ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА **24.1.149.01** (Д 004.004.01) НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТА ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ) ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело **№ _____**

решение диссертационного совета от **04.10.2022 г., протокол № 6**

О присуждении **Азарапину Никите Олеговичу**, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез, структура и свойства соединений $BaRECuS_3$ (RE – редкоземельный элемент)» по специальности 1.4.1. Неорганическая химия принята к защите 28.07.2022 г. (протокол № 4) диссертационным советом 24.1.149.01 на базе ФГБУН Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН), Министерство науки и высшего образования РФ, 620108, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91. Диссертационный совет создан 15.05.2014, приказ № 245/нк.

Соискатель Азарапин Никита Олегович (6 августа 1992 г. рождения) в 2016 г. окончил ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет» по направлению подготовки 04.04.01 ХИМИЯ. Окончил **очную аспирантуру** 31.10.2020 г. в ФГАОУ «Тюменский государственный университет» по специальности 1.4.4. Физическая химия. **Работает** страшим преподавателем в Тюменском государственном университете, Министерство науки и образования РФ.

Диссертация выполнена на кафедре неорганической и физической химии, ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет», Министерство науки и высшего образования РФ.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор, Андреев Олег Валерьевич, ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет»,

Министерство науки и высшего образования РФ, кафедра неорганической и физической химии, профессор, заведующий кафедрой.

Официальные оппоненты: **Маскаева Лариса Николаевна,** д.х.н., профессор, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина», профессор кафедры физической и коллоидной химии и **Ан Владимир Вилорьевич,** д.х.н., ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», профессор научно-образовательного центра Н.М. Кижнера **дали положительные отзывы на диссертацию.**

Ведущая организация: **ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В, Николаева Сибирского отделения РАН**, г. Новосибирск, в своем **положительном отзыве**, подписанном **Николаем Геннадьевичем Наумововым** (д.х.н., г.н.с. лаборатории синтеза и роста монокристаллов соединений РЗЭ), указала, что диссертация представляет собой завершенное научно-исследовательское исследование и посвящена синтезу и исследованию химии сложных сульфидов РЗЭ, принадлежащих семейству 1113 (**$BaRECuS_3$**). В данной области работает несколько сильных исследовательских групп и приятно, что автор смог найти свою нишу и сделать добротную экспериментальную работу, которая, несомненно, вносит существенный вклад в химию сложных сульфидов РЗЭ, в понимание фундаментальных закономерностей строения, свойств и реакционной способности таких сульфидов. Диссертация отвечает требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, а ее автор Азарапин Н.О. заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Соискатель имеет 13 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано - **4** работы, из них в рецензируемых научных изданиях – **4**. Имеется **5** публикаций в материалах конференций. Публикации по теме диссертации не содержат результатов научных работ, выполненных в соавторстве без ссылок на автора и источник заимствования (проверка системой Антиплагиат).

К наиболее значимым из них относятся следующие публикации:

1. **Azarapin, N. O.** Synthesis, structure, melting and optical properties of three complex orthorhombic sulfides $BaDyCuS_3$, $BaHoCuS_3$ and $BaYbCuS_3$ / **N. O. Azarapin**, V. V. Atuchin, N. G. Maximov, A. S. Aleksandrovsky, M. S. Molokeev, A. S. Oreshonkov, N.P. Shestakov, A.S. Krylov, T.M. Burkhanova, S. Mukherjee, O. V. Andreev // Materials Research Bulletin. – 2021. – Т. 140. – С. 111314.

2. **Azarapin, N. O.** Evolution of Structural, Thermal, Optical, and Vibrational Properties of Sc_2S_3, $ScCuS_2$, and $BaScCuS_3$ Semiconductors / / **N. O. Azarapin**, A.S. Oreshonkov, I.A. Razumkova, A. S. Aleksandrovsky, N.G. Maximov, I.I. Leonidov, N.P. Shestakov, O.V. Andreev // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2021. – Т. 2021. – С. 3355-3366.

3. Oreshonkov, A. S. Experimental and DFT study of $BaLaCuS_3$: Direct band gap semiconductor / A. S. Oreshonkov, **N. O. Azarapin**, N. P. Shestakov, S. V. Adichtchev //Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2021. – Т. 148. – С. 109670.

4. **Azarapin N. O.** Synthesis, structural and spectroscopic properties of orthorhombic compounds $BaLnCuS_3$ (Ln= Pr, Sm) / **N. O. Azarapin,** A. S. Aleksandrovsky, V. V. Atuchin, T. A. Gavrilova, A. S. Krylov, M. S. Molokeev, S. Mukherjee, A.S. Oreshonkov, O. V.Andreev //Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Т. 832. – С. 153134.

5. **AzarapinN. O.,** Mukherjee S., Andreev O.V. High-temperature decomposition of the quaternary sulfide $BaEuCuS_3$ // Международная конференция «Melts». – 2021. – С. 60

6. **AzarapinN. O.,** Atuchin, V.V., et. all. Synthesis, structure and thermal stability of complex orthorhombic sulfide $BaDyCuS_3$ // Термодинамика и материаловедение (российско-китайский семинар «Advanced Materials and Structures»): тезисы докладов 13-го симпозиума с международным участием Новосибирск: ИНХСОРАН, 2020. С. 229

На диссертацию и автореферат поступили **6 положительных отзывов**:

1. Д.х.н. **Гаркушин И.К.,** профессор кафедры общей и неорганической химии и к.х.н. **Бурчаков А.В.,** доцент кафедры общей и неорганической химии, ФГБОУ

ВО Самарский государственный технический университет, г. Самара. Замечания:

- Имеются опечатки в тексте (стр. 53, 58);

- На стр.80 в подписи к рисунку 4.6. - какая подразумевается длина связи?

2. К.т.н. **Пахомов Р.А.**, с.н.с. лаборатории пирометаллургии «Институт Гипроникель», г. Санкт-Петербург. Замечания и вопросы:

- Чем обусловлен выбор Ba для изоформульного ряда $AReCuS_3$?

- Применима ли структурная карта для всего семейства соединений $ABCX_3$?

- В автореферате приведены значения теплоты плавления веществ, но не объяснены их значения.

- В пятой главе автору следовало бы привести информацию об энергии активации первой ступени окисления $BaLaCuS_3$.

3. К.х.н. **Бирюков А.И.**, доцент кафедры аналитической и физической химии, заместитель проректора по научной работе ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет» г. Челябинск: Без вопросов и замечаний.

4. Д.х.н. **Пимнева Л.А.,** профессор, заведующая кафедрой общей и специальной химии Строительного института ФГБОУ ВО Тюменский индустриальный университет. Без вопросов и замечаний.

5. Д.х.н. **Головнев Н.Н.,** профессор кафедры физической и неорганической химии Института цветных металлов и материаловедения ФГБОУ ВПО Сибирского федерального университета, г. Красноярск: Без вопросов и замечаний.

6. Д.т.н. **Ковенский И.М.**, профессор, зав. кафедрой материаловедение и технология конструкционных материалов Института промышленных технологий и инжиниринга ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет». Вопросы и замечания:

- применима ли созданная структурная карта для других соединений семейства класса $ABCX_3$?

- В автореферате приведены результаты изучения кинетики окисления $BaLaCuS_3$. Не приведены данные по энергиям активации процессов окисления.

Выбор официальных оппонентов обосновывается компетентностью и высокой квалификацией д.х.н. Маскаевой Л.Н. и д.х.н. Ана В.В. в области синтеза сульфидных соединений, исследования кристаллической структуры, фазовых переходов и полиморфизма химических соединений, что подтверждается их публикациями в высокорейтинговых журналах. **Выбор ведущей организации** обосновывается широкой известностью ее научных достижений в области исследований методов синтеза новых соединении, физико-химических свойств твердых тел (металлы, оксиды, сульфиды), их электронных и оптических свойств. Безусловными специалистами по теме защищаемой диссертации являются сотрудники ИНХ СО РАН: д.х.н. Наумов Н.Г., д.ф.-м.н. Окотруб А.В. и д.х.н. Гельфонд Н.В..

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

впервые разработаны новые методики синтеза сложных сульфидных соединений общей формулы $BaRECuS_3$, позволившие **впервые получить соединения с RE = Eu, Tb, Ho, Tm, Yb** и выявить качественно новые закономерности изменения кристаллохимических свойств изоформульных соединений, исследовать их колебательные спектры и электронную структуру, определить термохимические и оптические характеристики;

предложены оригинальные колебательные модели для каждого из трёх структурных типов в ряду $BaRECuS_3$;

доказано, что в структурах семейства 1113 смена пространственной группы с Pnma на Cmcm происходит, начиная с соединения $BaNdCuS_3$;

введены в научный оборот новые справочные данные о кристаллической структуре соединений $BaRECuS_3$ (RE = Pr, Sm, Dy, Ho, Yb), представленные в картотеку Кембриджского кристаллографического центра (CCDC).

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказана линейная зависимость объема элементарной ячейки от ионного радиуса РЗЭ для всего ряда соединений $BaRECuS_3$, относящихся к трём структурным типам.

Применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использован комплекс базовых экспериментальных (синхронный термический анализ, рентгеновская дифракция, колебательная и электронная спектроскопия) и теоретических (квантовохимические расчёты) методов исследования;

изложена гипотеза о механизме процесса окисления соединения $BaLaCuS_3$ в атмосфере воздуха;

раскрыта взаимосвязь кристаллической структуры, колебательной модели и электронной структуры: показано, что тип перехода меняется с запрещенного прямого для структурного типа $BaLaCuS_3$ на запрещенный непрямой переход для структурного типа $KZrCuS_3$;

изучены причинно-следственные связи между температурными и термодинамическими характеристиками соединений $BaRECuS_3$ и лантаноидным тетраэдным эффектом для легких и тяжелых редкоземельных элементов;

проведена модернизация представлений о влиянии строения электронной оболочки атома редкоземельного элемента на значения ширины запрещенной зоны;

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

разработаны и внедрены в лабораторную практику новые оригинальные методы синтеза однофазных продуктов $BaRECuS_3$;

определены допустимые температурные интервалы и атмосферные условия эксплуатации материалов на основе $BaRECuS_3$ в технических устройствах;

создана структурная карта для предсказания пространственной группы соединений типа $ABXS_3$;

представлены возможные пути использования материалов на основе $BaRECuS_3$ в газовых и оптических детекторах.

Оценка достоверности результатов исследования выявила: **экспериментальные результаты получены** с помощью современных методов

исследования на сертифицированном оборудовании с использованием современного программного обеспечения.

идея базируется на обобщении и анализе практики исследования особенностей трех структурных типов соединений в системе $BaRECuS_3$;

установлена согласованность полученных соискателем результатов исследования с результатами, полученными ранее в литературе по данной тематике;

использован большой объем полученной информации и результатов эксперимента, дополнительной гарантией достоверности которых является их подтверждение независимыми методами.

Личный вклад соискателя состоит в анализе литературных сведений, касающихся современного состояния исследований по тематике диссертации, постановке цели и задач исследований, проведении экспериментов, обработке и интерпретации полученных результатов, обобщении и сравнении с имеющимися литературными данными, подготовке публикаций по результатам работы.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: **д.ф.-м.н. Коротин М.А.** - теоретическая часть работы вызывает сомнение в том, что сам автор в этом (материале) разбирается.

Соискатель Азарапин Н.О. согласился с критическим замечанием.

На заседании 4 октября 2022 г. диссертационный совет принял решение присудить Азарапину Н.О. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве **21** человека, из них **6** докторов наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, участвовавших в заседании, из **29** человек входящих в состав совета, проголосовали: за - **19**, против - **2**, недействительных бюллетеней - **0**.

Председатель
диссертационного совета,
академик РАН Кожевников Виктор Леонидович

Уч. секретарь совета, к.х.н.: Дьячкова Татьяна Витальевна

04.10.2022 г.