

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Института неорганической химии

им. А.В. Николаева Сибирского отделения

Российской академии наук

д.х.н. _____ К.А. Брылев

«08» _____ 2022 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Семинара отдела структурной химии

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева

Сибирского отделения Российской академии наук

Диссертация Сыроквашина Михаила Михайловича на тему «Рентгеноспектральное исследование электронной структуры твердых растворов моносulfида марганца $Ln_xMn_{1-x}S$ ($Ln = Dy, Tm, Yb$)» на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия выполнена в лаборатории физической химии конденсированных сред Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН).

Сыроквашин Михаил Михайлович в 2014 г. окончил ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» (Новосибирский государственный университет, НГУ) 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.

Диплом об окончании аспирантуры по направлению 04.06.01 «Химические науки» выдан 27 июня 2019 г. в ИНХ СО РАН.

Научный руководитель – к.ф.-м.н. Коротаев Евгений Владимирович работает старшим научным сотрудником в лаборатории физической химии конденсированных сред ИНХ СО РАН.

На семинаре отдела присутствовали: 37 сотрудников отдела и приглашенные, в том числе 10 докторов наук (д.ф.-м.н. Громилов С.А., д.х.н. Солодовников С.Ф., д.ф.-м.н. Козлова С.Г., д.ф.-м.н. Надолинный В.А., д.т.н. Сапрыкин А.И., д.х.н. Басова Т.В., д.х.н. Колесов Б.А., д.х.н. Булушева Л.Г., д.ф.-м.н. Окотруб А.В., д.ф.-м.н. Зубавичус Я.В. - рецензент), 28 кандидатов наук (к.х.н. Корольков И.В., к.х.н. Солодовникова З.А., к.х.н. Юдин В.Н., к.х.н. Зверева В.В., к.ф.-м.н. Коротаев Е.В. - руководитель, к.ф.-м.н. Крючкова Н.А., к.ф.-м.н. Мирзаева И.В., к.ф.-м.н. Пищур

Д.П., к.ф.-м.н. Рыжиков М.Р., к.ф.-м.н. Трубина С.В., к.ф.-м.н. Шевень Д.Г., к.ф.-м.н. Комаровских А.Ю., к.ф.-м.н. Березин А.С., к.х.н. Гусельникова Т.Я., к.х.н. Медведев Н.С., к.х.н. Петрова Н.И., к.х.н. Викулова Е.С., к.х.н. Доровских С.И., к.х.н. Ильин И.Ю., к.х.н. Жерикова К.В., к.х.н. Клямер Д.Д., к.х.н. Крисюк В.В., к.х.н. Тургамбаева А.Е., к.х.н. Уркасым Самара, к.ф.-м.н. Асанова Т.И., к.ф.-м.н. Федосеева Ю.В., к.х.н. Сотников А.В., к.х.н. Колодин А.Н.).

СЛУШАЛИ: доклад сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук Сыроквашина Михаила Михайловича по диссертационной работе «Рентгеноспектральное исследование электронной структуры твердых растворов моносульфида марганца $L_n(x)Mn(1-x)S$ ($L_n = Dy, Tm, Yb$)», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Рецензент – д.ф.-м.н., Зубавичус Ян Витаутасович, заместитель директора по научной работе ЦКП «СКИФ» ФГБУН Федерального исследовательского центра Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук.

Вопросы задавали: д.ф.-м.н. **Окотруб А.В.** (Важно не только коэффициент Зеебека, но и проводимость. Вы ее измеряли только при комнатной температуре, а делаете вывод, что состояние атомов серы везде одинаковое или это не так? Если Вы говорите, о переходе металл – диэлектрик, то у Вас что-то должно изменяться в структуре, а Вы утверждаете, что у Вас ничего не меняется. Температурную зависимость металл – диэлектрик не смотрели никаким образом. Насколько Ваши образцы отражают реальную структуру?); д.х.н. **Колесов Б.А.** (Все зарядовые состояния атомов в этих системах давно известны. Какие новые знания были Вами получены? Как это так у Вас получается, что лигирование произошло, а окружение не меняется, не наблюдали ли Вы перколяционных эффектов? Исходя из чего Вы делаете вывод о сужении запрещенной зоны?); д.ф.-м.н. **Надолинный В.А.** (Полоса, которую Вы наблюдаете при анализе поверхности, может быть на поверхности гранул или это вообще другая фаза?); д.ф.-м.н. **Громилов С.А.** (Как получали образцы, кто их синтезировал? Какой предел вхождения L_n в структуру? Есть ли баланс валентности? Исходный MnS стехиометричный?); д.х.н. **Булушева Л.Г.** (Как данные флуоресцентного анализа соответствуют данным XPS? Как Вы нормировали спектры по интенсивности? Как Вы их сравниваете?); д.х.н. **Солодовников С.Ф.** (Что происходит при замещении Mn на L_n , почему уменьшается проводимость? Переход металл – диэлектрик в каком температурном диапазоне происходит, каков механизм этого перехода? Что Вы можете сказать о теплопроводности соединений, какова добротность?)

По результатам рассмотрения диссертации «Рентгеноспектральное исследование электронной структуры твердых растворов моносульфида марганца $L_nMn_{1-x}S$ ($L_n = Dy, Tm, Yb$)» принято следующее заключение.

Диссертационная работа Сыроквашина М.М. выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук в период с 2014 по 2022 гг.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению РАН по приоритетному направлению V.44. «Фундаментальные основы химии», программа ФНИ СО РАН V.44.4.1.

«Теоретические и экспериментальные исследования электронного строения молекулярных комплексов и их взаимодействий в конденсированной фазе». Результаты исследования были отмечены и поддержаны стипендией Правительства Российской Федерации.

Личный вклад автора. Постановка задач исследования, анализ экспериментальных данных и подготовка к публикации статей по теме диссертации осуществлялись совместно с научными руководителями и соавторами работ. Получение и обработка рентгеновских эмиссионных спектров, данных термоэлектрических измерений (включая разработку соответствующей установки), обработка и интерпретация XANES и РФЭС спектров, а также данных РФА. Моделирование тонкой структуры XANES спектров, расчёт полной и парциальных плотностей состояний выполнены автором лично. Синтез исследуемых соединений проведен соискателем совместно с сотрудниками лаборатории синтеза и роста монокристаллов соединений РЗЭ ИНХ СО РАН

Актуальность темы. Анализ современной литературы свидетельствует о том, что в настоящее время активно развивается направление материаловедения, связанное с поиском высокоэффективных термоэлектрических материалов. Актуальность данного направления, прежде всего, обусловлена тенденцией к рациональному ресурсопользованию, а также к миниатюризации и автономности электронных устройств и приборов, в т.ч. источников питания.

Высокоэффективные термоэлектрические материалы могут быть основой для систем преобразования тепловой энергии в электрическую. Применение подобных систем оправдано в случае, если подведение электроэнергии к конечному потребителю невозможно в силу его мобильности или удаленности от централизованных энергосистем (туристы, геологи, МЧС, военные и космические объекты и т.д.). В таком случае, в качестве источников тепловой энергии могут быть использованы углеводородное топливо (бензин, керосин, дизель и т.д.), «биотопливо» (этанол, биодизель, древесина, каменный уголь и т.д.), тепловая энергия ядерного распада, солнечное излучение, геотермальные источники, рассеянное тепло (неиспользуемая тепловая энергия нагрева агрегатов, двигателей внутреннего сгорания, печей, газообразных продуктов сгорания). В концепции «умного дома» термоэлектрические преобразователи могут быть использованы для компенсации уменьшения эффективности солнечных элементов при их разогреве, а также в системах аккумуляции энергии в «тепловой» форме, системах получения электроэнергии за счет перепада температур между атмосферой и слоем грунта с постоянной среднегодовой температурой.

Актуальным направлением использования термоэлектрических материалов также является создание компактных холодильных устройств и термостатов на основе элементов Пельтье (радиаторы электронной аппаратуры, компьютерная техника, охлаждаемые оптические детекторы, сорбционные ловушки и т.д.). Наряду с этим, материалы, обладающие высокими значениями коэффициента Зеебека, могут быть использованы для создания датчиков температуры.

Интерес к твёрдым растворам на основе сульфида марганца $\alpha\text{-MnS}$, допированного редкоземельными элементами $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$, обусловлен наличием у данных соединений полупроводниковых и термоэлектрических свойств, колоссального магнетосопротивления, наличия в соответ-

ствующих соединениях перехода металл-диэлектрик, а также возможности создания на их основе люминесцирующих квантовых точек и тонкопленочных покрытий электродов батарей. В этой связи, материалы на основе MnS могут быть использованы для создания новых базовых элементов микроэлектроники и сенсорных устройств.

Целью диссертационной работы является проведение комплексного экспериментального и теоретического исследования особенностей электронного и пространственного строения $Ln_xMn_{1-x}S$ ($Ln=Dy, Tm, Yb$; $x=0; 0.01; 0.05$) и выявление их взаимосвязи с термоэлектрическими свойствами.

Научная новизна работы состоит в том, что впервые проведено комплексное исследование электронного и пространственного строения твёрдых растворов на основе моносulfида марганца. Методами XANES, РФЭС и РЭС спектроскопии экспериментально определено зарядовое состояние атомов в составе $Ln_xMn_{1-x}S$. Показано, что катионное замещение атомами лантаноидов в диапазоне концентраций $x=0.01-0.05$ не оказывает существенного влияния на характер локального окружения атомов металлов. Исследовано влияние степени катионного замещения на коэффициент Зеебека и установлена взаимосвязь термоэлектрических свойств с особенностями электронной структуры $Ln_xMn_{1-x}S$.

Теоретическая и практическая значимость. Результаты комплексного исследования $Ln_xMn_{1-x}S$ ($Ln=Dy, Tm, Yb$; $x=0; 0.01; 0.05$) показали, что катионное замещение MnS-матрицы лантаноидами начала ряда может применяться для целенаправленной модификации электронной структуры дна зоны проводимости, в то время как использование лантаноидов конца ряда приводит к перераспределению вкладов состояний в структуре валентной зоны. Полученные данные об электронной структуре катион-замещенных твёрдых растворов на основе sulfида марганца представляют интерес с точки зрения интерпретации и прогнозирования термоэлектрических свойств данного класса соединений.

Положения, выносимые на защиту:

- данные о характере локального окружения атомов металлов и серы для $Ln_xMn_{1-x}S$ ($Ln=Dy, Tm, Yb$; $x=0; 0.01; 0.05$);
- результаты исследования зарядового состояния атомов металлов и серы в объёме и приповерхностном слое $Ln_xMn_{1-x}S$;
- анализ парциальных вкладов состояний в структуру валентной зоны и зоны проводимости, полученные из экспериментальных и расчётных данных.

Степень достоверности результатов проведенных исследований. Достоверность полученных результатов обусловлена использованием набора независимых взаимодополняющих спектроскопических методов для исследования охарактеризованных образцов твёрдых растворов моносulfида марганца $Ln_xMn_{1-x}S$ ($Ln= Dy, Tm, Yb$). Обработка полученных экспериментальных данных была проведена с использованием стандартных многократно апробированных программ: CasaXPS, XPSPeak, Origin, Viper. Корректность полученных результатов подтверждается сопоставлением с данными квантово-химических расчётов и воспроизводимостью результатов для различных методов исследования. Основные результаты работы опубликованы в ре-

цензируемых ведущих научных журналах и представлены на российских и международных конференциях.

Результаты могут быть использованы в процессе синтеза для аттестации образцов твёрдых растворов сульфидов переходных металлов, получаемых в ИНХ СО РАН, а катионное замещение атомов марганца атомами лантаноидов в исходной MnS-матрице может быть использовано как методика направленной модификации удельного сопротивления и термоэлектрических свойств $L_nMn_{1-x}S$, в случае их практического применения при создании различных электронных устройств.

Соответствие специальности 1.4.4. Физическая химия. 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, твердых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных среды и белковом окружении.» паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия.

Полнота опубликования результатов. По теме диссертации опубликовано 4 статьи в российских и международных рецензируемых научных журналах, входящих в список ВАК и индексируемых в международных системах научного цитирования Scopus и Web of Science и 6 тезисов докладов международных и российских конференций.

Статьи в рецензируемых научных журналах

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.

Материалы диссертационной работы, представленные на конференциях:

1. Syrokvashin M., Korotaev E., Filatova I., Kalinkin A., Kruchkova N. Manganese sulfides crystals doped with rare-earth elements prepared using induction heating: thermoelectric properties and XPS study, Russia-Japan Joint Seminar “Non-equilibrium processing of materials: experiments and modeling”, Novosibirsk, 2018, P.82.

2. Сыроковашнин М. М., Коротаев Е. В. Электронное строение и термоэлектрические свойства сульфида марганца допированного редкоземельными элементами, СПФКС-18, Екатеринбург, 2017, С.225.
3. Syrokvashin M., Korotaev E., Pichugin A. Study of Electronic Structure and Magnetic Properties of Manganese Sulfide Solid Solutions Doped with Rare Earth Elements, Synchrotron and Free electron laser Radiation: generation and application (SFR-2016), Novosibirsk, 2016, P.14.
4. Коротаев Е.В., Сыроковашин М.М., Филатова И.Ю. Электронное строение сульфида марганца, допированного редкоземельными элементами, по данным РЭС и XANES-спектроскопии, СПФКС-17, Екатеринбург, 2016, С.218.
5. Сыроковашин М.М., Коротаев Е.В., Пичугин А.Ю. Изучение электронного строения сульфидов марганца, допированных редкоземельными элементами, XXII Всероссийская конференция «Рентгеновские спектры и химическая связь», Владивосток, 2016, С.100.
6. Syrokvashin M.M., Korotaev E.V., Pichugin A.Yu. X-Ray Studies Of Thermoelectric Materials Based On Transition Metal Solid Solutions, International Conference on Functional Materials for Frontier Energy Issues (ICFMFEI-2015), Novosibirsk, 2015, P.54.

Ценность научных работ соискателя ученой степени подтверждается статьями, опубликованными в ведущих рецензируемых научных журналах, которые входят в международную базу цитирования Web of Science.

Решение о рекомендации работы к защите. Автор диссертации является сложившимся исследователем, способным самостоятельно ставить, решать и представлять научные задачи. Научные положения и выводы, выполненной Сыроковашиним М.М. работы, не вызывают сомнения. Диссертация удовлетворяет требованиям, предъявляемым к работам на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

В обсуждении работы выступили: д.х.н. Солодовников С.Ф., д.ф-м.н. Окотруб А.В., д.ф-м.н. Надолинный В.А., д.ф-м.н. Козлова С.Г., к.ф-м.н. Коротаев Е.В. (руководитель), д.ф-м.н. Зубавичус Я.В. (рецензент).

В ходе обсуждения работы было отмечено, что для проведения исследований был задействован большой набор рентгеноспектральных методов, выбран небольшая продуманная серия образцов. Диссертационная работа **Сыроковашина Михаила Михайловича** выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Работа отвечает требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемых ВАК РФ к кандидатским диссертациям.

Руководитель диссертанта к.ф-м.н. Коротаев Е.В. отметил самостоятельность, трудолюбие, целеустремленность и высокий научный уровень диссертанта.

В обсуждении было подчеркнуто, что работа является экспериментально очень сложной, некоторые экспериментальные стенды диссертант создавал самостоятельно для решения поставленных задач. Диссертант не только проводил эксперименты, но и самостоятельно выполнял сложные квантово-химические расчеты.

В качестве замечания рецензент рекомендовал обратить внимание на небольшие нюансы в экспериментальных спектрах. Внести пояснения, касающиеся дырочной проводимости в связи с появлением дополнительных электронов при замещении атомами лантаноидов. Объяснить по-

дробнее сохраняется ли стехиометрия при замещении. Подробнее описать экспериментальные методики.

ПОСТАНОВИЛИ: диссертация Сыроквашина Михаила Михайловича на тему «Рентгеноспектральное исследование электронной структуры твердых растворов моносulfида марганца $L_nM_{1-x}S$ ($L_n = Dy, Tm, Yb$)» рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Заключение принято на заседании семинара отдела структурной химии ИНХ СО РАН. Присутствовало на заседании 37 чел. Результаты голосования «за» – 37 чел., «против» – нет, «воздержались» – нет, протокол № 1 от 28 февраля 2022 г.

Председатель семинара,
д.ф.-м.н. лаб. кристаллохимии, профессор

Сергей Федорович Солодовников

Секретарь семинара, с.н.с. лаб. физической
химии конденсированных сред, к.ф.-м.н.

Светлана Владимировна Трубина