

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию С.С. Березина «Фазовые равновесия в системах Fe-S, Ga-S и синтез сульфидов галлия и железа с использованием галогенидов  $\text{FeX}_2$  ( $X \neq \text{F}$ ) и  $\text{GaI}_3$ » представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 неорганическая химия

Уже в названии диссертации включена основная мотивация автора, направленная на развитие воспроизводимого синтеза сульфидов железа и галлия контролируемого состава и структуры, идя по пути превращения этих соединений в материалы. Сложность задачи очевидна: она связана со специфической природой объектов, имеющих узкую область гомогенности, склонных к полиморфизму и политипии, и чувствительно зависящих от давления пара серы в газовой фазе. Другой отягощающий фактор заключается в высокой степени изученности этих объектов, поскольку сульфиды железа находятся в области интересов геохимиков, минерологов и металлургов, а сульфиды галлия востребованы своими применениями в полупроводниковой технике. В этом случае, обобщение и систематизация накопленных сведений о физико-химических свойствах сульфидов требовала от автора, как высокой квалификации, так и особой критичности в отборе достоверных данных из общего массива, для создания базовой основы диссертации. Наличие такого качества автора демонстрируется далее содержанием всех глав.

**Первая глава**, названная литературным обзором, мне видится как серьезная методологическая проработка стоящей проблемы. Автором были выделены важные, но слабо проработанные области физико-химического знания, что заставило его искать новые собственные пути исследования, проявляя при этом профессионализм и оригинальность мышления в постановке и решении задач приготовления сульфидов и их всесторонней диагностики. Используя в работе два ключевых подхода, термодинамический и кристаллохимический, автор нацелен также на развитие нетривиальных методов, наиболее подходящих для изучения узких областей гомогенности, моделирования дефектных структур, установления природы быстрых и медленных фазовых переходов, и они в полной мере представлены в обзоре. Своей информативной насыщенностью обзор стал значимым фактором развития методологии, работающей на получение новых и достоверных результатов с надежной интерпретацией сложной картины фазовых равновесий в обеих системах.

**Замечание:** в обзоре хорошо отражена объективная рассогласованность данных разных источников. Какие критерии использовал автор при отборе достоверных данных из общего массива, и каково его мнение о природы типичных ошибок в рассмотренных работах разных авторов?

**Во второй главе** детально изложены используемые методы синтеза и характеристики сульфидов, показана система эффективных приемов в обеспечение пространственной однородности объектов и их защиты от побочных и вредных примесей, разработан оригинальный синтез пленочных объектов путем химического транспорта. Описаны методы характеристики, традиционные и оригинальные, способные детектировать специфику сульфидов. Оба эти метода, термохроматографический и спектрофотометрический, хотя и известны, но разработка их метрологических основ и



приемов, обеспечивающих надежную интерпретацию наблюдаемых эффектов, личная заслуга автора.

**Замечание:** излишне подробно изложены основы традиционных методов, разделы 2.1.2 – 2.1.4, этот материал легко найти во многих соответствующих учебниках, а здесь он необоснованно увеличивает объем диссертации.

**Глава 3** нацелена на получение нового взгляда на фазовое равновесие системы Fe – S за счет принципиального изменения качества синтезированных образцов. Внимание сфокусировано на низкотемпературную субсолидусную область диаграммы, где кинетическая заторможенность процессов синтеза и твердофазных переходов есть главная помеха в получении надежных данных, выражающаяся масштабным разбросом величин. Понимание, что низкотемпературные равновесия неуспешно изучать на сухих системах, привело автора к разработке системы методов получения сульфидов железа в присутствии растворителей и минерализаторов при контролируемом давлении пара серы. Использование растворителей и минерализаторов, ускоряющих реакцию синтеза в жидкой среде или непрерывно обновляющих поверхности реагирующих компонентов, в сочетании с изучением реакции синтеза в процессе варируемости всех факторов равновесия (соотношение компонентов, температура, давление пара серы), принципиально изменили качество синтезированных сульфидов, и, по мнению автора, за счет достижения ими равновесного состояния. В таком качестве кристаллы были прецизионно изучены структурно и кристаллохимически, и новое знание получено, касающееся области однородности и природы дефектности дисульфида, способное к предсказанию его функциональных свойств. Убедительная доказательная база полной упорядоченности и строгой стехиометрии 3Т пирротина составом  $Fe_7S_8$  с тригональной структурой внесла свой вклад в развитие концепции нестехиометрии фазы  $FeS_{1-x}$ , которая в исследованиях прошла все этапы, стартуя от модели полного разупорядочения до реализации дискретного соединения, будучи доведенного до равновесного состояния. Этот факт следует принимать во внимание при изучении фазовых превращений в области низкотемпературного солидуса в системе Fe-S. Значимы и другие авторские находки: ионная природа расплавов, механизмы обменных реакций в жидких средах, это важные характеристики процесса раствор-расплавной кристаллизации, формирующего состав и структуру выращиваемых кристаллов. Следует отметить и эффективность процедуры отжига природных и синтетических пиритов в эвтектиках при разных температурах, как индикатора идентификации метастабильных состояний сульфидных фаз.

**Замечание:** равновесность образцов автор доказывает через пространственную однородность выращенных кристаллов и очень низкую скорость их кристаллизации. По моему мнению, в силу многогранности и сложности этой проблемы, следовало назвать и другие факторы, общие для всех систем. Это долговременная сохранность тождественности существования синтезированной ассоциации; воспроизводимость ассоциации в дублирующих экспериментах; независимость состояния ассоциации от природы стартовых компонентов; обратимость реакции от одной равновесной формы к другой при переходе через моновариантную линию. В диссертации последнее демонстрируется в ростовом эксперименте, идущем при температурах выше и ниже термической стабильности пирита:  $FeS+S(ж) \rightarrow FeS_2$  и  $FeS_2 \rightarrow FeS+S(ж)$ . Я думаю, такое дополнение было бы полезно в диссертации.



**Глава 4** сосредоточена на приведение в согласие рассогласованные данные о фазовой диаграмме системы Ga – S, осложненной нестехиометрией фаз, явлениями полиморфизма и политипии, и ограниченными полями стабильности отдельных фаз. Заслуга автора разработать и применить новые методы, чувствительно регистрирующие эффекты фазовой сменяемости, и перевода этих данных в понимание самой природе явлений. Вклад автора в разработку, как низкоскоростного метода ДТА, так и термохроматографического, весьма существенен с методической и метрологической позиций. Поэтому анализ профиля пиков на термических кривых реализуется системой численных данных с соотнесением их к конкретному фазовому переходу. Представленная диаграмма на рис 4.3 убедительна, будучи построена на базе значимого числа точек, определяющих профиль линий ликвидуса, солидуса и субсолидуса, экстрагированных из разнородных экспериментов независимых методов: ДТА, ТХ, РФА (in situ) и ВРПЭМ. Ее отличает от прежних представлений протяженные по составу два полиморфа фазы Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и новая  $\sigma$  фаза, существующая в ограниченном температурном интервале. Обращает внимания на себя характер изменения параметра  $c$  структуры фазы GaS, проливающий свет на возможное участие структурной слоистости этого сульфида в формировании иных физических свойств. Диаграмма в таком проработанном виде делает возможным грамотный выбор режимов синтеза, кристаллизации, пост-ростового отжига для каждой из сульфидных фаз системы Ga - S.

С этих позиций, раздел 4.3 с спектрофотометрическим исследованием, выглядит несколько обособленно. Само исследование в нем объемное, термодинамически обосновано и выверено, и значимо для прояснения фазового равновесия системы Ga-I. Но для системы Ga – S, при всей трудоемкости синтеза образцов и ряда препаративных ограничений, конечные результаты не несут элементов новизны на этом этапе исследований. Диаграмма Ga – S никак не проигрывает в достигнутом качестве, без результатов исследований этого раздела Отмечу, что в этой главе решены методические вопросы исследования диаграмм состояния систем, а разработанные методики и аппаратура обеспечивают получение корректных сведений о фазовых равновесиях, сводя имеющуюся неопределенность к допустимому минимуму. Комплекс этих методов пригоден для изучения диаграмм других систем в температурном интервале ниже критерия Таммана.

**Замечания.** Остался без объяснения механизм компенсации нестехиометрии сесквисульфидной фазы, характеризующейся специфической структурой с разупорядоченной катионной подрешеткой. Известно, что эти вакансии выполняют роль межузельных мест, а в статистике дефектов участвуют атомы и вакансии с искаженным окружением. Какие модели размещения избытка галлия в сесквисульфидных полиморфах вы можете предложить?

**Главу 5** целесообразнее рассматривать совместно с главой 4, используя установленный факт допирования железом сесквисульфида галлия и  $\sigma$  фазы для понимания дефектности этих фаз. Самостоятельного значения эта глава не имеет в силу ограниченности полученных экспериментальных данных и без элементов новизны.

Высказанные замечания не снижают ценности диссертации, представляющей законченное научное исследование. Фактический материал изложен последовательно, каждый вывод



есть логическое завершение основных глав диссертации. Диссертация хорошо апробирована публикуемыми статьями в рецензируемых журналах и они, как и реферат, полно отражают содержание диссертации, ее основные результаты и выводы.

Диссертация Березина Сергея Сергеевича «Фазовые равновесия в системах Fe-S и Ga-S и синтез сульфидов галлия и железа с использованием галогенидов  $FeX_2$  ( $X \neq F$ ) и  $GaI_3$ » представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия полностью соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями постановления Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. № 335). Она является законченной научно-квалификационной работой, в которой предложена и реализована программа комплексного физико-химического и кристаллохимического исследования фаз в бинарных и тройной системах и установлены закономерности образования, термического поведения и строения фаз с малым нарушением стехиометрии, меняющейся с температурой. Диаграммы являются носителями концентрированной информации по производству сульфидных фаз в качестве разных материалов с заданными свойствами, полупроводниковыми, люминесцентными, магнитными и другими. Диссертация соответствует п. п. 1, 4 и 5 паспорта специальности 02.00.01 - неорганическая химия. Автор диссертации Березин Сергей Сергеевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01- неорганическая химия.

Официальный оппонент Васильева Инга Григорьевна  
Ведущий научный сотрудник лаборатории синтеза и роста кристаллов соединений РЗЭ,  
ИНХ СО РАН, доктор химических наук

9 июня 2018 года

*Васильева*

/ Васильева И.Г./

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Почтовый адрес: проспект акад Лаврентьева 3, 630090 Новосибирск

e-mail: [kamarz@niic.nsc.ru](mailto:kamarz@niic.nsc.ru)

Телефон 8 (383) 330-84-65



Подпись *Васильева И.Г.*  
заверяю *Григорьев С.А.*  
Ученый секретарь ИНХ СО РАН  
" 09 " 06 2018 г.