

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Сыроквашина Михаила Михайловича «Рентгеноспектральное исследование электронной структуры твердых растворов моносulfида марганца  $Ln_xMn_{1-x}S$  ( $Ln=Dy, Tm, Yb$ )», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

В связи с интенсивным развитием экологически чистых технологий преобразования тепловой энергии в электрическую и наоборот, большой интерес вызывает поиск высокоэффективных термоэлектрических материалов. К таким материалам относятся твердые растворы на основе sulfида марганца  $\alpha-MnS$ , допированные РЗЭ, которые проявляют полупроводниковые и термоэлектрические свойства, имеют колоссальное магнетосопротивление, используются в светоизлучающих системах на квантовых точках. В результате  $Ln_xMn_{1-x}S$  рассматривается как перспективный для создания новых базовых элементов микроэлектроники и сенсорных устройств. Все это определило актуальность выбранной диссертантом темы научно-исследовательской работы.

Целью диссертационной работы Сыроквашина М.М. являлось экспериментальное и теоретическое изучение электронного и пространственного строения  $Ln_xMn_{1-x}S$  ( $Ln=Dy, Tm, Yb$ ), установление взаимосвязи между их электронной структурой и термоэлектрическими свойствами.

Научная новизна. Впервые проведено комплексное исследование электронного и пространственного строения твердых растворов  $Ln_xMn_{1-x}S$  ( $Ln=Dy, Tm, Yb$ ), используя методы XANES, РФЭС и РЭС спектроскопии, выявлены закономерности взаимосвязи кристаллическая структура- электронная структура-термоэлектрические свойства. Проведено теоретическое моделирование, позволившее сопоставить экспериментальные результаты с расчетами.

Значимость. В результате проведенных исследований показано, что катионное замещение элементов  $MnS$ -матрицы различными лантаноидами по-разному влияет на электронную структуру: лантаноиды начала ряда модифицируют состояния около дна зоны проводимости, тогда как лантаноиды конца ряда приводят к перераспределению вкладов состояний в структуре валентной зоны. Полученные данные важны для интерпретации и прогнозирования не только термоэлектрических свойств, но представляют интерес также и для многих областей физики твердого тела и магнетизма в веществах данного типа.

Работа состоит из пяти глав. В первой главе дан обзор литературы. Во второй главе приведены методы синтеза  $Ln_xMn_{1-x}S$ , выращивания кристаллов, описаны теоретические и экспериментальные методы для исследования пространственной и энергетической структуры, а также методы измерения температурной зависимости коэффициента Зеебека. Третья глава посвящена характеристике элементного и фазового состава, обсуждению полученных данных по коэффициенту Зеебека. В четвертой главе приводятся результаты исследования электронной плотности методами XANES, РФЭС и РЭС. Пятая глава посвящена изучению электронного строения  $Ln_xMn_{1-x}S$  ( $Ln=Dy, Tm, Yb$ ), сопоставлению с результатами расчетов. В Заключение подводятся итоги проведенного исследования, отмечается, что данные о взаимосвязи тонкой структуры спектров и характера локального окружения атомов в  $Ln_xMn_{1-x}S$  могут быть использованы при разработке технологии

синтеза и аттестации получаемых образцов. Общий объем диссертации составляет 120 страниц, работа содержит 28 рисунков, 9 таблиц, список цитируемой литературы насчитывает 229 наименований. Результаты исследования поддержаны стипендией правительства РФ. Результаты работы опубликованы в 4 статьях в рецензируемых научных журналах, входящих в международную базу научного цитирования Web of Science (3-х международных и одном российском) и 8 тезисах докладов на российских и международных конференциях.

В качестве основных результатов хочется отметить следующие:

Установлено, что знак, значения и температурный диапазон коэффициентов Зеебека в  $Ln_xMn_{1-x}S$  определяются наличием активатора ( $Ln$ ), его типом и содержанием. Наблюдаемые особенности хорошо согласуются с результатами РФЭС, РЭС и XANES-спектроскопии и квантово-химических расчетов, а также с предлагаемой интерпретацией изменений в распределении  $f$ -состояний лантаноидов в валентной зоне и зоне проводимости.

Работа написана грамотным научным языком, основные выводы хорошо обоснованы приведенными экспериментальными данными. Автореферат соответствует требованиям ВАК.

В качестве замечаний можно отметить следующие:

- некорректно расположены рисунки: Рис.8 находится на стр. 15, после Рис.9 (стр. 14).
- в тексте автореферата не в полной мере отражены подробности синтеза изучаемых соединений. Целесообразно было бы дать информацию об исходных реагентах, условиях проведения синтеза и размер поликристаллических частиц порошков.
- в тексте автореферата указывается, что помимо порошковых образцов были методом индукционного получения кристаллические образцы. Однако, из текста автореферата не совсем ясно, какие данные относятся к порошковым образцам, а какие к кристаллическим. Полезно было бы указать параметры полученных кристаллов (морфология, размер). Однако, указанные замечания не влияют на общую положительную оценку автореферата.

Считаю, что по актуальности, новизне, набору использованных экспериментальных и теоретических методов, практической значимости, объему выполненных теоретических и экспериментальных результатов диссертационная работа Сыроквашина М.М. соответствует положениям о порядке присуждения ученых степеней (Постановление Правительства РФ от 21.04.2016 №335), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Сыроквашин Михаил Михайлович, заслуживает ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Ведущий научный сотрудник лаборатории литосферной мантии и алмазных месторождений  
Института геологии и минералогии СО РАН,  
доктор физ.-мат. наук



А.П. Елисеев

«25» августа 2022 г.

Почтовый адрес: 630090, г. Новосибирск,  
пр. академика Коптюга 3  
тел. (383) 3730526 (775)  
E-mail: eliseev@igm.nsc.ru

ПОДПИСЬ У ДОСТОВЕРНО  
ЗАВ. КАНЦЕЛЯРИЕЙ  
ШИЛОВА Е.Е.  
25.08.2022 г.