

## Отзыв на автореферат диссертации

Чареева Дмитрия Александровича «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»

Квалификационная работа Чареева Дмитрия Александровича посвящена разработке синтетического подхода для получения монокристаллов халькогенидов и пниктидов переходных и постпереходных металлов, а также интерметаллидов и металлов путем кристаллизации из расплавленных хлоридных растворов в постоянном температурном градиенте.

Повышенный интерес исследователей к изучению халькогенидов и пниктидов, а также некоторых интерметаллидов объясняется широкими перспективами их применения в качестве сверхпроводников, магнетиков, топологических изоляторов, катализаторов и других функциональных материалов. Кроме того, изучение их люминесцентных, полупроводниковых, сверхпроводящих свойств представляет значительный интерес с точки зрения фундаментальной науки. В природе халькогениды и пниктиды являются основной составляющей многих полиметаллических руд – важного источника цветных металлов. Для объяснения свойств данных соединений необходимо проведение экспериментов на высококачественных кристаллах. Действительно, синтез соединений в виде монокристаллов высокого качества является одной из важнейших задач современной экспериментальной химии. Монокристаллические образцы необходимы для проведения прецизионных экспериментов по изучению кристаллического и электронного строения, а также изучению разнообразных функциональных свойств. Таким образом, актуальность представленной работы не вызывает сомнений.

Несмотря на большое количество публикаций по выращиванию монокристаллов пниктогенидов и халькогенидов с использованием флюсов, в подавляющем большинстве из них кристаллизация осуществляется за счет постепенного понижения температуры раствора. В то же время метод кристаллизации из раствора в расплаве флюса в постоянном температурном градиенте остается практически неразработанным. Между тем, этот метод имеет ряд неоспоримых преимуществ, а именно, рост кристаллов происходит в неизменных во времени условиях вследствие постоянства температуры и активностей всех компонентов в зоне роста, кроме того, он позволяет использовать растворы с низкой растворимостью кристаллизующих веществ, вследствие чего удается понизить температуру синтеза и выращивать монокристаллы высокого качества с отсутствием зональности, а в ряде случаев удается вырастить монокристаллы низкотемпературных модификаций, синтез которых другими методами оказывается невозможным.

В соответствии с вышесказанным, наряду с получением кристаллов халькогенидов и пниктидов переходных и постпереходных металлов, а также интерметаллидов и металлов и изучением их свойств в работе решалась задача выявления общих закономерностей, характеризующих процесс транспорта и роста монокристаллов в условиях стационарного температурного градиента и изучения

границ применимости различных солевых смесей на основе галогенидов щелочных металлов и алюминия.

В ходе выполнения работы Чареевым Д.А. было проведено свыше 2000 экспериментов по выращиванию монокристаллов, продолжительность большинства опытов составляла от 30 до 70 дней. Варьировались такие параметры, как состав галогенидного флюса, температурный профиль внутри ампулы, время синтеза. Обширный экспериментальный материал позволил соискателю выявить ряд закономерностей, оптимизировать условия синтеза монокристаллических образцов и выработать рекомендации о применении различных галогенидных флюсов на основе  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{RbCl}$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{KI}$ , которые автор разделил на три группы с учетом температурных интервалов их использования. Помимо обычной одинарной ампулы автором было предложено несколько оригинальных вариантов оформления синтеза, а именно, использование инертного и активного металлического проводника, обеспечивающего перенос электронов из зоны загрузки и зону роста, а также применение двойной ампулы, позволяющей осуществлять отдельный транспорт компонентов. Эти экспериментальные находки позволили автору существенно расширить границы применения метода и сделать возможным выращивание монокристаллов металлов и интерметаллидов, а в ряде случаев существенно сократить длительность эксперимента и повысить качество образующихся монокристаллов.

В результате проделанной работы были выращены монокристаллы сверхпроводящих тетрагональных монохалькогенидов железа и изучены их физические свойства, а также получены кристаллы 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  $\text{PbS}$ ), легированные благородными металлами ( $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Pt}$  и  $\text{Pd}$ ), изучены пределы растворимости благородных металлов, их валентное состояние и координационное окружение.

Достоверность полученных результатов подтверждается совокупностью методов характеристики полученных образцов (рентгеноспектральный микроанализ, порошковая и в ряде случаев монокристаллическая рентгеновская дифракция, для некоторых систем были изучены зависимости параметров элементарной ячейки от состава). Для определения содержания примесей благородных металлов в основных сульфидных минералах и их распределения в образце применялась масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой в сочетании с лазерной абляцией. Для установления валентного состояния и ближайшего координационного окружения примеси золота в ряде сульфидных минералов применялись методы EXAFS/XANES. В ряде случаев использовались и другие физико-химические методы анализа, позволяющие решить ту или иную задачу, стоящую перед диссертантом.

В полной мере потенциал метода синтеза, разработанного диссертантом, был раскрыт на примере получения монокристаллов сверхпроводящих слоистых халькогенидов железа семейства 11 и их производных ( $\text{Fe}_{1+x}\text{Se}$ ,  $\text{Fe}_{1+x}\text{Te}$ ,  $\text{Fe}_{1+x}(\text{Se},\text{S})$ ,  $\text{Fe}_{1+x}(\text{Se},\text{Te})$ ,  $\text{Fe}_{1+x}(\text{S},\text{Te})$ ,  $\text{Fe}_{1+x}(\text{S},\text{Se},\text{Te})$ ,  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$ ). Определение температурных зависимостей магнитных, транспортных свойств и удельной теплоемкости продемонстрировало высокое качество полученных образцов и позволило выявить влияние состава на сверхпроводимость и другие физические свойства, а также изучить нематическую фазу.

Следует также отметить, что монокристаллы сверхпроводящего FeSe, полученные Чареевым Д.А., 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. В результате проведенных исследований физических свойств сверхпроводящих халькогенидов железа и их производных, полученных диссертантом, в российских и зарубежных научных центрах было опубликовано около 60 научных статей в реферируемых периодических изданиях, причем, три статьи в соавторстве с соискателем, опубликованы в высокорейтинговых журналах Nature Materials и Nature Communications.

По содержанию автореферата можно сделать следующие замечания.

1. Использование в автореферате некоторых терминов требует пояснения:
  - что подразумевает автор под термином «обратимо гигроскопичны» (табл. 1, стр. 14).
  - какие частицы автор называет вакансиями, перечисляя их в числе основных частиц, присутствующих в расплавах галогенидов щелочных металлов наряду с анионами  $[MY_n]^{1-n}$  и катионами  $M^+$  (стр. 13).
2. Автор пишет, что использование метода «ампула в ампуле» для роста монокристаллов селенида железа с частичным замещением селена на серу позволяет предотвратить возможное взаимное влияние ионов серы и селена во время миграции. Хотелось бы узнать, что под этим подразумевается.
3. Для нестехиометричного теллурида железа в автореферате используется двойное написание формулы. Так, на стр. 22 формула этого соединения записана как  $FeTe_{1-\delta}$ , а на стр. 23 - как  $Fe_{1+\delta}Te$ . Учитывая, что с использованием выращенных автором монокристаллов было проведено прецизионное исследование кристаллического строения теллурида железа, хотелось бы узнать, какое написание является правильным с точки зрения кристаллохимии.

Высказанные замечания не влияют на высокую положительную оценку представленной работы, которая обладает актуальностью, достоверностью, новизной, а также научной и практической значимостью результатов, и, тем самым, отвечает всем квалификационным признакам ВАК РФ для докторских диссертаций. Работа соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, изложенным в «Положении о порядке присуждения ученых степеней» (пп. 9-13), утвержденном Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., и ее автор, Чареев Дмитрий Александрович, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 01.04.18 – «кристаллография, физика кристаллов».

Согласен на обработку персональных данных.

доктор химических наук,  
ведущий научный сотрудник  
Химического факультета  
МГУ им. М.В.Ломоносова



И.В. Морозов

ФИО  
Ученая степень, звание:  
Шифр специальности:

Морозов Игорь Викторович  
доктор химических наук, доцент  
неорганическая химия, 02.00.01

Основное место работы: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», химический факультет Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Должность: ведущий научный сотрудник кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Почтовый адрес: 119991, Россия, Москва, Ленинские горы, д.1 корп.3, ГСП-1, МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра неорганической химии

Телефон: +7(495)9392870

Адрес электронной почты: [morozov@inorg.chem.msu.ru](mailto:morozov@inorg.chem.msu.ru)

дхн, внс  
1 марта 2018 г.

*α* *z*

И.В. Морозов

Согласен на обработку персональных данных

доктор химических наук,  
профессор Химического факультета  
МГУ им. М.В.Ломоносова

*А.В. Шевельков*

*А.В. Шевельков*

А.В. Шевельков

ФИО

Ученая степень, звание:

Шифр специальности:

Основное место работы:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», химический факультет Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Должность: заведующий кафедрой неорганической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Почтовый адрес: 119991, Россия, Москва, Ленинские горы, д.1 корп.3, ГСП-1, МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра неорганической химии

Телефон: +7(495)9393339

Адрес электронной почты: [shev@inorg.chem.msu.ru](mailto:shev@inorg.chem.msu.ru)

дхн, профессор  
1 марта 2018 г.

*А.В. Шевельков*

А.В. Шевельков

