

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Сыроквашина Михаила Михайловича
**«РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ
СТРУКТУРЫ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ МОНОСУЛЬФИДА МАРГАНЦА
 $L_nMn_{1-x}S$ ($L_n = Dy, Tm, Yb$)»**,

представленную на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа М.М. Сыроквашина посвящена изучению допированного редкоземельными элементами сульфида марганца как материала, перспективного для применения в качестве термоэлектрического материала и в других областях материаловедения. В настоящее время считается, что термоэлектрические материалы могут дополнить использование возобновляемых источников энергии, частично заменить батареи в небольших и носимых устройствах и т.п., и поиск термоэлектриков нового поколения весьма актуален. Сульфид марганца и, особенно, его твердые растворы с РЗЭ, интересны также с точки зрения магнитных, электронных, оптических свойств. Все это определяет несомненную актуальность изучения электронной структуры MnS и состояния атомов РЗЭ с помощью современных спектроскопических и теоретических методов; остаются и методические задачи совместного применения и различных методов, взаимосвязи электронной структуры, термоэлектрических и других свойств твердых тел. В диссертации М.М. Сыроквашина эти задачи решались с использованием рентгеновской спектроскопии поглощения и эмиссии, в т.ч. синхротронных, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), квантово-механического моделирования и других методов. Поставленные цели и задачи и полученные результаты определяют несомненную актуальность, новизну и практическое значение работы.

Диссертация изложена на 120 страницах, содержит 28 рисунков и 9 таблиц в основной части, список использованной литературы из 229 источников, а также 5 рисунков и таблицу в приложениях. Структурно диссертация состоит из Оглавления, Списка сокращений, Введения, пяти основных глав, разделов «Заключение», «Основные результаты и выводы», «Благодарности», списка литературы и четырех приложений. Во Введении обоснована актуальность, сформулированы цель и задачи работы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту, вклад автора, степени достоверности и соответствии специальности 1.4.4, приведены сведения о публикациях и апробации работы, структуре диссертации.

В главе 1 «Литературный обзор» даны общие сведения о халькогенидах марганца, состоянии исследований твердых растворов на его основе (разделы 1.1

и 1.2) и квантово-механического моделирования электронного строения MnS (раздел 1.7). Основной объем обзора занимает описание общих физических свойств термоэлектрических материалов (раздел 1.3) и основ спектроскопических методов исследования (РФЭС, рентгеновской эмиссионной спектроскопии и спектроскопии поглощения (XANES)). Завершается глава небольшим разделом «Выводы к главе 1». По моему мнению, в литобзоре следовало подробнее рассмотреть работы, посвященные исследуемому материалу – сульфиду марганца, в том числе легированному РЗЭ; хотя они полно представлены в списке цитирований, но обсуждаются недостаточно. С другой стороны, спектроскопические методы рассматриваются в отрыве от практики их применения даже там, где такие попытки делаются. Например, в разделе 1.4.4 «Очистка поверхности образца» ничего не сказано про требования к условиям ионного травления, позволяющим минимизировать разрушения образцов и искажения результатов РФЭС. Во всей главе я не нашел даже упоминания синхротронного излучения.

Эти недостатки отчасти нивелируются подробным описанием синтеза, деталей применения спектроскопических методов, а также измерений физических свойств материалов и квантово-химических расчетов в главе 2 «Экспериментальная часть». В частности, приводятся методики твердофазного синтеза в сульфидирующей атмосфере порошковых (около 30 мкм) образцов $Ln_xMn_{1-x}S$ ($x = 0.01$ и 0.05) и кристаллов около 5 мм методом кристаллизации из расплава, подготовки образцов для рентгеноспектроскопических исследований. В целом, содержание главы показывает, что в работе грамотно использованы современные методы исследования, автор хорошо ими владеет, а полученные результаты заслуживают доверия.

В главе 3 приводятся результаты рентгенофазового анализа, которые показывают, что в результате синтеза порошковых образцов получен кубический α -MnS, параметры решетки которого увеличиваются с ростом ионного радиуса добавки РЗЭ (замечу, что утверждение насчет линейной зависимости параметра от концентрации некорректно, т.е. основано на 2 точках). Данные электронной микроскопии и карты распределения элементов указывают на пространственную однородность кристаллических материалов, а рентгеноспектральный анализ – совпадение, в пределах ошибки эксперимента, экспериментального и теоретического химического состава. В разделах 3.3 и 3.4 сравниваются спектры К-края поглощения марганца, серы и L₃-краев Dy, Tm, Yb для исходного сульфида марганца, твердых растворов, реперных оксидов трехвалентных РЗЭ и результатов расчетов спектров методом FDMNES. Сделан вывод, что катионы Ln^{3+} замещают Mn^{2+} в катионных узлах с сохранением структуры сульфидной матрицы. В разделе 3.5 приводятся результаты измерений коэффициента Зеебека и их обсуждение с привлечением данных измерения проводимости при комнатной температуре из Приложения 2.

Глава 4 «Исследование распределения электронной плотности в $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ » представляет результаты РФЭС изучения, в основном, порошковых образцов (линии Mn 2p, Mn 3s, S 2p, Dy 3d, 4d, Tm 4d, Yb 4d) в сравнении со спектрами сульфидов и оксидов Ln_2S_3 и Ln_2O_3 , рентгеновскими эмиссионными спектрами Mn K α , S K α и спектрами XANES. Результаты рассматриваются в терминах «зарядовое состояние» элементов матрицы и допирующих РЗЭ и делается вывод (раздел 4.6), что атомы Mn и S находятся в двухвалентном состоянии, а лантаноиды являются трехвалентными. Обсуждается (раздел 4.6), влияние лантаноидов на электронные свойства материалов.

В главе 5 приводятся спектры валентной зоны (по-видимому, измеренные с рентгеновским возбуждением для порошковых материалов), S K β -эмиссии, а также и результаты DFT расчетов плотности состояний в валентной зоне и расчеты спектров поглощения. В ходе расчетов оценены различные модельные функционалы и выбрано приближение DFT+U с использованием Хаббардовской энергии U. В разделах Заключение и Основные результаты и выводы подытожены результаты и сформулированы выводы из проведенного исследования.

Оценивая диссертационное исследование, следует отметить в качестве основной особенности и достоинства квалифицированное применение комплекса современных, взаимодополняющих спектроскопических и других экспериментальных методов исследования, и квантово-химических расчетов электронной плотности и моделирования спектров применительно к конкретному материалу – сульфиду марганца с добавками нескольких лантаноидов в разных концентрациях. Наиболее интересными представляются: выводы о том, что введение лантаноидов в концентрациях 0.01 - 0.05 не нарушает однородности сульфидной матрицы, незначительно влияет на состояние марганца и серы, и увеличивает параметр решетки в соответствии с ионным радиусом соответствующего Ln; установление положения f-состояний в валентной зоне и зоне проводимости и различия для Dy, Tm и Yb; найденные изменения коэффициента Зеебека и электронной проводимости твердых растворов. Достоверность экспериментальных и теоретических результатов, их обработка и интерпретация, основные положения, выносимые на защиту, и выводы не вызывают серьезных сомнений, хотя в некоторых случаях, возможно, дискуссионны, и требуют дальнейших исследований. Диссертация хорошо оформлена. Результаты работы опубликованы в четырех статьях в международных и российских журналах, входящих в базу WoS, докладывались на конференциях по спектроскопии и материаловедению. Содержание диссертации, автореферата, опубликованных работ полностью согласуются друг с другом.

Исследование имеет определенные слабости. Акцент сделан на «зарядовом состоянии» элементов, фактически, степени окисления. Они не вызывают серьезных сомнений в случае Mn(+2) и S(-2), а вот состояние Ln не столько очевидно, и стоило бы померить EXAFS, что дало бы важную информацию о координации

атомов. Более того, примененные методы, в принципе, позволяли получить больше информации о локальном заряде и химическом состоянии элементов, например, по химическому сдвигу фотоэлектронных линий и положению К-краев поглощения. Будем надеяться, что данные вопросы будут решены в дальнейшей работе.

Имеются также конкретные вопросы и замечания, наиболее существенные из которых следующие.

1. Есть пробелы в описании методик исследования (глава 2). Во-первых, синтезированы и изучались два типа твердых растворов – в виде порошков с частицами около 30 мкм и кристаллы, выращенные из расплава, причем, видимо, измерения физических свойств делались на кристаллах, а спектроскопическая характеристика – на порошках, так ли это? Насколько они идентичны? При описании методик РФЭС не приведены важные детали - геометрия эксперимента, энергии пропускания энергоанализатора, какие образцы (порошковые, кристаллы) исследовали и как готовили (например, было ли измельчение для экспонирования свежей поверхности), как определили скорость ионного травления, использованные формы фона и максимумов при анализе спектров. Для квантово-химических расчетов принято указывать размер трансляционной ячейки и некоторые другие параметры; ни в главе 2, ни в главе 5 не указаны ни энергии U для DFT + U модели, ни критерии их выбора для расчетов.

2. Из состава, определенного рентгеноспектральным анализом (Таблица 3), можно предположить, что порошки, возможно, обеднены серой, особенно для исходного MnS и твердых растворов с диспрозием (хотя величины формально в пределах указанной ошибки). Определялся ли состав материалов в форме кристаллов? Как известно, вакансии серы – акцепторы и могут сильно влиять на электрофизические свойства, но в диссертации это не упоминается и не обсуждается.

3. Интерпретация результатов измерений эффекта Зеебека без сравнения с температурными зависимостями проводимости, которые, увы, отсутствуют, не выглядит полностью обоснованной, а утверждение, что она «хорошо согласуется с литературными данными», видимо, сильно упрощает ситуацию. Для сравнения образцов хотелось бы видеть не только коэффициент Зеебека, но и параметр ZT .


4. Результаты фотоэлектронной спектроскопии указывают на существенное окисление поверхности сульфидов, причем спектры серы (рис. 19-20) говорят скорее о случайной, чем о закономерной мере окисления разных образцов. Это не помешало подтвердить, что марганец и сера находятся в степени окисления +2 и -2, если не рассматривать поверхностные продукты окисления. Однако спектры РЗЭ, на мой взгляд, интерпретировать однозначно нельзя, и выводы о степени окисления Ln^{3+} и его координация с серой на поверхности, особенно для составов $Ln_{0.01}Mn_{0.99}S$, остаются неподтвержденными. Кроме того, в разделе есть ряд спорных или ошибочных суждений, например, сравнения с литературными энергиями

связи широкого диапазона, в т.ч. оксидов металлов, неточные отнесения (например, на стр. 74, дублет S 2p с энергией связи 163.6-163.8 эВ – это скорее полисульфидные анионы, а не элементная сера), термины («спин-дублет» вместо «спин-орбитальный...»).

5. Встречаются недостатки в оформлении диссертации - нерасшифрованные обозначения или применения одних символов для разных величин, например, в формуле (5), путаница в подписях (например, к рис. 5), опечатки и синтаксические ошибки, стилистически неудачные выражения.

Несмотря на указанные недочеты, рецензируемая диссертационная работа заслуживает, безусловно, положительной оценки как завершённое научно-квалификационное исследование, в котором содержится решение задачи определения электронной структуры твердых растворов редкоземельных элементов в сульфиде марганца спектроскопическими и квантово-химическими методами, существенная для развития современной физической химии. Актуальность проведенных исследований, научная новизна полученных результатов и выводов, их практическая значимость, уровень апробации работы отвечают требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Диссертация полностью соответствует требованиям пунктов 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года в действующей редакции; М.М. Сыроковашин заслуживает присвоения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Согласен на обработку персональных данных.

Доктор химических наук (02.00.04 – физическая химия), профессор,
Главный научный сотрудник лаборатории гидromеталлургических процессов
Института химии и химической технологии Сибирского отделения
Российской академии наук – обособленного подразделения ФГБУН ФИЦ КНЦ СО
РАН (ИХХТ СО РАН)  Михлин Юрий Леонидович

660036, г. Красноярск,
Академгородок, 50, стр.24
Тел. +79135864948
E-mail yumikh@icct.ru,

22.08.2022 г.

Подпись Михлина Ю.Л.  завер

Ученый секретарь ИХХТ СО
кандидат химических наук



Ю.Н. Зайцева