

## ОТЗЫВ

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

Диссертационная работа Михаила Михайловича Сыроквашина посвящена исследованию серии твердых растворов на базе сульфида марганца, допированного катионами редкоземельных элементов, таких как диспрозий, тулий и иттербий, со степенью допирования 1 и 5 ат.%. Акцент в проведении исследования ставится на поиске корреляций состав-структура-свойства для выбранного ряда соединений, перспективных в качестве термоэлектрических материалов. К безусловным достоинствам диссертационной работы можно отнести:

- рациональный выбор объектов исследования, образующих статистически репрезентативную выборку родственных соединений, позволяющую объективно проследить эффекты влияния на структуру и функциональные свойства исследуемых материалов типа допирующего редкоземельного катиона и степени допирования;
- грамотный подбор необходимого и достаточного для решения поставленной задачи комплекса физико-химических методов исследования, включающего рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, рентгеноабсорбционную спектроскопию (XANES), рентгеноэмиссионную спектроскопию, порошковую дифрактометрию, сканирующую электронную микроскопию, рентгенофлуоресцентный анализ, измерения электро-физических характеристик образцов (электропроводность и коэффициент Зеебека), с дополнительным привлечением современных методов квантово-механических расчетов и спектрального моделирования;
- убедительное обоснование актуальности исследования в связи с растущей технологической значимостью термоэлектрических преобразователей и сенсоров, стимулирующей исследователей на поиск новых перспективных материалов для данных приложений.

Диссертация М.М. Сыроквашина построена традиционным образом. Она состоит из Введения, пяти глав, Заключения, Основных результатов и выводов, Благодарностей, Списка литературы, четырех приложений. Диссертация изложена на 120 страницах, включает 28 рисунков и 9 таблиц. **Первая глава** является Литературным обзором, в котором автор последовательно описывает сложившуюся в мире ситуацию с исследованиями объектов, вынесенных в название диссертации. Во **второй главе**, выполняющей роль Экспериментальной части, приводятся технические подробности синтеза образцов, описываются приборы и процедуры получения и количественной обработки экспериментальных данных задействованных физико-химических методов, а также теоретических расчетов. Детальность изложения позволяет удостовериться в методологической корректности подходов; она достаточна для воспроизведения ключевых экспериментов. В **Главе 3** приводятся базовые структурно-функциональные характеристики исследованных соединений, включая данные порошковой дифрактометрии (фазового анализа и расчета параметров элементарной ячейки), количественного элементного состава из данных рентгенофлуоресцентного анализа и энерго-дисперсионного рентгеновского анализа с построением карт распределения элементов на сканирующем электронном микроскопе. Дополнительно сопоставлены спектры XANES на всех доступных краях поглощения элементов, входящих в состав образцов, а также приведены и обсуждены результаты измерений температурных зависимостей коэффициента Зеебека. **Глава 4** посвящена анализу появления возможных отклонений в зарядовых состояниях всех элементов от ожидаемых значений с привлечением данных рентгеновской фотоэлектронной и рентгеноэмиссионной спектроскопии. В **главе 5** анализируются парциальные вклады различных элементов и их электронных орбиталей в валентную зону и зону проводимости на базе теоретических расчетов и экспериментальных спектральных данных. В **Заключении**, а также **Основных результатах и выводах** даются формулировки итоговых найденных закономерностей, а также предположений с объяснением наблюдаемых трендов в функциональных характеристиках допированных сульфидов марганца в зависимости от особенностей электронной структуры. **Список литературы** включает 229 наименований, подавляющее большинство

источников относится к периоду времени после 2000 года; иностранные и русскоязычные источники представлены примерно в равной степени.

Диссертационная работа написана хорошим научно-литературным языком. Грамотно подобран иллюстративный материал, последовательно используется научная терминология. Основные выводы исчерпывающим образом обоснованы приведенными экспериментальными данными. Сомнений в их корректности нет.

Несмотря на общий достойный уровень работы, к ней имеется ряд замечаний.

- 1) Длинные фрагменты текста с изложением физических основ расчетных методов, не имеющие прямого отношения к специфическим расчетам, проведенным диссертантом по теме работы, в начале разделов 2.4 и 2.7 было бы правильнее перенести в разделы 1.6 и 1.7 Литературного обзора.
- 2) В экспериментальной части (раздел 2.2) не указано, как проводилось определение параметров элементарной ячейки фаз из рентгенодифракционных данных, анализировались ли положения отдельных высокоугловых рефлексов, или проводился полноценный профильный анализ? Соответственно, в тексте диссертации не приводятся результаты анализа ширин дифракционных пиков. В том же разделе упомянуто, что из исследованных фаз методом индукционного плавления были выращены монокристаллы с линейным размером 5 мм. Следовало бы дополнительно указать габитус монокристаллов и размеры по всем трем пространственным измерениям.
- 3) Ключевым методическим недостатком работы следует признать, что объекты исследования (допированные РЗЭ сульфиды марганца) проявляют интересные для приложений свойства при повышенных температурах (320-420 К), а абсолютно все диагностические исследования за исключением измерений коэффициента Зеебека были проведены при комнатной температуре.
- 4) В тексте диссертации достаточно часто встречаются опечатки, грамматические и пунктуационные ошибки, неудачные термины, оформительские недочеты. Некоторые характерные примеры приведены ниже.

- В подписи к Таблице 1 не расшифрованы условные обозначения приводимых физических величин (что зашифровано под символом  $\Theta$ , константа Вайсса?).
- В формуле (13) о скорости ионного травления символом  $A$  должна быть обозначена не масса, а молярная масса вещества (иначе в результате деления массы вещества на плотность должен был бы получиться просто объем вещества).
- На Рис. 4 в качестве иллюстрации вкладов орбиталей иттербия в валентную зону приведен расчет зонной структуры  $Yb_4As_3$  (арсенида иттербия), который в подписи к рисунку назван сульфидом.
- Общепринятая русскоязычная транслитерация фамилии шведского физика, автора обменно-корреляционного потенциала – Лундквист, а не Ланквист (стр. 40).

Высказанные замечания не затрагивают сути и основных выводов диссертационной работы М.М. Сыроквашина. Диссертантом выполнена большая экспериментальная работа, получены оригинальные и достоверные результаты, значимые для практических приложений. Апробация диссертационной работы прошла на ведущих тематических всероссийских и международных конференциях. Четыре опубликованные по теме диссертационной работы статьи в достаточной степени отражают суть и основные результаты работы. Содержание автореферата полностью соответствует диссертации. Личный вклад диссертанта в полученные результаты не вызывает сомнения.

В рецензируемой научно-квалификационной работе на основании выполненных автором исследований содержится решение задачи о природе влияния допирующих добавок редкоземельных элементов на электронную структуру и термоэлектрические характеристики материалов на основе моносulfида марганца, имеющей важное значение для развития подходов к рациональному дизайну эффективных устройств термоэлектрических преобразователей и сенсоров.

Диссертация М.М. Сыроквашина «Рентгеноспектральное исследование электронной структуры твердых растворов моносulfида марганца  $L_nMn_{1-x}$  ( $L_n=Dy, Tm, Yb$ )» соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на

соискание ученой степени кандидата физико-математических наук в соответствии с пунктами 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. в действующей редакции. Автор диссертации Михаил Михайлович Сыроквашин заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент,

доктор физико-математических наук по специальности 01.04.01. Приборы и методы экспериментальной физики, без ученого звания,

заместитель директора по научной работе

Центр коллективного пользования «Сибирский кольцевой источник фотонов»  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова  
Сибирского отделения Российской академии наук» (ЦКП «СКИФ»)

Адрес: 630559, Россия, р.п. Кольцово, Никольский пр., д. 1.

Тел.: +7 913 2014144

E-mail: [ya.v.zubavichus@srf-skif.ru](mailto:ya.v.zubavichus@srf-skif.ru)

Согласен на обработку персональных данных

(подпись)

Я. В. Zubавичус

22.08.2022

Подпись Я.В. Zubавичуса заверяю:

Директор ЦКП «СКИФ», чл.-корр. РАН, д.ф.-м.н.



Е.Б. Левичев