

  
«Утверждаю»  
Директор ИХТТМ СО РАН,  
Федеральное государственное учреждение  
«Институт химической твердого тела  
и физики» РАН  
А.П. Немудрый  
26.08.2022 г.

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу **Сыроквашина Михаила Михайловича**  
«Рентгеноспектральное исследование электронной структуры твердых растворов  
моносulfида марганца  $L_nMn_{1-x}S$  ( $L_n = Dy, Tm, Yb$ )», представленной на соискание  
ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности  
1.4.4. Физическая химия (физико-математические науки)

Диссертационная работа **Сыроквашина М.М.** посвящена исследованию связи электронного строения и коэффициента Зеебека катион-замещённых твёрдых растворов  $L_nMn_{1-x}S$  ( $L_n=Dy, Tm, Yb; x=0; 0.01; 0.05$ ). В работе представлены результаты экспериментального и теоретического исследования особенностей электронного и пространственного строения  $L_nMn_{1-x}S$ . В работе изучено распределение электронной плотности, локализованной на атомах в объёме и приповерхностных слоях твёрдых растворов  $L_nMn_{1-x}S$ . Предложена модель, связывающая особенности формирования электронной структуры исследуемых твёрдых растворов с их электрофизическими свойствами.

Диссертационная работа (общий объём 120 стр.) включает введение, пять глав, заключение, выводы, список цитируемой литературы из 229 наименований и приложений. Работа содержит 28 рисунков и 9 таблиц.

**Во введении** автором обоснована актуальность темы исследования, поставлена цель и определены задачи исследования, сформулирована научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, а также положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** приводится обзор литературы, в котором представлены данные о структуре, основных физических свойствах и методиках синтеза монокристаллов марганца вида  $MnX$  ( $X = S, Se, Te$ ). Подробно описано современное состояние исследований катион-замещённых твёрдых растворов  $M_xMn_{1-x}X$  ( $M =$  переходной/редкоземельный металл;  $X = S, Se, Te$ ) на основе монокристаллов марганца. Представлен обзор расчётных данных о парциальных вкладах стояний в электронную структуру исходной моносulfидной матрицы и особенностей формирования электронной структуры халькогенидов редкоземельных элементов. Приводится описание и методики оптимизации основных характеристик термоэлектрических материалов. В конце главы формулируются актуальность темы и задачи диссертационного исследования.

**Во второй главе** представлено подробное описание процедуры синтеза  $L_nMn_{1-x}S$  ( $L_n=Dy, Tm, Yb; x=0; 0.01; 0.05$ ), а также экспериментальных методик, используемых для характеристики (РФА, СЭМ, РФЛА) и исследования (РФЭС, XANES, РЭС, коэффициент Зеебека) полученных твёрдых растворов.

**В третьей главе** приводятся данные о характеристике фазового и элементного состава исследуемых соединений. Согласно полученным **М.М. Сыроквашиним** данным, синтезированные образцы  $L_nMn_{1-x}S$  являются однофазными и сохраняют тип исходной матрицы в процессе катионного замещения, а с увеличением концентрации происходит увеличение объёма элементарной ячейки. Автором сделан вывод о том, что при

катионном замещении в исходной MnS-матрице характер локального окружения атомов не меняется, что указывает на замещение атомов марганца атомами лантаноидов. Измерение температурной зависимости коэффициента Зеебека показало, что для  $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  с  $x=0.01$  наблюдается увеличение коэффициента Зеебека относительно исходной MnS-матрицы, а для твёрдых растворов с  $x=0.05$  – подавление термоэлектрических свойств.

**В четвертной главе** подробно описаны результаты исследования окислительного состояния атомов. В главе сопоставляются данные о зарядовом состоянии атомов металлов и серы, полученные различными экспериментальными методами (рентгеновская эмиссионная-, фотоэлектронная- и XANES-спектроскопия). Сопоставление соответствующих данных позволило **М.М. Сыроквашину** охарактеризовать окислительное состояние атомов, как на поверхности, так и в объёме.

**В пятой главе** приводятся результаты исследования особенностей формирования электронной структуры исходной MnS-матрицы и твёрдых растворов  $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  на её основе посредством сопоставления экспериментальных данных (спектров валентной полосы, XANES-спектров) и результатов теоретических расчётов, выполненных в программных пакетах BAND и FDMNES. Привлечение данных о парциальных вкладах состояний атомов исследуемых соединений позволило автору выявить особенности формирования электронной структуры  $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ , связанные с распределением плотности  $f$ -состояний, и показать, что соответствующие особенности вероятно могут обуславливать поведение полученных в гл. 3 зависимостей температурных коэффициента Зеебека.

**В заключении** диссертационной работы коротко подводятся итоги проведенного исследования зарядового состояния атомов в  $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  и особенностей электронного строения исследуемых твёрдых растворов и формулируются **основные выводы и результаты** из 6 пунктов.

Результаты, представленные в диссертационной работе новы и оригинальны, имеют существенное значение для понимания природы физических свойств данного класса соединений не только на основании теоретических и модельных представлений, но и с привлечением экспериментальных методов (РФЭС, XANES, РЭС).

**Научная новизна, теоретическая и практическая значимость** диссертационной работы обусловлена комплексным подходом к исследованию  $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  ( $\text{Ln}=\text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}$ ;  $x=0; 0.01; 0.05$ ). Предложенный автором подход включает поэтапно процедуру синтеза, характеризацию и измерение свойств  $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ . Методами РФЭС, РЭС и XANES-спектроскопии было экспериментально определено окислительное состояние атомов в  $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  ( $\text{Ln}=\text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}$ ). Исследовано влияние степени катионного замещения на коэффициент Зеебека исследуемых соединений и установлена связь с особенностями формирования электронной структуры твёрдых растворов с их электрофизическими свойствами. **М.М. Сыроквашиним** продемонстрировано, что катионное замещение исходной MnS-матрицы атомами лантаноидов начала ряда может быть перспективно с точки зрения целенаправленной модификации электронной структуры дна зоны проводимости, в то время как использование лантаноидов конца ряда приводит к модификации структуры валентной зоны. Полученные данные представляют интерес с точки зрения интерпретации и прогнозирования электрофизических свойств данного класса соединений.

**Достоверность и обоснованность полученных в работе результатов и сделанных выводов** основана на использовании большого количества различных независимых методов исследования, результаты которых взаимно дополняют и подтверждают друг друга. Экспериментальные данные получены на современном

оборудовании, в том числе с использованием синхротронного излучения. Согласованность полученных данных не вызывает сомнений.

При чтении диссертационной работы возникли следующие вопросы и замечания:

1. В работе не приводятся полные плотности электронных состояний и зонные структуры изучаемых сульфидов, что довольно странно, учитывая использование автором пакета BAND и FDMNES для расчета плотностей валентных состояний и спектров XANES. Без этого трудно принять утверждения автора о типе проводимости в исследованных материалах.
2. Через весь текст работы проходит термин «зарядовое состояние». Более корректным представляется использование термина "окислительное состояние".
3. На стр.7 автореферата имеется фраза: «...а также XANES-спектроскопии для анализа локального окружения», а также на стр. 30 диссертации: «...особенности, наблюдаемые на XANES-спектрах, соотносятся с характером локального окружения изучаемого атома». Что имеется в виду под локальным окружением? XANES ведь указывает максимум на наличие незанятых состояний атома в составе материала и, соответственно на гибридизацию орбиталей (например, подмешивание пустых *p*-орбиталей к *d*-орбиталиям в случае искажения октаэдрического окружения *d*-катиона).
4. Автор в структуру моносulfида марганца MnS, где марганец двухвалентен, вводит трехвалентные атомы лантаноидов, что должно приводить к появлению нескомпенсированного заряда в  $Ln_xMn_{1-x}S$ . Такое соединение существовать не может. Автор не поясняет каким образом происходит компенсация нескомпенсированного заряда.

Сделанные замечания не являются принципиальными, не снижают ценности выполненного научного исследования и не уменьшают общего благоприятного впечатления от диссертационной работы.

Основные результаты работы опубликованы в научной литературе. По теме диссертации опубликовано 4 статьи в международных и российских журналах, входящих в перечень, рекомендованный ВАК. Результаты работы представлены на всероссийских и международных конференциях (8 тезисов докладов).

Диссертационная работа соответствует п. 1 «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик.» и п. 11 «Получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений, находящихся в различном окружении, в том числе в кластерах, клатратах, твёрдых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных сред и белковом окружении.» паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия.

Автореферат диссертации соответствует основным положениям диссертации, её содержанию, выдержан по форме и объёму.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертационная работа «Рентгеноспектральное исследование электронной структуры твердых растворов моносulfида марганца  $Ln_xMn_{1-x}S$  ( $Ln = Dy, Tm, Yb$ )» по актуальности темы, научному уровню, объёму экспериментального материала, новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов **соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям** согласно пп. 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842. Автор работы, **Сыроковашин Михаил Михайлович**,

заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (физико-математические науки).

Диссертационная работа и отзыв на диссертацию обсуждены и одобрены на семинаре Института химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, состоявшегося 29 июня 2022 года.

Отзыв подготовил

Главный научный сотрудник, заведующий лабораторией методов синхротронного излучения ИХТТМ СО РАН, д.х.н.,



Толочко Борис Петрович

Подпись Толочко Б.П. заверяю  
Ученый секретарь ИХТТМ СО РАН,  
д.х.н.



Шахтшнейдер Татьяна Петровна

Ведущая организа  
Федеральное госу  
тела и механохим  
630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18  
Тел. +7(383) 332-40-02

ре учреждение науки Институт химии твердого  
ния Российской академии наук (ИХТТМ СО РАН)