

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора по научной работе
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института общей
и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, доктор технических
наук, А.А. Вошкин



(подпись)

23 Октября 2021 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

Диссертация «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» выполнена в Лаборатории высокочистых веществ Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

В период подготовки диссертации в 2015-2021 гг. соискатель Никонов Константин Семенович обучался в аспирантуре ИОНХ РАН и работал в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук в должности старшего лаборанта с высшим профессиональным образованием с 2018 года и в должности младшего научного сотрудника с 2019 года.

Научный руководитель – доктор химических наук Бреховских Мария Николаевна, главный научный сотрудник, зав. лабораторией высокочистых веществ Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

По итогам обсуждения принято следующее заключение.

Оценка выполненной соискателем работы.

Диссертационная работа Никонова К.С. носит фундаментальный характер и посвящена разработке методов синтеза слоистых дихалькогенидов V и Zr и интеркаляционных соединений на их основе, а также исследованию их физико-химических свойств. Слоистые дихалькогениды V и Zr являются перспективными материалами для наноэлектроники, катализа и химических источников тока, а так же представляют интерес с точки зрения фундаментальных исследований. Дихалькогениды ванадия обладают фазовыми переходами в состояние волн зарядовой плотности, в то время как дихалькогениды циркония сравнительно легко подвергаются допированию другими элементами. В рамках работы осуществлен детальный анализ литературных источников по вопросам синтеза, структурной информации и физико-химическим свойствам слоистых диселенидов и дителлуридов ванадия и циркония.

В экспериментальной части описаны примененные в работе физико-химические методы анализа, а также методики синтеза и роста кристаллов, и получения интеркаляционных соединений на их основе. Разработанные методики позволили впервые получить ряд новых интеркаляционных соединений на основе VSe_2 и $ZrSe_2$. Использование высокоточных методов анализа позволило изучить электронную структуру и фазовые переходы в образцах.

В диссертации 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» поставлены и решены актуальные задачи современной неорганической химии. Получен ряд новых интеркаляционных соединений на основе слоистых дихалькогенидов переходных элементов. Предложены альтернативные транспортные агенты и их источники, которые могут быть использованы для получения кристаллов этих соединений. Показано влияние транспортного агента и допантов на физико-химические свойства получаемых соединений.

Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации.

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

Степень достоверности и апробация результатов исследования.

Достоверность результатов проведенных исследований и обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, обусловлена широким набором экспериментальных данных, полученных путем применения комплекса высокоточных физико-химических методов исследования, взаимоподтверждающих и удостоверяющих полученные сведения.

По материалам научно-квалификационной работы (диссертации) опубликованы 5 статей в отечественных и зарубежных журналах, рекомендованных к опубликованию ВАК, и тезисы 9 докладов на профильных научных конференциях всероссийского и международного уровня.

Новизна и практическая значимость исследования.

Впервые предложена методика синтеза монокристаллов VX_2 и ZrX_2 ($X = Se, Te$) методом ХТР с использованием Cl_2 в качестве транспортного агента. В качестве источника транспортного агента впервые были использованы VCl_3 и $ZrOCl_2$.

Проведена термодинамическая оценка процесса химического транспорта соединений VX_2 и ZrX_2 ($X=Se, Te$) с использованием Cl_2 и I_2 , что позволяет оптимизировать методики синтеза и роста кристаллов этих веществ.

Исследована зависимость морфологии получаемых кристаллов от природы транспортного агента. Впервые показано, что использование газообразного хлора приводит к увеличению размеров получаемых кристаллов VX_2 и к росту концентрации дефектов в кристаллической структуре. В случае VTe_2 от природы транспортного агента зависит структура образующегося кристалла.

Синтезированы соединения Me_xZrSe_2 , где $Me = Li, K, Cs$ и Cs_xVSe_2 . Образцы Li_xZrSe_2 были получены с использованием раствора n-бутиллития. Для других образцов была разработана и впервые применена методика допирования объемных кристаллов парами щелочных металлов.

Установлено, что интеркалирование Li в структуру $ZrSe_2$ смещает уровень Ферми, что придает зонной структуре соединения металлический характер. Методом КР-спектроскопии показано, что в допированных щелочными металлами образцах возникают новые низкоэнергетические моды колебаний.

В образцах VSe_2 и VTe_2 методами КР-спектроскопии и сканирующей туннельной микроскопии впервые детально исследованы фазовые переходы, связанные с CDW-состоянием.

Получены соединения Mn_xZrSe_2 , Cu_xVSe_2 , и Cu_xZrSe_2 , элементный состав которых на качественном уровне подтвержден методом ЛРСА. Впервые исследован характер распределения допанта по объему матричного кристалла.

Разработаны методики синтеза кристаллов VX_2 и ZrX_2 с использованием Cl_2 в качестве транспортного агента, что позволяет управлять морфологией, размером и концентрацией дефектов в получаемых монокристаллах.

Предложен метод интеркаляции слоистых дихалькогенидов переходных элементов парами щелочных металлов при пониженном давлении, что дает преимущество при синтезе объемных

образцов TMDC, допированных теми металлами, для которых затруднительно получить органические прекурсоры для использования метода жидкофазной интеркаляции.

Полученные в ходе работы сведения о методах синтеза и свойствах интеркаляционных соединений Me_xVSe_2 и Me_xZrSe_2 могут быть использованы при разработке новых функциональных материалов с заданными свойствами.

Разработаны методики синтеза и роста монокристаллов Me_xVSe_2 и Me_xZrSe_2 , ($Me = Mn, Cu$), которые могут представлять интерес с технологической точки зрения, как потенциальные люминофоры.

Ценность научных работ соискателя состоит в термодинамической оценке параметров процесса синтеза слоистых дихалькогенидов V и Zr методом химических транспортных реакций, разработке методик синтеза кристаллов этих веществ с использованием альтернативных транспортных агентов, разработке методик синтеза интеркаляционных соединений состава Li_xZrSe_2 , K_xZrSe_2 , Cs_xZrSe_2 , Cs_xVSe_2 , и определении влияния транспортных агентов и допантов на физико-химические свойства соединений и определении параметров фазовых переходов в состоянии волн зарядовой плотности в селенидах ванадия.

Специальность, которой соответствует диссертация.

Диссертационная работа Никонова Константина Семеновича соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия (отрасль наук – химические), а именно по пунктам:

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.

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем.

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.

Публикации

1. К.С. Никонов, М.Н. Бреховских, А.В. Егорышева, Т.К. Менщикова, В.А. Федоров // Неорганические материалы — V.53. — №11. — 2017. — с. 1153-1157.
2. K. Nikonov, N. Ehlen, B. Senkovskiy, N. Saigal, A. Fedorov, A. Nefedov, C. Woell, G. Di Santo, L. Petaccia, A. Grueneis // Dalton Trans. — V.47. — №9. — 2018. — с. 2986-2991.
3. W. Jolie, T. Knispel, N. Ehlen, K. Nikonov, B. Carsten, A. Grueneis, T. Michely // Phys. Rev. B. — 2019. — V. 99 — 115417.
4. К.С.Никонов, М.Н. Бреховских, Т.К. Менщикова, В.А. Федоров // Неорганические материалы. — 2019. — Т. 55. — №9. — с. 952-956.
5. К.С. Никонов, А.С. Ильясов, М.Н. Бреховских. // Журн. неорг. химии. — 2020. — Т. 65. — №9. — с. 1222-1228.

Тезисы докладов на всероссийских и международных конференциях

1. Konstantin Nikonov, Niels Ehlen, Boris Senkovskiy, Alexander Fedorov, Nihit Saigal, Wouter Jolie, Timo Knispel, Maria Brekhovskikh, Alexander Grueneis. DPG-Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie (SKM) mit den folgenden Fachverbänden/-gruppen und Arbeitskreisen/-gruppen, Дрезден, 2017

2. Никонов К.С. Синтез и свойства слоистых дихалькогенидов ванадия и циркония и интеркаляционных соединений на их основе. Сборник тезисов VII конференции молодых ученых по общей и неорганической химии, М: ИОНХ РАН. — 2017. — С. 154-155

3. Никонов К.С., Бреховских М.Н. Интеркаляция щелочных металлов в монокристаллах квазидвумерных TMDC на примере $ZrSe_2$, сборник материалов Международной конференции со школой и мастер-классами для молодых ученых «Химическая технология функциональных наноматериалов» М: РХТУ им. Д.И. Менделеева. — 2017. — С. 191-192

4. Никонов К.С. Синтез интеркаляционных соединений на основе диселенидов VSe_2 и $ZrSe_2$: жидкофазная интеркаляция и интеркаляция в газовой фазе. Сборник тезисов VIII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, М: ИОНХ РАН. — 2018. — С. 65-66.

5. T. Knispel, W. Jolie, N. Ehlen, K. Nikonov, C. Busse, A. Grüneis, and T. Michely Quantifying the charge density wave properties of VSe_2 SPSTM-7 & LTSPM-1 International Conference 2018 Advances in high-precision and low-temperature Scanning Probe Microscopy Abstract Book Nijmegen: Radboud University Nijmegen — 2018. — С. 35

6. Никонов К.С. Бреховских М.Н. Тамм М.Е. Рост монокристаллов диселенида ванадия методом химических транспортных реакций с использованием I_2 , VI_3 и VCl_3 в качестве транспортного агента XVII Всероссийская молодежная научная конференция с элементами научной школы – «Функциональные Материалы: Синтез, Свойства, Применение», посвященная 110-летию со дня рождения член.-корр. АН СССР Н. А. Торопова. Сборник тезисов. СПб.: «ЛЕМА» — 2018. — С. 104

7. Никонов К.С. Влияние природы транспортного агента на рост и морфологию кристаллов VX_2 и ZrX_2 в методе химических транспортных реакций на примере I_2 и Cl_2 Сборник тезисов IX конференции молодых ученых по общей и неорганической химии, М: ИОНХ РАН. — 2019. — С. 102-103

8. К.С. Никонов, А.С. Ильясов. Влияние транспортного агента и условий синтеза на рост кристаллов дихалькогенидов ванадия и циркония. X Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции, Москва, 2020. – 296 с. Стр. 154

9. К.С. Никонов, А.С. Ильясов. Термодинамические характеристики синтеза и роста кристаллов VSe_2 и $ZrSe_2$ методом химических транспортных реакций. XXI Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященная 110-летию со дня рождения профессора А.Г. Стромберга, Томск, 2020 Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2020. – 690 с. Стр. 656-657

Таким образом, диссертация Никонова Константина Семеновича является научно-квалификационной работой, в которой решены важные задачи для неорганической химии – проведена термодинамическая оценка процессов синтеза слоистых дихалькогенидов V и Zr с различными транспортными агентами, разработана методика синтеза интеркаляционных соединений на основе VSe_2 и $ZrSe_2$, изучено влияние транспортного агента и допантов на физико-химические свойства этих веществ и изучены фазовые переходы в VSe_2 , связанные с возникновением волн зарядовой плотности.

Диссертационная работа К.С. Никонова полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09. 2013 г № 842 и пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном 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.

Диссертационная работа «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» Никонова Константина Семеновича рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Заключение принято на заседании расширенного коллоквиума Лаборатории химии высокочистых веществ от 21 апреля 2021 г. Присутствовало на заседании 17 человек, из них докторов химических наук – 10, кандидатов химических наук – 5.

Результаты голосования: «за» - 17 человек, «против» - 0 человек, «воздержалось» - 0 человек.

Протокол № 3 от 21 апреля 2021 г.

Председатель коллоквиума, зав. Лабораторией высокочистых веществ Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, доктор химических наук

 Бреховских М.Н.

Секретарь коллоквиума Лаборатории высокочистых веществ, кандидат химических наук

 Менщикова Т.К.