



«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ИХВВ РАН

д.х.н. *Буланов* Буланов А.Д.

«24» 05 2021 г.

**ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**  
на диссертацию Никонова Константина Семеновича  
«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», представляющую на соискание  
ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Слоистые дихалькогениды переходных элементов (TMDC) являются перспективными материалами для разнообразных технологических применений, от наноразмерных электронных устройств до катализаторов и химических источников тока. В этой связи остаются актуальными вопросы, связанные с получением крупных кристаллов слоистых дихалькогенидов высокого качества. Одним из важных преимуществ слоистых дихалькогенидов является богатство возможностей для управления физико-химическими свойствами этих соединений изменения условий синтеза, интеркаляции атомов посторонних элементов и т.д.

Соединения  $VSe_2$  и  $VTe_2$  демонстрируют фазовые переходы в CDW-состояние, характеризующееся периодическим искажением кристаллической решетки. Соединения  $ZrSe_2$  и  $ZrTe_2$  легко поддаются интеркаляции другими элементами.

Диссертационная работа К.С. Никонова направлена на разработку новых и оптимизацию существующих методов синтеза кристаллов  $VX_2$  и  $ZrX_2$ , где  $X = Se, Te$  и интеркаляционных соединений на основе  $VSe_2$  и  $ZrSe_2$ , а также получение образцов этих соединений и исследование их физико-химических свойств. В работе проведена термодинамическая оценка параметров процесса химического транспорта  $ZrX_2$  и  $VX_2$  и предложены новые методики синтеза этих дихалькогенидов, допированных щелочными металлами. Свойства полученных образцов охарактеризованы рядом точных физических методов. Методами КР-спектроскопии и СТМ-микроскопии изучены фазовые переходы в образцах  $VSe_2$  и  $VTe_2$ .

**Актуальность работы.** Заявленная автором цель работы состоит в оптимизации процесса синтеза слоистых дихалькогенидов состава  $VSe_2$ ,

$VTe_2$ ,  $ZrSe_2$  и  $ZrTe_2$  методом химического транспорта, в синтезе новых интеркаляционных соединений на основе  $VSe_2$  и  $ZrSe_2$ , а также в определении влияния условий синтеза и природы допанта на физикохимические свойства исследуемых халькогенидов.

Актуальность исследования дихалькогенидов слоистых переходных элементов связана с широкими перспективами использования этих соединений в различных технических областях. Кроме того, TMDC представляют интерес с точки зрения фундаментальной науки за счет богатства разнообразных физических явлений, которыми обладают разные представители этой группы соединений.

В представленной работе затронуты как практические вопросы получения слоистых халькогенидов и интеркаляционных соединений на их основе, так и фундаментальные проблемы, связанные с фазовыми переходами в этих веществах. Актуальность этих вопросов не вызывает сомнений.

**Научная новизна работы.** В ходе выполнения диссертационного исследования К.С. Никонова получены новые научные результаты.

Классическим и наиболее широко используемым транспортным агентом при синтезе слоистых дихалькогенидов переходных элементов является  $I_2$ . В представленной работе автор продемонстрировал возможность использования  $Cl_2$  в качестве транспортного агента и провел сравнение морфологии и свойств образцов, полученных с разными транспортными агентами. Так же в работе была проведена термодинамическая оценка процесса химического транспорта и установлено направление его протекания.

Автор предложил новую методику синтеза интеркаляции атомов щелочных металлов в структуру TMDC, основанную на высокой летучести этих металлов при пониженном давлении. Таким образом ему удалось получить ряд соединений, получение которых путем жидкофазной интеркаляции сильно затруднено, а именно  $CsVSe_2$ ,  $KZrSe_2$  и  $CsZrSe_2$ . Полученные образцы охарактеризованы методами КР- и РФЭ-спектроскопии.

Научно значимым результатом являются полученные данные о фазовых переходах в образцах  $VSe_2$ , связанных с переходом в состояние волн зарядовой плотности. Эти явления были изучены методами КР-спектроскопии и СТМ, определены температуры фазовых переходов и исследованы характеристики искажения кристаллической структуры вещества.



**Практическая значимость работы.** Полученные в работе результаты представляют практический интерес для технологий, использующих слоистые дихалькогениды переходных элементов. В работе изучены закономерности процессов химического транспорта, понимание которых позволяет повысить эффективность синтеза кристаллов TMDC. Интеркаляция посторонних элементов в структуру этих кристаллов может служить как для управления физико-химическими свойствами материала, так и в качестве промежуточного этапа при получении образцов в низкоразмерном состоянии.

В работе К.С. Никонова предложена методика получения  $VX_2$  и  $ZrX_2$ , где  $X = Se, Te$ , с использованием альтернативных транспортных агентов, что позволяет управлять морфологией и в случае  $VTe_2$  структурой получаемых кристаллов. Разработана методика интеркаляции щелочных металлов в TMDC из газовой фазы и с ее помощью синтезированы образцы  $Cs_xVSe_2$ ,  $Cs_xZrSe_2$  и  $K_xZrSe_2$ .

Диссертационная работа содержит 132 страницы, в том числе 42 рисунка и 22 таблицы, и включает в себя введение, 3 главы, выводы и список литературных источников.

**Первая глава** диссертационной работы представляет собой литературный обзор, в котором дается общая характеристика диселенидов и дителлуридов ванадия и циркония, описываются их свойства, методы получения, а также свойства и методы синтеза интеркаляционных соединений на их основе. Описываются наиболее распространенные физические методы исследования слоистых дихалькогенидов, и рассматриваются области практического применения этих соединений.

**Во второй главе** приведены оригинальные методики получения кристаллов рассматриваемых TMDC и интеркаляционных соединений на их основе.

Описаны методы исследования физико-химических свойств синтезированных образцов. Работа выполнена с использованием методов рентгеновской дифрактометрии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, сканирующей электронной и сканирующей туннельной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, а также энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Это способствовало достижению поставленной цели работы и обеспечило достоверность полученных результатов.

Также во второй главе приводится список использованного в ходе работы оборудования и реактивов.

В третьей главе диссертации представлены результаты экспериментальных исследований и их интерпретация. Проведена оценка термодинамических параметров химического транспорта  $VX_2$  и  $ZrX_2$  ( $X=Se, Te$ ) с  $Cl_2$  и  $I_2$ . Приведены результаты характеризации полученных образцов вышеперечисленными физическими методами. Изложены итоги исследования волн зарядовой плотности в образцах  $VSe_2$  методами STM и КР-спектроскопии.

На основании краткого рассмотрения основных результатов работы, можно утверждать, что полученные результаты в целом свидетельствуют о высоком научном уровне выполненного исследования. Выполненное автором систематическое изучение свойств слоистых дихалькогенидов ванадия и циркония, а также интеркаляционных соединений на их основе, выяснение взаимосвязи условий синтеза с физико-химическими характеристиками полученных образцов и оценка термодинамических параметров процесса химического транспорта свидетельствует о высокой степени понимания химической сути процессов, протекающих в ходе синтеза слоистых дихалькогенидов переходных элементов и при фазовых переходах в этих веществах.

Следует отметить, что К.С. Никоновым выполнен большой объем экспериментальной работы, в том числе с использованием высокоточных современных физических методов исследования. Полученные результаты, сформулированные в выводах, представляют научную значимость для материаловедения и технологии получения полупроводниковых материалов. Результаты исследований рекомендуются для использования и внедрения в организациях, занимающихся получением и исследованием слоистых дихалькогенидов переходных элементов. (ИХВВ им. Г.Г. Девярых РАН, ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова, ИНХ СО РАН им. А.В. Николаева).

Работа Никонова К.С. является целостной, законченной научно-квалификационной работой, в которой решен ряд актуальных проблем современной неорганической химии, в частности: исследованы термодинамические особенности синтеза слоистых дихалькогенидов V и Zr с помощью метода ХТР, разработаны методики получения интеркаляционных соединений на их основе (в т.ч. метод интеркаляции из газовой фазы впервые был применен для легирования объемных кристаллов TMDC), детально изучен фазовый переход  $VSe_2$  в состояние волн зарядовой плотности.

Основные материалы работы представлены в 5 статьях в отечественных и зарубежных журналах, рекомендованных к опубликованию ВАК, и 9 тезисах докладов на научных конференциях всероссийского и международного уровня.



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

Диссертация написана хорошим литературным языком, грамотно и аккуратно оформлена. По работе, в целом, сделаны четкие выводы. Автореферат соответствует основному содержанию диссертации и оформлен согласно требованиям ВАК.

По рассмотренной диссертационной работе можно сделать следующие замечания:

1. Кристаллическая структура полученных образцов интеркаляционных соединений могла бы быть описана более подробно.

2. В работе следовало бы подробнее осветить преимущества и ограничения новых и традиционных транспортных агентов.

3. Допущения, сделанные при оценке термодинамических параметров процесса химического транспорта, могут влиять на точность приводимых значений, из-за чего данные, полученные в результате этих расчетов, можно использовать на качественном, но не на количественном уровне.

Следует отметить, что приведенные замечания носят рекомендательный характер, не затрагивают положений, выносимых на защиту, и не ставят под сомнение сформулированные в работе выводы.

По актуальности, поставленной цели, научной новизне, практической значимости результатов 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.

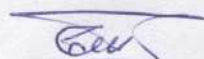
П.6 Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные.

**Заключение.** Диссертационная работа Никонова Константина Семеновича «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, изложенным в 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.

Выступление по материалам диссертационной работы заслушано и одобрено на заседании «Научного семинара по химии высокочистых веществ ИХВВ РАН» (протокол № 1 от 21 мая 2021 года.)

Отзыв ведущей организации составлен Гаврищуком Евгением Михайловичем, доктором химических наук, заведующим лабораторией высокочистых оптических материалов ИХВВ РАН, шифр специальности 02.00.04 (физическая химия).



Гаврищук Евгений Михайлович

Дата: 24 мая 2021г.

Подпись руки Е. М. Гаврищука заверяю:

Ученый секретарь ИХВВ РАН, д. х. н.



О.П. Лазукина



Контактная информация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г.Девярых Российской академии наук (ИХВВ РАН)

Адрес: 603951, Н.Новгород, Бокс-75, ул. Тропинина,49

Тел. (831) 462-96-26, E-mail:: lazukina@ihps-nnov.ru

Гаврищук Е.М. Тел.: (831) 462-66-33, E-mail: egavr@ihps-nnov.ru



**Сведения о ведущей организации**  
 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

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИХВВ РАН
Почтовый индекс, адрес организации	603951, Нижний Новгород, Бокс-75, ул. Тропинина, д. 49
Веб-сайт	<a href="https://www.ihvv.org">https://www.ihvv.org</a>
Телефон	(831) 462-77-50
Адрес электронной почты	bulanov@ihps-nnov.ru
Список основных публикаций работников структурного подразделения, в котором будет готовиться отзыв, по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p>1. Viktor Kalinuskin, Oleg Uvarov, Sergey Mironov, Kirill Nartov, Nikolay Il'ichev, Mikhail Studenkin, Evgeniy Garishchuk, Natalia Timfeeva, Sergey Rodin, Andrey Gladilin Influence of doping time on spatial distribution of luminescence intensity in ZnSe:Fe Journal of Luminescence, 231 (2021).</p> <p>2. V. A. Antonov, K. N. Firsov, E. M. Gavrishchuk G. Kononov · S. V. Kurashkin · S. V. Podlesnykh · N. A. Raspopov, A. A. Sirotkin · N. V. Zhavoronkov Energy and spectral-temporal characteristics of a Fe:ZnSe laser on heavily doped single crystals. Applied Physics B. 2020 126:179.</p> <p>3. Antonov V.A., Davydov A.A., Firsov K.N., Gavrishchuk E.M., Kononov I.G., Kurashkin S.V., Podlesnykh S.V., Raspopov N.A., Zhavoronkov N.V. Lasing characteristics of heavily doped single-crystal Fe:ZnSe // Appl. Phys. B. — 2019 — V. 125, Issue 173. — 125:173.</p> <p>4. N. A. Timofeeva, E. M. Garishchuk, D. V. Savin, S. A. Rodin, S. V. Kurashkin, V. B. Ikonnikov, T. S. Tomilova. Fe<sup>2+</sup> Diffusion in CVD ZnSe during Annealing in Different (Ar, Zn, and Se) Atmospheres Inorganic Materials, 2019, Vol. 55, No. 12, pp. 1201–</p>

1205.

5. A. A. Gladilin, V. P. Kalinuskin, O. V. Uvarov, N. N. Il'ichev, E. M. Gavrischuk, N. A. Timofeeva. The influence of iron doping on recombination characteristics of grain boundaries in polycrystalline CVD-ZnSe. IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 1199 (2019) 012001 IOP Publishing.
6. D.A. Permin, S.V. Kurashkin, A.V. Novikova, A.P. Savikinb, E.M. Gavrishchuk, S.S. Balabanov, N.M.Khamaletdinova. Synthesis and luminescence properties of Yb-doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid solutions nanopowders. *Optical Materials*. 77 (2018) 240 – 245.
7. Gavrishchuk E., Zykova M., Mozhevitina E., Avetisov R., Ikonnikov V., Savin D., Rodin S., Firsov K., Kazantsev S., Kononov I., Avetissov I. Investigations of Nanoscale Defects in Crystalline and Powder ZnSe Doped With Fe for Laser Application // *Physica Status Solidi (a)*. — 2018. — V. 215, Issue 4. — 1700457
8. Balabanov S.S., Firsov K.N., Gavrishchuk E.M., Ikonnikov V.B., Kazantsev S.Yu., Kononov I.G., Kotereva T.V., Savin D.V. Timofeeva N.A. Laser properties of Fe<sup>2+</sup>:ZnSe fabricated by solid-state diffusion bonding // *Laser Phys. Lett.* — 2018. — V. 15, Issue 4. — 045806
9. Firsov K.N., Gavrishchuk E.M., Ikonnikov V.B., Kazantsev S.Yu., Kononov I.G., Rodin S.A., Savin D.V., Sirotkin A.A., Timofeeva N.A. CVD-grown Fe<sup>2+</sup>:ZnSe polycrystals for laser applications // *Laser Phys. Lett.* — 2017. — V. 14, Issue 5. — 055805
10. E. Gavrishchuk, M. Zykova, E. Mozhevitina, R. Avetisov, V. Ikonnikov, D.Savin, S. Rodin, K. Firsov, S. Kazantsev, I. Kononov, I. Avetissov. Investigations of nanoscale defects in crystalline and powder ZnSe doped with Fe for laser application *Phys. Status Solidi A Applications and Materials Science* 2017, 1700457 (7).
11. E. Gavrishuk, V. Ikonnikov, T. Kotereva, V. Pimenov, D. Savin, P. Yunin, E. Mozhevitina, R. Avetisov Growth of high optical quality zinc chalcogenides single crystals by solid phase recrystallization technique at barothermal treatment.



Journal of Crystal Growth, 2017. V. 457. P. 275-281.  
12. E. Gavrishuk, V. Ikonnikov, T. Kotereva, D. Savin, S. Rodin, E.Mozhevitina, R. Avetisov, M. Zykova, I. Avetissov, K. Firsov, S. Kazantsev, I. Kononov, P. Yunin Growth of high optical quality zinc chalcogenides single crystals doped by Fe and Cr by the solid phase recrystallization technique at barothermal treatment. Journal of Crystal Growth. 468 (2017). 655 – 661.  
13.S.S. Balabanov,E.M. Gavrishchuk,V.V. Drobotenko, O.V. Palashov, E.Ye. Rostokina, R.P. Yavetskiy. A new approach to Y3Al5O12 transparent ceramics by vacuum sintering of spray-dried xerogels. Ceramics International 42 (2016) 961–965.  
14. Gavrishchuk, E.M., Gladilin, A.A., Danilov, V.P. et al. Distribution of luminescence centers in the bulk of undoped, Fe-doped, and Cr-doped CVD ZnSe polycrystals studied by two-photon confocal microscopy // Inorg Mater. — 2015. — V.51, Issue 12. —P.1108–1114.

Директор ИХВВ РАН, д.х.н.

«01» апреля 2021 г.



Буланов. А. Д.