

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу 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

Диссертационная работа Коротаева Е.В. посвящена комплексному экспериментальному и теоретическому исследованию одного из перспективных классов функциональных материалов для современной электроники – слоистым катионзамещенным тройным дисульфидам $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$.

Слоистые дисульфиды $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ рассматриваются в качестве перспективных материалов для создания твердотельных источников тока, химических сенсоров, термоэлектрических преобразователей и магниторезистивных сенсоров. Однако в настоящее время, согласно опубликованным работам, наблюдаются значительные расхождения относительно ряда важнейших свойств данных материалов: характера электропроводности (полупроводники n-типа, p-типа, металлический характер электропроводности), магнитных свойств (величины эффективных магнитных моментов лежат в пределах $\sim 3-6$ М.Б.), характера распределения атомов меди по позициям межслоевых промежутков (только α -тетраэдрические, α -тетраэдрические и o-октаэдрические позиции), зарядового состояния элементов (Cu^+ , Cu^{2+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , V^{3+}). Применение автором рассматриваемой диссертации высокохарактеристических методов рентгеновской эмиссионной, рентгеновской абсорбционной, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для изучения особенностей электронного и пространственного строения соответствующих соединений позволило получить новые сведения о зарядовых и магнитных состояниях атомов, входящих в состав $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$, исследовать характер распределения атомов меди и ванадия по кристаллографическим позициям в слоистых интеркалированных дисульфидах меди-хрома, получить сведения об особенностях формирования энергетического спектра изучаемых соединений, изучить особенности строения порошков, керамики и кристаллических образцов.

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, выводов и заключения и списка цитируемой литературы из 160 наименований, включающего актуальные работы по $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ за последние 2-3 года.

Во **введении** обосновывается актуальность выбранной темы диссертационного исследования, формулируется цель и задачи исследований, научная новизна, практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.



Первая глава представляет собой обзор литературы, посвященной катионзамещенным слоистым дисульфидам меди-хрома $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$.

Вторая глава посвящена описанию исследуемых образцов, рентгеноэлектронных и рентгеновских спектрометров, квантово-химических программных пакетов. Большое внимание в данной главе уделено вопросам техники эксперимента: устройству и принципам работы рентгеновских спектрометров «УРС-2И» и «Стеарат», оценке вклада поверхностных состояний атомов в структуру исследованных фотоэлектронных и рентгеновских спектров, методике исправления формы рентгеновских спектров. Особенно необходимо отметить вклад автора, связанный с аппаратурной частью и показывающий его квалификацию: применение позиционно-чувствительного детектора в регистрационном тракте спектрометра УРС-2И, усовершенствование газоразрядного детектора СРПП-10 для работы в «мягкой» области спектра рентгеновского излучения, модернизация высоковольтного источника спектрометра «Стеарат», написание специальной программы для исправления формы рентгеновских спектров.

Третья глава посвящена исследованиям $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ в различных твердофазных состояниях с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. С целью получения сведений о характере распределения электронной плотности в образцах $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ изучены $\text{Cu}(2p_{3/2,1/2})$ -, $\text{Cr}(2p_{3/2,1/2})$ -, $\text{V}(2p_{3/2,1/2})$ -, $\text{S}(2p_{3/2,1/2})$ -спектры.

В **четвертой главе** проводится исследование зарядового состояния атомов в $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ с помощью метода рентгеновской эмиссионной спектроскопии. Получены данные о химических сдвигах рентгеновских эмиссионных $\text{Cu}(K\alpha_{1,2})$ -, $\text{Cr}(K\alpha_{1,2})$ -, $\text{V}(K\alpha_{1,2})$ -, $\text{S}(K\alpha_{1,2})$ -линий, а также об отношениях интегральных интенсивностей $\text{Cu}(L\alpha)/\text{Cu}(L\beta)$ -линий слоистых дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$. Сопоставление результатов исследования зарядового состояния атомов в $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ с помощью метода рентгеновской эмиссионной спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, а также статической магнетохимии позволило идентифицировать зарядовое состояние атомов, локализованных в объеме и на поверхности изучаемых слоистых дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$.

Пятая глава посвящена исследованию тонкой структуры главных К-спектров поглощения элементов в слоистых дисульфидах $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$, полученных с использованием источников синхротронного излучения. Использование теоретического моделирования структуры спектров поглощения в рамках метода конечных разностей (FDMNES) позволило провести интерпретацию особенностей тонкой структуры экспериментальных К-спектров поглощения меди, хрома, ванадия и серы, а также

определить характер распределения атомов меди и ванадия по кристаллографическим позициям в кристаллической решетке $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$.

В **шестой главе** диссертации проведено исследование электронного строения $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ на основе совместного анализа рентгеновской эмиссионных $\text{Cu}(\text{L}\alpha)$ -, $\text{Cr}(\text{K}\beta_{2,5})$ -, $\text{V}(\text{L}\alpha)$ -, $\text{S}(\text{K}\beta_{1,x})$ -спектров, рентгеновских абсорбционных К-спектров поглощения меди, хрома, ванадия и серы, фотоэлектронных спектров валентных полос, а также вычислительных методов квантовой химии.

В **заключении** кратко подводятся итоги диссертационного исследования и приводятся перспективы дальнейшего исследования $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$.

В частности, в работе было установлено:

1. В случае дисульфида меди-хрома основной зарядовой конфигурацией является $\text{Cu}^+\text{Cr}^{3+}(\text{S}^{2-})_2$. Анализ химических сдвигов рентгеновских эмиссионных $\text{Cu}(\text{K}\alpha_1)$ -, $\text{Cr}(\text{K}\alpha_1)$ -, $\text{V}(\text{K}\alpha_1)$ -линий и главных составляющих рентгеновских фотоэлектронных $\text{Cu}(2p_{3/2})$ -, $\text{Cr}(2p_{3/2})$ -, $\text{V}(2p_{3/2})$ -линий показал, что при $x=0,05\div 0,10$ наблюдается появление зарядовой конфигурации $\text{Cu}^{0+\delta}(\text{Cr}^{(4-\delta)+})_{1-x}(\text{V}^{(4-\delta)+})_x(\text{S}^{2-})_2$ ($\delta\rightarrow 0$). Дальнейшее увеличение концентрации ванадия до $x=0,15\div 0,40$ приводит к перераспределению зарядов и распределение электронной плотности описывается конфигурацией $\text{Cu}^+(\text{Cr}^{3+})_{1-x}(\text{V}^{3+})_x(\text{S}^{2-})_2$. Полученные данные согласуются с результатами проведенных магнетохимических исследований. Детальное рассмотрение структуры рентгеновских фотоэлектронных линий показало, что на поверхности исследованных образцов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ присутствуют атомы в зарядовых состояниях Cu^{2+} , Cr^0 , Cr^+ , Cr^{2+} , Cr^{6+} , V^0 , V^+ , V^{2+} , S^0 , S^+ , S^{4+} , S^{6+} . Наличие соответствующих зарядовых состояний атомов связано с наличием на поверхности $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ кислородсодержащих соединений. Практическая значимость данных результатов заключается в том, что появление зарядовой конфигурации $\text{Cu}^{0+\delta}(\text{Cr}^{(4-\delta)+})_{1-x}(\text{V}^{(4-\delta)+})_x(\text{S}^{2-})_2$ ($x=0,05\div 0,10$, $\delta\rightarrow 0$) обуславливает ослабление кулоновского взаимодействия атомов меди с анионами решетки и, согласно данным литературных источников, увеличение ионной проводимости $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$. Наличие на поверхности исследованных образцов атомов металлов в различных зарядовых состояниях позволяет объяснить расхождение данных о зарядовых состояниях металлов в $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$, имеющих в литературных источниках. Присутствие на поверхности поликристаллических частиц $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ атомов переходных металлов в состояниях Cu^{2+} , Cr^0 , Cr^+ , Cr^{2+} , V^0 , V^+ , V^{2+} , имеющих большие магнитные моменты по сравнению с атомами в объеме частиц, может вносить дополнительный вклад в рассеяние электронов.

2. Для решения вопроса о характере распределения атомов меди и ванадия по кристаллографическим позициям в кристаллической решетке $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ был использован метод рентгеновской абсорбционной спектроскопии. Проведенное численное моделирование структур К-спектров поглощения методом конечных разностей (FDMNES) показало, что структура К-спектров поглощения меди соответствует расположению атомов меди в α -тетраэдрических позициях. Структура К-спектров поглощения ванадия, подобная структуре К-спектров поглощения хрома свидетельствует о замещении атомов хрома атомами ванадия в октаэдрических позициях дисульфидных слоев $[\text{CrS}_2]$. Полученные результаты могут быть использованы для создания методики контроля распределения атомов в твердых растворах $\text{CuCr}_{1-x}\text{M}_x\text{S}_2$ ($\text{M}=\text{V}, \text{Fe}$).

3. Для исследования особенностей формирования энергетического спектра $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ были получены рентгеновские эмиссионные спектры различных серий ($\text{Cu}(L\alpha)$, $\text{Cr}(K\beta_{2,5})$, $\text{V}(L\alpha)$, $\text{S}(K\beta_{1,x})$) и рентгеновские абсорбционные К-спектры поглощения меди, хрома, ванадия и серы. Соответствующие спектры были привязаны к единой энергетической шкале (шкале потенциалов ионизации). Это позволило экспериментально исследовать парциальный атомный состав занятых состояний валентной зоны и свободных состояний зоны проводимости катионзамещенных дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$). Показано, что основные вклады $3d$ -состояний металлов локализуются в области вершины валентной зоны $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$), вклад $3p$ -состояний серы расположен в глубине валентной зоны. Нижние свободные состояния зоны проводимости матрицы CuCrS_2 построены с большим участием $3d$ -состояний хрома, в более высокоэнергетической области располагаются вклады np -состояний серы и ns -, np -состояний меди. При замещении атомов хрома атомами ванадия занятые и свободные $3d$ -состояния ванадия в $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ локализуется в области верхних занятых состояний валентной зоны и нижних свободных состояний зоны проводимости, замещая состояния атомов хрома. Полученные результаты согласуются с данными проведенных квантово-химических расчетов.

4. Контроль распределения атомов меди по различным типам кристаллографических позиций имеет большое значение для получения материалов с требуемыми свойствами. С помощью метода квантовой химии в рамках DFT-приближения было показано, что при расположении атомов меди в α -тетраэдрических позициях межслоевых промежутков в энергетическом спектре CuCrS_2 имеется щель между занятыми и свободными состояниями (0,29 эВ), и дисульфид меди-хрома CuCrS_2 имеет полупроводниковый характер проводимости.

Диссертационная работа Коротаева Е.В. представляет собой цельное исследование, выполненное на высоком экспериментальном уровне. Научная новизна работы обуславливается тем, что большинство представленных результатов диссертационного исследования получено впервые. Анализ литературных источников позволяет заключить, что полученные данные обладают большой практической и научной значимостью для понимания свойств $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ и их использования в качестве функциональных материалов для современной электроники. Достоверность полученных в работе результатов достигается, прежде всего, применением комплекса взаимодополняющих экспериментальных методов исследования, привлечением результатов теоретических расчетов и сопоставлением результатов с данными опубликованных работ по тематике. Выводы и результаты работы являются достаточно обоснованными. Работа хорошо структурирована и оформлена.

Вместе с тем, можно сформулировать некоторые замечания:

1. В работе проведено исправление формы рентгеновских спектров на ширину внутреннего уровня и ширину функции аппаратного искажения с помощью «метода столбиков». Как автор сам указывает, форма функции аппаратного искажения в данном методе является дисперсионной. Форма соответствующей функции по данным литературы соответствует функции Гаусса. Хотелось бы узнать, как, по мнению автора, изменение формы функции аппаратного искажения сказалось бы на результатах исправления формы экспериментальных спектров.

2. При обсуждении результатов и их значимости использует автор данные литературных источников об электрофизических свойствах исследуемых материалов (электропроводность, ионная проводимость, термоэлектрические и магниторезистивные свойства). Целесообразнее было бы использовать данные о свойствах конкретных исследованных образцов, хотя вопросы синтеза, характеристики и исследования соответствующих свойств не выносились в качестве задач диссертационного исследования.

Сформулированные замечания не являются критичными, носят рекомендательный характер, и не сказываются на общем впечатлении от диссертации.

Представленная к защите диссертация отвечает всем требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям: диссертация является цельным законченным исследованием, основные результаты работы получены автором самостоятельно, результаты, полученные в соавторстве отмечены соответствующими

ссылками, имеется достаточное количество публикаций в периодических изданиях из списка ВАК, устных и стендовых докладов на многочисленных российских и международных конференциях, автореферат корректно отражает основное содержание диссертационной работы, которая соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия. Научная значимость представленной работы не вызывает сомнения, а ее автор – Коротаев Евгений Владимирович является грамотным специалистом в области рентгеновской и рентгеноэлектронной спектроскопии и заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.02.04 – физическая химия.

Доктор химических наук,
Старший научный сотрудник,
Руководитель лаборатории методов
синхротронного излучения ФГБУН
Института химии твердого тела и
механохимии Сибирского отделения РАН,
19.10.2015
630128, г.Новосибирск,
ул. Кутателадзе, 18;
тел. +7 (383) 3294105

Толочко Борис Петрович

Подпись Толочко Б.П. заверяю
ученый секретарь Института химии
твердого тела и механохимии СО РАН
Доктор химических наук



Шахтшнейдер Татьяна Петровна