

Протокол № 432

заседания диссертационного совета 24.2.288.04

от 04.07.2023

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 17 человек. Присутствовали на заседании 15 человек.

Председатель заседания: д. хим. наук, профессор Введенский Александр Викторович

Присутствовали: д. хим. наук, профессор Введенский Александр Викторович, д. хим. наук, профессор Семенов Виктор Николаевич, к. хим. наук Хохлова Оксана Николаевна, д. хим. наук, профессор Бобрешова Ольга Владимировна, д. хим. наук, профессор Бутырская Елена Васильевна, д. хим. наук, доцент Зарцын Илья Давидович, д. хим. наук, профессор Кравченко Тамара Александровна, д. хим. наук, профессор Селеменев Владимир Федорович, д. хим. наук, профессор Семенова Галина Владимировна, д. хим. наук, профессор Шапошник Владимир Алексеевич, д. хим. наук, профессор Хохлов Владимир Юрьевич, д. хим. наук, доцент Козадеров Олег Александрович, д. хим. наук, доцент Кострюков Виктор Федорович, д. хим. наук, доцент Томина Елена Викторовна, д. хим. наук, доцент Козадерова Ольга Анатольевна.

Слушали: Председателя экспертной комиссии, созданной для предварительного ознакомления с диссертационной работой Брежнева Николая Юрьевича «Системы Ga—S и In—Se: кристаллическая структура промежуточных фаз и T - x -диаграммы» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, д.х.н., доцента Томину Е.В.

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный университет».

Диссертация представляется к защите впервые и удовлетворяет всем требованиям ВАК РФ.

Диссертационная работа Н.Ю. Брежнева посвящена исследованию структур и фазовых диаграмм в системах Ga—S и In—Se для задач создания основ воспроизводимого прямого синтеза сульфидов галлия и селенидов индия — прежде всего обладающих «дефектными» вюрцитоподобными и сфалеритоподобными структурами. Актуальность работы обусловлена прогнозируемой перспективностью таких «дефектных» соединений со стехиометрическими вакансиями. Нахождение условий для воспроизводимого прямого синтеза неорганических материалов с регулируемым фазовым и нестехиометрическим составом, а также изучение взаимосвязи между задаваемыми термодинамическими параметрами, структурой и свойствами является одной из важнейших задач современного материаловедения.

В задачи работы входит:

— выявление структур дефектных сульфидов галлия и селенидов индия на основании результатов применения комплекса дифракционных методов к исследованию как закаленных сплавов заявленных систем, так и равновесных образцов, находящихся при определенных температурах (до 1010 °С);

— Проведение подробного термического анализа для верификации T - x -диаграмм систем Ga—S и In—Se. Развитие метода хроматотермографического

анализа, как варианта статического термического анализа и метода вспомогательного компонента в спектрофотометрическом исполнении, с целью получения более детальных представлений о системе In — Se, для которой имеются затруднения в достижении равновесных состояний;

— сравнение данных термического анализа, выводов структурных исследований и результатов спектрофотометрического исследования по методу вспомогательного компонента (для системы In — Se) для получения внутренне согласованных данных о фазовых диаграммах систем и об областях, в которых реализуются конкретные структуры в заявленных системах;

— соотнесение выявленных структур с частично пересмотренными и детализированными T - x -диаграммами систем Ga — S и In — Se. Разработка на этой основе рекомендаций для воспроизводимого прямого синтеза дефектных фаз различных структур и составов в указанных системах и проверка пригодности этих рекомендаций.

Наиболее существенными научными результатами, представленными в диссертационной работе, могут считаться следующие:

1. Показано, что для сесквисульфида галлия при температурах свыше $878\text{ }^{\circ}\text{C}$ вблизи стехиометрии Ga_2S_3 существуют 4 родственные в структурном отношении дефектные модификации, которые связаны друг с другом и другими фазами системы Ga — S энантиотропными переходами. Доказано, что фаза $\gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$, реализующаяся в узком температурном интервале $878\text{ — }922\text{ }^{\circ}\text{C}$ и содержащая 59,3 мол. % серы, имеет кубическую сфалеритоподобную структуру. При температурах свыше $912\text{ }^{\circ}\text{C}$ при небольшом избытке галлия (до 1,0 мол. %) относительно стехиометрии Ga_2S_3 реализуются еще две модификации: одна со структурой дефектного вюрцита ($\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$, $P6_3mc$), другая — производная от нее, дочерняя фаза со структурой более низкой симметрии ($\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$, $P6_1$). Четвертая модификация с моноклинной структурой ($\alpha'\text{-Ga}_2\text{S}_3$, Cc) — единственная из всех — является стабильной при комнатной температуре (существует до $1006\text{ }^{\circ}\text{C}$). Она практически строго соответствует формуле Ga_2S_3 и, так же как и гексагональная $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$, является производной от вюрцитоподобной β -фазы.

2. С использованием термических методов анализа (ДТА, ХТА) построена диаграмма состояния системы In — Se, включающая две близко расположенные по составу фазы с температурами инконгруэнтного плавления 639 и $659\text{ }^{\circ}\text{C}$. Показано, что соединению $\alpha\text{-In}_6\text{Se}_7$ (54 мол. % Se) соответствует моноклинная структура с ПГ $P2_1$, а фазе с большим содержанием — $\beta\text{-In}_6\text{Se}_7$: (55 мол. % Se) — также моноклинная структура, но с ПГ $P2_1/m$. Предполагается, что упоминаемое в литературе соединение $\text{In}_9\text{Se}_{11}$ представляет собой $\beta\text{-In}_6\text{Se}_7$. Для полиморфных модификаций In_2Se_3 обнаружены следующие структуры, которые при возрастании температуры сменяют друг друга следующем порядке: $\alpha\text{-}3R\text{-In}_2\text{Se}_3$ (ПГ $R3m$, до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$), $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ (ПГ $P6_1$, $200\text{--}650\text{ }^{\circ}\text{C}$), $\delta\text{-In}_2\text{Se}_3$ (ПГ $P6_3mc$, $650\text{ — }890\text{ }^{\circ}\text{C}$).

3. Получены температурные зависимости величины $K_p^\#$ для равновесия: паровая фаза (хлориды индия) — конденсированная(ые) фаза(ы) (сплавы In — Se) для сплавов 49,9% Se, 56,0 и 58,5% Se. С учетом связи между химическим потенциалом компонента (In) и величиной $K_p^\#$ эти зависимости подтверждают обнаруженный в структурных и термических исследованиях факт отсутствия промежуточных фаз, описываемых формулами In_5Se_7 и In_3Se_4 .

4. На примере селенидов индия показана возможность уточнения фазо-

вых диаграмм с применением сведений о растворимости пара вспомогательного компонента в расплавах.

5. Для соединений с «дефектными» сфалерито- и вюрцитоподобными кристаллическими структурами разработаны рекомендации для прямого воспроизводимого синтеза, которые сводятся к длительному однотемпературному отжигу и закаливанию сплавов. Составы сплавов и температуры отжига напрямую вытекают из условий существования фаз, представленных на уточненной T - x -диаграмме системы Ga — S.

Работа выполнена на высоком научном и методическом уровне с использованием современных дифракционных структурных и термических методов анализа, а также тензиметрических способов исследования. Достоверность результатов подтверждается согласованием результатов, полученных разными методами, а также их корреляцией с результатами, известными из литературы.

Тема и содержание диссертации соответствует специальности 1.4.1 — неорганическая химия.

Текст диссертации, представленной в диссертационный совет идентичен тексту диссертации, размещенной на сайте организации. Проверка текста по программе «Антиплагиат» показала высокий уровень оригинальности текста (84,4 %), выявленные совпадения не являются плагиатом. В работе нет заимствования материала без ссылки на первоисточники. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах, в которых изложены основные научные результаты исследования. Соблюдены требования «Положения о порядке присуждения учёных степеней».

Полнота представления материалов диссертации в печати составляет 95%. Список работ, опубликованных по теме диссертации, включает 16 наименований, из них 5 статей, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science, и 11 тезисов конференций, количество публикаций в журналах, рекомендованных ВАК — 5. Требования, предусмотренные пунктами 11 и 13 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», выполнены.

Результаты работы могут быть рекомендованы для использования в Воронежском государственном университете, Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (Москва), Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (Новосибирск), Национальном исследовательском Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского, а также в организациях и на предприятиях, работающих в области разработки и исследования полупроводниковых материалов для новой техники.

Рассмотрение диссертации Брежнева Николая Юрьевича входит в компетенцию диссертационного совета 24.2.288.04 при Воронежском государственном университете. Комиссия рекомендует представить ее к защите по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

В качестве официальных оппонентов предлагаются:

- **Зломанов Владимир Павлович**, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», химический факультет, кафедра неорганической химии, профессор.

- **Котов Геннадий Иванович**, доктор физико-математических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего

образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий», инженерно-технический факультет, кафедра физики, теплотехники и теплоэнергетики, профессор.

В качестве ведущей организации рекомендуется **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)**.

Оппоненты и ведущая организация выразили свое предварительное согласие.

Постановили:

Принять к защите диссертацию Брежнева Николая Юрьевича «Системы Ga—S и In—Se: кристаллическая структура промежуточных фаз и *T*-*x*-диаграммы» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Утвердить официальными оппонентами:

- **Зломанова Владимира Павловича**, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», химический факультет, кафедра неорганической химии, профессор.

- **Котова Геннадия Ивановича**, доктор физико-математических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий», инженерно-технический факультет, кафедра физики, теплотехники и теплоэнергетики, профессор.

В качестве ведущей организации рекомендуется **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)**.

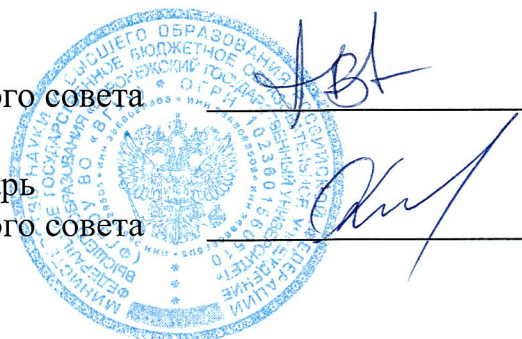
Назначить дату защиты на 21 сентября 2023 г.

Разрешить опубликование автореферата диссертации на правах рукописи и утвердить список его рассылки.

Результаты голосования: «за» – 15, «против» – нет, «воздержался» – нет

Председатель

диссертационного совета



/ Введенский А.В. /

Ученый секретарь

диссертационного совета

/ Хохлова О.Н. /