

ОТЗЫВ

об автореферате диссертации «Синтез кристаллов халькогенидов, пниктидов и интерметаллидов в галоидных расплавах в стационарном температурном градиенте» Д.А. Чареева, представленной на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 01.04.18 – кристаллография, физика кристаллов

Одной из ключевых проблем современной физики конденсированного состояния является потребность в таких образцах, качество которых позволяет в полной мере использовать возрастающие с каждым днем возможности современных методик измерений. Существенно, что для исследования свойств конкретных соединений в большинстве случаев необходимо получение высококачественных монокристаллов, что открывает возможность изучения анизотропии и позволяет минимизировать вклад поверхностных явлений.

В настоящее время интенсивно изучаются кристаллы халькогенидов и пниктидов, привлекающие широкими перспективами для применений в качестве сверхпроводников, магнетиков, топологических изоляторов, катализаторов и других функциональных материалов.

Обычно, для получения кристаллов халькогенидов и пниктидов используется классический раствор-расплавный метод, который представляет собой постепенное охлаждение многокомпонентного расплава, приводящее к образованию кристаллов, к сожалению, довольно часто зональных. Модификация этого метода и его применение в условиях стационарного температурного градиента позволяет зафиксировать температуру роста кристаллов и минимизировать изменение активности компонентов расплава. Однако попытки реализации этой идеи на практике до недавнего времени ограничивались единичными экспериментами для очень узкого спектра соединений, температур и состава солевых расплавов.

Таким образом, имеется насущная необходимость реализации синтеза монокристаллов различных соединений на основе раствор-расплавной кристаллизации и идеи роста кристаллов в стационарном температурном градиенте. Это обстоятельство определяет высокую **актуальность диссертационной работы** диссертации «Синтез кристаллов халькогенидов, пниктидов и интерметаллидов в галоидных расплавах в стационарном температурном градиенте» Д.А. Чареева, представленной на соискание учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.18 – кристаллография, физика кристаллов.

В рамках данной работы были **решены 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 условии стационарного температурного градиента.

-изучение границ применимости различных солевых смесей на основе AlCl_3 , LiCl , NaCl , KCl , RbCl , CsCl , AlBr_3 , LiBr , NaBr , NaI , 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 (Fe_{1-x}S , FeS_2 , FeAsS , FeAs_2 , CuS , Cu_2S , ZnS и PbS), легированных благородными металлами (Ag , Au , Pt и Pd), и изучение пределов растворимости благородных металлов, их валентного состояния и кристаллического окружения.

Решение вышеуказанных задач позволило Д. А. Чарееву **вынести на защиту следующие 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 KCl-NaCl , для $750 - 550^\circ\text{C}$ - смеси на основе CsCl или RbCl , для $600 - 300^\circ\text{C}$ - смесь на основе 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 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 NaCl , KCl , RbCl и 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 δ) не зависит от содержания серы.

Среди полученных автором **новых результатов** хотелось бы особо остановиться на следующих, в которых 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 FeS₂, пирротина Fe_{1-x}S, сфалерита ZnS, арсенопирита FeAsS, леллингита FeAs₂ 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.

Практическая значимость диссертации состоит в том, что предложенные в ней 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.

Особо отметим, что на способ синтеза кристаллов сверхпроводящего селенида железа и теллурида железа, легированного селеном и/или серой, получены два патента на изобретение.

Для оценки **значимости работы** в образовательной сфере весьма существенно, что 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 подтверждается тем, что полученные кристаллы аттестованы с использованием всего арсенала современных аналитических методов. Высокое качество кристаллов (сравнимое с мировыми аналогами, а иногда и превосходящее их) было подтверждено измерением различных физических свойств в ряде крупных научных центров в РФ и за рубежом.

Работы Д. А. Чареева, по синтезу кристаллов халькогенидов, пниктидов и интерметаллидов хорошо известны специалистам по физике твердого тела по интересным публикациям с участием автора, в которых решаются самые разнообразные проблемы. На мой взгляд, именно высокое качество образцов, которое позволяет использовать возможности современных высокоточных методик измерения, является отличительной чертой работы Д.А. Чареева и привлекает к сотрудничеству с ним представителей научных групп из разных стран, что является свидетельством его высокой квалификации и научного авторитета.

Результаты, полученные с участием Д. А. Чареева, опубликованы в престижных научных журналах, широко цитируются и применяются в работе специалистами из многих научных центров.

Учитывая актуальность выполненных исследований, их высокий научный уровень, новизну полученных результатов и их практическую значимость, считаю, что работа

«Синтез кристаллов халькогенидов, пниктидов и интерметаллидов в галоидных расплавах в стационарном температурном градиенте» Д.А. Чареева, удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук, а ее автору - Д.А. Чарееву безусловно можно присудить ученую степень доктора химических наук по специальности 01.04.18 – кристаллография, физика кристаллов.

Согласен на обработку моих персональных данных.

Доктор физико-математических наук,
профессор

Тейтельбаум Григорий Бенционович

Место работы: Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», должность – ведущий научный сотрудник

Адрес: 420029, г. Казань, ул. Сибирский тракт, 10/7

Телефон: (843)2720503

E-mail: grteit@kfti.knc.ru

Подпись Тейтельбаума Г.Б. заверяю
Врио руководителя КФТИ – обособленного
структурного подразделения ФИЦ Казань РАН
Профессор РАН



Калачев Алексей Алексеевич

20.02.2018