее простым представителем класса железных сверхпроводников. Недостаток селена в его кристаллической структуре обеспечивает большое количество носителей заряда. Низкая температура устойчивости 457°C и узкая область гомогенности не позволяет получать кристаллы FeSe конгруэнтными методами. Кристаллы возможно получить только методом газового транспорта [2] и раствор-расплавным методом [3]. В ходе данного исследования кристаллы FeSe были получены из шихты состава  $\text{Fe}_{1.3}\text{Se}_1$  в градиентных условиях в расплавах на основе хлорида алюминия (Рис. 1а., Табл. 1).

Синтез проводился при температуре горячего конца  $415\pm 15^\circ\text{C}$  в течение 45 - 90 суток. В результате были получены плоские квадратные или восьмигранные кристаллы, обычно имеющие площадь 1-4 мм<sup>2</sup> и толщину в доли миллиметра (Рис. 2). Иногда встречались кристаллы с площадью до 12 мм<sup>2</sup> и толщиной до миллиметра. Поверхность кристаллов была устойчива ко всем применяемым растворителям. Исключением являлись кристаллы,

полученные в расплавах  $\text{AlCl}_3/\text{KBr}$ , которые имели следы ржавчины после отмывания. Иногда вместе с тетрагональными кристаллами были найдены несверхпроводящие гексагональные кристаллы  $\text{Fe}_{1-x}\text{Se}$ , которые легко отделялись магнитом. Микронзондовый анализ показал, что примеси алюминия, калия, натрия, хлора и брома в кристаллах отсутствуют.

Реакция растворения, переноса и роста кристаллов  $\text{FeSe}$  может быть записана как:



Недостаток селена в структуре кристалла  $\text{FeSe}_{1-\delta}$  не позволяет железу и селену растворяться только в виде ионов со степенью окисления  $\pm 2$  и предполагает наличие в расплаве частиц с необычными степенями окисления или же свободных электронов. Также это может быть объяснено изначальным наличием в хлориде алюминия нескольких сотых процента  $\text{Fe}^{3+}$ , который при растворении шихты сопропорционирует с формально одновалентным железом, и вновь образуется при образовании кристалла  $\text{FeSe}_{1-\delta}$ . Данный вопрос требует дальнейшего изучения.

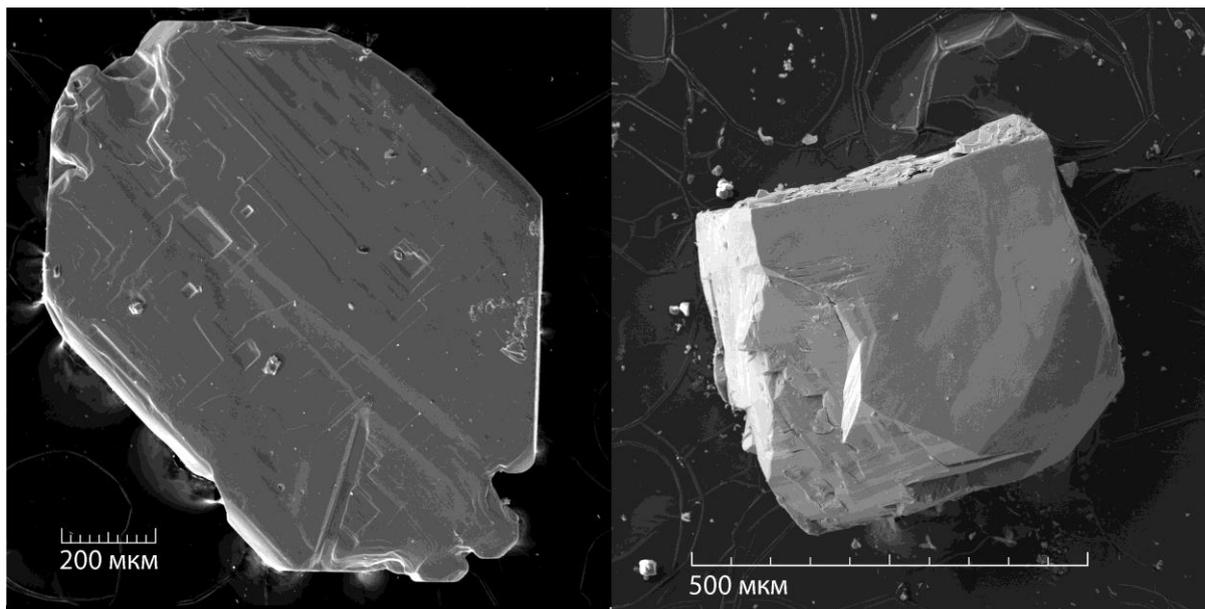


Рис. 2 (слева). Электронное изображение тетрагонального сверхпроводящего  $\text{FeSe}$  в режиме вторичных электронов.

Рис. 3. Электронное изображение изометрического кристалла  $\text{Fe}(\text{Se},\text{S})$ .

**$\text{Fe}(\text{Se},\text{S})$ .** Принимая во внимание то, что распад  $\text{FeSe}$  происходит при  $457^\circ\text{C}$ , а тетрагональный  $\text{FeS}$ , возможно, не является равновесным, легко объяснить отсутствие полного замещения селена серой в  $\text{FeSe}$ . Так как температура синтеза чистого селенида железа не должна превышать  $457^\circ\text{C}$ , то максимальная температура синтеза твердого раствора тетрагонального  $\text{Fe}(\text{Se},\text{S})_{1-\delta}$  должна снижаться при увеличении содержания серы. Поэтому для синтеза использовались только расплавы на основе  $\text{AlCl}_3$ , а температура горячего конца ампулы не превышала  $420^\circ\text{C}$ .

Для предотвращения возможного взаимного влияния ионов серы и селена во время миграции от горячего конца ампулы к холодному был применен метод «ампула в ампуле» (Рис. 1г). В толстостенную внешнюю ампулу с внутренним диаметром 11 мм помещалась шихта суммарного состава  $Fe_{1.3}Se_1$ , а затем открытая тонкостенная ампула с внешним диаметром 8 мм, в которой находилась шихта  $Fe_{1.3}S_1$ . Иногда селеновая и серная шихта менялись местами.

Отношение железа к общему содержанию халькогена (параметр  $\delta$  в  $Fe(Se,S)_{1-\delta}$ ) изучалось на полированных шлифах на электронном микроскопе TESCAN Vega II XMU с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450 при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Зависимость параметров решетки от состава кристаллов  $Fe(Se_{1-x}S_x)_{1-\delta}$  была изучена с помощью монокристалльной съемки на дифрактометре Xcalibur-S, излучение MoK, графитовый монохроматор (Геол. ф-т. МГУ).

Плоские тетрагональные кристаллы с размерами до 2 мм и толщиной до нескольких десятых миллиметра были получены во всех одинарных ампулах, в которых содержание серы в шихте не превышало 20%. Если в шихте серы было больше, то получались только гексагональные несверхпроводящие кристаллы. Микронзондовый анализ показал, что обычно содержание серы от общего содержания халькогена составляло от 1 до 9%. В некоторых ампулах были найдены немногочисленные, небольшие, размером в доли миллиметра, кристаллы, содержащие до 15% серы.

В двойных ампулах (Рис. 1г) были также обнаружены тетрагональные или, реже, гексагональные кристаллы. В каждой ампуле тетрагональные кристаллы были или плоскими, не отличимыми по форме от кристаллов, полученных в одинарных ампулах, или изометрическими, размерами до миллиметра (Рис. 3), часто образующими взаимно ориентированные спеки. В некоторых экспериментах тетрагональные кристаллы были магнитны. Микронзондовый анализ показал, что тетрагональные кристаллы также имели незначительный избыток железа относительно халькогенов. Также было показано отсутствие примесных элементов. Обычно содержание серы составляло от 2 до 19 %, но в одном эксперименте среди некоторого количества мельчайших кристалликов был найден миллиметровый кристалл, содержащий  $22 \pm 1$  % серы. Разница форм кристаллов может быть объяснена разной степенью пересыщения солевого расплава вследствие процессов при взаимодействии растворенных ионов селена и серы. В сростках с кристаллами  $Fe(Se,S)$  часто находились частицы примерного состава  $Fe_2Si$  размерами до 10 мкм.

Зависимость отношения суммы селена и серы к железу от содержания серы ( $(Se+S)/Fe$  vs. S) показана на Рис. 4. Состав изучался для кристаллов из пяти различных экспериментов. На рисунке видно, что в пределах ошибки отношение халькогенов и железа остается постоянным, совпадает с таковым для чистого тетрагонального селенида железа и составляет  $0.92 \pm 0.04$ . Разница в величине нестехиометрии, которая получена в данной работе и в

работах, посвященных порошковым образцам, может быть объяснена систематической ошибкой рентгенофлуоресцентного микроанализа или окислением поверхности полированного кристалла.

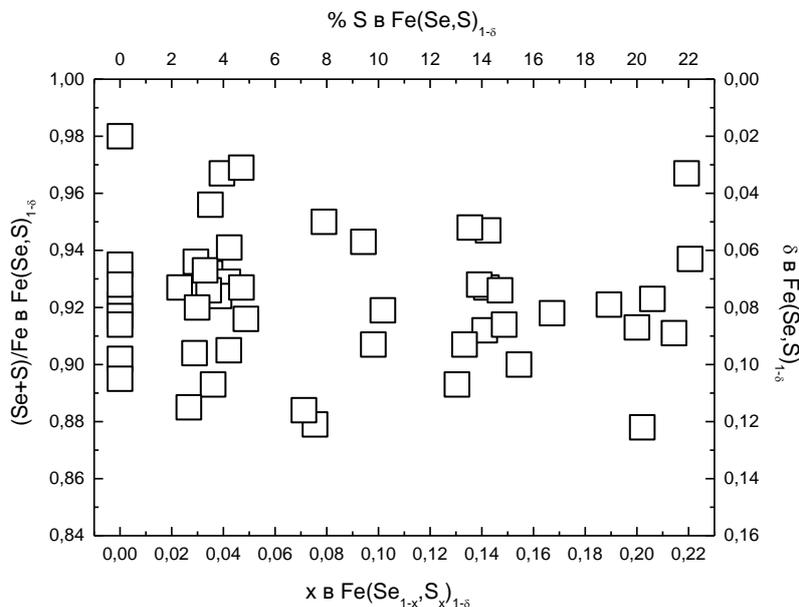


Рис. 4. Связь величины  $1-\delta$  от  $x$  в кристаллах  $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_{1-\delta}$ . Данные получены с помощью рентгенофлуоресцентного микроанализа.

По результатам монокристалльной съемки можно сказать, что все кристаллы кроме одного имеют тетрагональную сингонию. По мере увеличения содержания серы параметр  $c$  постепенно уменьшается, тогда как параметр  $a$  остается практически постоянным (Рис. 5). Также можно предположить, что добавление серы может быть ответственно за орторомбическую дисторсию при комнатной температуре.

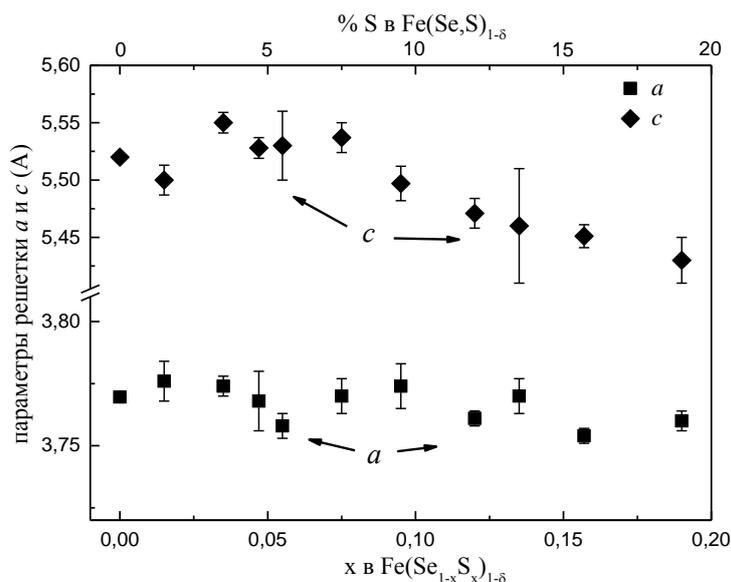


Рис. 5. Величина параметров  $a$  и  $c$  для  $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_{1-\delta}$  в зависимости от содержания серы ( $x$ ).

**FeTe и его твердые растворы** обычно синтезируются из собственного расплава. Чистый FeTe при охлаждении кристаллизуется в виде  $\beta'$ -фазы [7] при  $\sim 900^\circ\text{C}$ , а уже потом, при охлаждении, переходит в тетрагональную  $\beta$ -фазу. При добавлении серы или селена фазовые отношения вблизи солидуса осложняются, и получение однофазных тетрагональных кристаллов затрудняется. Кроме того, по мере увеличения содержания Se или S уменьшается температура устойчивости твердых растворов на основе FeTe. Поэтому кристаллы FeTe и твердых растворов Fe(Te,Se), Fe(Te,S) и Fe(Te,Se,S) были получены при различных температурах, в различных солевых смесях соответственно Табл. 1.

В эвтектической смеси KCl/NaCl в интервале температур 700 – 790°C были получены изометрические кристаллы чистого FeTe (Рис. 6) размерами до 2x2x0.5 мм, кристаллы  $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ , содержащие до 55% селена, кристаллы  $\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$ , содержащие до 11% серы, и кристаллы Fe(Te,Se,S), содержащие до 10% серы и до 40% селена.

Кристаллы аналогичных составов были получены в расплавах CsCl/NaCl и CsCl/NaCl/KCl. Наиболее богатые селеном монокристаллы  $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$  были синтезированы в равновесии с иглоподобными кристаллами примерного состава  $\text{CsFe}_2(\text{Se,Te})_3$ , длиной до пяти миллиметров (Рис. 7). Переход цезия и рубидия из солевых расплавов в растущие кристаллы широко известен [8 и др.]. Понижение температуры и добавление в шихту небольшого количества  $\text{FeCl}_3$  позволило избежать образования кристаллов  $\text{CsFe}_2(\text{Se,Te})_3$ .

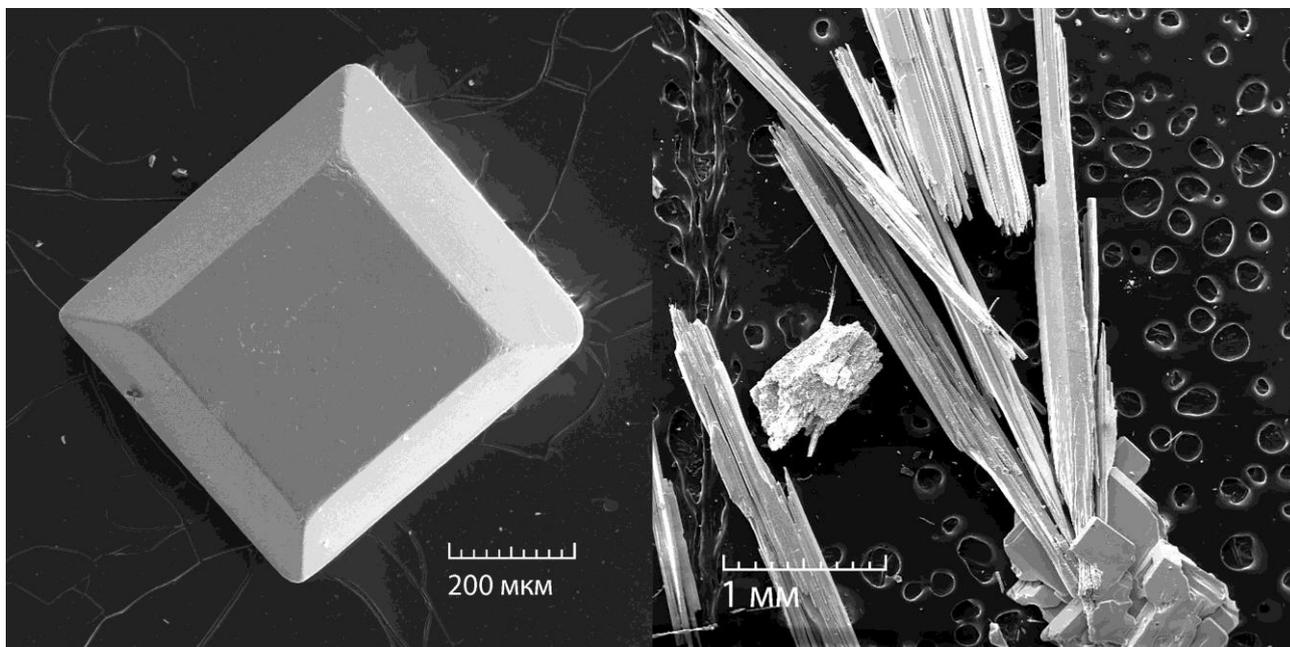


Рис. 6 (слева). Электронное изображение монокристалла тетрагонального FeTe.

Рис. 7. Электронное изображение ассоциации тетрагональных кристаллов  $\text{Fe}(\text{Te}_{0.55}\text{Se}_{0.45})_{1-\delta}$  и иглоподобных кристаллов  $\text{FeCs}_2(\text{Se,Te})_3$ .

Другие смеси, например KI/KBr/KCl или RbCl/NaCl, также подходят для получения кристаллов FeTe и его твердых растворов.

Отдельная серия образцов с эвтектической смесью CsCl/NaCl была приготовлена в особых, длинных, порядка 200 мм, ампулах, и синтез проводился при температуре 520°C на горячем конце. После четырех недель синтеза часть солевой смеси на холодном конце так и осталась нерасплавленной, а выросшие кристаллы Fe(Te,Se) находились практически на границе расплавленной и нерасплавленной солевой смеси при температуре около 480°C. Большинство кристаллов, вне зависимости от состава, представляли собой пластины тетрагональной формы. Полученные кристаллы имели размеры не более 1x1 мм, и в равновесии с ними не было обнаружено иглоподобных кристаллов CsFe<sub>2</sub>(Se,Te)<sub>3</sub>. Отсутствие игл CsFe<sub>2</sub>(Se,Te)<sub>3</sub> при низких температурах можно объяснить более низкой энтропией системы, в результате чего цезий удерживается в солевом расплаве. Факт переноса вещества в данном опыте свидетельствует о возможности транспорта и, соответственно, роста кристаллов в солевых расплавах на основе CsCl вплоть до температур их кристаллизации.

На Рис. 8 показана зависимость содержания селена и теллура в монокристаллах Fe(Te,Se) от состава шихты, выращенных при температурах от 780 до 520°C в солевых расплавах различного состава. На рисунке видно, что составы шихты и кристаллов практически совпадают, но при любом составе шихты не были получены кристаллы, содержащие более 55-60% селена. При использовании шихты, содержащей большое количество селена, кристаллы или имели состав 50-55% селена, или рост кристаллов не происходил. Аналогично выглядит зависимость для Fe(Te,S), но насыщение наступает при 11% серы.

Кристаллы Fe(Se,Te) были также получены в расплавах AlCl<sub>3</sub>/KCl/NaCl. При температуре горячего конца порядка 420°C удалось вырастить только кристаллы с 1 ат.% теллура, что может объясняться низкой растворимостью теллура в расплаве в данных условиях. Напротив, кристаллы, выращенные при 550 – 600°C, могли иметь практически любое отношение селена и теллура, в частности, были получены кристаллы FeSe<sub>0.85</sub>Te<sub>0.15</sub> и FeSe<sub>0.12</sub>Te<sub>0.88</sub>. Использование смеси AlCl<sub>3</sub>/KCl/NaCl выше 600°C невозможно вследствие большого давления паров AlCl<sub>3</sub> и вероятности взрыва.

Составы всех полученных кристаллов тетрагональных монохалькогенидов железа показаны на Рис. 9.

Сравнение габитуса кристаллов, выращенных в одинаковых условиях, показывает, что по мере уменьшения содержания теллура возрастает отношение размеров кристаллов вдоль осей *x* и *z* - кристаллы становятся более плоскими. Кроме того, сравнение размеров и формы кристаллов, имеющих одинаковый состав, но выращенных при разных температурах, показало, что кристаллы одного состава также становятся более плоскими при низких температурах. Напротив, влияния величины температурного градиента и геометрии ампулы выявлено не было, но нельзя отрицать первостепенного влияния этих факторов на качество и размер кристаллов.

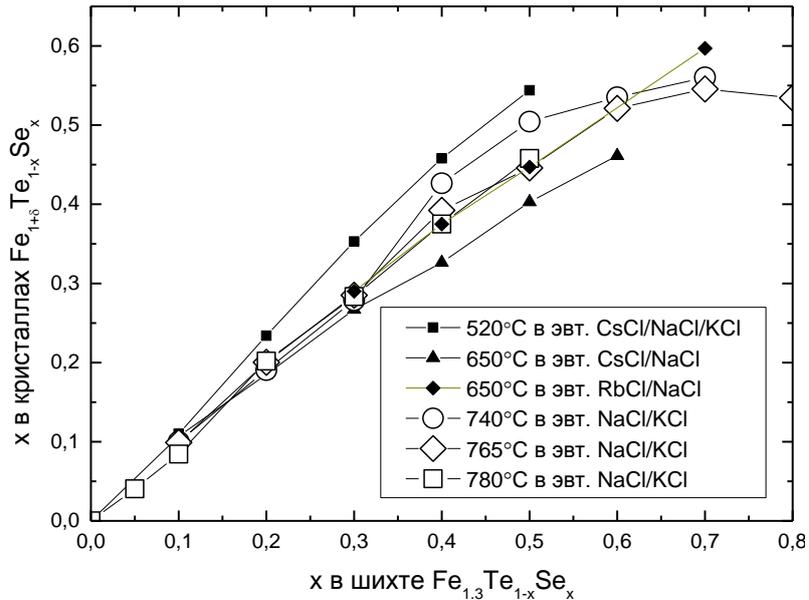


Рис. 8. Зависимость содержания селена в монокристаллах  $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})_{1.3}$  от состава шихты, выращенных при различных температурах в различных эвтектических расплавах.

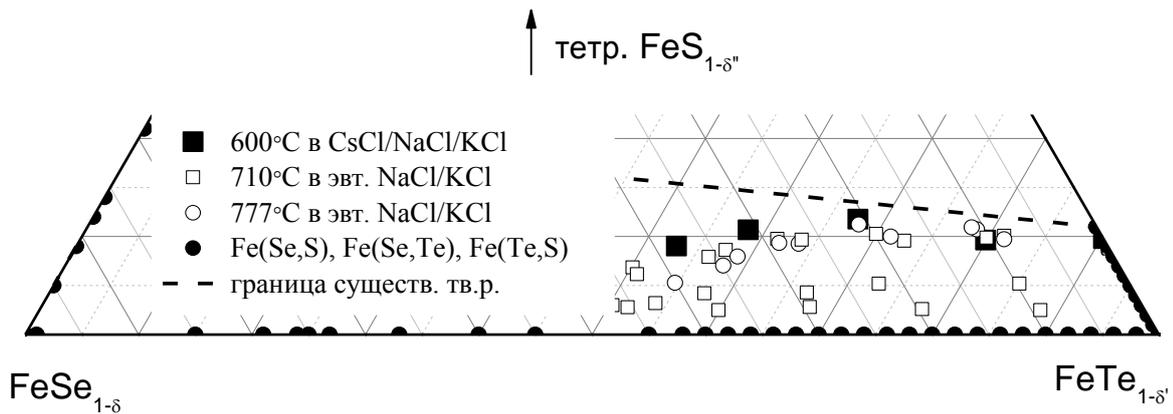


Рис. 9. Составы  $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se},\text{S})_{1.3}$  на треугольнике Гиббса, синтезированные при температуре 600, 710 и 777°C. Примерно показаны все синтезированные квазибинарные халькогениды железа. Пунктирная линия – условная граница, отделяющая однофазный твердый раствор  $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se},\text{S})_{1.3}$  от двухфазного равновесия гексагональный халькогенид железа + металлическое железо при  $\sim 400^\circ\text{C}$ .

Сравнение результатов синтезов, выполненных при одинаковых температурных параметрах, но с использованием эвтектических расплавов  $\text{CsCl}/\text{KCl}/\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}/\text{NaCl}$ , показало, что перенос вещества заметно выше у более легкоплавкой эвтектики с участием хлорида цезия.

**Кристаллы  $(\text{Fe},\text{Co})\text{Se}$** , содержащие до 9%  $\text{Co}$ , были выращены в условиях, аналогичных  $\text{FeSe}$ . Процент кобальта в полученных кристаллах совпадал с таковым в шихте. Кристаллы  $(\text{Fe},\text{Co})\text{Te}$  также были получены аналогично  $\text{FeTe}$ .

Попытка легирования теллурида и селенида железа такими элементами как Mg, Ca, Al, As, Sb, Bi, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Ru и Ag не принесла ощутимых результатов. Большинство элементов не переносились в холодный конец ампулы, но и не препятствовали образованию монокристаллов чистого FeSe и FeTe. Никель препятствовал переносу вещества. Мышьяк и медь образовывали в зоне роста отдельные фазы, сосуществующие с халькогенидами железа. Серебро и, вероятно, алюминий, при охлаждении ампулы образовали на поверхности кристаллов FeSe и FeTe слой халькогенида серебра и алюминия. Кроме того, не исключено положительное влияние многих элементов, например Ru, на размер выросших кристаллов FeSe и FeTe.

С использованием метода рентгеноструктурного анализа в ИК РАН проведены прецизионные исследования структуры кристаллов  $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}$  при  $20^\circ\text{C}$  (дифрактометр X calibur S фирмы Oxford Diffraction с двумерным CCD-детектором,  $\text{MoK}\alpha$  излучение, область съемки  $\theta_{\text{max}} = 63.2^\circ$ , обработка экспериментальных данных с помощью программы Crys Alis, вычисления с использованием комплекса программ JANA 2006, учет поглощения в образце по огранке). Был уточнен состав монокристалла –  $\text{Fe}_{1.147}\text{Te}$  и определены следующие кристаллографические характеристики: пр. гр.  $P4/nmm$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 3.82527(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.26565(9) \text{ \AA}$ ,  $V = 91.683(2) \text{ \AA}^3$ , факторы  $R / wR = 0.0086 / 0.0104$ .

Для некоторых кристаллов FeSe, Fe(Te,Se), Fe(Te,S) и Fe(Te,Se,S) были получены спектры рентгеновской дифракции вдоль оси [001], содержащие только пики (00n).

Аналогичным методом были синтезированы кристаллы других халькогенидов, пниктидов, сплавов и металлов. Особое внимание было уделено получению кристаллов различных **сульфидных минералов**.

Так, в интервале температур  $700\text{--}900^\circ\text{C}$  расплаве KCl/NaCl в стационарном температурном градиенте (Рис. 1а) были получены кристаллы сфалерита  $(\text{Zn,Fe})\text{S}$ , содержащие до 56% FeS, и кристаллы NiSe.

Для роста кристаллов в интервале температур  $700\text{--}500^\circ\text{C}$  использовались солевые расплавы на основе хлоридов цезия и рубидия (Табл. 1). Данные соли обладают относительно невысокой температурой плавления ( $645$  и  $715^\circ\text{C}$  соответственно), негигроскопичны, но дороги. С помощью переноса в данных расплавах были получены кристаллы пирита  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{FeSe}_2$ ,  $\text{FeTe}_2$ , пирротинов  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  различного состава,  $\text{Fe}_{1-x}\text{Se}$ ,  $\text{Fe}_{1-x}\text{Te}$ , леллингита  $\text{FeAs}_2$ , арсенопирита  $\text{FeAsS}$ ,  $\text{InAs}$  (Рис. 10), халькогенидов свинца,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{CoS}_2$ ,  $\text{CoSe}_2$ ,  $\text{Co(S,Se)}_2$  (Рис. 11),  $\text{CoAs}_2$ ,  $\text{CrSe}$  (Рис. 12), милерита  $\text{NiS}$ , вэсита  $\text{NiS}_2$ ,  $\text{NiSe}_2$ , минералов системы Cu-Fe-S, сфалерита  $(\text{Zn,Fe,Mn,In,Hg})\text{S}$ ,  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ ,  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{VSe}_2$ ,  $\text{ZrS}_2$ ,  $\text{ZrSe}_2$ ,  $\text{HfS}_2$ ,  $\text{HfS}_3$  и др.

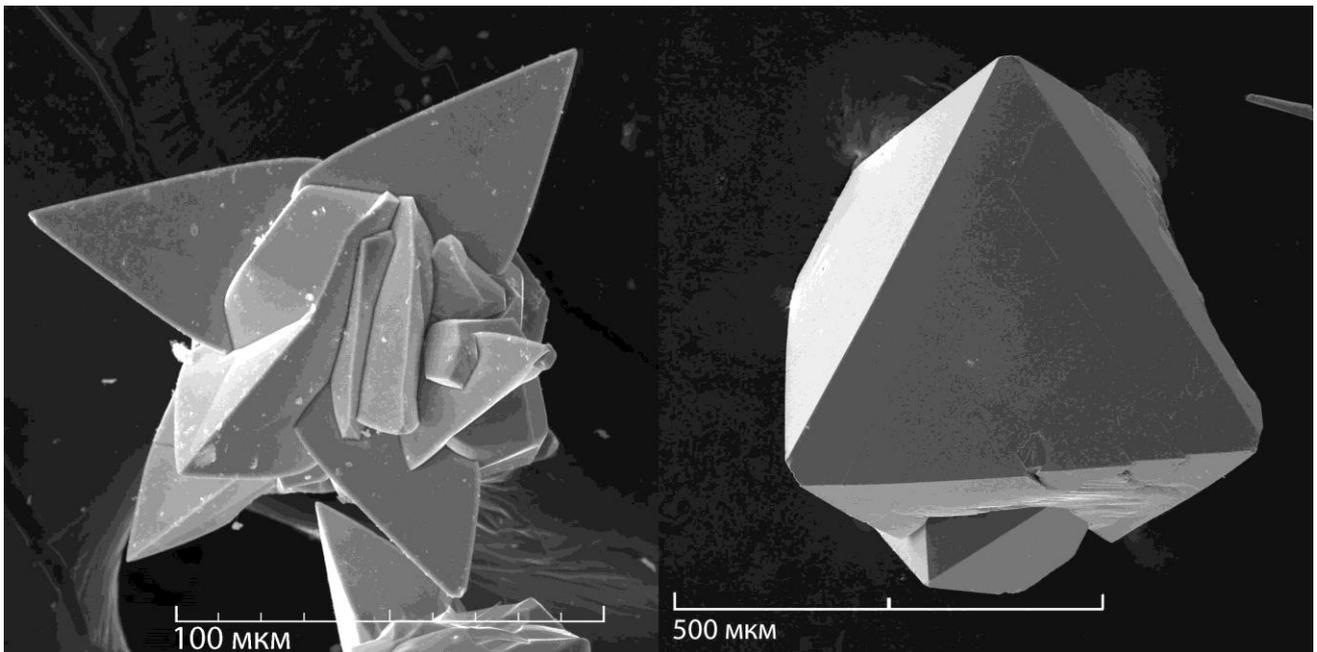


Рис. 10 (слева). Электронное изображение кристаллов InAs.

Рис. 11. Электронное изображение монокристалла Co(S,Se)<sub>2</sub>.

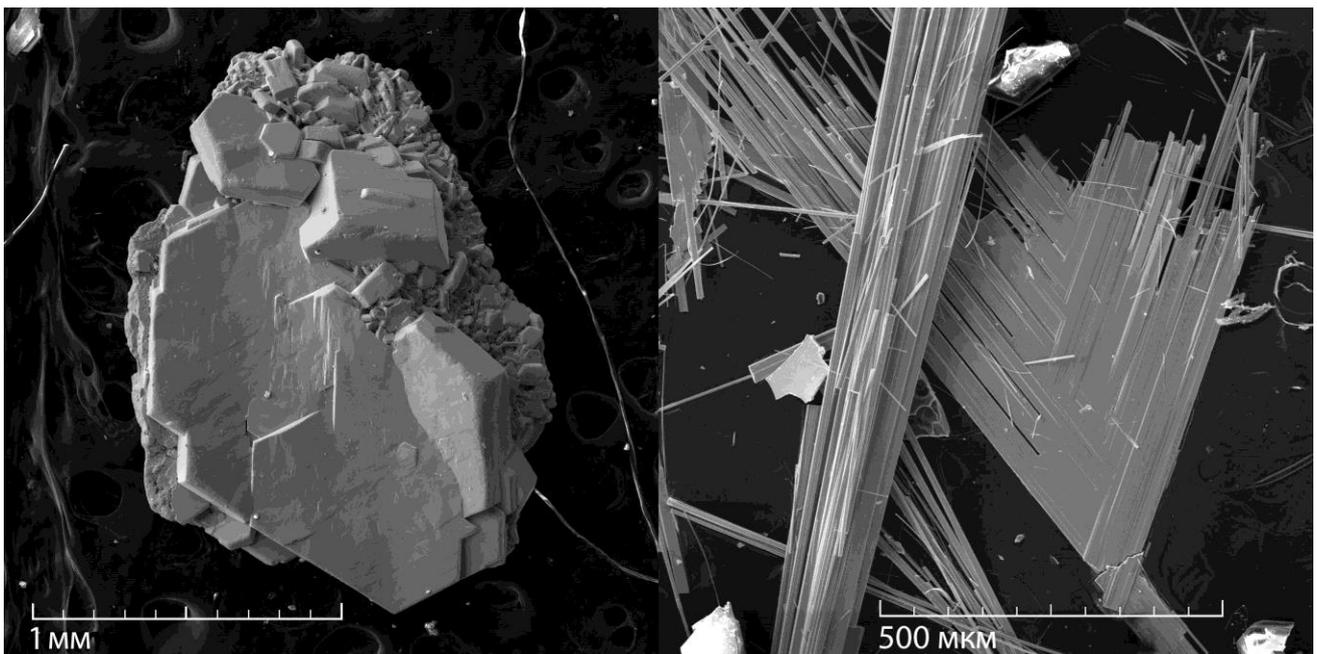


Рис. 12 (слева). Электронное изображение кристаллов CrSe.

Рис. 13. Электронное изображение ориентированных кристаллов CsIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>.

Растворение и перенос вещества в солевых расплавах на основе CsCl и RbCl расплавах связано с образованием хлоридных комплексов металлов и ионов серы:



Так как металлы переходят в расплав в наиболее предпочтительных степенях окисления, получение кристаллов некоторых фаз может быть затруднено. Например, получение кристаллов  $Ni_3S_2$  без использования проводника электронов невозможно, так как не существует никеля со степенью окисления +1. Из-за большей устойчивости  $Ti^{4+}$ , кристаллы  $TiS$  получить не удалось, хотя при таких же условиях наблюдался значительный перенос  $TiS_2$  и образование большого количества плоских кристаллов размером до 2 мм.

Благодаря существованию в расплавах таких ионов как  $S_2^-$ ,  $S_3^-$ ,  $S_2^{2-}$  и т.д., в которых формальная степень окисления халькогена меньше двух, могут быть получены кристаллы всех халькогенидов металлов, в которых количество халькогена превышает количество металла:  $MeX - MeX_{max}$  ( $Me$  – переходной металл с основной степенью окисления +2,  $X$  – халькоген). Например, кристаллы пирита  $FeS_2$ , который состоит из двухвалентного железа и гантелеобразных групп  $S_2^{2-}$  с формальной степенью окисления серы -1, могут быть получены по реакции



Перенос арсенопирита  $FeAsS$  и лёллингита  $FeAs_2$  осуществляется также, вероятно, с помощью гантелеобразных групп  $As_2^{2-}$ :



Как уже было сказано, основным недостатком солевых расплавов на основе  $CsCl$  или  $RbCl$  является возможность образования кристаллов содержащих щелочной металл [8]. В результате, кроме иглоподобных кристаллов  $CsFe_2(Se,Te)_3$  были получены кристаллы  $CsFe_nS_{n+1}$ ,  $Cs_{0.8}Fe_2Se_2$ ,  $CsIn_5S_8$  (Рис. 13),  $RbIn_5S_8$  и ранее неизвестной фазы  $RbGa_5S_8$ . При использовании солевой смеси  $KCl/NaCl$  и шихты с участием калия или натрия удалось вырастить кристаллы с участием калия, например  $KFe_2S_2$ . Таким образом, было показано, что кристаллы всегда образовывал самый тяжелый из щелочных металлов.

Плоские тетрагональные кристаллы  $Ni_{11}As_8$  (Рис. 14) размером до 1.5 мм получены из шихты состава  $Ni_1As_1$  с использованием платиновой проволоки (Рис. 16), и аналогично – кристаллы  $FeAs$ . Без платиновой проволоки из той же шихты были получены только кристаллы  $NiAs$  размером в доли миллиметра. Вероятно, добавление проводника электронов позволяет элементам шихты переходить в солевой расплав в валентных состояниях, наиболее выгодных для переноса, что положительно сказывается на переносе и образовании кристаллов.

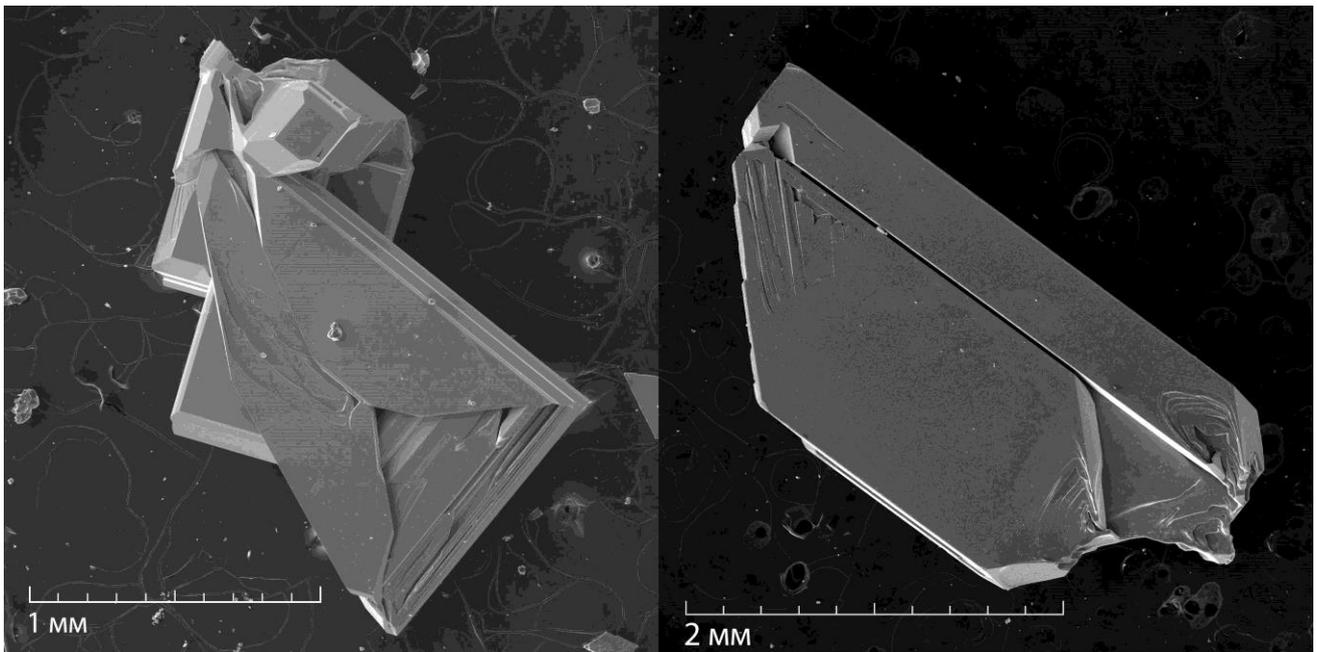


Рис. 14 (слева). Электронное изображение кристаллов  $\text{Ni}_{11}\text{As}_8$ .

Рис. 15. Электронное изображение кристалла железа.

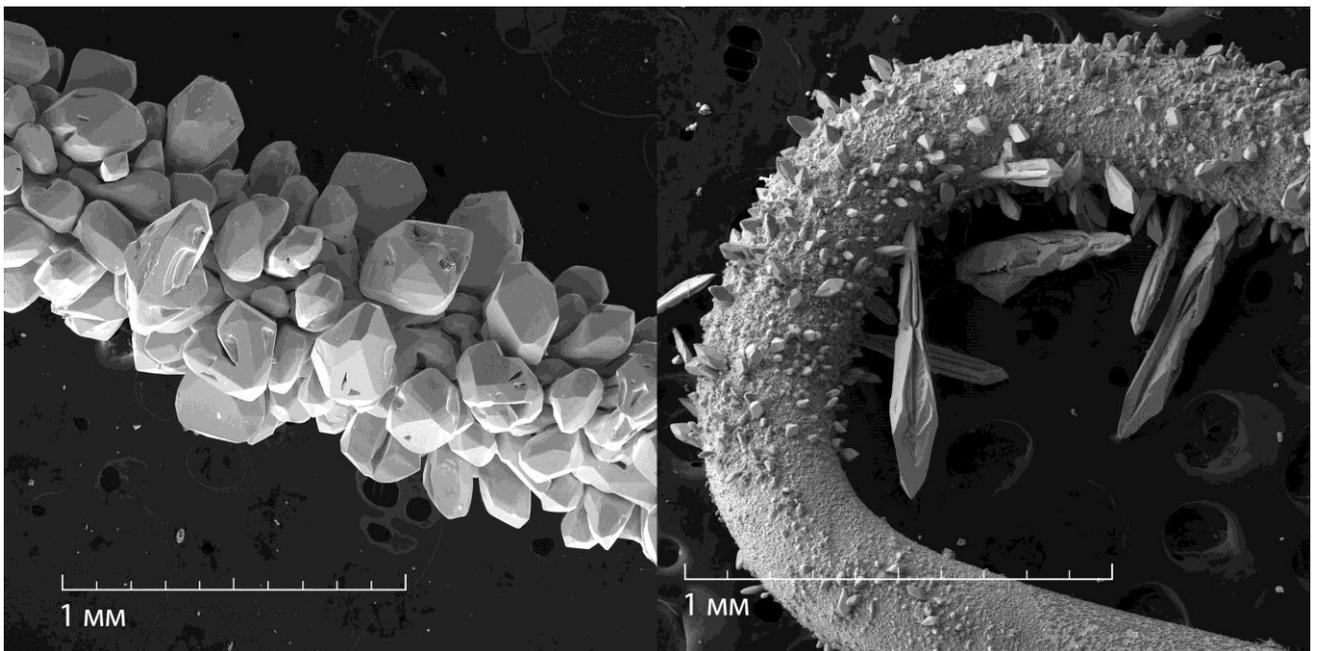


Рис. 16 (слева). Электронное изображение кристаллов платины.

Рис. 17. Электронное изображение кристаллов  $\text{Fe}_1\text{Co}_1$ , растущих на платиновой проволоке.

Использование платиновой проволоки позволило перенести в солевом расплаве на основе хлорида цезия такие металлы, как Fe (Рис. 15), Al, Cr, Co, Ni, Cu, Ge, Ag, Au, Pd, Pt (Рис. 16) и получить кристаллы размерами до 1 мм. В отсутствие проводника электронов перенос данных металлов не наблюдался. Исключением являлись золото и медь, перенос которых в отсутствие проводника был на два порядка меньше. Совместный перенос двух металлов специально не изучался, но были получены кристаллы сплавов (возможно,

интерметаллидов [7]) состава  $\text{Fe}_1\text{Co}_1$  (Рис. 17) и  $\text{Au}_1\text{Pd}_4$  (Рис. 18). Напротив, такие металлы как V, Mo, W, Nb и Ru не образовывали кристаллов, хотя часто наблюдалось некоторое растворение шихты в расплаве и дальнейшее взаимодействие с поверхностью ампулы.

Некоторые элементы плохо переносились совместно. Например, для получения кристаллов  $\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.27}\text{Te}_{0.44}$ , равновесной ассоциации  $\text{FeAsS} + \text{FeS}_2$  и др. была использована двойная ампула (Рис. 1г), где железо с никелем и сера с мышьяком мигрировали к месту кристаллизации независимо.

Наиболее легкоплавкие расплавы на основе галогенидов алюминия и лития применялись для получения кристаллов в интервале температур 600–350°C (Табл. 1).

Расплавы на основе  $\text{AlCl}_3$  оказались крайне удобными для получения низкотемпературных халькогенидов железа, но абсолютно непригодными для соединений никеля и цинка. С помощью расплавов  $\text{AlCl}_3/\text{KCl}/\text{NaCl}$  были получены кристаллы металлического Fe, FeSe,  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ,  $\text{FeS}_2$ , FeAsS (Рис. 19),  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , CdS,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_{5.5}\text{FeS}_{6.5}$  и др. размерами до 2 мм.

В расплавах  $\text{LiCl}/\text{CsCl}$  и  $\text{LiCl}/\text{RbCl}$  (Табл. 1) были получены кристаллы  $(\text{Zn},\text{Fe})\text{S}$  (Рис. 20),  $(\text{Zn},\text{Mn})\text{S}$ , MnS,  $\text{LaTe}_3$  и др. при использовании простой схемы синтеза (Рис. 1а). При использовании Pd или  $\text{Pd}_{0.6}\text{Ag}_{0.4}$  проволоки (Рис. 1б) были получены кристаллы  $\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{S}$  и недавно синтезированной нами фазы  $\text{AgPd}_3\text{Se}$  (Рис. 21).

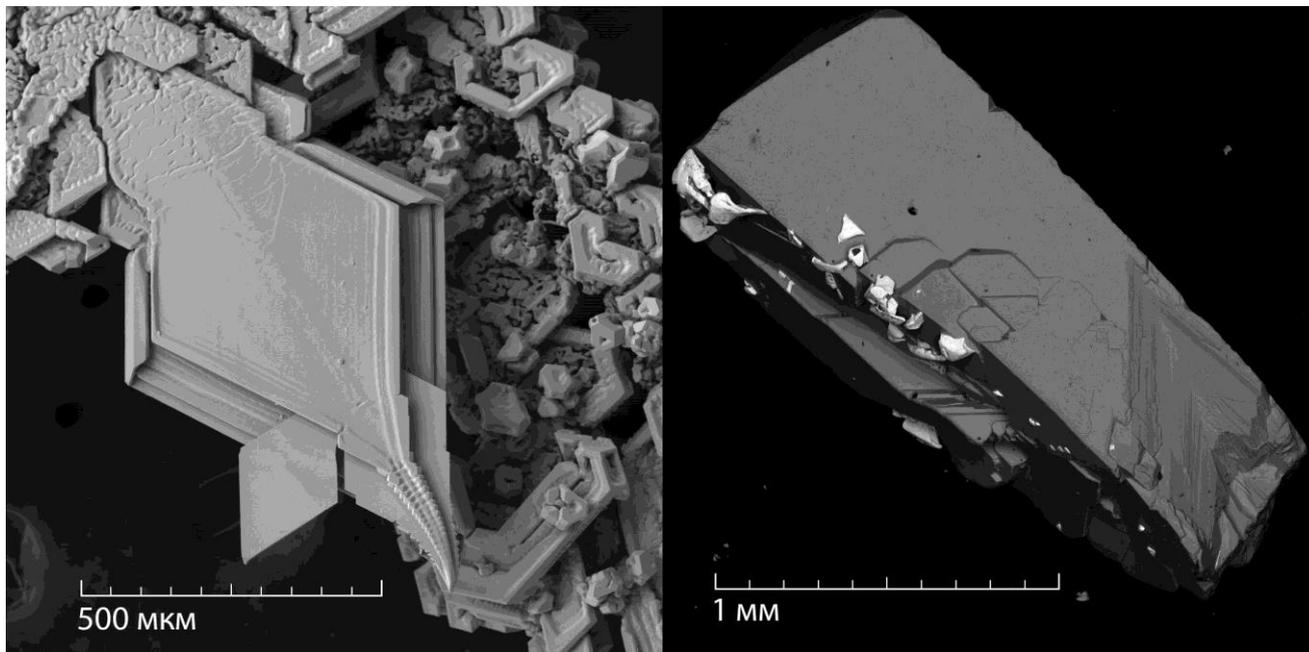


Рис. 18 (слева). Электронное изображение кристаллов  $\text{Au}_1\text{Pd}_4$ .

Рис. 19. Электронное изображение кристалла арсенипирита FeAsS (серый) в равновесии с золотом (белое).

При понижении температуры ниже 300°C вещество практически не переносилось, но солевые расплавы использовались для получения порошкообразных равновесных ассоциаций [9] в изотермических условиях. Так, при 250–255°C в течение трех месяцев были получены равновесные ассоциации моноклинный пирротин–пирит ( $\text{Fe}_7\text{S}_8\text{--FeS}_2$ ) и

полидимит–ваэсит ( $\text{Ni}_3\text{S}_4\text{--NiS}_2$ ), а также однофазный моноклинный пирротин. Исследования, выполненные на порошках  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  и на кристаллах  $(\text{Zn,Fe})\text{S}$ , описаны в конце главы.

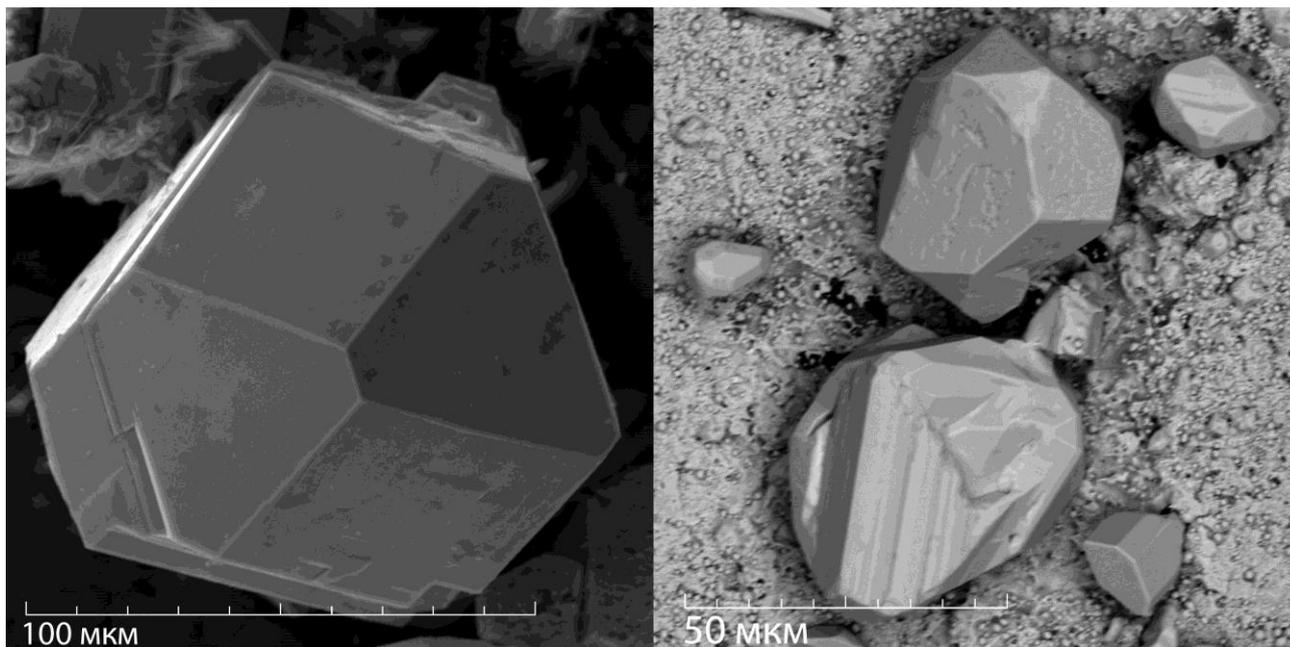


Рис. 20 (слева). Электронное изображение кристалла сфалерита  $\text{Fe}_{0,47}\text{Zn}_{0,53}\text{S}$ .

Рис. 21. Электронное изображение кристаллов  $\text{AgPd}_3\text{Se}$  на фоне перекристаллизованной пластины из  $\text{Ag-Pd}$  сплава.

Аналогично синтезу кристаллов халькогенидов, была предпринята попытка синтезировать **кристаллы оксидов переходных металлов** в солевых расплавах  $\text{KCl/NaCl}$  и  $\text{CsCl/NaCl}$  в запаянных кварцевых ампулах в условиях температурного градиента. Перенос  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  не увенчался успехом, но удалось получить кристаллы оксидов меди. Использование классических смесей в условиях градиента, например  $\text{PbF}_2/\text{PbO}$ , приводило к моментальному разрушению кварцевой ампулы. Для переноса  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{CuO}$  при  $650^\circ\text{C}$  была опробована эвтектическая смесь  $\text{CsCl/NaCl}$  с добавлением 5 мас. %  $\text{PbO}$ . В большинстве экспериментов поверхность ампул покрывалась аморфным слоем силикатов. Кроме того, в холодных концах были найдены кристаллы  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  и  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$ .

В результате было показано, что в используемых солевых расплавах переносятся и могут образовывать кристаллы простых, бинарных и более сложных соединений следующие элементы: P, S, K, Ti, V, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Zr, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, La, Hf, Re, Pt, Au, Hg, Pb и Bi. В некоторых случаях кристаллы могут образовывать O, Al, Si, Cl, Cr, Mn, Ge, Br, Nb и Os. К настоящему моменту не удалось перенести и получить кристаллы с участием Li, Mg, Mo, Ru, Ta и W. Перенос остальных элементов не изучался в силу их недоступности, высокой стоимости или токсичности.

Анализ условий, при которых были получены описанные в работе кристаллы, позволяет сделать следующие выводы:

- Все изученные солевые смеси удобны для получения кристаллов в определенном температурном интервале. Все соли растворяются в воде, поэтому их легко отделить от полученных кристаллов. Соли с Cs или Rb могут отдавать свои катионы для образования твердого вещества, но анионы всегда остаются в расплаве и не встраиваются в структуру растущих кристаллов. Некоторые тугоплавкие солевые смеси при охлаждении разрушают кварцевые ампулы, а легкоплавкие обычно – нет. Достоинства и недостатки всех солевых смесей показаны в Таблице 1.
- Применение химически инертного проводника электронов, соединяющего шихту и место кристаллизации, позволяет переводить все химические элементы шихты в солевой расплав в виде ионов, наиболее предпочтительных для растворения и переноса.
- Добавление в реакционный сосуд элементарного галогена или соединения металла шихты с галогеном позволяет увеличить перенос и избежать образования твердых фаз с участием щелочных металлов, содержащихся в солевом расплаве.
- Количество перенесенного вещества при фиксированной температуре тем больше, чем легче плавится солевой расплав.
- Если при определенной температуре возможен перенос и рост одного из соединений определенного металла с определенным халькогеном, то при этой же температуре возможен перенос и рост остальных равновесных соединений данного металла с данным халькогеном и рост кристаллов металла с помощью проводника электронов.
- Если при определенной температуре возможен перенос и рост соединений определенного металла с определенным халькогеном, то существует температура, при которой возможен перенос и синтез соединений данного металла с другими халькогенами.
- Взаимного влияния некоторых химических элементов друг на друга можно избежать с помощью переноса по двум параллельным каналам с последующим смещением в зоне роста кристаллов.
- Для тугоплавких смесей, таких как KCl/NaCl, CsCl/NaCl и других, минимальной температурой, при которой наблюдается перенос в данной солевой смеси, является температура кристаллизации данной смеси. Для легкоплавких смесей при температурах, близких к температуре кристаллизации, заметного переноса не происходит.
- Рост кристаллов оксидов в солевых расплавах в условиях стационарного градиента температур в кварцевых ампулах практически невозможен из-за растворения кварцевой ампулы с последующим образованием кристаллов силикатов.

В экспериментальной главе также описан синтез различных кристаллов - аналогов основных **сульфидных минералов**, в частности пирита  $\text{FeS}_2$ , пирротина  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ , троилита  $\text{FeS}$ , ковеллина  $\text{CuS}$ , тройных фаз системы  $\text{Cu-Fe-S}$ , арсенопирита  $\text{FeAsS}$  (Рис. 19), лёллингита  $\text{FeAs}_2$  галенита  $\text{PbS}$  и сфалерита  $(\text{Zn,Fe,Mn})\text{S}$ , **легированных цветными и благородными металлами** при различных физико-химических параметрах. Кристаллы

были выращены в условиях стационарного температурного градиента совместно с благородными металлами (Ag, Au, Pd, Pt). Иногда в шихту добавлялось небольшое количество других химических элементов для выяснения их влияния на растворимость благородных металлов, в частности Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Ru, Cd, In, Sb, Te, Re, Os, Pb и Bi. Выбор данных элементов определялся на основании их присутствия в природных минералах. Чаще всего неблагородные примесные элементы добавлялись в виде соответствующих сульфидов. Некоторые эксперименты были проведены для изучения взаимного влияния Se, Te, As и др. на растворимость благородных металлов в минералах. Большинство кристаллов были получены в интервале 500 - 700°C в расплавах солей на основе CsCl или RbCl (Табл. 1).

Источником благородного металла служила проволока или пластина, расположенная в горячем конце ампулы (Рис. 1в). Так как шихта и проволока из благородного металла слабо взаимодействуют друг с другом, химический потенциал металла проволоки будет постоянным во время синтеза, поэтому растущие кристаллы должны иметь постоянную концентрацию благородного металла. Данный способ синтеза кристаллов, легированных небольшими количествами дополнительных элементов, более предпочтителен по сравнению с использованием ампул с гомогенной шихтой. В гомогенной шихте по мере растворения будет происходить неконтролируемое изменение состава на поверхности и образование дополнительных фаз, что должно привести к изменению химического потенциала примесных элементов.

Кристаллы пирита и пирротина, легированные одновременно цинком и каким-либо благородным металлом, были выращены особым образом. Шихта  $Fe_{0.9}S$  помещалась в основную ампулу, а порошок  $ZnS$  и проволока из благородного металла - в меньшую ампулу (Рис. 1г). Разделение сульфидов железа и цинка необходимо вследствие возможности образования сфалерита  $(Zn,Fe)S$ , который способен легко переноситься и образовывать отдельную фазу вместо сульфидов железа.

Равновесная ассоциация кристаллов  $FeAsS+FeS_2+Au$  также была получена методом "ампула в ампуле" (Рис. 1г) вследствие взаимодействия мышьяка и серы, приводящему к блокированию миграции вещества.

Температура роста кристаллов выбиралась в соответствии с фазовыми диаграммами, а состав солевого расплава соответственно Таблице 1.

В первую очередь для полученных кристаллов была оценена концентрация примесных компонентов методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА).

Изучение кристаллов данным методом позволило оценить содержание микропримесей, а также измерить содержание таких примесей, как кобальт или селен, растворимость которых была велика. Кроме того, были выявлены кристаллы

дополнительных фаз, включая металлическое золото, что крайне важно для оценки активности примеси.

Часть образцов была изучена на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8200 фирмы JEOL в ИГЕМ РАН. Измерение примесного Au осуществлялось при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе на цилиндре Фарадея 100 нА, времени экспозиции 200 сек., диаметре зонда 1 мкм, что позволило снизить предел обнаружения до 0.01 мас. % (100 ppm). Благодаря этому, в системах Cu-S-Au и Cu-Fe-S-Au, полученных при 550-650°C, были найдены и изучены структуры распада, состоящие из фаз, устойчивых ниже 400°C.

Было показано, что содержание золота в халькопирите  $\text{CuFeS}_2$  меньше предела обнаружения (<100 ppm), и все золото содержится в сосуществующем борните  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  в виде ориентированных ламелей. Суммарное содержание золота в борните может достигать до 2 мас. %.

При анализе таких продуктов, как нуккундамит ( $\text{Cu}_{3.4}\text{FeS}_4$ ), идаит ( $\text{Cu}_{5.5}\text{FeS}_{6.5}$ ), ковеллин ( $\text{CuS}$ ) и дигенит ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) очень часто были найдены не только золотые ламели, но и следы распавшейся фазы примерного состава  $\text{CuAuS}$ . Они присутствовали как в виде мелких однородных «свежих» зёрен белого цвета, так и в виде мелких червеобразных срастаний. Электронная фотография продуктов перекристаллизации сульфида меди с золотом и селеном показана на Рис. 22. Основную часть образца представляет собой  $\text{Cu}_2\text{S}$  с небольшим содержанием селена и практически без золота. Прожилки неправильной формы содержат минимум две фазы общего состава  $\text{CuAu(S,Se)}$ , где селена всего несколько процентов. Состав ламелей точно было невозможно определить из-за их малой толщины, но в одном из анализов содержание золота превышало 79 ат. %.

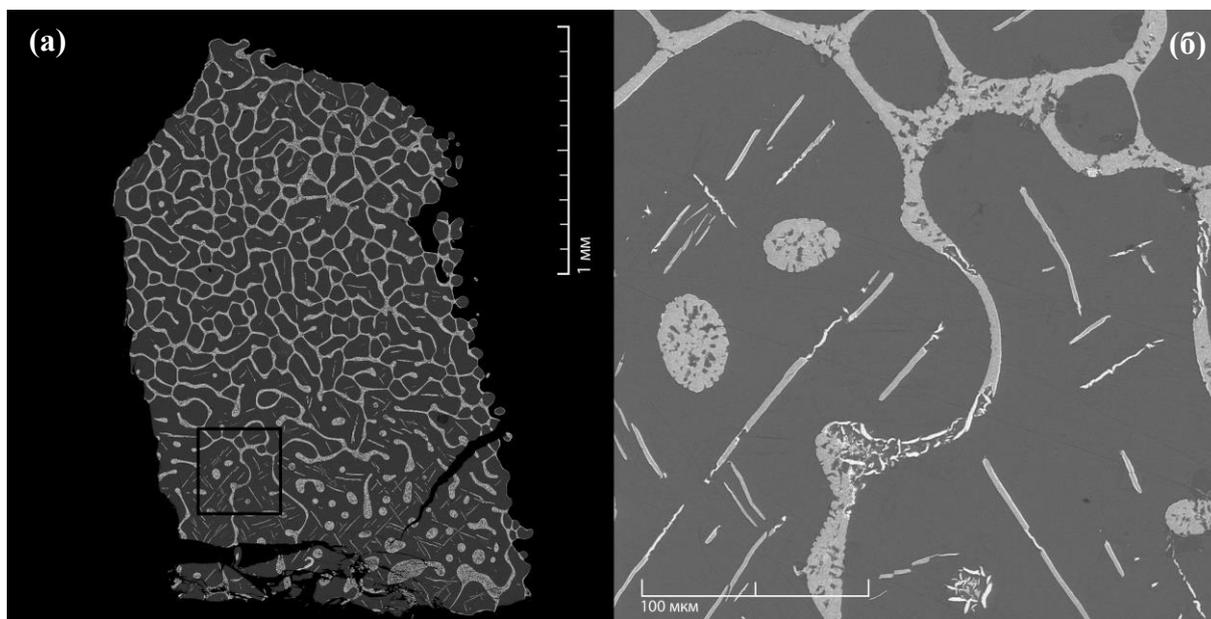


Рис. 22 а, б. Электронное изображение золотых ламелей в  $\text{Cu}_2\text{S}$  с добавкой селена. Также видны многофазные прожилки примерного состава  $\text{CuAuS}$ .

Для более точного определения концентрации примесей был применен метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерным пробоотбором (ЛА-ИСП-МС), с

использованием квадрупольного масс-спектрометра XSeries 2 и лазерной приставки New Wave 213. Травление поверхности кристалла могло производиться без перемещения (травление в точке) или при движении вдоль поверхности (травление на линии). Полученные аналитические данные были использованы для определения характера распределения и содержания элементов-микропримесей в синтетических фазах, в частности в пирите и пирротине.

Чаще всего примесные элементы были равномерно распределены по кристаллам, что видно, например, на профиле распределения палладия в  $\text{FeS}_2$  (Рис. 23а, б). Постоянство содержания примеси может свидетельствовать о неизменных физико-химических параметрах, при которых растёт кристалл. Колебания содержания примесных элементов могут быть следствием не изменения условий роста, а образования субмикронных включений другой фазы, богатой примесным элементом. Неравномерное распределение серебра в  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ , и, особенно в  $\text{FeS}_2$ , показано на Рис. 24 и Рис. 25.

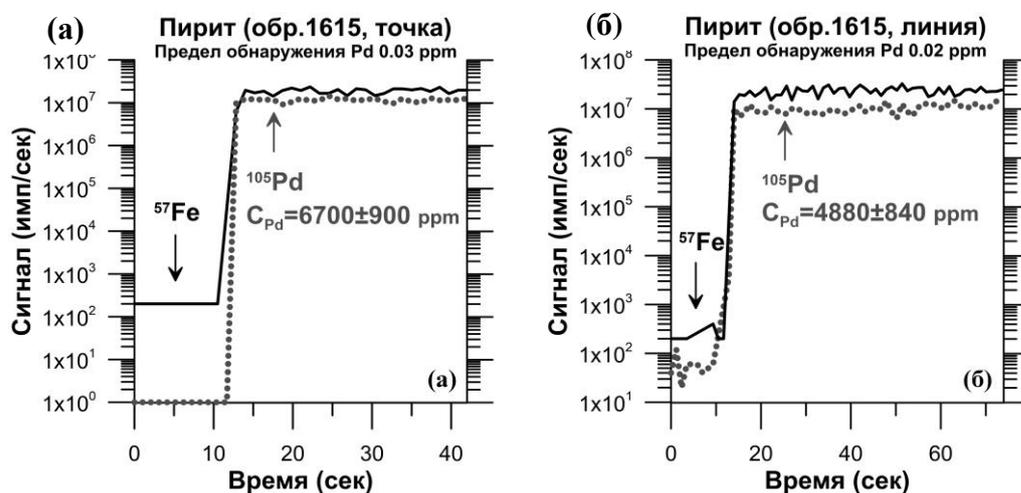


Рис. 23 а, б. Спектры сигнала ЛА-ИСП-МС в имп/сек для внутреннего стандарта ( $^{57}\text{Fe}$ ) и элемента - примеси  $^{105}\text{Pd}$  в пирите  $\text{FeS}_2$ .

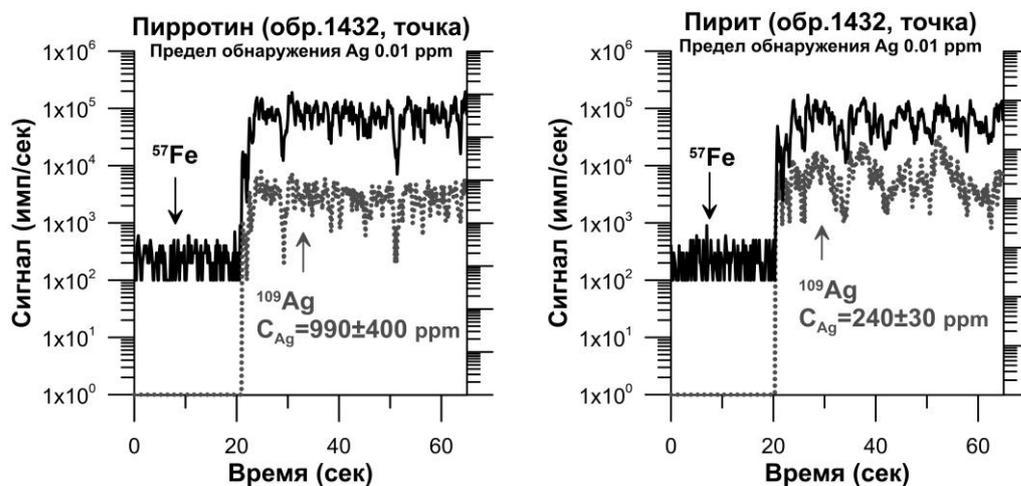


Рис. 24 (слева). Спектр сигнала ЛА-ИСП-МС в имп/сек для внутреннего стандарта ( $^{57}\text{Fe}$ ) и элемента- примеси  $^{109}\text{Ag}$  в пирротине  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ .

Рис. 25. Спектр сигнала ЛА-ИСП-МС в имп/сек для внутреннего стандарта ( $^{57}\text{Fe}$ ) и элемента- примеси  $^{109}\text{Ag}$  в пирите  $\text{FeS}_2$ .

По результатам изучения пирита и пирротина методом ЛА-ИСП-МС можно сделать следующие выводы:

Золото не растворяется ни в пирите, ни в пирротине без присутствия других примесных элементов, а также в присутствии селена. Присутствие теллура, по предварительным данным, может увеличить концентрацию золота в пирите до 0.4 ат.%. Большая ошибка измерения позволяет предположить, что золото располагается в пирите неравномерно, может быть в виде включений калаверита  $\text{AuTe}_2$ .

Растворимость серебра в пирите и пирротине может составлять сотни ppm. При аналогичных температурах были получены кристаллы с практически нулевым содержанием серебра. Это может объясняться разными условиями переноса серебра. Добавление селена увеличивает содержание серебра в пирите, что также может объясняться образованием гетерофазных включений, так как наблюдается большая ошибка определения.

Палладий и платина могут содержаться в кристаллах пирита и пирротина в количествах нескольких сотен, а может быть и тысяч ppm. Присутствие в системе селена и теллура не показывает значительного изменения содержания Pt и Pd в кристаллах.

Таким образом, отработана методика получения однофазных и многофазных образцов минералов, легированных благородными металлами для последующего изучения форм нахождения.

В конце экспериментальной главы описывается изучение некоторых **физических и термодинамических свойств полученных образцов**. Исследования проводились как под руководством автора, так и без его непосредственного участия.

Равновесная ассоциация **моноклинный пирротин ( $\text{Fe}_7\text{S}_8$ ) – пирит ( $\text{FeS}_2$ )** была получена в изотермических условиях в расплаве  $\text{AlCl}_3 + \text{KCl}$  при температуре 250-255°C. Для полученной ассоциации была определена **температурная зависимость фугитивности серы** ЭДС методом в полностью твердофазной гальванической ячейке с  $\text{Ag}^+$ -проводящим твердым электролитом. Для этого изучалась температурная зависимость электродвижущей силы полностью твердотельной гальванической ячейки (-) Pt | Ag | AgI |  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Fe}_{0.875}\text{S}$ ,  $\text{FeS}_2$  | Pt (+) в которой происходила потенциалобразующая реакция  $7\text{FeS}_2(\text{cr}) + 12\text{Ag}(\text{cr}) = 8\text{Fe}_{0.875}\text{S}(\text{cr}) + 6\text{Ag}_2\text{S}(\text{cr})$ . Измерения проходили в токе аргона при атмосферном давлении и с AgI в качестве твердого электролита.

В результате измерений ЭДС получена температурная зависимость, являющаяся линейной в интервале температур 500 – 565 K, и нелинейной при более высокой температуре. Нижний температурный предел линейной части тренда соответствует смене фазовых соотношений и образованию в системе металлического серебра ( $E = 0$  при 490 K), а верхний – примерной температуре распада моноклинного пирротина. Из линейной

низкотемпературной части экспериментальной зависимости была рассчитана величина  $\Delta_r G$  потенциалобразующей реакции, а затем, с использованием литературных термодинамических данных для  $\text{Ag}_2\text{S}$  [10], была рассчитана фугитивность газообразной серы на линии равновесия «моноклинный пирротин – пирит»:

$$\lg f_{\text{S}_2}(\text{mpo}+\text{py}) = 14.079 - 14406 \cdot T^{-1}, \quad (500 < T/\text{K} < 565), \quad (7)$$

Примечательно, что для расчета  $\lg f_{\text{S}_2}$  не требуется знание термодинамических свойств и составов моноклинного пирротина и пирита. Зависимость фугитивности серы от обратной температуры для равновесия  $\text{mpo}+\text{py}$  показана на Рис. 26. Также показаны измеренные ранее и рассчитанные из литературных данных другие равновесия системы  $\text{Ag-Fe-S}$ .

Используя термодинамические данные для пирита [11] и  $\text{Ag}_2\text{S}$  [10], были рассчитаны стандартные термодинамические функции для моноклинного пирротина состава  $\text{Fe}_{0.875}\text{S}$  при температуре 298.15 К и атмосферном давлении:  $\Delta_r G(\text{mpo}, 298.15 \text{ K}) = -(136200 \pm 3000) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $S^\circ(\text{mpo}, 298.15 \text{ K}) = (66.7 \pm 1.3) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $\Delta_r H(\text{mpo}, 298.15 \text{ K}) = -(157400 \pm 3000) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ , где сера - идеальный двухатомный газ при давлении 1 bar ( $10^5 \text{ Pa}$ ).

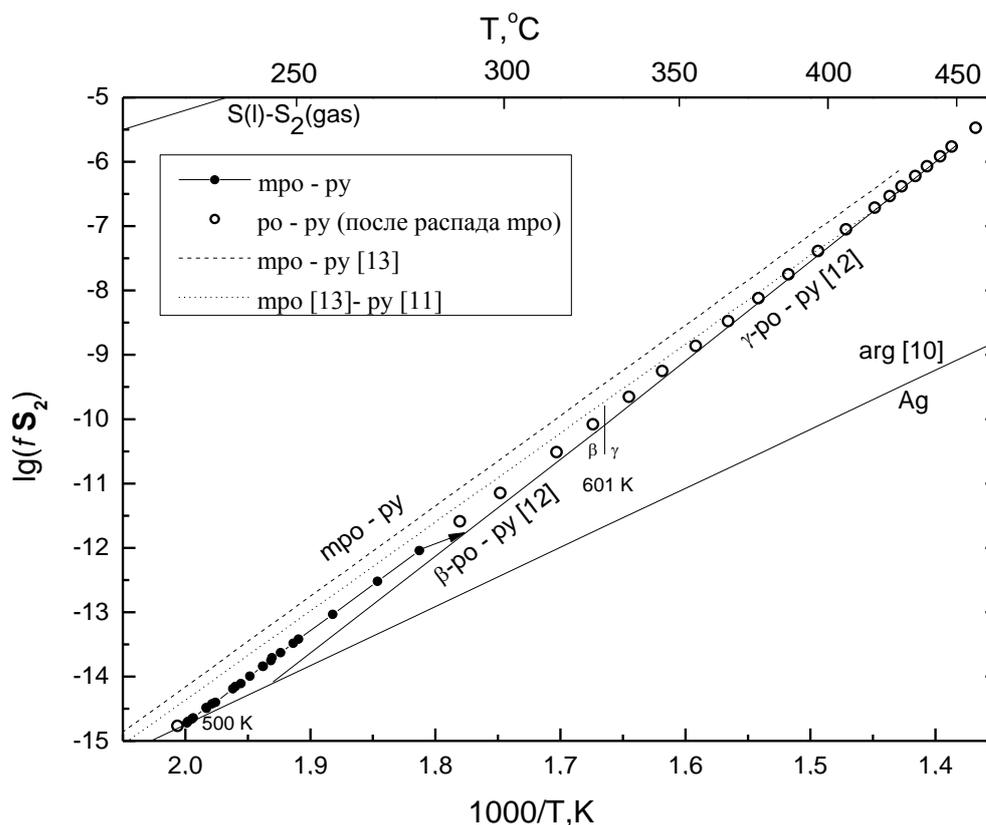


Рис. 26. Зависимость фугитивности серы от обратной температуры для равновесий в системе  $\text{Ag-Fe-S}$ . Залитые круги – измеренная фугитивность серы на линии равновесия моноклинный пирротин – пирит. Пустые круги – экспериментальные точки, не вошедшие в расчет. Также показаны зависимости фугитивности равновесий  $\beta\text{-po}+\text{py}$  и  $\gamma\text{-po}+\text{py}$  [12];  $\text{Ag}+\text{Ag}_2\text{S}$  [10] и равновесие моноклинный пирротин – пирит, рассчитанное по данным [13] для  $\text{mpo}$  и данным [11] для  $\text{py}$  и рассчитанное по данным [13] и для пирита, и для моноклинного пирротина; кривая конденсации серы  $\text{S(L)}/\text{S}_2(\text{gas})$ .

Для условно однофазного **моноклинного пирротина** была проведена **полная магнитная характеристика** в температурном диапазоне от 5 до 623К. Независимое подтверждение фазового состава синтезированного материала было получено при использовании термомагнитных анализов, методов низкотемпературной магнитометрии и Мессбауэровской спектроскопии, результаты которых указывают на чистый моноклинный пирротин (точка Кюри  $T_c=593\text{K}$ ; характерный низкотемпературный переход имеет место при температуре  $\sim 33\text{K}$ ) с небольшой примесью парамагнитного пирита ( $<10$  мол.%). При этом магнитная доменная структура синтезированного материала соответствует однодоменной с небольшой примесью псевдооднодоменных зерен.

Кристаллы сфалерита (sp) кубической модификации  $\text{ZnS}$  ( $\beta$ , F4-3m), содержащие от 0 до 56% железа, были получены в виде сростков и отдельных кристаллов размером до  $1\text{ мм}^3$ . Синтез кристаллов происходил в солевых расплавах в температурном градиенте. Использовались смеси  $\text{NaCl/KCl}$  при температурном режиме  $850^\circ\text{C} \rightarrow \sim 780^\circ\text{C}$ ,  $\text{RbCl/LiCl}$  при температурном режиме  $470^\circ\text{C} \rightarrow \sim 340^\circ\text{C}$  и  $\text{CsCl/KCl/NaCl}$  для промежуточных температур. Кроме того, использовался метод газового транспорта с использованием  $\text{NH}_4\text{Cl}$  для получения кристаллов сфалерита в режиме  $850^\circ\text{C} \rightarrow \sim 780^\circ\text{C}$ . Некоторые эксперименты проводились в условиях с контрастно заданной фугитивностью серы. Для этого в систему добавлялось или большое количество металлического железа, или некоторое количество элементарной серы.

Для полученных кристаллов **железистого сфалерита** была изучена **зависимость параметра элементарной ячейки** от содержания железа, температуры синтеза и фугитивности серы. Химический состав полученных кристаллов определялся в полированных шлифах с использованием сканирующего электронного микроскопа TESCAN Vega II XMU с энергодисперсионной системой микроанализа INCA Energy 450/XT (20 кВ). В качестве стандартов использовались полученные кристаллы  $\text{ZnS}$ ,  $\text{FeS}_2$  и  $\text{FeS}$ . Для определения параметра решетки в синтезированных образцах сфалеритов определялось угловое положение пика (531). Образцы снимались в шаговом режиме (шаг  $0.01^\circ$ ,  $2\theta$ , 20 сек. в каждой точке). В качестве внешнего стандарта снимался Si (пик (531),  $a = 5.430600\text{ \AA}$ ). Фугитивность серы оценивалась по присутствию дополнительных фаз. Например, присутствие кристаллов железа свидетельствовало о минимально возможной фугитивности серы, при которой может существовать сфалерит, а присутствие пирротина или больших количеств элементарной серы - о максимально возможной фугитивности.

Полученная зависимость "параметр-состав" показана на Рис. 27. Для сравнения показаны данные других исследований [14-17]. Зависимость является практически линейной при низких содержаниях железа и начинает плавно отклоняться от линейной при высоких содержаниях железа. Вопреки известным литературным данным, излом или разрыв в

полученной зависимости отсутствует. Полученная зависимость лежит на  $0.0005 \text{ \AA}$  выше зависимости Бартона и Тулмина [15] и не зависит от температуры синтеза и  $fS_2$ .

Отклонения при высоких температурах в зависимости "параметр-состав" в [15] и наличие излома в [16] можно объяснить несоответствием реальных составов сфалеритов с составом шихты. Например, это могло быть следствием обмена веществом между сфалеритом и газовым буфером Fe/FeS, взаимодействия сфалерита и материала ампулы, выделения из сфалерита дополнительных фаз, например Fe,  $Fe_{1-x}S$  или  $FeS_2$ . Возможность подобных процессов увеличивается по мере повышения температуры синтеза.

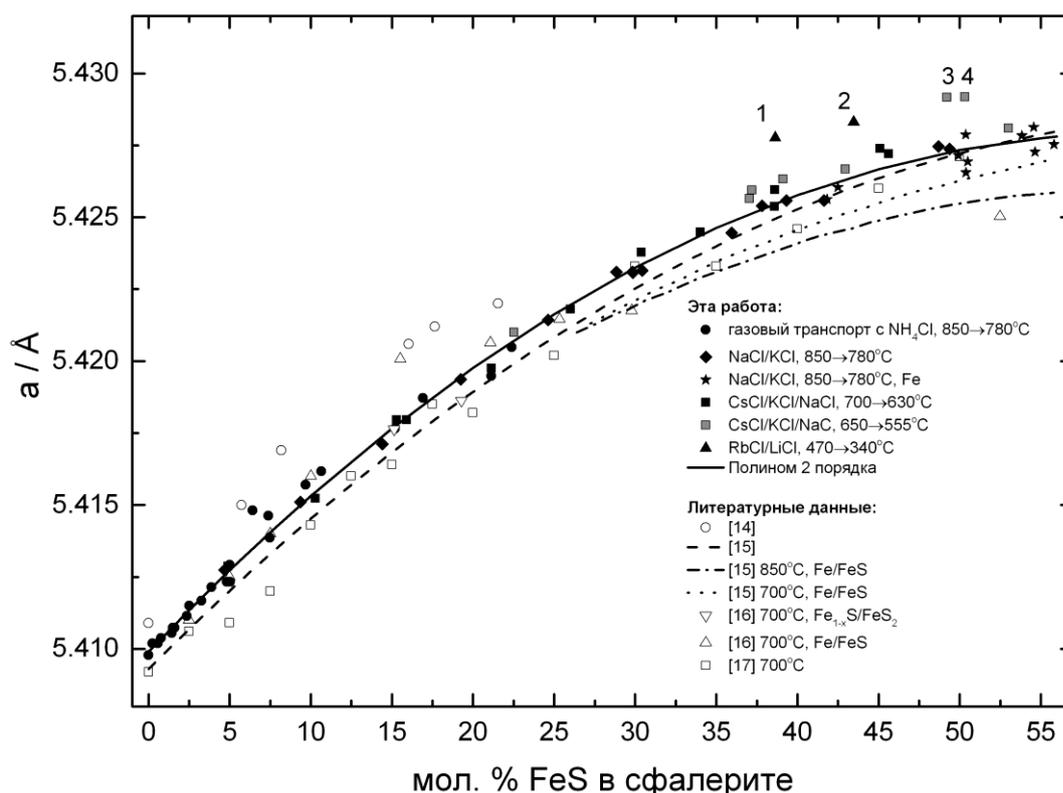


Рис. 27. Зависимость параметра элементарной ячейки твердого раствора сфалерита от состава. Залитые точки – данная работа, при разных температурах; открытые точки – литературные данные [14-17]. Пунктирными линиями показаны зависимости, приведенные в [15] при разных температурах. Сплошная линия – аппроксимация наших данных уравнением (1) второго порядка. Выпадающие точки 1-4 не принимались в расчет, так как были получены из шихты с содержанием FeS не менее 66 мол. %, то есть получены в заведомо неравновесных условиях. Ошибка определения примерно совпадает с размером значков.

Кроме того, в ИФХЭ РАН изучался коэффициент термического расширения (КТР) с помощью высокотемпературной дифрактометрии - Emprugan (Panalytical BV) при  $100$ ,  $300$  и  $450^\circ C$ , и была показана независимость КТР от состава.

Общая зависимость "параметр решетки - состав - температура" в диапазоне  $298.15$ - $723.15K$  описывается уравнением

$$a \pm 0.0004/\text{Å} = (5.4099 \pm 0.0008) + (5.82 \pm 0.36) \cdot 10^{-4} \cdot x + (-4.7 \pm 0.6) \cdot 10^{-6} \cdot x^2 + (4.2 \pm 0.4) \cdot 10^{-5} \cdot (T - 298.15), \quad (8)$$

$R^2 = 0.9963$ , где  $x$  – моль % FeS в сфалерите, доверительные интервалы указаны для 2s.

Было показано, что **формирование химически связанного золота** в CuS (ковеллин) сильно связано с фугитивностью серы. Концентрация золота растет с увеличением температуры с 400 до 450°C, тогда как дальнейшее повышение температуры до 500°C имеет незначительный эффект. Максимальное содержание «невидимого» золота доходило до 0.3 масс.%. Синтезированные образцы были изучены с использованием рентгеновской спектроскопии поглощения в варианте высокого разрешения (HERFD XAS) в Европейском центре синхротронного излучения (Гренобль, Франция). Путем теоретического анализа электронной плотности и сравнения полученных данных с зарегистрированными спектрами показали, что степень окисления меди в двух структурных положениях в ковеллине (тетраэдр и треугольник с атомами S) идентичны. Анализ спектров EXAFS/XANES показал, что Au в ковеллине существует в форме изоморфного твердого раствора с замещением атомов меди в треугольной координации. При этом расстояние Me-S в первой координационной сфере увеличивается на 0.18 Å относительно чистой структуры CuS. “Формальная” степень окисления золота в ковеллине +1.

Были исследованы **пределы вхождения, валентное состояние и кристаллическое окружение золота** в пирите FeS<sub>2</sub>, арсенопирите FeAsS и лёллингите FeAs<sub>2</sub>. Содержание золота в кристаллах пирита, полученных при 450-600°C в солевых расплавах – на пределе обнаружения, в арсенопирите -  $23 \pm 14$  ppm, в лёллингите -  $800 \pm 300$  ppm. *Обогащённый золотом пирит 40-90 ppm был получен гидротермально.* По данным XAFS Au замещает Fe в структурах лёллингита, арсенопирита и гидротермального пирита. Отличие XAFS спектров золота в данных минералах от золота в металлическом состоянии и в Au<sub>2</sub>S показано на Рис. 28.

Расстояние Au-анион в первой координационной сфере существенно увеличивается 0.14 Å (FeS<sub>2</sub>), 0.16 Å (FeAs<sub>2</sub>), и 0.23 Å (As), 0.13 Å (S) (FeAsS). При этом происходит разупорядочение второй координационной сферы. Изучение синтезированных образцов арсенопирита методом рентгеновской спектроскопии поглощения показало, что содержание химически связанной в структуре минерала примеси «невидимого» Au не превышает первых десятков ppm. Остальное Au (до 1-2 масс.%) находится в матрице минерала-хозяина в виде Au<sup>0</sup>. В то же время температура слабо сказывается на содержании «невидимого» Au в арсенопирите.

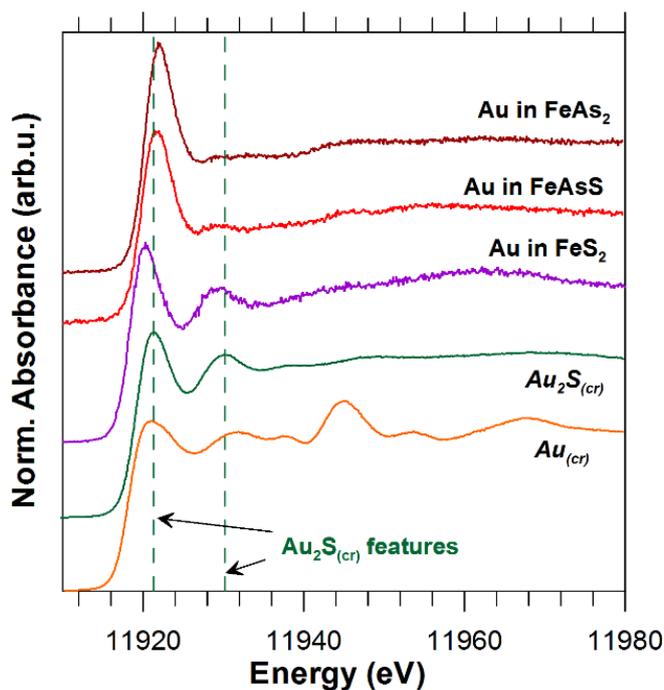


Рис. 28. XANES спектры Au L<sub>3</sub> края поглощения золота в леллингите, арсенопирите, пирите, сульфиде золота и металлическом золоте.

Качество кристаллов сверхпроводящих монохалькогенидов железа было доказано с помощью измерения **магнитной восприимчивости, электрического сопротивления и других физических свойств**. На Рис. 29 приведены результаты измерения кристаллов FeSe и Fe(Se,S). Видно, что кристаллы имеют металлическую проводимость, температура сверхпроводящего перехода ( $T_c$ ) для чистого FeSe составляет 9К, а для FeSe<sub>0.89</sub>S<sub>0.11</sub> - 11К. У кристаллов, в которых содержится больше 10-11% FeS, температура сверхпроводящего перехода начинает снижаться и кристаллы с 22% FeS имеют  $T_c$  не выше 9К. Из графиков  $\chi(T)$  и  $\rho(T)$  также видно, что ширина сверхпроводящего перехода не превышает одного Кельвина. Из полевых зависимостей намагниченности для образцов с 4 и 9% FeS видно, что образцы не содержат магнитных примесей и второе критическое поле превышает 9 Тл.

Кроме перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c = 9\text{К}$  монохалькогенид железа демонстрирует также формирование нематической фазы при 90К, которая сопровождается потерей оси симметрии 4 порядка. Для выявления подсистемы (орбитальная магнитная и электронная), ответственной за формирование нематической фазы, были выполнены эксперименты по упругому и неупругому рассеянию нейтронов на монокристаллах FeSe. Эксперименты показали важность спиновых флуктуаций для формирования нематического и сверхпроводящего состояний.

Кристаллы FeSe были интеркалированы литием, в результате чего было получено химическое соединение Li<sub>0.06</sub>FeSe, которое начинает проявлять сверхпроводящие свойства при 44 К. Получить подобное соединение из порошка FeSe не удалось из-за мгновенного распада селенида железа и образования металлического железа. Вероятно, использование кристаллов FeSe позволило несколько затормозить реакцию распада.

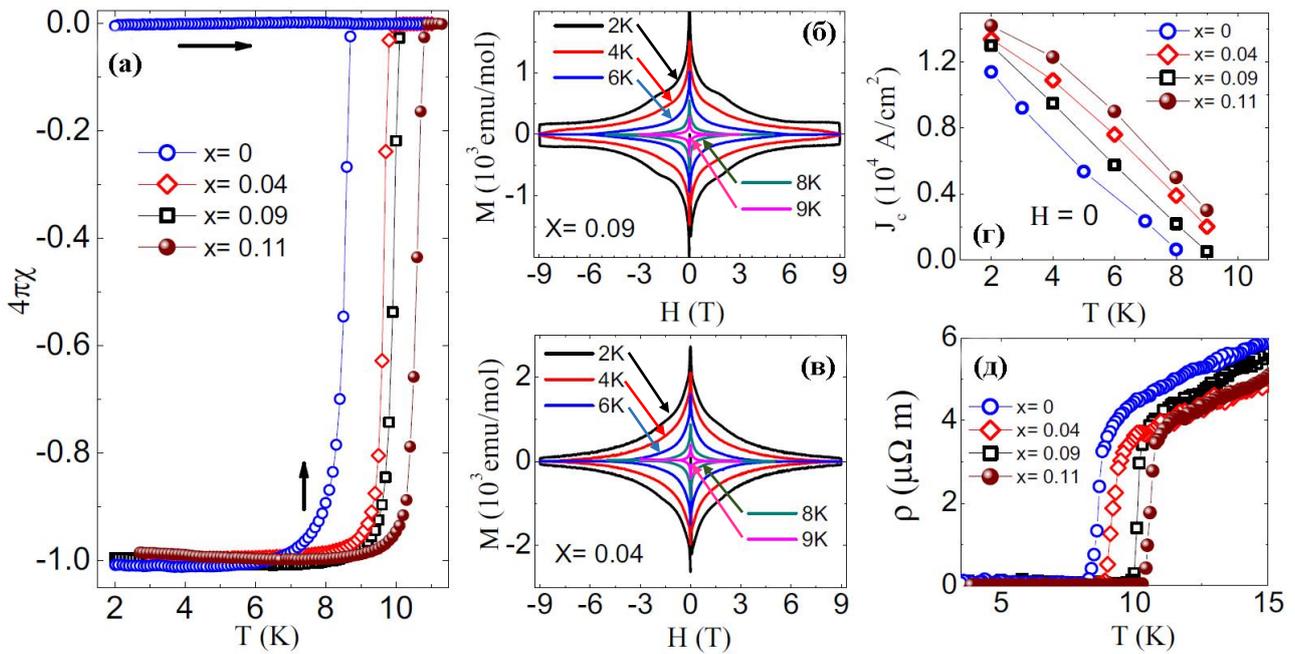


Рис. 29 а. Температурная зависимость магнитной восприимчивости кристаллов  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  в магнитном поле  $B \parallel c = 10 \text{ Oe}$  в режиме ZFC и FC

б, в. Полевая зависимость намагниченности ( $T \text{ const}$ ,  $B \parallel c$ ) кристаллов  $\text{FeSe}_{0.91}\text{S}_{0.09}$  и  $\text{FeSe}_{0.96}\text{S}_{0.04}$

г. Плотность критического тока  $J_c$  монокристаллов  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$

д. Температурная зависимость сопротивления кристаллов  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ .

В конце экспериментальной главы сделаны следующие **выводы**:

- Разработан метод получения кристаллов халькогенидов, пниктидов, интерметаллидов и металлов в расплавах галогенидов щелочных металлов и алюминия в горизонтально расположенных ампулах из кварцевого стекла в стационарном температурном градиенте. Возможен перенос и образование кристаллов с участием P, S, K, Ti, V, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Zr, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, La, Hf, Re, Pt, Au, Hg, Pb и Bi, а в некоторых случаях с O, Al, Si, Cl, Cr, Mn, Ge, Br, Nb и Os. Метод позволяет получать кристаллы при температуре выше  $300^\circ\text{C}$ . Выбор солевой смеси определяется в первую очередь температурой ее плавления, а также другими факторами, сведенными в Таблицу 1.

- Показано, что перенос вещества в солевых расплавах осуществляется в виде соответствующих комплексных ионов в наиболее предпочтительных степенях окисления. Металлы переносятся обычно в виде галогенидных комплексов  $\text{MeX}_n^{l-}$ , а халькогены в виде различных ионов  $\text{X}_m^{k-}$ . Растворение, перенос вещества и образование кристаллов в солевом расплаве невозможно, если не существует соответствующей комбинации катионов и анионов, в виде которых растворяется вещество с сохранением баланса заряда. В данном случае растворению и образованию кристаллов может способствовать инертный проводник электронов, соединяющий шихту и место кристаллизации. В ряде случаев переносу может

способствовать пространственное разделение потоков разных химических элементов, предотвращающее их взаимодействие.

- Получены высококачественные кристаллы сверхпроводящего селенида железа  $\text{FeSe-FeSe}_{0.78}\text{S}_{0.22}$  размером до  $4 \times 3 \times 1 \text{ мм}^3$ , с узким сверхпроводящим переходом 9 – 12К, шириной не более 1К и полным эффектом Мейснера. При замещении селена серой уменьшается параметр решетки  $c$  и практически не меняется параметр решетки  $a$ . Получены кристаллы сверхпроводящего  $\text{FeTe}$ , содержащего до 88% Se и до 11% S.

- Синтезирован моноклинный пирротин  $\text{Fe}_7\text{S}_8$ , изучены его стандартные термодинамические функции  $\Delta_f G$ ,  $\Delta_f H$  и  $S^0$  и изучена температурная зависимость фугитивности серы на линии равновесия «моноклинный пирротин – пирит».

- Выращены кристаллы железистого сфалерита  $(\text{Zn,Fe})\text{S}$ , показано, что параметр решетки зависит только от содержания железа и не зависит от фугитивности серы и температуры синтеза.

- Разработана методика получения кристаллов и равновесных фазовых ассоциаций основных сульфидных минералов ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{FeAsS}$ ,  $\text{FeAs}_2$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{ZnS}$  и  $\text{PbS}$ ), легированных благородными металлами (Ag, Au, Pd, Pt). Изучены пределы вхождения, валентное состояние и кристаллическое окружение золота в  $\text{CuS}$ ,  $\text{FeAsS}$  и  $\text{FeAs}_2$ . Показано, что палладий и платина могут содержаться в структуре пирита  $\text{FeS}_2$  при температуре  $\sim 550^\circ\text{C}$  в количестве нескольких тысяч ppm.

## **Заключение**

Результат проведенной работы - метод получения кристаллов халькогенидов, пниктидов, интерметаллидов и металлов в солевых расплавах в стационарном температурном градиенте. Основным преимуществом метода по сравнению с охлаждением многокомпонентного расплава являются неизменные во времени физико-химические условия роста кристаллов. Переносу вещества способствуют, во-первых, инертный проводник электронов, соединяющий шихту и место кристаллизации, во-вторых, добавление элементарного галогена, увеличивающее растворимость шихты, в-третьих, применение методики "ампула в ампуле", позволяющее некоторым элементам мигрировать к месту кристаллизации независимо, в-четвертых, использование более легкоплавкого солевого расплава. Данным методом были получены и всесторонне изучены кристаллы монохалькогенидов железа - сверхпроводников семейства 11, многие сульфидные минералы, включая легированные благородными и редкими металлами, и другие кристаллы.

## Список работ автора по теме диссертации из списка ВАК

1. Патент РФ № 2013116439/05, 11.04.2013 **Чареев Д.А.**, Волкова О.С., Митрофанова Е.С. Способ синтеза монокристаллических тетрагональных теллуридов железа и теллуридов железа, легированных серой и/или селеном // Патент России № 2538740 С2, 2015, Бюллетень № 1.
2. Патент РФ № 2012129650/05, 13.07.2012 **Чареев Д.А.**, Волкова О.С. Способ синтеза монокристаллических селенидов железа // Патент России № 2522591 С2, 2014, Бюллетень № 20.
3. Vymazalová, A., **Chareev, D.A.** (2017). Experimental aspects of Platinum-group minerals. - Chapter 10 in book: "*Processes and Ore Deposits of Ultramafic-Mafic Magmas through Space and Time*", S.K. Mondal and W.L. Griffin (eds.), Elsevier, Pages 303-354, ISBN: 978-0-12-811159-8.
4. **Chareev, D. A.**, Osadchii, V.O., Shiryaev, A.A., Nekrasov, A.N., Koshelev, A.V., Osadchii, E.G. (2017) Single crystal Fe-bearing sphalerite: synthesis, lattice parameter, thermal expansion coefficient and microhardness. *Physics and chemistry of minerals* 44(4), 287-296.
5. Sinchenko, A. A., Grigoriev, P. D., Orlov, A. P., Frolov, A. V., Shakin, A., **Chareev, D. A.**, Volkova, O.S. & Vasiliev, A. N. (2017). Gossamer high-temperature bulk superconductivity in FeSe. *Physical Review B*, 95(16), 165120.
6. Naidyuk, Y. G., Kvitnitskaya, O. E., Gamayunova, N. V., Bashlakov, D. L., Tyutrina, L. V., Fuchs, G., Hühne, R, **Chareev, D.A.**, Vasiliev, A. N. (2017). Superconducting gaps in FeSe studied by soft point-contact Andreev reflection spectroscopy. *Physical Review B*, 96(9), 094517.
7. Kalenyuk, A. A., Pagliero, A., Borodianskyi, E. A., Aswartham, S., Wurmehl, S., Büchner, B., **Chareev, D. A.**, Kordyuk, A. A., Krasnov, V. M. (2017). Unusual two-dimensional behavior of iron-based superconductors with low anisotropy. *Physical Review B*, 96(13), 134512.
8. Григорьев, П. Д., Синченко, А. А., Кешарпу, К. К., Шакин, А., Могилюк, Т. И., Орлов, А. П., Фролов, А.В., Любшин, Д.С., **Чареев, Д.А.**, Волкова, О.С. & Васильев, А. Н. (2017). Анизотропное влияние зарождающейся сверхпроводимости на электронный транспорт в FeSe. *Письма в ЖЭТФ*, 105(11-12), 748-753.
9. Trigub, A. L., Tagirov, B. R., Kvashnina, K. O., **Chareev, D. A.**, Nickolsky, M. S., Shiryaev, A. A., ... & Mokhov, A. V. (2017). X-ray spectroscopy study of the chemical state of "invisible" Au in synthetic minerals in the Fe-As-S system. *American Mineralogist*, 102(5), 1057-1065.
10. Ovchenkov, Y. A., **Chareev, D.**, Kulbachinskii, V., Kytin, V., Presnov, D., Volkova, O., & Vasiliev, A. (2017). Highly mobile carriers in iron-based superconductors. *Superconductor Science and Technology*, 30(3), 035017.
11. Luo, C. W., Cheng, P. C., Wang, S. H., Chiang, J. C., Lin, J. Y., Wu, K. H., Juang, J.-Y., **Chareev, D.A.**, Volkova, O.S. & Vasiliev, A. N. (2017). Unveiling the hidden nematicity and spin subsystem in FeSe. *npj Quantum Materials*, 2, 32.

12. (a) **Chareev, D.A.** (2016). General principles of the synthesis of chalcogenides and pnictides in salt melts using a steady-state temperature gradient. *Crystallography Reports*, 61(3), 506-511. (б) **Чареев, Д.** (2016). Общие принципы синтеза кристаллов халькогенидов и пниктидов в солевых расплавах при стационарном температурном градиенте. *Кристаллография*, 61(3), 475-481.
13. (a) **Chareev, D.A.**, Volkova, O.S., Geringer, N.V., Koshelev, A.V, Nekrasov, A.N., Osadchii, V.O., Osadchii, E.G., Filimonova, O.N. (2016). Synthesis of chalcogenides and pnictides in salt melts using a steady-state temperature gradient. *Crystallography Reports*, 61(4), 682-691. (б) **Чареев, Д.**, Волкова, О., Герингер, Н., Кошелев, А., Некрасов, А., Осадчий, В., Осадчий, Е., Филимонова, О. (2016). Синтез кристаллов халькогенидов и пниктидов в солевых расплавах при стационарном температурном градиенте. *Кристаллография*, 61(4), 652-662.
14. Bezaeva, N.S., **Chareev, D.A.**, Rochette, P., Kars, M., Gattaccesca, J., Feinberg, J. M., Sadykov, R.A., Kuzina, D.M., Axenov, S.N. (2016). Magnetic characterization of non-ideal single-domain monoclinic pyrrhotite and its demagnetization under hydrostatic pressure up to 2GPa with implications for impact demagnetization. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 257, 79-90.
15. Tagirov, B.R., Trigub, A.L., Kvashnina, K.O., Shiryaev, A.A., **Chareev, D.A.**, Nickolsky, M.S., Abramova, V.D., Kovalchuk, E.V. (2016). Covellite CuS as a matrix for “invisible” gold: X-ray spectroscopic study of the chemical state of Cu and Au in synthetic minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 191, 58–69.
16. Wang Q, Shen Y, Pan B, Hao Y, Ma M, Zhou F, Steffens P, Schmalzl K, Forrest TR, Abdel-Hafiez M, Chen X, **Chareev DA**, Vasiliev AN, Bourges P, Sidis Y, Cao H, & Zhao J. (2016) Strong interplay between stripe spin fluctuations, nematicity and superconductivity in FeSe. *Nature Materials*, 15, 159–163.
17. Wen, C. H. P., Xu, H. C., Chen, C., Huang, Z. C., Lou, X., Pu, Y. J., Song, Q., Xie, B.P., Abdel-Hafiez, M., **Chareev, D.A.**, Vasiliev, A.N., Peng, R., Feng, D.L. (2016). Anomalous correlation effects and unique phase diagram of electron-doped FeSe revealed by photoemission spectroscopy. *Nature communications*, 7, 10840.
18. Wang, Q., Shen, Y., Pan, B., Zhang, X., Ikeuchi, K., Iida, K., Christianson, A.D., Walker, H.C., Adroja, D.T., Abdel-Hafiez, M., Chen, X., **Chareev, D.A.**, Vasiliev A.N., Zhao, J. (2016) Magnetic ground state of FeSe. *Nature communications*, 7, 12182.
19. Alekseeva, A. M., Drozhzhin, O. A., Dosaev, K. A., Antipov, E. V., Zakharov, K. V., Volkova, O. S., **Chareev, D.A.**, Vasiliev, A.N., Koz. C., Schwarz, U., Rosner, H., Grin, Yu. (2016). New superconductor  $\text{Li}_x\text{Fe}_{1+\delta}\text{Se}$  ( $x \leq 0.07$ ,  $T_c$  up to 44 K) by an electrochemical route. *Scientific reports*, 6, 25624.
20. Xu, H. C., Niu, X. H., Xu, D. F., Jiang, J., Yao, Q., Chen, Q. Y., Song, Q., Abdel-Hafiez, M., **Chareev, D. A.**, Vasiliev, A. N., Wang, Q. S., Wo, H. L., Zhao, J., Peng, R., and Feng, D. L. (2016)

Highly Anisotropic and Twofold Symmetric Superconducting Gap in Nematically Ordered FeSe<sub>0.93</sub>S<sub>0.07</sub>. *Physical Review Letters*, 117, 157003.

21. Abdel-Hafiez, M., Pu, Y. J., Brisbois, J., Peng, R., Feng, D. L., **Chareev, D. A.**, Silhanek, A. V., Krellner, C., Vasiliev, A. N., & Chen, X. J. (2016). Impurity scattering effects on the superconducting properties and the tetragonal-to-orthorhombic phase transition in FeSe. *Physical Review B*, 93(22), 224508.

22. Naidyuk, Y. G., Fuchs, G., **Chareev, D. A.**, & Vasiliev, A. N. (2016). Doubling of the critical temperature of FeSe observed in point contacts. *Physical Review B*, 93(14), 144515.

23. Kang, J. H., Jung, S. G., Lee, S., Park, E., Lin, J. Y., **Chareev, D. A.**, Vasiliev A.N. & Park, T. (2016). Pressure dependence of upper critical fields in FeSe single crystals. *Superconductor Science and Technology*, 29(3), 035007.

24. Di Giorgio, C., Putilov, A. V., Trainer, D. J., Volkova, O. S., Vasiliev, A. N., **Chareev, D.**, Karapetrov, G., Zasadzinski, J. F., Iavarone, M. (2016). Anisotropic superconducting gaps and Boson mode in FeSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> single crystals. *Journal of superconductivity and novel magnetism*, 30(3), 763-768.

25. Ovchenkov, Y. A., **Chareev, D. A.**, Presnov, D. E., Volkova, O. S., & Vasiliev, A. N. (2016). Superconducting Properties of FeSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> crystals for x up to 0.19. *Journal of Low Temperature Physics*, 185(5-6), 467-473.

26. Naidyuk, Y. G., Gamayunova, N. V., Kvitnitskaya, O. E., Fuchs, G., **Chareev, D. A.**, & Vasiliev, A. N. (2016). Analysis of nonlinear conductivity of point contacts on the base of FeSe in the normal and superconducting state. *Low Temperature Physics*, 42(1), 31-35.

27. Kuzmicheva, T. E., Kuzmichev, S. A., Sadakov, A. V., Muratov, A. V., Usoltsev, A. S., Martovitsky, V. P., Shipilov, A. R., **Chareev, D. A.**, Mitrofanova, E. S., Pudalov, V. M. (2016). Direct evidence of two superconducting gaps in FeSe<sub>0.5</sub>Te<sub>0.5</sub>: SnS-Andreev spectroscopy and lower critical field. *JETP Letters*, 104(12), 864-870.

28. (a) В.Г. Иванов, Д.А. Чареєв, А.А. Иванов, А.Н. Васильев, А.П. Менушенков. (2016) Локальные особенности кристаллической структуры сверхпроводящих халькогенидов железа Fe(TeSe)<sub>1-δ</sub>. *Физика твердого тела*, 58(3), 436 - 442.

(б) Ivanov, V. G., **Chareev, D. A.**, Ivanov, A. A., Vasil'ev, A. N., & Menushenkov, A. P. (2016). Local features of the crystal structure of superconducting iron chalcogenides Fe (TeSe)<sub>1-δ</sub>. *Physics of the Solid State*, 58(3), 447-453.

29. **Chareev, D. A.** (2015). The low temperature electrochemical growth of iron, nickel and other metallic single crystals from halide eutectic fluxes in a temperature gradient. *Journal of Crystal Growth*, 429, 63-67.

30. Jung, S. G., Kang, J. H., Park, E., Lee, S., Lin, J. Y., **Chareev, D. A.**, Vasiliev, A.N., Park, T. (2015). Enhanced critical current density in the pressure-induced magnetic state of the high-temperature superconductor FeSe. *Scientific Reports*, 5, 16385.

31. Moore, S. A., Curtis, J. L., Di Giorgio, C., Lechner, E., Abdel-Hafiez, M., Volkova, O. S., Vasiliev, A.N., **Chareev, D.A.**, Karapetov, G., Iavarone, M. (2015). Evolution of the superconducting properties in  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ . *Physical Review B*, 92(23), 235113.
32. Abdel-Hafiez, M., Zhang, Y. Y., Cao, Z. Y., Duan, C. G., Karapetov, G., Pudalov, V. M., Vlasenko, V.A., Sadakov, A.V., Knyazev, D.A., Romanova, T.A., **Chareev, D. A.**, Volkova, O.S., Vasiliev, A.N., Chen, X-J. (2015). Superconducting properties of sulfur-doped iron selenide. *Physical Review B*, 91(16), 165109.
33. Her, J. L., Kohama, Y., Matsuda, Y. H., Kindo, K., Yang, W. H., **Chareev, D. A.**, Mitrofanova, E. S., Volkova, O. S., Vasiliev, A. N., & Lin, J. Y. (2015). Anisotropy in the upper critical field of FeSe and  $\text{FeSe}_{0.33}\text{Te}_{0.67}$  single crystals. *Superconductor Science and Technology*, 28(4), 045013.
34. Dzyuba, M. O., Chiang, Y. N., **Chareev, D. A.**, Vasiliev, A. N. (2015). Spin-dependent conductivity of iron-based superconductors in a magnetic field. *Physica B: Condensed Matter*, 464, 68-73.
35. Shchichko, I. O., Makarova, I. P., Presnyakov, M. Y., Kazakov, S. M., Antipov, E. V., **Chareev, D. A.**, Mitrofanova, E.S., Mikhutkin, A.A., Vasil'ev, A. L. (2015). Single-crystal structure study of iron chalcogenides  $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{S}_x$ . *Crystallography Reports*, 60(2), 227-235.
36. Гречнев, Г.Е., Лёгенькая, А.А., Панфилов, А.С., Логоша, А.В., Котляр, А.В., Гнездилов, В.П., Макарова, И.П., **Чареев, Д.А.**, Митрофанова, Е.С. (2015) Особенности электронной структуры соединения FeTe. *Low Temperature Physics/Физика низких температур*, 41(12), 1268-1275.
37. **Chareev, D. A.**, Voronin, M. V., & Osadchii, E. G. (2014). Thermodynamic study of monoclinic pyrrhotite in equilibrium with pyrite in the Ag-Fe-S system by solid-state electrochemical cell technique. *American Mineralogist*, 99(10), 2031-2034.
38. Maletz, J., Zabolotnyy, V. B., Evtushinsky, D. V., Thirupathaiah, S., Wolter, A. U. B., Harnagea, L., Yaresko A. N., Vasiliev A. N., **Chareev D. A.**, Böhmer A. E., Hardy F., Wolf T., Meingast C., Rienks E. D. L., Büchner B., & Borisenko, S. V. (2014). Unusual band renormalization in the simplest iron-based superconductor  $\text{FeSe}_{1-x}$ . *Physical Review B*, 89(22), 220506.
39. Roslova, M., Kuzmichev, S., Kuzmicheva, T., Ovchenkov, Y., Liu, M., Morozov, I., Boltalin, A., Shevelkov, A., **Chareev, D.**, Vasiliev, A. (2014). Crystal growth, transport phenomena and two-gap superconductivity in the mixed alkali metal  $(\text{K}_{1-z}\text{Na}_z)_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  iron selenide. *CrystEngComm*, 16(30), 6919-6928.
40. Grechnev, G. E., Panfilov, A. S., Fedorchenko, A. V., Lyogenkaya, A. A., Zhuravleva, I. P., **Chareev, D. A.**, Mitrofanova, E.S.; Volkova, O.S.; Vasilev, A.N.; Nekrasov, A.N. & Eriksson, O. (2014). Anisotropy of magnetic properties of  $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}$ . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 26(43), 436003.

41. Панфилов, А. С., Пашенко, В. А., Гречнев, Г. Е., Десненко, В. А., Федорченко, А. В., Блудов, А. Н., Гнатченко, С.Л., **Чареев, Д.А.**, Митрофанова, Е.С., Васильев, А. Н. (2014). Взаимосвязь сверхпроводимости и магнетизма в соединениях  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ . Эффекты давления. *Low Temperature Physics*, 40(7), 793-800.
42. Abdel-Hafiez, M., Vasiliev, A. N., **Chareev, D. A.**, Moshchalkov, V. V., & Silhanek, A. V. (2014). Determination of the lower critical field  $H_{c1}(T)$  in FeSe single crystals by magnetization measurements. *Physica C: Superconductivity*, 503, 143-145.
43. (a) Б. Р. Тагиров, Ю. П. Диков, М. И. Булеев, Е. В. Ковальчук, **Д. А. Чареев**, М. А. Кох, С. Е. Борисовский, В. Д. Абрамова, Н. Н. Баранова, М. И. Гарасько, В. А. Коваленкер, Н. С. Бортников (2014) “Невидимое” золото в ковеллине ( $\text{CuS}$ ): синтез и изучение методами РСМА, ЛА-ИСП-МС, РФЭС. *Доклады академии наук*, 459(1), 90–95.
- (б) Tagirov, B. R., Dikov, Y. P., Buleev, M. I., Koval'chuk, E. V., **Chareev, D. A.**, Kokh, M. A., Borisovskii, S.E., Abramova, V.D., Baranova, N.N., Garasko, M.I., Kovalenker, V.A., Bortnikov, N. S. (2014). “Invisible” gold in covellite ( $\text{CuS}$ ): Synthesis and studies by EPMA, LA-ICP-MS, and XPS techniques. *Doklady Earth Sciences* 459(1), 1381-1386.
44. **Chareev, D.**, Osadchii, E., Kuzmicheva, T., Lin, J. Y., Kuzmichev, S., Volkova, O., & Vasiliev, A. (2013). Single crystal growth and characterization of tetragonal  $\text{FeSe}_{1-x}$  superconductors. *CrystEngComm*, 15(10), 1989-1993.
45. Gnezdilov, V., Pashkevich, Y. G., Lemmens, P., Wulferding, D., Shevtsova, T., Gusev, A., **Chareev, D.**, Vasiliev, A. (2013). Interplay between lattice and spin states degree of freedom in the FeSe superconductor: Dynamic spin state instabilities. *Physical Review B*, 87(14), 144508.
46. Abdel-Hafiez, M., Ge, J., Vasiliev, A. N., **Chareev, D. A.**, Van de Vondel, J., Moshchalkov, V. V., Silhanek, A. V. (2013). Temperature dependence of lower critical field  $H_{c1}(T)$  shows nodeless superconductivity in FeSe. *Physical Review B*, 88(17), 174512.
47. Grechnev, G. E., Panfilov, A. S., Desnenko, V. A., Fedorchenko, A. V., Gnatchenko, S. L., **Chareev, D. A.**, Volkova, O.S., Vasiliev, A. N. (2013). Magnetic properties of superconducting FeSe in the normal state. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25(4), 046004.
48. Zvyagina, G. A., Gaydamak, T. N., Zhekov, K. R., Bilich, I. V., Fil, V. D., **Chareev, D. A.**, Vasiliev, A. N. (2013). Acoustic characteristics of FeSe single crystals. *EPL (Europhysics Letters)*, 101(5), 56005.
49. Fil, V. D., Fil, D. V., Zhekov, K. R., Gaydamak, T. N., Zvyagina, G. A., Bilich, I. V., **Chareev, D. A.**, Vasiliev, A. N. (2013). Piezomagnetism of FeSe single crystals. *EPL (Europhysics Letters)*, 103(4), 47009.
50. Chiang, Y., **Chareev, D. A.**, Dzuba, M. O., Shevchenko, O. G., & Vasiliev, A. N. (2013). Study of the itinerant electron magnetism of fe-based superconductors by the proximity effect. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 495, 153-159.

51. Ovchenkov, Y. A., **Chareev, D. A.**, Kozlyakova, E. S., Volkova, O. S., & Vasiliev, A. N. (2013). Coexistence of superconductivity and magnetism in  $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$  ( $x= 0.1, 0.2, 0.28, 0.4$  and  $0.45$ ). *Physica C: Superconductivity*, 489, 32-35.
52. Luo, C. W., Wu, I. H., Cheng, P. C., Lin, J. Y., Wu, K. H., Uen, T. M., Juang, J. Y., Kobayashi, T., **Chareev, D. A.**, Volkova, O. S., Vasiliev, A. N. (2013). Quasiparticle Dynamics in FeSe Superconductors Studied by Femtosecond Spectroscopy. *Journal of superconductivity and novel magnetism*, 26(4), 1213-1215.
53. Кочубей Д.И., Лаптев Ю.В., **Чареев Д.А.**, Валеев Р.Г. (2013) EXAFS-спектроскопия сфалеритового твердого раствора ( $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}$ ), *Известия РАН. Серия Физическая*, 77(9) 1296-1298.
54. Luo, C. W., Wu, I. H., Cheng, P. C., Lin, J. Y., Wu, K. H., Uen, T. M., Juang, J. Y., Kobayashi, T., **Chareev, D. A.**, Volkova, O. S., Vasiliev, A. N. (2012). Quasiparticle dynamics and phonon softening in FeSe superconductors. *Physical review letters*, 108(25), 257006.
55. Luo, C. W., Wu, I. H., Cheng, P. C., Lin, J. Y., Wu, K. H., Uen, T. M., Juang, J. Y., Kobayashi, T., Y C Wen, Y.C., Huang, T.W., Yeh, K.W., Wu, M.K., **Chareev, D. A.**, Volkova, O. S., Vasiliev, A. N. (2012). Ultrafast dynamics and phonon softening in  $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$  single crystals. *New Journal of Physics*, 14(10), 103053.
56. Grechnev, G. E., Panfilov, A. S., Fedorchenko, A. V., Desnenko, V. A., Gnatchenko, S. L., Tsurkan, V., Deisenhofer. J., Loidl, A., **Chareev, D.A.**, Volkova, O.S., Vasiliev, A. N. (2012). Magnetic properties of novel FeSe (Te) superconductors. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324(21), 3460-3463.
57. G.E. Grechnev, A.S. Panfilov, A.V. Fedorchenko, V.A. Desnenko, I.P. Zhuravleva, S.L. Gnatchenko, **D.A. Chareev**, O.S. Volkova, A.N. Vasiliev, (2012) Electronic structure and magnetism of Fe-based superconductors *Ukr. J. Phys.*, 57(2), 171-176.
58. Fedorchenko, A. V., Grechnev, G. E., Desnenko, V. A., Panfilov, A. S., Gnatchenko, S. L., Tsurkan, V. V., Deisenhofer. J., Krug von Nidda, H.-A., Loidl, A., **Chareev, D.A.**, Volkova, O. S., Vasiliev A.N. (2011). Magnetic and superconducting properties of  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  ( $x= 0, 0.5,$  and  $1.0$ ). *Low Temperature Physics*, 37(1), 100-107.
59. Lin, J. Y., Hsieh, Y. S., **Chareev, D. A.**, Vasiliev, A. N., Parsons, Y., & Yang, H. D. (2011). Coexistence of isotropic and extended s-wave order parameters in FeSe as revealed by low-temperature specific heat. *Physical Review B*, 84(22), 220507.

+ 43 печатные работы в сборниках трудов и тезисов всероссийских и международных конференций.

## СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Parker S. G., Pinnell J. E. Molten flux growth of cubic zinc sulfide crystals //Journal of Crystal Growth. – 1968. – Т. 3. – С. 490-495.
- [2] *Schafer H.* Chemische Transportreaktionen. Weinheim; Bergstr: Verlag Chemie, MnbH, 1962. 190 p.
- [3] *Тимофеева В.А.* Рост кристаллов из растворов-расплавов. М.: Наука, 1978. 266 с.
- [4] *Вильке К.-Т.* Выращивание кристаллов / Ред. Петров Т.Г., Пунин О.Ю. Л.: Недра, 1977. 600 с.
- [5] Чирвинский П. Н. и др. Искусственное получение минералов в XIX столетии. – М. : Наука, 1995.
- [6] ФАКТ, [www.crct.polymtl.ca](http://www.crct.polymtl.ca)
- [7] Лякишев Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник //М.: Машиностроение. – 1997. – С. 586.
- [8] Kanatzidis M. G. Molten alkali-metal polychalcogenides as reagents and solvents for the synthesis of new chalcogenide materials //Chemistry of Materials. – 1990. – Т. 2. – №. 4. – С. 353-363.
- [9] Boorman R. S. Subsolidus studies in the ZnS-FeS-FeS<sub>2</sub> system //Economic Geology. – 1967. – Т. 62. – №. 5. – С. 614-631.
- [10] Richardson F.D., Jeffes J.H.E. (1952) The thermodynamics of substances of interest in iron and steel making. *Journal of the iron and steel institute* 165-175.
- [11] Toulmin P., Barton P. B. A thermodynamic study of pyrite and pyrrhotite //Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1964. – Т. 28. – №. 5. – С. 641-671.
- [12] Osadchii E. G., Chareev D. A. Thermodynamic studies of pyrrhotite–pyrite equilibria in the Ag–Fe–S system by solid-state galvanic cell technique at 518–723K and total pressure of 1atm //Geochimica et cosmochimica acta. – 2006. – Т. 70. – №. 22. – С. 5617-5633.
- [13] Robie R. A., Hemingway B. S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10<sup>5</sup> Pascals) pressure and at higher temperatures. – USGPO; For sale by US Geological Survey, Information Services, 1995. – №. 2131.
- [14] Aswegen J. T. S., Verleger H. Röntgenographische Untersuchung des Systems ZnS–FeS //Naturwissenschaften. – 1960. – Т. 47. – №. 6. – С. 131-131.
- [15] Barton P. B., Toulmin P. Phase relations involving sphalerite in the Fe-Zn-S system //Economic Geology. – 1966. – Т. 61. – №. 5. – С. 815-849.
- [16] Lepetit P. et al. Crystal chemistry of Fe-containing sphalerites //Physics and Chemistry of Minerals. – 2003. – Т. 30. – №. 4. – С. 185-191.
- [17] Osadchii E. G., Gorbaty Y. E. Raman spectra and unit cell parameters of sphalerite solid solutions (Fe<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S) //Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2010. – Т. 74. – №. 2. – С. 568-573.