

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Коротаева Евгения Владимировича
"Рентгеноспектральные и рентгеноэлектронные исследования электронного строения
слоистых дисульфидов меди-хрома $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ "
на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности
02.00.04 - физическая химия

Актуальность темы диссертации

Диссертация Е.В. Коротаева посвящена комплексному исследованию особенностей электронного строения ванадий- замещенных слоистых дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$. Слоистые катион- замещенные тройные дисульфиды $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ в настоящее время рассматриваются в качестве одного из перспективных классов функциональных материалов для современной электроники. Ионный перенос катионов меди, наблюдаемый в данных соединениях, позволяет рассматривать их в качестве материалов для твердотельных источников тока, ион- селективных мембран, химических сенсоров. Также магнитные свойства дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ могут быть использованы для создания спиновых вентилях, спиновых фильтров, магнитной памяти; термоэлектрические свойства данных соединений открывают перспективы их использования в высокоэффективных термоэлектрических преобразователях энергии. Несмотря на широкие перспективы данных материалов, их эффективное применение существенным образом определяется изучением их структурного и электронного строения, которое до сих пор не изучено. В частности, не установлены зарядовые состояния компонентов, структура валентной зоны и зоны проводимости соединений. На основании изучения электронной структуры катион-замещенных дисульфидов возможно было бы установить взаимосвязь электронной структуры с функциональными свойствами этих материалов, что в дальнейшем могло бы составить базу для последующих исследований. В связи с этим тема диссертационной работы Е.В. Коротаева представляется актуальной и имеющей важное значение для фундаментальной науки и практики.

Новизна проведенных исследований и полученных результатов

Новизна диссертационной работы заключается в том, что впервые проведено комплексное экспериментальное исследование особенностей электронного строения ванадий- замещенных слоистых дисульфидов меди-хрома $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) с помощью методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгеновской эмиссионной спектроскопии, рентгеновской абсорбционной спектроскопии, статической магнетохимии, а также квантово-химических расчетов.

Впервые с помощью комплекса независимых физико-химических методов исследования и квантово-химических расчетов изучено распределение электронной плотности в объеме на поверхности поликристаллических частиц $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$); получены данные о взаимном расположении и структуре валентной зоны и зоны проводимости; исследовано влияние локального окружения атомов меди и ванадия на структуру К-спектров поглощения меди и ванадия, определены типы локального окружения атомов меди и ванадия в исследуемых соединениях, полученных с помощью использованной технологии синтеза.

К числу наиболее существенных результатов диссертации, способствовавших достижению новых, также следует отнести методические разработки автора:

1. Модификация и усовершенствование спектрометров "Стеарат" и "УРС-2И", позволившая получать рентгеновские эмиссионные спектры и рентгеновские спектры



поглощения с хорошей стабильностью и высокой скоростью счета за разумное время эксперимента.

2. Создание математических программ учета аппаратурного фактора и собственных ширин остовных уровней для получения исправленных рентгеновских спектров, с помощью которых точность положения пиков и детализация спектров существенно повышается. В этой связи стоит отметить личный вклад диссертанта в достижении этих научно-методических разработок, а именно в реализации хорошо известного метода "столбиков" в отношении экспериментальных спектров РЭС и РАС в виде математических программ, используемых для полученных экспериментальных спектров.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов, рекомендаций и заключений

Достоверность полученных результатов, в первую очередь, обеспечивается применением большого комплекса современных спектральных и структурных методов, которые являются независимыми и взаимодополняющими высокохарактеристическими методами, способными давать точную информацию об электронной и геометрической структуре исследуемых образцов дисульфидов меди-хрома $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$). Для получения экспериментальных спектров использовались как аттестованные лабораторные приборы РЭС и РАС, так и спектрометры с использованием синхротронного излучения с высокой разрешающей способностью. Для обработки экспериментальных спектров были использованы стандартные многократно апробированные программные пакеты: XPSPeak 4.1, Origin 7.5, Viper.

Для надежности интерпретации экспериментальных данных были проведены теоретические расчеты энергетического спектра и особенностей тонкой структуры рентгеновских эмиссионных и абсорбционных спектров с помощью высокоэффективных и широко применяемых стандартных квантово-химических программных пакетов ADF2013 и FDMNES. Полученные распределения плотностей занятых состояний согласуются со структурой экспериментальных рентгеновских эмиссионных Cu(La) -, $\text{Cr(K}\beta_{2,5})$ -, V(La) -, $\text{S(K}\beta_{1,x})$ -спектров, рассчитанные сечения поглощения соответствуют структуре рентгеновских К-спектров поглощения меди, хрома, ванадия и серы.

Таким образом, достоверность полученных результатов подтверждается как приведенными результатами экспериментальных, так и компьютерных экспериментов, а также апробацией основных результатов на конференциях и семинарах, и их изложении в опубликованных работах.

Значимость результатов, полученных в диссертации, для науки и практики

Научная значимость результатов заключается в развитии теории электронного строения слоистых структур и взаимосвязи этого строения с различными функциональными свойствами, такими как магнетохимические, сенсорные, ионной проводимости, магнитной памяти и т.д. Полученная информация о распределении электронной плотности в объеме и на поверхности поликристаллических частиц порошковых образцов дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) и особенностях формирования электронной структуры исследуемых соединений может быть использована для интерпретации физико-химических свойств (ионная проводимость, КМС, термоэлектрические свойства и др.).

Практическая значимость основных положений диссертации связана с использованием полученных результатов для определения характера влияния распределения атомов меди и ванадия по различным типам позиций в межслоевых промежутках на структуру К-спектров поглощения меди и ванадия дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$). Эти положения могут служить основой для разработки методики контроля распределения

атомов меди и ванадия по различным типам кристаллографических позиций в синтезируемых образцах исследуемых соединений.

Также в диссертации справедливо отмечено, что свойства исследуемых дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) существенно зависят от применяемой технологии синтеза, что в дальнейшем целесообразно использовать для исследования влияния условий синтеза на зарядовое состояние атомов меди, хрома, ванадия, серы в дисульфидах $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) и электронное строение изучаемых соединений. Это позволит, опираясь на полученные в настоящей работе результаты и отработанные подходы, целенаправленно модифицировать физико-химические свойства получаемых дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$).

Вне всякого сомнения, результаты диссертации могут быть использованы в других научных организациях, занимающихся вопросами применения слоистых дисульфидов в практике или их дальнейшего использования при создании композитных материалов.

Замечания по диссертационной работе в целом

1. В методической части (Глава 2) приводится много дополнительного хорошо известного материала, например, выход фотоэлектронов и оценка глубин выхода, связь дисперсности и размеров частиц, вклад поверхностных слоев и т.д. Этот материал можно было бы опустить, поскольку в диссертации даны ссылки на статьи и монографии, а сам объем диссертации перегружен различной методической информацией.

2. В диссертации проводится общеупотребительное знание, что РФЭС является чисто поверхностным методом, но для исследования материалов РФЭС является методом исследования как объема, так и поверхностных слоев, так как интегральная информация на 95% собирается со слоя $3\lambda = 60-90\text{Å}$, что вряд ли можно отнести к поверхности. В связи с этим автору необходимо сделать корректировку с точки зрения применимости метода РФЭС как чисто поверхностного.

3. Нет анализа C1s и O1s линий, отвечающих за примесные наслоения углерод/углеводородного типа и оксид/гидроксидного характера, о чем в диссертации приводится достаточно большой объем материала и обсуждения. Есть количественные данные по присутствию углерода и кислорода, исходя из данных Оже- электронной спектроскопии, хотя анализ спектров C1s и O1s мог бы дать более детальную информацию о примесных наслоениях.

4. В работе обнаружены сдвиги в сторону меньших $E_{\text{св}}$ для линий Cr2p, V2p за счет образования автономных фаз, которые интерпретируется как состояния, близкие к металлическим или Cr^0 , V^0 , Cr^{1+} , V^{1+} , V^{2+} , Cr^{2+} и т.д. На наш взгляд, данная интерпретация является сомнительной в связи с нахождением образцов на воздухе в течение длительного времени. Скорее всего, учитывая весьма значительные концентрации углерода в образцах (20-30%) можно предполагать образование карбидов, энергии связи Cr2p и V2p которых могут быть близки к положению линий для металлического состояния.

5. При использовании спектроскопии РФЭС получены спектры со сложной формой, однозначно объяснить которые весьма сложно. Авторы при интерпретации спектров РФЭС, как правило, используют подход наличия автономных поверхностных оксидных структур и фаз. На наш взгляд представляется разумным также использование подхода "дифференциальной подзарядки", тем более, что исследуемые дисульфиды являются полупроводниками, а автономные фазы могут обладать диэлектрической природой или также полупроводниковой природой. Подход "дифференциальной подзарядки" может объяснять более сложную структуру спектров в порошковых дисульфидах по сравнению с керамическими и кристаллическими образцами.

6. В методе "столбиков" применяется функция Лоренца. Непонятно почему не применяется функция Гаусса или комбинация функций Лоренца-Гаусса (Войгта). Также в диссертации не отмечено, в связи с чем применяется именно метод "столбиков", а не другие известные методы.

7. При анализе рентгеноэмиссионных спектров обнаружены сдвиги линий в диапазоне 0.1 -0.3 эВ, которые интерпретируются как изменение зарядового состояния. Не отрицая того, что сдвиги линий в РЭС несут информацию о зарядовом состоянии компонентов, надежное измерение сдвигов на уровне 0.1 эВ вызывает сомнения. Автору необходимо внести в диссертацию информацию о точности и воспроизводимости измерений положения пиков в спектроскопии РЭС.

8. При анализе спектров $\text{Cu}2p$ обнаружены заметные shake-up сателлиты (обозначены как "s") даже после травления образцов, когда удаляются оксидные наслоения с Cu^{2+} и состояние меди находится практически только в виде Cu^0 или Cu^{1+} , которые не генерируют сателлиты при фотоионизации. Хотелось бы получить мнение автора о механизме происхождения этих сателлитов.

9. Использованный метод ионно-лучевого травления поверхности порошковых образцов является разрушающим по отношению к исследуемым образцам. Воздействие ионного пучка может приводить как к удалению примесных наслоений в виде автономных оксидных фаз, но и приводит к изменению элементного состава приповерхностных слоев, разрыву химических связей и дополнительному внедрению ионов в объем. В связи с этим, интерпретация спектров образцов, подвергнутых ионному травлению, может быть весьма неоднозначной.

10. При проведении относительной энергетической привязки рентгеновских спектров эмиссии и поглощения к единой энергетической шкале не отмечена роль рентгеновских спектров валентной полосы, которые, фактически, показывают качество проводимых привязок.

11. В диссертации установлена роль ванадия с точки зрения проводимости катион-замещенных ванадием дисульфидов и предсказана их металлическая проводимость. Однако в диссертации нет сведений об экспериментальных замерах проводимости, подтверждающих прогноз.

12. В диссертации приводится много иллюстративного материала (более 80 рисунков). Зачастую рисунки либо мелкие, либо масштаб осей не позволяет разобрать детали рисунков, либо слишком много накладывающихся кривых. Так на рис. 76-80 приведены спектры РАС и совокупность рентгеновских спектров РЭС и РАС, где сложно детально рассмотреть предкраевую структуру и структуру валентной зоны и зоны проводимости. Возможно, что итоговые рисунки, показывающие более ясно основные моменты электронной структуры дисульфидов, были бы полезны.

13. В диссертации присутствует много спектральной информации и обсуждения ее взаимосвязи со структурой дисульфидов. Для восприятия этой информации было бы крайне желательно сопровождать спектральную информацию структурной. Например, представить в диссертации структуры с заполнение альфа- и бета- тетраэдрических позиций или октаэдрических позиций ионов ванадия в межслоевом пространстве.

14. В диссертации значительная часть работы была выполнена по развитию методической части, связанной с модификацией рентгеновских спектрометров "Стеарат" и УРС-2И. Однако ни в заключении, ни в выводах диссертации это не упоминается, хотя это представляется существенным достижением диссертации, поскольку основная часть работ, связанная с развитием и модификацией спектрометров выполнена диссертантом. В связи с

этим желательно было бы привести характеристики спектрометров до модификации и после модификации.

Общая характеристика диссертационной работы

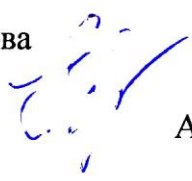
В целом, несмотря на отмеченные недостатки и замечания, можно заключить, что диссертационная работа Коротаева Е.В. выполнена на высоком научно-техническом уровне и представляет собой большое цельное исследование. Большинство представленных результатов диссертационного исследования получено впервые, их достоверность обеспечивается использованием комплекса физико-химических методов исследования, применением апробированных методик проведения экспериментов и стандартных программных пакетов. Полученные результаты обладают большой научной и практической значимостью для понимания свойств слоистых дисульфидов и их применения в современной электронике. Выводы и результаты работы являются достаточно обоснованными. Работа довольно хорошо структурирована и оформлена.

Результаты диссертационной работы, выносимые на защиту, прошли достаточную апробацию на 19 научно-технических конференциях, в том числе с международным участием, и опубликованы в 6 научных статьях соискателя.


Автореферат отражает основные результаты и положения диссертации.

Учитывая актуальность выполненных исследований, научную новизну и практическую значимость полученных результатов, считаю, что представленная диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям п.8 «Положения о присуждении ученых степеней», а ее автор Коротаев Евгений Владимирович заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

Доктор химических наук, профессор,
Ведущий научный сотрудник,
Рук. группы исследования нанесенных
металл-оксидных катализаторов
ФГБУН Института катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения РАН
03.11.2015
630090, г. Новосибирск,
пр. Академика Лаврентьева, 5
Тел./факс: +7 (383) 330-8056, 3269-631
boronin@catalysis.ru


Боронин
Андрей Иванович

Подпись А.И. Боронина удостоверяю,
Ученый секретарь Института катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН,
Доктор химических наук
03.11.2015


Козлов
Денис Владимирович