

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.086.01, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ  
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ  
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА СИБИРСКОГО  
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, МИНОБРНАУКИ РОССИИ, ПО  
ДИССЕРТАЦИИ СЫРОКВАШИНА МИХАИЛА МИХАЙЛОВИЧА НА СОИСКАНИЕ  
УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 14 сентября 2022 года №13

О присуждении Сыроквашину Михаилу Михайловичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «Рентгеноспектральное исследование электронной структуры твердых растворов моносulfида марганца  $Ln_xMn_{1-x}S$  ( $Ln = Dy, Tm, Yb$ )» в виде рукописи по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 10.06.2022 г. (протокол заседания № 9) диссертационным советом 24.1.086.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), Минобрнауки России, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012 г. № 105/нк.

Соискатель Сыроквашин Михаил Михайлович, 12 июня 1990 года рождения, в 2014 г. окончил ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности «Физика», в период подготовки диссертации с 4 августа 2014 г. по 17 июня 2019 г. обучался в очной аспирантуре ИНХ СО РАН. В настоящее время работает младшим научным сотрудником в Лаборатории физической химии конденсированных сред ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Диссертация выполнена в Лаборатории физической химии конденсированных сред ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Научный руководитель – кандидат физико-математических наук Коротаев Евгений Владимирович, старший научный сотрудник Лаборатории физической химии конденсированных сред ИНХ СО РАН.

Официальные оппоненты:

**Зубавичус Ян Витаутасович**, доктор физико-математических наук, заместитель директора по научной работе, Центр коллективного пользования «Сибирский кольцевой источник фотонов» ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ЦКП «СКИФ»), г. Новосибирск;

**Михлин Юрий Леонидович**, доктор химических наук, главный научный сотрудник ФГБУН "Федеральный исследовательский центр "Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук", Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХХТ СО РАН) – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, г. Красноярск;

дали **положительные** отзывы на диссертацию.

*Ведущая организация* ФГБУН «Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук» (ИХТТМ СО РАН), г. Новосибирск, в своем положительном отзыве, подписанном Немудрым Александром Петровичем, доктором

химических наук, членом-корреспондентом РАН, директором института, составленным главным научным сотрудником, заведующим лабораторией методов синхротронного излучения доктором химических наук Толочко Борисом Петровичем, отмечает, что диссертационная работа М.М. Сыроквашина на тему «Рентгеноспектральное исследование электронной структуры твердых растворов моносульфида марганца  $Ln_xMn_{1-x}S$  ( $Ln = Dy, Tm, Yb$ )», представленная к защите на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, является законченным фундаментальным научным трудом, который по объему выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям, изложенным в п. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции от 20.03.2021 г.), а ее автор, Сыроквашин Михаил Михайлович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия. Отзыв на диссертацию обсужден и одобрен на семинаре Института химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, состоявшегося 29 июня 2022 года.

Соискатель имеет 23 опубликованных работы, в том числе 4 работы по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях, входящих в Перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований, и индексируемых базами данных Web of Science или Scopus. Общий объем опубликованных по теме диссертации работ составляет 27 стр. (3,1 печ. л.), личный вклад автора – 1,75 печ. л. Недостоверные сведения о работах, опубликованных автором диссертации, отсутствуют.

*Наиболее значимые работы по теме диссертации:*

1. Syrokvashin M.M., Korotaev E.V., Kryuchkova N.A., Zvereva V.V., Filatova I.Y., Kalinkin A.V. Surface and bulk charge distribution in manganese sulfide doped with lanthanide ions // Appl. Surf. Sci. – 2019. – V. 492. – P. 209-218.
2. Syrokvashin M.M., Korotaev E.V., Filatova I.Y., Trubina S.V., Erenburg S.B. XANES investigation of manganese sulfide solid solutions // Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc. – 2018. – V. 205. – P. 593-596.
3. Коротаев Е.В., Канажевский В.В., Перегудова Н.Н., Сыроквашин М.М., Мазалов Л.Н., Соколов В.В., Филатова И.Ю., Пичугин А.Ю. XANES-структуры рентгеновских К-спектров поглощения дихалькогенидов хрома  $CuCr_{1-x}M'_xS_2$  и  $MCrX_2$  // Журн. структур. химии. – 2016. – Т. 57. – № 7. – С.1423-1430.
4. Korotaev E., Syrokvashin M., Fedorenko A., Nikolenko A., Mashkovtsev M., Zavertkin P., Ivlyushkin D. Obtaining Soft X-ray Emission and Absorption Spectra Using SR from the VEPP-4 Storage Ring on the Metrology Station “Cosmos” // Phys. Procedia. – 2016. – V. 84. – P. 233-237.

На диссертацию и автореферат диссертации поступило **три** отзыва. Все отзывы положительные, два – с замечаниями. Отзывы поступили от: **к.ф.-м.н., доцента Абрамовой Галины Михайловны**, старшего научного сотрудника лаборатории резонансных свойств магнитоупорядоченных веществ Института физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, **д.ф.-м.н. Елесева Александра Павловича**, ведущего научного сотрудника лаборатории литосферной мантии и алмазных месторождений ФГБУН «Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН», **к.х.н. Николаёвского Станислава Александровича**, старшего научного сотрудника Лаборатории химии координационных полиядерных соединений ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН». *Замечания к автореферату* носят уточняющий и рекомендательный

характер и не ставят под сомнение достоверность полученных результатов и выводов. В основном они относятся к оформлению автореферата диссертации. Рекомендуется дополнить текст автореферата подробностями синтеза получаемых соединений, а также данными о размерах и морфологии полученных кристаллических и порошковых образцов. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Сыроквашина Михаила Михайловича **полностью соответствует** требованиям, предъявляемым ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

*Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обусловлен их компетентностью в области рентгеноэлектронной, рентгеновской спектроскопии и синхротронного излучения, а также в области исследования физико-химических свойств функциональных материалов, что подтверждается наличием публикаций оппонентов и ведущей организации в профильных журналах по данным областям исследований.*

**Диссертационный совет отмечает,** что на основании выполненных соискателем исследований:

***впервые получены*** экспериментальные данные об электронном строении твердых растворов  $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  ( $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}; x = 0.01; 0.05$ );

***установлено,*** что атомы лантаноидов в  $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  находятся в окислительном состоянии +3, а катионное замещение в  $\text{MnS}$  не приводит к существенному перераспределению электронной плотности на атомах марганца и серы по сравнению с исходной матрицей;

***показано,*** что при увеличении порядкового номера лантаноида в  $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  энергетическое положение занятых  $f$ -состояний смещается к потолку валентной зоны и их характер становится более локализованным. Незанятые  $f$ -состояния в  $\text{Dy}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  расположены вблизи дна зоны проводимости, а в твердых растворах  $\text{Tm}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  и  $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  смещены в высокоэнергетическую область зоны проводимости;

***установлено,*** что подобие характеров температурных зависимостей коэффициента Зеебека для  $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  ( $\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Yb}$ ) и их отличие от соответствующих зависимостей для  $\text{Dy}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  обусловлено особенностями распределения  $f$ -состояний лантаноидов в валентной зоне и зоне проводимости.

**Теоретическая значимость исследования** обоснована тем, что:

***экспериментально и теоретически изучено*** изменение распределения парциальных электронных состояний элементов в валентной зоне и зоне проводимости при замещении атомов марганца атомами лантаноидов в  $\text{MnS}$ ;

***получены данные,*** необходимые для интерпретации и прогнозирования термоэлектрических свойств изучаемого класса соединений;

***выявлена*** корреляция между особенностями формирования электронной структуры  $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ , а именно распределением  $f$ -состояний лантаноидов в валентной зоне и зоне проводимости, и коэффициентом Зеебека.

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

***показано,*** что катионное замещение  $\text{MnS}$ -матрицы лантаноидами начала ряда может применяться для целенаправленной модификации структуры зоны проводимости, в то время как использование лантаноидов конца ряда приводит к перераспределению электронных состояний в валентной зоне;

**разработан** подход к исследованию образцов  $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  на основе анализа тонкой структуры XANES спектров и характера локального окружения атомов металлов и серы, что может быть использовано в технологии синтеза данного класса соединений.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила** высокий экспериментальный и теоретический уровень работы. Воспроизводимость полученных результатов и согласованность данных полученных в результате применения комплекса современных, независимых, взаимодополняющих спектроскопических и других экспериментальных методов исследования, а также квантово-химических расчетов электронной плотности и моделирования спектров подтверждают достоверность результатов. Публикации в рецензируемых международных и российских журналах свидетельствуют о значимости полученных данных и их признании мировым научным сообществом.

**Личный вклад соискателя заключается** в получении и обработке рентгеновских эмиссионных спектров, данных термоэлектрических измерений (включая разработку соответствующей установки), обработке и интерпретации XANES- и РФЭС-спектров, а также данных РФА. Моделирование тонкой структуры XANES спектров, расчет полной и парциальных плотностей состояний, проведены автором лично. Соискатель принимал непосредственное участие в постановке задач исследования, анализе экспериментальных данных. Совместно с научным руководителем и соавторами проводилась подготовка к публикации статей и тезисов докладов по теме диссертации. Синтез исследуемых соединений проведен соискателем совместно с сотрудниками лаборатории синтеза и роста монокристаллов соединений РЗЭ ИНХ СО РАН.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: из доклада не ясно, в чем заключается корреляция между распределением  $f$ -электронов ионов лантаноидов и термоэлектрическими свойствами твердых растворов  $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ . Вызывает сомнение определяющее влияние  $f$ -электронных состояний лантаноидов на  $p$ -тип проводимости экспериментальных образцов.

Соискатель Сыроквашин М.М. ответил на задаваемые в ходе заседания вопросы и пояснил, что наблюдаемая корреляция заключается в том, что для твердых растворов с тулием и иттербием характер распределения основных вкладов свободных  $f$ -состояний является схожим, более делокализованным и смещенным в высокоэнергетическую область относительно дна зоны проводимости, в то время как основные вклады  $f$ -состояний диспрозия расположены ближе ко дну зоны проводимости  $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$ . В случае валентной зоны, основной вклад  $f$ -состояний атомов диспрозия является более делокализованным и лежит глубже, чем в случае атомов тулия и иттербия. Соответствующие особенности распределения  $f$ -состояний лантаноидов в валентной зоне и зоне проводимости могут обуславливать подобие характеров полученных температурных зависимостей коэффициента Зеебека для твердых растворов с тулием и иттербием и их отличие от соответствующих зависимостей для твердых растворов с диспрозием.

На заседании 14 сентября 2022 г., протокол № 13, диссертационный совет 24.1.086.01 пришел к выводу о том, что диссертация Сыроквашина М.М. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой проведено систематическое экспериментальное и теоретическое исследование особенностей электронного и пространственного строения твердых растворов моносulfида марганца  $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$  ( $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}$ ) и их связи с термоэлектрическими свойствами изучаемых соединений, и принял

решение присудить Сыроквашину Михаилу Михайловичу ученую степень кандидата физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 22 (двадцати двух) человек, из них 6 (шесть) докторов наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (физико-математические науки), участвовавших в заседании, из 33 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 20 (двадцать), против – 2 (два), недействительных бюллетеней – 0 (нет).

Председатель диссертационного совета  
д.х.н., чл.-корр. РАН

Федин Владимир Петрович

Ученый секретарь диссертационного совета  
д.х.н., доцент  
14 сентября 2022 г.

Потапов Андрей Сергеевич

