

## О Т З Ы В

на автореферат диссертационной работы *Д.А.Чареева*

**«Синтез кристаллов халькогенидов, пниктидов и интерметаллидов в галоидных расплавах в стационарном температурном градиенте»,**  
представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 01.04.18 – кристаллография, физика кристаллов

В настоящее время существенное внимание уделяется изучению свойств кристаллов халькогенидов, пниктидов и интерметаллидов, что в первую очередь связано с их уникальными свойствами и перспективами применения в качестве полу- и сверхпроводников. Именно поэтому проблема направленного синтеза таких кристаллов, решению которой посвящена диссертация, является весьма *актуальной и практически значимой*. Следует также отметить *фундаментальный* характер подхода, предложенного автором диссертации к решению задач синтеза и анализа качества и физических характеристик выращенных кристаллов. Предложенные автором диссертации методы могут быть использованы для синтеза кристаллов многих переходных металлов и интерметаллидов.

Автором *впервые* систематически исследованы закономерности кристаллизации и морфология кристаллов, выращенных в расплавах галоидных солей в стационарном температурном градиенте. При этом для ускорения переноса вещества в солевых расплавах применён оригинальный электрон-проводящий провод и независимые каналы миграции ионов. Систематически исследовано распределение примесных элементов (таких как Au, Pt, Pd и др.) в синтезированных кристаллах сульфидов и арсенидов. Исследованы возможности кристаллизации сверхпроводящих халькогенидов Fe в зависимости от температуры и состава солевой смеси. Досконально изучены эффекты, определяющие свойства железистого сфалерита в зависимости от температуры синтеза и фугитивности серы.

Всё это позволило автору убедительно сформулировать ряд положений, выносимых на защиту. Так, нам представляется доказанным тезис о пригодности раствор-расплавного метода с использованием стационарного температурного градиента для синтеза кристаллов халькогенидов, пниктидов, интерметаллидов и металлов в расплавах галоидных солей щелочных металлов и алюминия. Убедительно обосновано влияние инертного (по отношению к шихте и солевому расплаву) проводника электронов на перенос вещества в солевых расплавах.

Вместе с тем текст автореферата содержит некоторые неясности. Так, на стр. 13 и 14 утверждается, что основными частицами в расплавах галогенидов являются комплексные ионы типа  $MHal_n$ , однако это утверждение никак не обосновано в тексте реферата. Также без достаточного, на наш взгляд, обоснования на стр. 25 приведена стехиометрия реакций

образования пирита и арсенопирита (реакции 5 и 6) из расплава. Там же, на стр. 25 при объяснении состава выращенных кристаллов утверждается, что «кристаллы всегда образовывал самый тяжёлый из щелочных металлов». В чём физическая причина этого утверждения?

О чём свидетельствует приведённое на рис. 4 отсутствие связи величины  $\delta$  от содержания серы в кристаллах  $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_{1-\delta}$ ?

Отсутствие иглоподобных кристаллов  $\text{CsFe}_2(\text{SeTe})_3$  при низкотемпературном синтезе автор объясняет «более низкой энтропией системы», никак не аргументируя это утверждение и связь энтропии с формой кристаллов.

Рассчитанные автором и приведённые на стр. 34 термодинамические функции моноклинного пирротина  $\text{Fe}_{0.875}\text{S}$  весьма сильно отличаются от приведённых в других термодинамических сводках. Так, в базе данных Holland and Powell (2011) значение  $\Delta_f H^\circ_{298} = -96.02 \pm 1.17$  кДж·моль<sup>-1</sup>, а в тексте автореферата –  $\Delta_f H^\circ_{298} = -157.4 \pm 3.0$  кДж·моль<sup>-1</sup>. В чём причина такого различия?

Сделанные замечания ни в коей мере не снижают общую высокую оценку диссертационной работы. Следует еще раз отметить, что Д.А. Чареев разработал и обосновал метод получения качественных кристаллов халькогенидов, пниктидов, сплавов и металлов в солевых расплавах щелочных металлов и алюминия в стационарном температурном градиенте, а проведенные им научные исследования можно характеризовать как обеспечивающие решение важных прикладных и фундаментальных задач синтеза кристаллов с заданными свойствами. Текст автореферата соответствует материалам научных работ автора, опубликованных в престижных научных журналах, и отвечает требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней, а его автор **Д.А. Чареев безусловно заслуживает присуждения ему учёной степени доктора химических наук по специальности 01.04.18 – кристаллография, физика кристаллов.**

Профессор кафедры химии МГРИ-РГГРУ,  
доктор химических наук  
117997, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая 23  
[nakinfev@gmail.com](mailto:nakinfev@gmail.com)

Акинфиев Николай Николаевич

Согласен на обработку персональных данных

Подпись проф. Н.Н. Акинфиева заверяю

*нагаале*  
*mf*



*козлов*

06 февраля 2018 г.