

Утверждаю

И.о. директора Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки

Института неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН,
д.х.н., проф. РАН Дыбцев Д.Н.



«31» 08 2023 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН на диссертацию Брежнева Николая Юрьевича «Системы Ga – S и In – Se: кристаллическая структура промежуточных фаз и T - x -диаграммы», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диаграммы фазового равновесия, представляющие суммированную химическую и структурную информацию о сосуществующих фазах, являются важным и первостепенным разделом в изучении материалов. Полезность этих данных неопределима для научного проектирования и создания новых технологий и новых материалов. С этих позиций, выдача прецизионных и достоверных термодинамических данных, используемых для решения материаловедческих задач, всегда востребована, ожидаема и актуальна. Однако для сложных химических систем Ga-S и In-Se, содержащих «дефектные» разупорядоченные фазы с кристаллохимическими особенностями, получение качественной термодинамической информации весьма затруднено. Имеется большой объем экспериментальных данных об образовании и неустойчивости разупорядоченных фаз, но суть самого явления разупорядочение-упорядочение еще не установлена, и требует получения более детальных и достоверных данных о фазовых превращениях в этих системах в изменяющихся термодинамических и кинетических

условиях. Учитывая выше сказанное, актуальность исследований, выполненных в диссертации Брежнева Н. Ю., является несомненной.

Диссертация построена по классической схеме: литературный обзор (глава 1), методические и аппаратные разработки (глава 2), эксперимент с системами Ga-S и In-Se (главы 3 и 4), обсуждение результатов (глава 5) и выводы. Эксперимент хорошо иллюстрирован 69 рисунками, 12 таблицами; список литературы включает 171 работу. По теме работы опубликованы 5 статей и 11 тезисов докладов. Устный доклад Брежнева Н.Ю. по материалу диссертации на XV Симпозиуме с международным участием «Термодинамика и материаловедение» 4-7 июля 2023 был отмечен дипломом Лауреата II степени.

В обзоре представлено текущее состояние проблемы и отмечено, что материаловедческая перспективность халькогенидов галлия и индия, высокосимметричных и разупорядоченных, не поддержана надежными данными относительно их реального состава, структуры и особенно стабильности в T - x координатах. Показано, что разнообразие в поведении и неопределенность в трактовке измеряемых свойств, требуют новых подходов к изучению этих объектов. Глава 2 дает подробное описание методов изучения фазовых превращений, в том числе оригинальных, развитых этим научным коллективом. Здесь автор сделал акцент на необходимую модификацию аппаратуры и совершенствование ряда методик применительно именно к выбранной группе соединений. Предложенный им комплекс методов гарантировано обеспечивал выход на достоверные результаты при определении позиций ключевых линий и точек диаграмм.

В главах 3 и 4 представлен грамотно спланированный эксперимент и набор методов, обеспечивающих корректную идентификацию фазовых состояний изучаемых образцов в условиях режима отжиг-закалка. В главе 5 сделана глубинная проработка проблемы с описанием специфической природы изученных фаз, и тех закономерностей, которые определяют их превращения. Именно в этой главе обсуждены допустимые величины сверхстехиометрического галлия, протяженность областей гомогенности и стабильность фаз в температурном поле, с позиций кристаллохимического соответствия атомной размерности галлия с внутренним устройством самого сульфида и его электронной концентрации. Поэтому в выводах приведены лишь фактографические количественные характеристики состояния изученных сульфидов и температур поля стабильности.

Научная новизна работы

В диссертации предложена и реализована программа комплексного физико-химического и кристаллохимического исследования термически активированного поведения и строения дефектных фаз в системах Ga-S и In-Se. Поставленные автором при выполнении работы задачи отличаются оригинальностью и решены впервые. В системе Ga-S, автор синтезировал ряд новых фаз, и показал особенность, отличающую их от фаз, известных до настоящего времени. Объединив традиционные и оригинальные структурные и термические методы, им были надежно определены параметры состояния и поля стабильности разупорядоченных высокотемпературных фаз сульфидов галлия, а также их превращения за пределами этих полей. В системе In-Se, благодаря оригинальности собственных методик исследования, были надежно определены концентрационные и температурные параметры фаз селенидов индия очень близких по составу, и ранее не разрешаемые традиционными методами. Полученный комплекс физико-химических и кристаллохимических сведений об этих фазах является основой для дальнейшего поиска и синтеза новых материалов с управляемыми характеристиками. Наиболее важными являются ниже отмеченные результаты.

1. Новый подход использован для исследования фазового состояния дефектных фаз в системах Ga-S и In-Se, принимая во внимание зависимость превращений, не только от термодинамических, но и от кинетических условий. Серьезно проработаны аппаратные и метрологические вопросы методов диагностики объектов, привлечены разнообразные структурные методы, и методы, измеряющие тепловые, оптические, цветовые и морфологические макро-свойства для большой серии образцов. Развита техника измерений с высоким разрешением близлежащих термических и химических сигналов. Обеспечение корректности выдаваемой информации достигнуто сведением к допустимому минимуму ошибок экспериментальных измерений, продуманной стратегией эксперимента и согласованием результатов, полученных разнородными методами. Этим была обеспечена надежность важных для T-x диаграмм данных, включая ключевые точки и линии фазового равновесия.

2. Использован эффективный комплекс дифракционных и электронно-микроскопических методов для изучения природы сесквисульфидов галлия, где каждый метод выдает свою информацию о структуре. Их строение, состоящее из трех подсистем, жесткого каркаса серы (основа), внекаркасных

катионов и стехиометрических вакансий (начинка), чрезвычайно чувствительно к изменению температуры и кинетики процессов. При этом значимые изменения начинки заставляют каркас приспосабливаться к ним. Возможность контролировать изменения, как начинки, так и каркаса, позволили автору выйти на новое понимание явления полиморфизма в системе Ga-S.

3. Оригинально и эффективно (приборно и методически) решены вопросы тонких фазовых химических превращений в системе In-Se, используя метод химической термодинамики с участием вспомогательного компонента. Оригинальный и емкий эксперимент изучения процессов парообразования, решение принципиальных вопросов измерения, обработки полученных данных и представления термодинамической информации относительно состояния пара в равновесии с конденсатом, открыли новые возможности пройти по шкале состава малым шагом, надежно идентифицируя фазы близкие по составу и имеющие очень узкие области однородности.

4. Новое видение фазовых диаграмм состояния обеих систем, принципиально отличающееся по глубине проработки и по уровню надежности предлагаемых представлений, конечно, является важным результатом. Следует отметить, что в основе этих достижений лежит труд научного коллектива ученых Воронежского государственного университета, работающих с полным пониманием важности таких исследований и с развитым чувством ответственности за выдаваемую надежность результатов. В практике этой группы ученых, материаловедение сконцентрировано на создание и развитие улучшенных методов синтеза и характеристики сложных дефектных соединений с последующим изучением и особенностей их поведения. Развитые ими оригинальные методы и методики исследования сложных фазовых равновесий, особенно типа твердое - твердое и твердое - пар, широко используемые в этой диссертации, подчеркивают фундаментальную значимость этого направления исследований.

Практическая значимость выполненной работы состоит в том, что созданный комплекс экспериментального оборудования и развитые методики изучения могут широко использоваться в практике физико-химического анализа других сложных систем при поиске новых фактов и закономерностей, без которых немислимо ни создание новых теорий, ни успех в системе получения новых соединений и новых материалов. Совокупность согласованных экспериментальных данных о фазовых диаграммах Ga-S In-Se может быть использована в справочниках и банках

данных по фазовым диаграммам и является также основой для создания термодинамических моделей фаз, фазовых ассоциаций и системы в целом.

Несмотря на высокое качество экспериментальной работы и глубину анализа полученных данных, остается ряд вопросов и замечаний.

1. Неожиданными результатами в диссертации являются два факта. Первый - рост из жидкой среды при температурах выше 1000°C упорядоченной $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$ фазы, вместо ожидаемой разупорядоченной. Второй - появление начальных признаков упорядочения фазы $\gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$ при закалке расплава от 905°C . Поскольку формирование обеих фаз происходит при высоких температурах и с участием жидкой фазы, видимо есть смысл рассматривать это необычное явление с позиций кинетики диффузионного процесса, оперируя величинами критических температур диффузии $T_{\text{диф}}$, кристаллизации $T_{\text{крст}}$ и упорядочения $T_{\text{уп}}$. Похоже, что первая фаза формировалась в условиях, когда $T_{\text{диф}}$ была ниже $T_{\text{кр}}$ и $T_{\text{уп}}$, позволяя фазе реализовать упорядочение, и это кинетическое упорядочение метастабильно. Для второй, температура кристаллизации была уже много ниже, и видимо здесь диффузия прекратилась раньше, чем ее упорядочение стало возможным. Фаза $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$, полученная в условиях близких к равновесию, нанесена на диаграмму, Рис.3.22. Создается впечатление, что экспериментальное определение стабильного состояния $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$ фазы было сопряжено со значительными трудностями из-за кинетической устойчивости метастабильного состояния, нередко наблюдаемого на практике. Интерес к обнаруженному явлению кинетической стабилизации фаз велик, и есть смысл обсудить это явление.

2. Характерные особенности изученных фаз и твердых растворов автор обсудил в 5 главе. Но вопрос - к какому типу относятся эти твердые растворы - остался без ответа. Не ясно и какие позиции занимает избыточный галлий в решетке сульфидов, нестехиометрические, т.е. основные, или истинные, термически наведенные вакансии галлия во время синтеза? Достаточно ли сегодня у авторов информации чтоб назвать основной вид дефектов, ответственных за свойства сульфидов? Жаль, что оптический эксперимент представлен только фактографической информацией без привязки к составу и его дефектности.

3. Недостаточно внимания уделено в работе синтезу и определению реального состава сульфидов галлия. Здесь все-таки требуется прецизионное экспериментальное определение реального состава образцов, поскольку техника приготовления имеет этапы, где потери серы становятся возможными. И если автор выдает рекомендации, то они должны

сопровождаться такими данными, как точность определения состава, комментарии по достижению равновесия и критические замечания о возможных ошибках эксперимента.

4. На Рис. 3а показан HRTEM фрагмента кристаллита закаленного образца γ - $\text{Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$ (59,0 мол. % S) вдоль [011]. На рисунке видны сплошные атомные ряды и отдельные атомы. Почему на рисунке не видны вакансии или нарушения порядка в рядах атомов, если в решетке «... примерно 1/3 позиций галлия не заняты, и эти вакансии распределяются стохастическим образом»?

5. Обозначение фазы $\text{In}_9\text{Se}_{11}$ в работе, как $\beta\text{-In}_6\text{Se}_7$, кажется странным и, по-видимому, нуждается в дополнительных пояснениях. Каковы принципы отнесения изученных в работе фаз к полиморфным модификациям? По-видимому, есть необходимость ввести формулировку понятия «полиморфная модификация».

6. Рис. 4.14. Почему изменения на хроматотермограмме системы In-Se с содержанием Se=57.0. мол. % при температуре около 550°C не отмечаются как возможный эффект?

7. В спектрофотометрических экспериментах с участием вспомогательного компонента количество InCl выбиралось из условия формирования ненасыщенного пара при температурах свыше 400°C, Таблица 4.4. непонятно за счет чего происходит увеличение парциальных давлений паров InCl_3 и InCl, которые находятся в равновесии со сплавом с содержанием селена 49,9 мол. %.

8. В ряде случаев стиль написания диссертации затрудняет восприятие представляемой информации, в тексте диссертации встречаются опечатки.

Эти замечания и вопросы не затрагивают основу работы. Она оставляет хорошее впечатление по актуальности, по уровню примененных подходов и не оставляет сомнений в достоверности полученных автором данных. Реферат полностью отражает основное содержание диссертации, ее новизну и практическую значимость.

На основании вышеприведенного можно заключить, что диссертация Брежнева Николая Юрьевича «Системы Ga – S и In – Se: кристаллическая структура промежуточных фаз и T-x-диаграммы» представляет научно-квалификационную работу, которая вносит вклад в развитие фундаментальных знаний о сложных процессах превращений фаз со специфической структурой. По уровню проведенных исследований,

актуальности темы, степени обоснованных научных положений и выводов, диссертация полностью соответствует пунктам 9-11, 13, 14 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (со всеми внесёнными изменениями), «О порядке присуждения ученых степеней» предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук. Работа полностью соответствует паспорту специальности 1.4.1. Неорганическая химия, и ее автор Николай Юрьевич Брежнев заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по указанной выше специальности.

Отзыв на диссертационную работу Брежнева Н.Ю. «Системы Ga – S и In – Se: кристаллическая структура промежуточных фаз и T-x-диаграммы» обсужден на научном семинаре отдела химии функциональных материалов федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева 30.08.2023 г. (протокол № 797).

Васильева Инга Григорьевна

Ведущий научный сотрудник лаборатории синтеза и роста монокристаллов соединений РЗЭ, д.х.н., доцент

Тел.(8-383-330-84-65) E-mail: kamarz@niic.nsc.ru

Николаев Руслан Евгеньевич

Старший научный сотрудник лаборатории синтеза и роста монокристаллов соединений РЗЭ, к.х.н.

Тел.(8-383-330-84-65) E-mail: nikolaev@niic.nsc.ru

630090 Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 3 Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Тел.(8-383-330-94-89) E-mail: niic@niic.nsc.ru

31.08.2023 г.



Подпись *Васильевой И.Г., Николаева Р.Е.*
заверяю
Ученый секретарь ИНХ СО РАН
" 31 " 08 2023 г.