

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.

Диссертация Никонова Константина Семеновича посвящена синтезу и исследованию физико-химических свойств слоистых дихалькогенидов ванадия и циркония (VSe_2 , VTe_2 , $ZrSe_2$, $ZrTe_2$) и интеркаляционных соединений на их основе – актуальной задаче современной неорганической химии. В ходе работы диссертантом была исследована возможность применения Cl_2 в качестве альтернативного транспортного агента, предложены вещества-источники Cl_2 (VCl_3 , $ZrCl_4$, $ZrOCl_2$) и получен ряд интеркаляционных соединений состава X_xVSe_2 (X – Cs, Cu) и X_xZrSe_2 (X – Li, K, Cs, Cu). Методом РФЭС с угловым разрешением было показано, что образец Li_xZrSe_2 приобретает металлические свойства. Методами КР и СТМ был изучен фазовый переход VSe_2 в состояние волн зарядовой плотности.

Актуальность работы связана с развитием основ направленного синтеза слоистых дихалькогенидов состава VSe_2 , VTe_2 , $ZrSe_2$ и $ZrTe_2$ методом химических транспортных реакций. Эти соединения перспективны в электронной технике для создания сенсоров, химических источников электроэнергии, а в химической технологии – для разработки новых катализаторов. Реализованные подходы и решения полезны и для направленного синтеза других классов неорганических материалов.

Новизна исследования и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, заключаются в следующем:

1. Развита методика химических транспортных реакций для синтеза монокристаллов слоистых соединений VX_2 и ZrX_2 ($X - Se, Te$).
2. Определена зависимость морфологии кристаллов от условий синтеза.
3. Установлены условия легирования кристаллов диселенида циркония атомами щелочных металлов.
4. Установлено, что интеркалирование Li в структуру $ZrSe_2$ смещает уровень Ферми, что приводит к появлению металлической проводимости.
5. Методом КР-спектроскопии показано, что в образцах $ZrSe_2$, легированных щелочными металлами, возникают новые низкоэнергетические моды колебаний. Их появление может быть связано с изменением электростатических взаимодействий атомов, формирующих структуру кристалла.
6. Методами КР-спектроскопии и сканирующей туннельной микроскопии для VSe_2 и VTe_2 определены особенности фазовых переходов, связанных с CDW-состоянием.
7. Синтезированы соединения Mn_xZrSe_2 , Cu_xVSe_2 , и Cu_xZrSe_2 , элементный состав которых на качественном уровне подтвержден методом ЛРСА.

Достоверность результатов и обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, обусловлены применением комплекса взаимоподтверждающих физико-химических методов.

Практическая значимость работы связана с тем, что полученные сведения о методах синтеза и свойствах интеркаляционных соединений $Me_xV_{1-x}Se_2$ и $Me_xZr_{1-x}Se_2$ могут быть использованы при разработке других новых функциональных материалов.

Структура и объем работы. Представленная работа содержит 132 страницы, в том числе 43 рисунка и 22 таблицы, и включает в себя введение, 3 главы, выводы и список литературных источников.

Во введении обоснованы актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, приведены данные об апробации работы, представлены.

В обзоре литературы (**первая глава**) приводятся основные сведения о структуре, физических свойствах, методах синтеза и практическом применении слоистых дихалькогенидов переходных элементов и интеркаляционных соединений на их основе, а также рассмотрены ключевые положения метода химических транспортных реакций и основные физические методы исследования TMDC.

В экспериментальной части (**вторая глава**) приведены методики синтеза кристаллов TMDC и интеркаляционных соединений на их основе. Перечислены использованные в работе реактивы и оборудование, в том числе, аналитическое.

В третьей главе изложены основные результаты диссертационной работы, и их интерпретация.

Замечания по диссертационной работе.

1. Недостаточно четко проанализировано соотношение «условия синтеза - состав - структура - свойства».
2. Следовало бы обосновать выбор для легирования дихалькогенидов ванадия и циркония щелочных (Li, K, Cs) и переходных (Mn, Cu) металлов.
3. При оценке химических транспортных реакций было бы полезно указать не только термодинамические (величины $\Delta_r S^{0298}$, $\Delta_r H^{0298}$, $\Delta_r G^{0298}$, константы равновесия), но и кинетические параметры.
4. Недостаточно проанализированы особенности фазовых диаграмм и структуры соединений ($ZrSe_3$, Zr_4Se_3 , политипы $ZrSe_2$, VSe_2) в изученных системах.

5. При характеристике физических свойств следовало бы обосновать природу дефектов.

Личный вклад автора состоял в выполнении всего объема экспериментальной работы, и части спектроскопических измерений, а также участии в постановке задач исследования, анализе и интерпретации полученных данных.

Диссертационная работа обладает внутренним единством, логично построена, содержит новые научные результаты и положения, ее структура и содержание соответствует заявленным целям исследования. **Достоверность** полученных результатов и положений подтверждена большим объемом экспериментальных данных полученных с использованием взаимодополняющих современных высокоточных методов анализа.

Работа Никонова К.С. является целостной, законченной научно-квалификационной работой, в которой решен ряд актуальных проблем современной неорганической химии, как получение монокристаллических образцов ряда слоистых дихалькогенидов из числа исследуемых систем, а также интеркаляционных соединений на их основе- перспективных материалов для современных технологий. Это, несомненно, вносит значимый вклад в развитие неорганической химии в данной области.

Публикации по теме диссертации. Основные материалы работы представлены в 5 статьях в отечественных и зарубежных журналах, рекомендованных к опубликованию ВАК и перечня рецензируемых научных изданий, рекомендованных для защиты диссертаций на Диссертационных советах ИОНХ РАН, и 9 тезисах докладов на специализированных научных конференциях всероссийского и международного уровня.

Автореферат и опубликованные работы в полной мере отражают содержание диссертации.

Считаю, что по актуальности, научной новизне и практической значимости, а также личному вкладу автора представленная 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» соответствует требованиям пп. 2.1-2.4 «Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном бюджетном учреждении науки Института 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.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук по специальности 02.00.01 (неорганическая химия), лауреат государственной премии СССР, заслуженный профессор МГУ имени М.В. Ломоносова, профессор лаборатории химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, кафедры неорганической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова



Зломанов Владимир Павлович

Почтовый адрес: Ленинские горы, 1, стр.3, МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, 119991
Телефон: 8-495-939-20-86
Электронная почта: zlomanov1@mail.ru

Подпись Зломанова В.П. заверяю

26 мая 2021 года





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 | Зломанов Владимир Павлович |
| Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация | 02.00.01 — неорганическая химия |
| Ученая степень и отрасль науки | Доктор химических наук |
| Ученое звание | профессор |
| Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента | Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» |
| Занимаемая должность | профессор по кафедре неорганической химии |
| Почтовый индекс, адрес | 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет |
| Телефон | 8(916) 532 45 12 |
| Адрес электронной почты | zlomanov@inorg.chem.msu.ru |
| Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций) | <ol style="list-style-type: none"> 1. Tutov E.A., Manannikov A.V., Al-Khafaji H.I., Zlomanov V.P. Surface and bulk conductivity of vanadium dioxide // Technical Physics. — 2017. — V.62, Issue 3. — P. 390-394 2. Imamalieva S.Z., Gasanly T.M., Zlomanov V.P., Babanly M.B. Phase equilibria in the Tl_5Te_3-Tl_9BiTe_6-Tl_9TbTe_6 system // Inorg Mater. — 2016. — V.53, Issue 7. — P. 685-689 3. Sadygov F.M., Il'yasly T.M., Ganbarova G.T., Zlomanov V.P., Aliev I.I. A physicochemical study of the Sb_2Se_3-Nd_2Se_3 system // Inorg Mater. — 2017. — V.53, Issue 7. — P. 665-669 4. Zlomanov V.P. Control of the Synthesis and Composition of Semiconductors. Low-Defect Silicon Carbide and Low-Dimensional Cadmium Selenide // Physics of the Solid State. — 2020. — V. 62, Issue 1. — P. 8-12 5. Imamalieva S.Z., Mekhdiyeva I.F., Babanly M.B., Zlomanov V.P. Solid-Phase Equilibria in the Tl_2Te-Tl_2Te_3-$TlErTe_2$ System and the Thermodynamic Properties of the Tl_9ErTe_6 and $TlErTe_2$ Compounds // Russian journal of inorganic chemistry. — 2020. — V. 65, Issue 11. — P. 1762-1769 |

профессор по кафедре Неорганической химии
Лаборатории физики и химии полупроводниковых
и сенсорных материалов
кафедры Неорганической химии
Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова
Доктор химических наук по специальности
02.00.01 — неорганическая химия

Зломанов В. П.

« 12 » Май 2021 г.

