

ОТЗЫВ

Официального оппонента о диссертационной работе
Никонова Константина Семеновича на тему
«СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
МОНОКРИСТАЛЛОВ СЛОИСТЫХ ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ ВАНАДИЯ И
ЦИРКОНИЯ (VSe_2 , VTe_2 , $ZrSe_2$, $ZrTe_2$) И ИНТЕРКАЛЯЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ НА ИХ ОСНОВЕ»

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Диссертационная работа Никонова Константина Семеновича посвящена синтезу и исследованию свойств слоистых дихалькогенидов ванадия и циркония, а также интеркаляционных соединений на их основе. Эти соединения относятся к классу слоистых дихалькогенидов переходных элементов или TMDC. Актуальность исследования этих веществ связана с повышенным интересом к 2D-состоянию вещества, возникшем в последние два десятилетия. Слоистая структура этих веществ определяет их физико-химические свойства, а также облегчает получение тонких пленок и интеркаляционных соединений на основе слоистых дихалькогенидов.

Несмотря на бурное развитие соответствующей области неорганической химии, дихалькогениды ванадия и циркония остаются сравнительно малоисследованной ее частью. Соединения VSe_2 и VTe_2 демонстрируют фазовые переходы в состояние волн зарядовой плотности (CDW-состояние), в то время как диселениды и дителлуриды циркония могут служить основой для множества интеркаляционных соединений, что позволяет в широких пределах управлять их физико-химическими свойствами.

Совокупность этих факторов определяет **актуальность** диссертационной работы Никонова К.С., в которой рассматриваются вопросы получения кристаллов VSe_2 , VTe_2 , $ZrSe_2$ и $ZrTe_2$ методом химических

транспортных реакций, синтеза интеркаляционных соединений на их основе и исследуется CDW-переход в образцах VSe_2 при пониженной температуре. Работа содержит 132 страницы, 42 рисунка, 22 таблицы, и состоит из введения, 3 глав, выводов и списка литературы.

Научная новизна работы заключается в новых транспортных агентах, предложенных для получения кристаллов слоистых дихалькогенидов, а также термодинамической оценке процессов химического транспорта TMDC. На основании этой оценки было установлено направление транспорта для каждой пары дихалькогенид-транспортный агент. В ходе работы был получен ряд интеркаляционных соединений на основе VSe_2 и $ZrSe_2$. Для получения Me_xZrSe_2 , где Me – K и Cs и Cs_xVSe_2 был разработан метод интеркаляции объемных кристаллов из газовой фазы. Методами КР-спектроскопии было показано появление в интеркалированных образцах новых низкоэнергетических мод колебаний, связанных с колебаниями атомов щелочного металла. Методом РФЭС с угловым разрешением было показано, что легированный Li образец $ZrSe_2$ приобретает металлические свойства. В образцах VSe_2 и VTe_2 методами КР-спектроскопии и сканирующей туннельной микроскопии исследованы фазовые переходы, связанные с CDW-состоянием.

К практической значимости работы следует отнести разработку новых методик синтеза кристаллов VX_2 и ZrX_2 (X – Se, Te), которые представляют интерес как сами по себе, так и в качестве промежуточного этапа синтеза тонких пленок этих соединений, а также разработку методик получения интеркаляционных соединений на основе этих соединений.

Первая глава работы представляет собой литературный обзор по теме диссертации. В ней автор излагает современные представления о структуре и физико-химических свойствах VSe_2 , VTe_2 , $ZrSe_2$, $ZrTe_2$ и интеркаляционных соединений. Описываются методы синтеза и легирования этих соединений. Здесь же приводится краткое описание основных физических методов исследования этих соединений и информация, полученная с помощью

каждого из них. Заключительная часть литературного обзора посвящена практическому применению TMDC и материалов на их основе.

Вторая глава диссертации представляет собой описание экспериментов, проведенных в рамках диссертационной работы. Автор описывает методику получения и подготовки к анализу кристаллов дихалькогенидов ванадия и циркония методом ХТР, а также интеркаляционных соединений на их основе. Выбор способа получения интеркаляционных соединений зависит от природы кристалла-носителя и легирующей добавки. Здесь же приводятся описания лабораторного оборудования, список используемых веществ и описаны условия характеристики полученных образцов различными физическими методами. Для характеристики образцов автор использует дифракционные методы анализа (РФА, ДМЭ, дифракция по Лауэ), КР-спектроскопию, РФЭС и РФЭС с угловым разрешением, ЛРСА, СЭМ и СТМ.

Третья глава содержит в себе основные результаты работы. Здесь приводятся результаты исследования полученных образцов и их интерпретация. Автор предлагает термодинамическую оценку процесса химического транспорта и делает вывод о том, что в большинстве рассмотренных случаев транспорт вещества должен протекать в направлении более горячей области ампулы, что подтверждается данными РФА. При исследовании полученных образцов методом КР-спектроскопии автор наблюдает появление новых низкоэнергетических мод колебаний в образцах, легированных щелочными металлами, и объясняет это колебаниями атомов металла, встроенных в кристаллическую решетку TMDC. Методом РФЭС с угловым разрешением показано, что образец $ZrSe_2$, легированный Li, приобретает металлические свойства. Методами КР и СТМ исследован фазовый переход VSe_2 в состояние волн зарядовой плотности при низких температурах, и показано, что повышение концентрации дефектов подавляет фазовое превращение.

Замечания

По диссертации Никонова К.С. имеется ряд замечаний:

1. Реакции 1-10 не полно отражают сложную химию процессов взаимодействия и массопереноса получения монокристаллов дихалькогенидов ванадия и циркония. В реакциях 1-5 отсутствуют данные о фазовом состоянии компонентов

2. Плохо обоснован выбор атомов элементов интеркалянтов, и не представлен химизм взаимодействия их со слоистыми дихалькогенидами ванадия и циркония

3. Не полно представлены исследования анизотропии свойств, например нет данных по эффекту холла, электропроводности, термоэдс и других, представлялось бы интересным сравнить их с данными фотоэлектронной спектроскопии.

4. В работе встречаются мало обоснованные положения, например «Общие понижение температуры и увеличение величины перепада температур между зонами испарения и конденсации должно приводить к увеличению скорости переноса». Первая часть положения не правильна. Скорость испарения растет с увеличением температуры, а второе правильно только для транспортирующего элемента, в данном случае это Cl_2 и I_2 .

5. В целом работа хорошо и грамотно представлена, однако имели место стилистические неточности, которые были исправлены диссертантом на предварительных этапах рассмотрения работы.

Отмеченные замечания имеют частный характер и не затрагивают основные достижения работы.

Диссертационная работа Никонова К.С. представляет законченную, целостную научно-квалификационную работу, в которой автором впервые было предложено решение таких проблем неорганической химии, как оценка параметров процесса химического транспорта в диселенидах и дителлуридах ванадия и циркония, синтез объемных кристаллов VSe_2 и ZrSe_2 , легированных щелочными металлами и исследование их физико-химических свойств, а также исследование CDW-перехода в диселениде ванадия.

Полученные результаты могут быть распространены на другие родственные системы, также перспективные с точки зрения практического применения. Разработанные методики и подходы рекомендуется к использованию в ИНХ СО РАН, РХТУ, ИХТТМ СО РАН, МГУ и других ведущих профильных учреждениях. Совокупность достижений соискателя, безусловно, вносит весомый вклад в развитие современной неорганической химии.

Диссертация К.С. Никонова на тему «Синтез и физико-химические свойства монокристаллов слоистых дихалькогенидов ванадия и циркония (VSe_2 , VTe_2 , $ZrSe_2$, $ZrTe_2$) и интеркаляционных соединений на их основе» соответствует следующим пунктам паспорта специальности 02.00.01 - Неорганическая химия:

П.1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе.

П.2 Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами.

П.3. Химическая связь и строение неорганических соединений.

П.5 Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.

П.6 Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные.

Работа выполнена на высоком профессиональном уровне, достоверность результатов подтверждается большим числом высокоточных физических методов исследования, задействованных в ходе ее выполнения.

Основные результаты работы представлены в 5 статьях в отечественных и зарубежных журналах, рекомендованных к опубликованию ВАК и изданиях, рекомендованных для защиты на Диссертационных советах ИОНХ РАН, а также 9 тезисах докладов на научных конференциях -российских и международных. Автореферат диссертации полностью отражает содержание работы.

По уровню проведенных исследований и качеству оформления текста диссертации работа Никонова К.С. соответствует требованиям к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Все изложенное позволяет заключить, что диссертация Никонова К.С. «Синтез и физико-химические свойства монокристаллов слоистых дихалькогенидов ванадия и циркония (VSe_2 , VTe_2 , $ZrSe_2$, $ZrTe_2$) и интеркаляционных соединений на их основе» по актуальности, новизне, теоретической и практической значимости, достоверности полученных результатов соответствует требованиям, изложенным в пп. 2.1-2.4 «Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук» от 26 октября 2018 г., предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Д.х.н. по специальности 02.00.04 - физическая химия, главный научный сотрудник, профессор Маренкин Сергей Федорович

ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук,
Лаборатория полупроводниковых и диэлектрических материалов

 Маренкин Сергей Федорович

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинский просп., 31

Телефон: 8 (916) 605 75 63

Электронная почта: Marenkin@rambler.ru

Подпись Маренкина С.Ф. заверяю

25.05 2021




Сведения об оппоненте

по диссертационной работе **Никонова Константина Семеновича** на тему «Синтез и физико-химические свойства монокристаллов слоистых дихалькогенидов ванадия и циркония (VSe_2 , VTe_2 , $ZrSe_2$, $ZrTe_2$) и интеркаляционных соединений на их основе» представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 — неорганическая химия

Фамилия Имя Отчество оппонента	Маренкин Сергей Федорович
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.04 - физическая химия
Ученая степень и отрасль науки	Д.х.н.
Ученое звание	профессор
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук
Занимаемая должность	г.н.с
Почтовый индекс, адрес	119991, Москва, Ленинский проспект, 31
Телефон	8 (916) 605 75 63
Адрес электронной почты	Marenkin@rambler.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p>1. Aronov A.N., Marenkin S.F., Fedorchenko I.V., Vasil'ev P.N., Boeva N.M. Phase equilibria in the $ZnGeAs_2$-$MnAs$ system // Russian Journal of Inorganic Chemistry. — 2016. — V.61, Issue 1. — P. 103-108</p> <p>2. Petukhov, I.A., Parshina L.S., Novodvorsky O.A., Putilin F.N., Lotin, A.A., Khramova O. D., Mikhalevskii, V. A., Cherebylo, E.A., Kozlovskii, V.F. Marenkin S.F., Izotov A.D. Ivanov V. K., Rumyantseva M.N. Controlling the phase composition of cadmium sulfide films during pulsed laser deposition // Inorg Mater. — 2017. — V.53, Issue 11. — P. 1120-1125</p> <p>3. Romcevic M., Gilic M., Kilanski, L., Dobrowolski W., Fedorchenko I.V., Marenkin S.F., Romcevic N. Phonon properties of $ZnSnSb_2$+Mn semiconductors: Raman spectroscopy // Journal of Raman Spectroscopy. — 2018. — V.49, Issue 10. — P. 1678-1685</p> <p>4. Kochura A.V., Zakhvalinskii V.S., Htet A.Z., Ril' A.I., Pilyuk, E.A., Kuz'menko, A.P., Aronzon, B. A., Marenkin, S. F. Growth of Thin Cadmium Arsenide Films by Magnetron Sputtering and Their Structure // Inorg Mater. — 2019. — V.55, Issue 9. — P. 879-886</p>

5. Marenkin S.F., Ril' A. I., Fedorchenko I. V., Kozlov V. V. Synthesis of Ferromagnetic Alloys Semiconductor-Ferromagnet in the CdAs₂-MnAs System // Russian Journal of Inorganic Chemistry. — 2020. — V.65, Issue 8. — P. 1219-1225

Главный научный сотрудник Лаборатории
полупроводниковых и диэлектрических материалов
Федерального государственного бюджетного учреждения
науки Института общей и неорганической химии им. Н.С.
Курнакова Российской академии наук
Доктор химических наук по специальности
02.00.04 - физическая химия

Маренкин С.Ф.

« 1 » апрель 2021 г.

