

Протокол № 437
заседания диссертационного совета 24.2.288.04
от 21.09.2023

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 17 человек. Присутствовали на заседании 16 человек.

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

Присутствовали: д. хим. наук, профессор Введенский Александр Викторович, д. хим. наук, доцент Козадеров Олег Александрович, д. хим. наук, профессор Семенов Виктор Николаевич, к. хим. наук, доцент Хохлова Оксана Николаевна, д. хим. наук, профессор Бобрешова Ольга Владимировна, д. хим. наук, профессор Бутырская Елена Васильевна, 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 Кострюков Виктор Федорович, д. хим. наук, доцент Томина Елена Викторовна, д. хим. наук, доцент Козадерова Ольга Анатольевна, д. хим. наук, профессор Зарцын Илья Давидович, д. хим. наук, доцент Васильева Вера Ивановна, д. хим. наук, доцент Завражнов Александр Юрьевич.

Официальные оппоненты по диссертации:

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 – отсутствует по уважительной причине, положительный отзыв получен.

Котов Геннадий Иванович, доктор физико-математических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий», кафедра физики, теплотехники и теплоэнергетики, профессор – присутствует.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), г. Новосибирск – положительный отзыв получен.

Слушали:

Защиту диссертационной работы 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.

Вопросы задали: д. хим. наук, профессор Семенов В.Н., д. хим. наук, профессор Семенова Г.В., д. хим. наук, профессор Шапошник В.А., д. хим. наук, профессор Бобрешова О.В., д. хим. наук, профессор Бутырская Е.В., д. хим. наук, профессор Зарцын И.Д., д. хим. наук, профессор Кострюков В.Ф., д. хим. наук, профессор Введенский А.В.

В обсуждении диссертационной работы приняла участие: д. хим. наук, профессор Семенова Г.В.

Постановили:

На основании протокола № 1 счетной комиссии считать, что диссертация Брежнева Николая Юрьевича отвечает всем требованиям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Результаты голосования: 16 – «за»; «против» – нет; недействительных бюллетеней – нет.

По результатам обсуждения работы принято следующее **заключение:**

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.288.04, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ», МИНОБРНАУКИ РОССИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 21.09.2023 г., № 437

О присуждении Брежневу Николаю Юрьевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Системы Ga—S и In—Se: кристаллическая структура промежуточных фаз и *T-x*-диаграммы» по специальности 1.4.1. Неорганическая химия принята к защите 04.07.2023 г. (протокол заседания № 432) диссертационным советом 24.2.288.04, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет», Минобрнауки России, 394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1, приказ Минобрнауки России № 105/нк от 11.04.2012 г.

Соискатель Брежнев Николай Юрьевич, 19.12.1995 года рождения.

В настоящее время не работает.

В 2018 г. окончил федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет».

В 2022 г. соискатель окончил очную аспирантуру федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет».

Диссертация выполнена на кафедре общей и неорганической химии химического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – доктор химических наук, доцент, Завражнов Александр Юрьевич, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет», химический факультет, кафедра общей и неорганической химии, профессор.

Официальные оппоненты:

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», кафедра физики, теплотехники и теплоэнергетики, профессор дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), г. Новосибирск, в своем положительном отзыве, подписанном Васильевой Ингой Григорьевной, доктором химических наук, доцентом лаборатории синтеза и роста монокристаллов соединений РЗЭ, ведущим научным сотрудником, и Николаевым Русланом Евгеньевичем, кандидатом химических наук лаборатории синтеза и роста монокристаллов соединений РЗЭ, старшим научным сотрудником, указала, что диссертация Брежнева Николая Юрьевича 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 требованиям Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 «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 Брежнев Н.Ю. заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по указанной специальности.

Соискатель имеет 16 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 16 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 5 работ. Работы посвящены изучению условий синтеза соединений системы Ga – S и In – Se, их структуры и свойств, а также построению диаграмм состояния. Основные результаты работы доложены на 11 Международных и Всероссийских конференциях. В диссертации Брежнева Н.Ю. отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации. Авторский вклад составляет 95 %, общий объем научных изданий по теме диссертации – 3,75 п.л.

Наиболее значительные работы по теме диссертации:

1. Structural Identification and Stabilization of the New High-Temperature Phases in A(III) – B(VI) Systems (A = Ga, In, B = S, Se). Part 1: High-Temperature Phases in the Ga – S System / В.В. Волков, А.В. Наумов, Н.Ю. Брежнев [и др.] // *J. Alloys Compd.*, 2022. –Vol.899. –163264.

2. Высокотемпературная спектрофотометрия паров хлоридов индия как метод исследования системы In – Se / Н.Ю. Брежнев, А.В. Косяков, А.В. Стейч, А.Ю. Завражнов // *Конденсированные среды и межфазные границы.* – 2021. –Т.23, №4. – С. 482–495.

3. The phase diagram of the Ga–S system in the concentration range of 48.0–60.7 mol. % S / А.Ю. Завражнов, А.В. Косяков, Н.Ю. Брежнев [и др.]// J. Therm. Anal. Calorim., 2018. –№134. – P. 483–492.

На диссертацию и автореферат поступило 5 отзывов: 1) Беккер Татьяна Борисовна, доктор геолого-минералогических наук, профессор РАН, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, ведущий научный сотрудник; 2) Зверева Ирина Алексеевна, доктор химических наук, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», институт химии, кафедра химической термодинамики и кинетики, профессор; 3) Махонина Елена Вячеславовна, кандидат химических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук, лаборатория химии координационных полиядерных соединений, старший научный сотрудник; 4) Федоров Павел Павлович, доктор химических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук», главный научный сотрудник; 5) Чаркин Дмитрий Олегович, доктор химических наук, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», химический факультет, кафедра неорганической химии, доцент.

Все отзывы положительные, в них отмечается актуальность работы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, а также достоверность результатов. Замечания носят частный характер и определяют перспективу дальнейших исследований в предложенном диссертантом направлении.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается наличием публикаций в соответствующей сфере исследования и способностью определить научную и практическую ценность диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- **разработаны** условия прямого воспроизводимого синтеза соединений системы Ga – S, определяющиеся новой T - x -диаграммой, на которой охарактеризованы области существования четырех фаз из семейства сесквисульфидов галлия;

- **предложен** и на примере системы In – Se реализован новый подход к определению линий солидуса и ликвидуса на T - x диаграммах бинарных систем, основанный на спектрофотометрическом определении растворимости пара вспомогательного компонента в расплавах исследуемой системы;

- **доказано**, что высокотемпературная модификация сульфида галлия γ -Ga_{2+ δ} S₃, реализующаяся вблизи состава 59,3 мол. % S при температурах 878 – 922 °C, имеет кубическую сфалеритоподобную ($F\bar{4}3m$) структуру со стехиометрическими вакансиями, а две другие высокотемпературные ($t > 912$ °C) модификации Ga₂S₃ имеют структуры на основе дефектного вюрцита (β -Ga₂S₃, $P6_3mc$ и α -Ga₂S₃, $P6_1$);

- **введены** новые представления о фазовых отношениях в системах Ga – S и In – Se, уточненных в концентрационных областях, отвечающих содержанию халькогена от 50 до 61 мол.%; в частности, **выявлено**, что T - x -диаграмма системы In – Se, включает в себя: а) две близкие по составу фазы (α - и β -In₆Se₇) с близкими,

но различающимися моноклинными структурами ($P2_1$ и $P2_1/m$) и б) высокотемпературную ($t > 750$ °C) фазу $\delta\text{-In}_2\text{Se}_3$, которая должна иметь структуру $P6_3mc$ со стехиометрическими вакансиями в подрешетке индия;

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- **доказано**, что для сесквисульфида галлия при температурах свыше 878 °C вблизи стехиометрии Ga_2S_3 существуют 4 родственные в структурном отношении модификации, которые связаны друг с другом и другими фазами системы Ga – S энантиотропными переходами.

- **применительно к проблематике диссертации эффективно использован** комплекс современных методов исследования: рентгенофазовый анализ, включающий также высокотемпературные *in situ* исследования с использованием синхротронного излучения; просвечивающая электронная микроскопия; термический анализ (ТА), включающий ДТА и новый статический вариант ТА – хроматотермографический анализ с использованием лазерного излучения; а также способ спектрофотометрического исследования фазовых диаграмм с использованием дополнительно вводимого в систему компонента;

- **изложены** доказательства взаимосвязи между условиями синтеза и структурой, а также некоторыми свойствами на примере сравнения полученных значений оптической ширины запрещенной зоны для прямозонных и непрямозонных переходов в сульфидах галлия;

- **раскрыта** возможность использования способа оптической тензиметрии (спектрофотометрии пара в УФ-области спектра) для независимой верификации фазовой диаграммы системы In – Se при температурах от 400 до 650 °C;

- **изучены** гомо- и гетерогенные равновесия в системах In – Cl и In – Se – Cl, что позволило уточнить T - x -диаграмму системы In – Se по методу вспомогательного компонента с использованием спектрофотометрии пара;

- **проведена модернизация** методики получения цифровых изображений в новом варианте хроматотермографического анализа, основанном на использовании лазерного излучения ($\lambda = 650$ или 532 нм) вместо источника белого света.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- **разработана**, применена в эксперименте и **внедрена** в учебный процесс (магистратура, 2 курс д/о, спецкурс «Методы тонкого неорганического синтеза») методика закаливания, позволяющая воспроизводимо получать при комнатной температуре потенциально перспективные для создания новых термоэлектрических и других полупроводниковых устройств высокотемпературные сульфиды галлия ($\gamma\text{-Ga}_{2-\delta}\text{S}_3$, α - и $\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$) и селениды индия (γ - и $\delta\text{-In}_2\text{Se}_3$); при этом α - и β - модификации Ga_2S_3 разделены и выделены как отдельные фазы впервые;

- **определены** условия (температура, состав), при которых может быть воспроизводимо синтезирована каждая из устойчивых лишь выше комнатной температуры модификаций сесквисульфида галлия (α -, β -, $\gamma\text{-Ga}_{2-\delta}\text{S}_3$) и сесквиселенида индия (γ - и $\delta\text{-In}_2\text{Se}_3$);

- **созданы** алгоритмы обработки данных спектрофотометрических исследований системы In – Se при использовании метода вспомогательного компонента, что дает возможность изучать фазовые равновесия и вырабатывать

рекомендации по воспроизводимому синтезу твердых фаз заданного состава для данной системы;

- **представлено** описание развитых в ходе диссертационной работы новых способов исследования (хроматотермографический анализ с использованием лазерного излучения, спектрофотометрия пара вспомогательного компонента, равновесного с конденсированными фазами), которые могут быть востребованы для получения детальных представлений о фазовых диаграммах.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

– работа выполнена на высоком научном и методическом уровне с использованием комплекса независимых методов исследования. Данные получены на сертифицированном оборудовании, разработанные методы проверены на известных в литературе системах;

– результаты исследования, полученные автором, коррелируют между собой, а также с данными научной литературы.

Личный вклад соискателя состоит в анализе литературных данных, получении экспериментальных данных, обработке и анализе полученных результатов; формулировке выводов и положений, выносимых на защиту, подготовке публикаций по выполненной работе (совместно с научным руководителем).

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания и заданы вопросы:

1) При исследовании системы In-Se вы вводите вспомогательный компонент – это хлорид индия. Учитывали ли Вы, что в тройной системе In-Se-Cl могут быть взаимодействия, что окажет влияние на Ваши системы; 2) С ростом температуры разупорядоченность растет, беспорядок растет, в тоже время у вас есть две фазы β и α . α высокотемпературная должна, по идее, быть более разупорядоченной, а она у Вас более упорядоченная. Какие мысли у Вас на этот счет? 3) Слайд 7 и 12. На слайде 7 есть какая-то незавершенность, которая отсутствует на 12 слайде. Это одно и то же? Если продолжите диаграмму на слайде 7, что там будет - экстремум резкий или плавный? Будет дальтонид или бертоллид? Как вы предполагаете, что дальше будет? 4) Вы показывали структуры на самом первом слайде. Они у Вас просто нарисованные или рассчитанные? Если рассчитаны, то как? Интересно, какие заряды на атомах? 5) По выводам в конце работы – Вы пишете, что то, что Вы сделали «позволит более тонко регулировать свойства материалов» на основе таких дефектов и далее в самом конце - «для тонкого регулирования системы». Поясните терминологию – «тонко» - это немного? То, что Вами сделано может быть где-то использовано? И эти тонкие изменения они помогут в использовании Ваших материалов в практическом смысле? 6) Вы утверждаете, что Вы работали в условиях воспроизводимого синтеза. Характеристики воспроизводимости какие-нибудь Вы можете привести? У Вас воспроизводимый или прецизионный синтез? Прецизионность – это повторение в одной лаборатории, а воспроизводимость – это то, что могут провести в разных лабораториях. 7) Те гетероструктуры, которые Вы получали, они являются равновесными в тех условиях, в которых Вы их получали? Они соответствуют минимуму свободной энергии? Тогда почему Вы называете их «дефектными»? Это бертоллиды или дальтонины с постоянной областью гомогенности? 8) Каковы использованные Вами критерии достижения равновесия? 9) По поводу тонкой прецизионной регулировки свойств – какие

свойства Вы имеете в виду - механические, оптические, магнитные? 10) Вы говорили, что у Вас есть структуры с упорядоченными и неупорядоченными вакансиями. Это одна и та же по составу структура или разные? В каких условиях происходит упорядочивание? Или можно получить одну и ту же структуру, но упорядоченную и неупорядоченную? Процесс между ними является обратимым – получить из одной другую и наоборот? 11) Насколько критичны для выводов Вашей работы режимы закалки фаз? Что меняется при изменении температуры закалки? 12) Вы говорили, что при 918 °С использовали равновесные образцы. Какие критерии достижения равновесия вы применяли? Как контролировали, что равновесие действительно достигнуто?

Соискатель Брежнев Н.Ю. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию:

1) Если посмотреть на концентрацию паров вводимого компонента в равновесии с твердой фазой, то концентрация паров очень мала и можно считать, что мы не выходим из рамок двухкомпонентной системы (отличие примерно 0,01 мол. %); 2) Это один из удивительных выводов, полученных в диссертации. Исследование этого явления можно поставить в план дальнейшей работы; 3) На слайде 7 – это диаграмма из наших прошлых работ, она не доработана, а текущая диаграмма, которую мы представляем – на слайде 15. Мы можем показать, что фазы односторонние, стехиометрия сдвинута в сторону избытка галия; 4) Эти структуры рассчитаны, но не нами, это данные для системы Ga – Te. Электронные пары от теллура располагаются к вакансии в подрешетке галия; 5) Тонко – это значит немного, это небольшие изменения; мы знаем точно в каком месте, в каком составе, в каком температурном диапазоне находится фаза, и, исходя из этого, направленно синтезировать при данных условиях. В практическом использовании тонкие эффекты помогут – зная области гомогенности данной фазы можно целенаправленно получать материал с небольшим избытком компонента. Кроме того, мы можем проследить связь состав-структура-свойства в этих материалах; 6) Мы использовали большое количество различных методов, которое позволяет нам говорить о воспроизводимости. Мы получили данные структуры, например, γ -Ga₂S₃ с помощью трех различных методов, что позволяет нам говорить о воспроизводимости наших сплавов. Метод одновременно и прецизионный, и воспроизводимый, поскольку исследования структуры проводились как у нас, так и в Москве. Он воспроизводим, т.к. проведен в разных местах и разными исследователями. Прецизионный - мы проводили закаливания не раз и не два, а целый ряд экспериментов, и каждый раз получалась одна и та же структура, поэтому прецизионность в нашей лаборатории тоже наблюдалась; 7) Мы попадали в равновесные условия, мы старались уйти из неравновесных условий закаливания. Полученные фазы имеют области гомогенности. Что касается первого вопроса, то сами структурные вакансии не являются точечными дефектами, это свойство самой структуры, и изменение состава, связанное с внедрением атомов галия в подрешетку атомов вакансий – такая структура тоже будет равновесной; 8) Это про энантиотропность переходов, когда мы исследовали при помощи термического анализа – мы сравнивали площади пиков при нагревании и охлаждении для отдельных эффектов, и они оказывались равными, поэтому мы можем утверждать, что равновесие достигнуто; 9) Конкретно для данных систем сложно сказать, поскольку практически они еще плохо исследованы. Если посмотрим на ближайшие исходные системы, например, Ga-Te,

то оптические свойства меняются от состава. Одно из основных определенных свойств в работе - ширина запрещенной зоны; 10) Если посмотрим на диаграмму состояния, то состав существует одинаковый для β и α модификаций. Да, мы получили структуры с упорядоченными и неупорядоченными вакансиями. Процесс обратим; 11) Температура закалки влияет на ту фазу, которую мы получим. В области гомогенности фазы изменение температуры, с точки зрения рентгеновских свойств, ничего не меняет – как была кубическая с определенными свойствами, такая и оставалась; 12) Критерии равновесия, достигнутого в эксперименте – проводилось повышение и понижение температуры и, если мы вновь попадаем в ту же фазу, то равновесие наблюдается.

На заседании 21.09.2023 г. диссертационный совет принял решение: за решение научной задачи, заключающейся в определении структур, соответствующих известным и новым твердым соединениям в системах Ga–S и In–Se и в определении областей стабильности, отвечающих фазам с этими структурами на уточняемых T - x -диаграммах, имеющей значение для развития неорганической химии, присудить Брежневу Н.Ю. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 5 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 17 человек, входящих в состав совета, проголосовали: «за» – 16, «против» – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель
диссертационного совета



Введенский Александр Викторович

Ученый секретарь
диссертационного совета

Хохлова Оксана Николаевна

21.09.2023 г.