

## Заключение

диссертационного совета 24.2.331.06, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 11 октября 2023 г. № 6

О присуждении Пилипенко Кириллу Сергеевичу, гражданину РФ, ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «Термодинамические свойства клатратов и клатратоподобных соединений в температурной области 2 – 300 К» по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния принята к защите 19.04.2023 г. (протокол заседания № 4) диссертационным советом 24.2.331.06, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 105005, г. Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1, приказ № 105/нк от 11.04.2012 г., полномочия которого установлены приказом Минобрнауки России № 561/нк от 03 июня 2021 г. на срок действия номенклатуры научных специальностей.

Соискатель Пилипенко Кирилл Сергеевич, 08 февраля 1994 года рождения, в 2018 году окончил с отличием федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Брянский государственный университет имени академика И.Г. Петровского» по направлению подготовки 03.04.02 Физика (направленность образовательной программы: Физика конденсированного состояния вещества). В 2022 году Пилипенко К.С. освоил программу подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Брянский государственный университет имени академика И.Г. Петровского» по очной форме обучения по направлению подготовки 03.06.01 Физика и астрономия (направленность образовательной программы: Физика конденсированного состояния). В настоящее время соискатель

работает преподавателем на кафедре экспериментальной и теоретической физики федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Брянский государственный университет имени академика И.Г. Петровского» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертация выполнена на кафедре экспериментальной и теоретической физики федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Брянский государственный университет имени академика И.Г. Петровского» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – кандидат физико-математических наук Митрошенков Николай Васильевич, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Брянский государственный университет имени академика И.Г. Петровского», исполняющий обязанности заведующего кафедрой экспериментальной и теоретической физики.

Научный консультант – доктор физико-математических наук, профессор Новиков Владимир Васильевич скоропостижно скончался в апреле 2022 года.

Официальные оппоненты:

Марков Олег Иванович, доктор физико-математических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Орловский государственный университет имени И.С. Тургенева», заведующий кафедрой экспериментальной и теоретической физики,

Петров Николай Иванович, кандидат физико-математических наук, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», доцент кафедры физики дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», г. Москва, в своем положительном отзыве, подписанном кандидатом технических наук, заведующим кафедрой функциональных наносистем и высокотемпературных материалов Кузнецовым Д.В, доктором физико-математических наук, профессором кафедры Ховайло В.В. и утвержденном доктором технических наук, профессором, проректором по науке и инновациям Филоновым М.Р., указала, что на-

учные результаты и выводы, сформулированные в диссертации Пилипенко К.С., несомненно, представляют интерес в области теоретического и экспериментального изучения физической природы свойств неорганических клатратов, обладающих рядом уникальных свойств, которые обуславливают актуальность их всестороннего изучения. Пилипенко К.С. выполнил исследование термодинамических свойств соединений избранных составов в широком интервале низких температур, что позволило установить закономерности температурных изменений их характеристик. Рентгеновские измерения теплового расширения помогли диссертанту интерпретировать полученные термодинамические данные, определить параметры вкладов различных подсистем. Значимость для науки заключается в том, что разработанный метод совместного анализа калориметрических и рентгеновских данных в широком интервале низких температур в модели Дебая-Эйнштейна позволяет адекватно определять характеристики динамики кристаллической решётки и может быть использован при изучении тепловых свойств веществ различного состава. Практическое значение полученных новых данных определяется тем, что экспериментальные величины теплоемкости 9 соединений включения при температурах 2-300 К, параметров аппроксимации, в частности температур Дебая и Эйнштейна, характеристических термодинамических функций, их стандартных значений, полученные в ходе исследования, могут быть использованы в различных физико-химических расчетах, войдут в справочную литературу. Клатраты изученных составов могут быть подходящими кандидатами для создания различных термоэлектрических преобразователей. Ведущая организация рекомендует использовать результаты диссертационной работы Пилипенко К.С. в исследованиях фундаментального и прикладного характера, проводимых в РНЦ «Курчатовский Институт», Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН, Физическом институте им. П.Н. Лебедева РАН, Институте физики металлов УрО РАН, Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Московском государственном техническом университете им. Н.Э. Баумана, Институте физики твердого тела РАН, Институте металлургии УрО РАН, Объединенном институте высоких температур РАН, Институте радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Московском инженерно-физическом институте, Институте теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН и др.

Соискатель имеет 10 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 10 работ, из них в рецензируемых научных изданиях,

рекомендованных ВАК РФ и индексируемых в международных базах Scopus и Web of Science опубликовано 6 работ. Материалы, составляющие основу диссертации, докладывались на международных конференциях. Общий объем опубликованных работ по теме диссертации 5,47 п.л., из которых 1,44 п.л. принадлежат лично соискателю. Требования п.п. 11 и 13 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемые к публикации основных научных результатов диссертации, выполняются. Требования, установленные п. 14 действующего Положения о присуждении ученых степеней, соблюдаются. Сведения об опубликованных работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации, достоверны.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Structural irregularities and peculiarities of low-temperature thermal properties of  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,4}\text{Br}_8$  clathrate / К. S. Pilipenko [et al.] // Dalton Transactions. 2017. Vol. 46, № 28. P. 9110-9117 (0,91 п.л./0,23 п.л.). Соискателем лично получены экспериментальные значения теплоёмкости клатрата  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,4}\text{Br}_8$ .

2. Dynamics of the crystal structure of tin-based type-I clathrates with different degrees of disorder in their cationic frameworks / К. S. Pilipenko [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. 2017. Vol. 19, № 40. P. 27725-27730 (0,65 п.л./0,16 п.л.). Соискателем лично получены экспериментальные значения теплоёмкости клатратов  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,2}\text{I}_8$ ,  $\text{Sn}_{20}\text{Zn}_4\text{P}_{20,8}\text{I}_8$ ,  $\text{Sn}_{17}\text{Zn}_7\text{P}_{22}\text{I}_8$ .

3. Structure-Related Thermal Properties of Type-VII Clathrates  $\text{SrNi}_2\text{P}_4$  and  $\text{BaNi}_2\text{P}_4$  at Low Temperature / К. S. Pilipenko [et al.] // Physica Status Solidi (B) Basic Research. 2018. Vol. 255, № 8. P. 2-9 (0,91 п.л./0,22 п.л.). Соискателем лично получены экспериментальные значения теплоёмкости клатратов  $\text{SrNi}_2\text{P}_4$  и  $\text{BaNi}_2\text{P}_4$ .

4. The specific features of phononic and magnetic subsystems of type-VII clathrate  $\text{EuNi}_2\text{P}_4$  / К. S. Pilipenko [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. 2020. Vol. 22, № 32. P. 18025-18034 (1,13 п.л./0,28 п.л.). Соискателем лично получены экспериментальные значения теплоёмкости клатрата  $\text{EuNi}_2\text{P}_4$  и температуры Дебая и Эйнштейна.

На диссертацию и автореферат диссертации поступили отзывы от: **Шевелькова Андрея Владимировича**, доктора химических наук, члена-корреспондента РАН, заведующего кафедрой неорганической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»; **Морозова Антона Викторовича**, кандидата физи-

ко-математических наук, доцента, доцента кафедры физики ФГБОУ ВО «Российский государственный аграрный университет – МСХА имени К.А. Тимирязева»; **Демидова Андрея Александровича**, доктора физико-математических наук, доцента, главного научного сотрудника, заведующего кафедрой общей физики ФГБОУ ВО «Брянский государственный технический университет»; **Лукоянова Алексея Владимировича**, кандидата физико-математических наук, ведущего научного сотрудника, заведующего лабораторией оптики металлов ФГБУН Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения РАН; **Коноплина Николая Александровича**, кандидата физико-математических наук, доцента, исполняющего обязанности заведующего кафедрой физики ФГБОУ ВО «Российский государственный аграрный университет – МСХА имени К.А. Тимирязева».

Все отзывы положительные, но имеется ряд замечаний.

В формулах аппроксимации присутствует изохорическая теплоемкость  $C_V$ , однако в эксперименте, по-видимому, производилось измерение изобарической теплоемкости  $C_P$ , автор ничего не говорит про то, как он переходит от изобарической теплоемкости к изохорической и каким образом эта разница меняется с температурой. Проводя анализ низкотемпературной теплоемкости клатрата  $\text{EuNi}_2\text{P}_4$ , автор говорит о трёх аномалиях, но на представленном рисунке 5 две аномалии плохо заметны. Автору следовало бы представить оценку погрешности параметров аппроксимации (Морозов А.В.). В работе представлено исследование только температурных зависимостей теплоемкости и не были исследованы температурные зависимости других свойств, однако автор активно ссылается на них. При описании полученных результатов для клатрата  $\text{EuNi}_2\text{P}_4$  (стр.12) автор ведет речь о температурах  $T_1$ ,  $T_2$  и  $T_3$ , при этом значения данных температур не приведены, а на рисунке 5 данные обозначения температур никак не отражены. Подобное изложение полученных результатов вносит излишнюю путаницу для читателя. Имеется также замечание к качеству печати автореферата (Демидов А.А.). В Таблице 2 не указаны единицы измерения энергии расщепления основного состояния  $\delta$  (Шевельков А.В.). Не приводятся аргументов, которыми мотивирован выбор для исследования клатратов I, II и VII-го типов. При изложении основных результатов работы приведено недостаточно графических иллюстраций (Лукоянов А.В.).

В то же время все специалисты, представившие свои отзывы, считают, что указанные замечания не снижают общей значимости диссертационной работы Пилипенко К.С. В отзывах сделан вывод о том, что диссертация Пили-

пенко Кирилла Сергеевича отвечает требованиям, предъявляемым ВАК Минобрнауки РФ к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Выбор официальных оппонентов обосновывается профилем их научно-профессиональной деятельности, компетенциями специалистов в области физики конденсированного состояния, наличием публикаций в данной сфере научных исследований, способностью провести полноценную экспертизу диссертации.

Марков Олег Иванович является специалистом в области термоэлектричества и физики конденсированного состояния, автор около 300 публикаций, из них 2 монографии, 4 патента, 2 авторских свидетельства. Наиболее значимые научные работы, опубликованные им за последние 5 лет, в том числе в данной сфере научных исследований:

1. Марков О.И. Вклад распределенного эффекта Пельтье в эффективность ветви термоэлектрического охладителя // Физика и техника полупроводников. 2022. Т. 56. № 1. С. 48-52.

2. Markov O.I. Contribution of the distributed Peltier effect to the efficiency of the thermoelectric cooler branch // Semiconductors. 2022. Vol. 56, № 1. P. 35-39.

3. Markov O.I. On the distribution of charge carriers in branches thermoelectric cooler // Technical Physics. 2022. Vol. 67, № 14. P. 2243-2247.

4. Belkin E., Poyarkov V., Markov O. The unit of cubic matrices in modeling of micro-relief // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2021. Vol. 1047. P. 012150.

Петров Николай Иванович – специалист в области физики конденсированного состояния, в частности в области материаловедения, кристаллографии металлов и сплавов, а также композитных материалов. Наиболее значимые научные работы, опубликованные им за последние 5 лет, в том числе в данной сфере научных исследований:

1. Байков Ю.А., Петров Н.И., Тимошина М.И., Акимов Е.В. Модель микрокристаллизации 50% двухкомпонентных металлических расплавов в диффузионно-релаксационном режиме // Конденсированные среды и межфазные границы. 2019. Т. 21, № 1. С. 4-15.

2. Бардушкин В.В., Яковлев В.Б., Кочетыгов А.А., Петров Н.И. Напряженное состояние матричных структур в условиях воздействия термодинами-

ческих факторов // Электронная техника. Серия 3: Микроэлектроника. 2019. № 1. С. 61-66.

3. Байков Ю.А., Петров Н.И., Тимошина М.И., Акимов Е.В. Особенности микрокристаллизации 50% двухкомпонентных металлических расплавов в модели переходной двухфазной зоны в диффузионно-релаксационном режиме // Конденсированные среды и межфазные границы. 2019. Т. 21, № 2. С. 164-181.

Выбор ведущей организации обусловлен тем, что ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» занимается решением теоретических и прикладных задач в области синтеза и исследований новых типов материалов, адаптации этих материалов под современные технологии, исследования взаимосвязи физико-химических свойств материалов и их эксплуатационных параметров. На кафедре функциональных наносистем и высокотемпературных материалов занимаются технологиями возобновляемой энергетики, безкремниевой солнечной энергетики, кавитационным рециклингом промышленных отходов (шламы, шлаки, пыли). На кафедре работают квалифицированные специалисты, среди которых ученые, являющиеся безусловными специалистами по теме диссертации.

Наиболее значимые публикации работников ведущей организации в данной сфере научных исследований:

1. Ultralow thermal conductivity in dualdoped n-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  material for enhanced thermoelectric properties / J.-D. Musah, C. Guo, A. Novitskii, I. Serhiienko, A.E. Adesina, V. Khovaylo, C.-M.L. Wu, J.A. Zapien, V.A.L. Roy // *Advanced Electronic Materials*. 2021. Vol. 7, № 2. Article 2000910.

2. Anomalous heat transfer near the martensite-austenite phase transition in  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{22-x}(\text{Cu}, \text{Zn})_x$  ( $x = 0; 1.5$ ) alloys / A.G. Gamzatov, A.B. Batdalov, A.M. Aliev, Sh.K. Khizriev, V.V. Khovaylo, A. Ghotbi Varzaneh, P. Kameli, I. Abdolhosseini Sarsari, S. Jannati // *Intermetallics*. 2022. Vol. 143. Article 107491.

3. Thermoelectric properties of  $\text{In}_1\text{Co}_4\text{Sb}_{12+\delta}$ : role of in situ formed InSb precipitates, Sb overstoichiometry, and processing conditions / A. Ivanova, A. Novitskii, I. Serhiienko, G. Guelou, T. Sviridova, S. Novikov, M. Gorshenkov, A. Bogach, A. Korotitskiy, A. Voronin, A. Burkov, T. Mori, V. Khovaylo // *Journal of Materials Chemistry A*. 2023. Vol. 11. P. 2334–2342.

4. Annealing effect on the thermoelectric properties of multiwall carbon nanotubes / E.M. Elsehly, E.M.M. Ibrahim, Medhat A. El-Hadek, A. El-Khouly,

V. Khovaylo, Z.M. Iqahtani, N.G. Chechenin, A.M. Adam // Physica E. 2023. Vol. 146. Article 115566.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

**разработаны** экспериментальные и теоретические методы исследования тепловых свойств клатратов I-го и VII-го типов, а также веществ с клатратоподобной структурой в низкотемпературной области 2 – 300 К;

**предложены** три модели аппроксимации низкотемпературных зависимостей теплоёмкости клатратов и клатратоподобных соединений с учётом нарушения симметрии клатратообразующих структур и наличия низкотемпературных аномалий;

**доказано** соответствие предложенных моделей аппроксимации низкотемпературных зависимостей теплоёмкости клатратов полученным экспериментальным зависимостям;

**введены** новые подходы в понимании процессов, происходящих в структуре клатратов I-го типа в зависимости от состава подрешетки и наличия вакансий.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

**доказано** существование линейного вклада в теплоёмкость клатратов I-го типа, низкие значения вклада свободных электронов в теплоёмкость клатратов VII-го типа;

**применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использованы** методы физики конденсированного состояния, экспериментальной физики, фундаментальные исследования неорганических клатратов;

**изложены** методы расчёта характеристических температур, а также параметров, характеризующих доли вкладов;

**раскрыта** связь между характеристическими температурами и составом подрешетки клатратов I-го типа, с увеличением количества замещающих атомов в подрешетке увеличивается частота колебания гостевых атомов в додекаэдрах, а в тетракайдекаэдрах – уменьшается;

**изучены** причинно-следственные связи между особенностями кристаллической структуры и состава клатратов, с одной стороны, и аномалиями их тепловых свойств, с другой;

**проведена модернизация** алгоритма, обеспечивающего сходимость итерационного процесса при подборе параметров аппроксимирующих функций. Полученные результаты могут быть использованы при проведении физико-



химических расчетов, теоретического моделирования свойств материалов данного типа и в качестве справочных данных.

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

**разработан** алгоритм аппроксимации решеточных составляющих теплоёмкости;

**определены** температурные изменения характеристических термодинамических функций клатратов  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,4}\text{Br}_8$ ,  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,2}\text{I}_8$ ,  $\text{Sn}_{20}\text{Zn}_4\text{P}_{20,8}\text{I}_8$ ,  $\text{Sn}_{17}\text{Zn}_7\text{P}_{22}\text{I}_8$ ,  $\text{Sn}_{18}\text{In}_6\text{As}_{21,5}\text{I}_8$ ,  $\text{SrNi}_2\text{P}_4$ ,  $\text{BaNi}_2\text{P}_4$ ,  $\text{EuNi}_2\text{P}_4$  и клатратоподобного соединения  $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$ , их стандартные значения в области 2 – 300 К;

**создан** метод совместного анализа экспериментальных значений теплоёмкости, теплового расширения и рамановского рассеяния для получения более достоверной информации о фононном спектре;

**представлены** предложения по организации дальнейших исследований свойств клатратов и клатратоподобных соединений изученных составов – оптические исследования фононной подсистемы, исследование магнитных свойств при охлаждении в магнитном поле и при его отсутствии, исследования в области температур выше комнатной. Температурные зависимости теплоёмкости клатратов, изученные Пилипенко К.С., могут быть использованы при разработке приборов на основе клатратов и клатратоподобных соединений.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

**экспериментальные результаты** получены с использованием современного оборудования и известных методов исследования, таких как низкотемпературная адиабатическая калориметрия с постепенным подводом тепла;

**теория** построена на основе известных моделей физики конденсированного состояния и экспериментальных данных ряда физических параметров (теплоёмкость, коэффициент теплового расширения и др.), а полученные соискателем результаты согласуются с известными литературными данными;

**идеи базируются** на обобщении большого количества экспериментальных и теоретических результатов, полученных отечественными и зарубежными авторами, такими как В.В. Новиков, А.В. Шевельков, R. L. Carlin, G. Mukherjee и др.;

**использовано** сравнение и сопоставление различных экспериментальных и теоретических результатов, в частности, парамагнитные соединения были сопоставлены с изоструктурными аналогами;

**установлено** удовлетворительное соответствие экспериментальных данных теоретическим моделям, а также результатам, которые были получены другими авторами;

**использованы** современные методы обработки полученных результатов, соответствующие целям и задачам исследований.

**Личный вклад соискателя состоит в:** участии на всех этапах выполнения диссертационной работы, получении автором диссертации основных результатов исследований в процессе научной деятельности, выполнении низкотемпературных измерений теплоемкости в области 2–300 К для исследуемых соединений, расчёте и анализе температурных изменений энтальпии, энтропии, энергии Гиббса изучаемых клатратов и клатратоподобных соединений, выделении решеточного и магнитного вкладов в термодинамические характеристики парамагнитных соединений, представлении результатов работы на научных конференциях.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: работа смотрится узкой, в ней в основном рассмотрена одна теплоемкость, желательно было бы рассмотреть другие параметры, зависящие от температуры; не достаточно полно представлено описание экспериментальных образцов и их характеристик, необходимых для разработки термоэлектрических преобразователей.

Соискатель Пилипенко К.С. ответил на вопросы, задаваемые ему в ходе заседания членами диссертационного совета: д.т.н. Косушкиным В.Г., д.ф.-м.н. Стреловым В.И., д.ф.-м.н. Степановым В.А., д.ф.-м.н. Степовичем М.А., д.т.н. Андреевым В.В.; согласился в целом с замечаниями, а также привел собственную аргументацию на замечания ведущей организации, официальных оппонентов д.ф.-м.н. Маркова О.И. и к.ф.-м.н. Петрова Н.И. и на замечания д.ф.-м.н. Демидова А.А., к.ф.-м.н. Морозова А.А., к.ф.-м.н. Лукоянова А.В.

Диссертационным советом сделан вывод о том, что диссертационная работа Пилипенко К.С. «Термодинамические свойства клатратов и клатратоподобных соединений в температурной области 2 – 300 К» является самостоятельной завершенной научно-квалификационной работой. Она соответствует критериям, установленным п.п. 9 и 10 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. и п.п. 1, 2, 3 паспорта научной специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния (отрасль науки – физико-математические).

На заседании 11 октября 2023 года диссертационный совет принял решение – за решение важной для физики конденсированного состояния научной задачи, связанной с установлением закономерностей поведения термодинамических характеристик неорганических клатратов I-го и VII-го типа, а также клатратоподобных соединений при температурах от 2 до 300 К – присудить Пилипенко К.С. ученую степень кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 12 человек, из них 11 докторов наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния, участвовавших в заседании, из 17 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за 12, против 0, недействительных бюллетеней 0.

Председатель

диссертационного совета

Андреев Владимир Викторович

Ученый секретарь

диссертационного совета

Лоскутов Сергей Александрович

Дата оформления заключения 11 октября 2023 года.