

Отзыв

На автореферат диссертационной работы “Рентгеноспектральные и рентгеноэлектронные исследования электронного строения слоистых дисульфидов меди-хрома $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ” Коротаева Евгения Владимировича, представленная на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – “физическая химия”

Совместное использование методов высокоэнергетической спектроскопии (рентгеновской фотоэлектронной (РФЭС), рентгеновской эмиссионной (РЭС) и рентгеновской абсорбционной спектроскопии (РАС)) предоставляет большие возможности для исследования функциональных материалов. Совокупность соответствующих методов позволяет:

- изучать характер распределения электронной плотности на атомах, локализованных в объеме и на поверхности образцов сложных многокомпонентных химических соединений;
- исследовать парциальные атомные вклады отдельных элементов в валентную зону и зону проводимости многокомпонентных соединений;
- определять структуру локального окружения атомов в изучаемых веществах и материалах.

В диссертационной работе Коротаева Е.В. соответствующий комплекс физических методов применен для изучения особенностей электронного и пространственного строения слоистых ванадийзамещенных дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0-0,40$). Данные соединения в настоящее время рассматриваются в качестве перспективных функциональных материалов для создания химических источников тока, ион-селективных мембран, химических сенсоров, термоэлектрических преобразователей, магниторезистивных датчиков, элементов магнитной памяти. В настоящее время в литературе имеются противоречивые сведения о характере распределения электронной плотности в $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ (зарядовые состояния атомов металлов Cu, Cr, V), характере распределения атомов меди и ванадия в слоистых структурах $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ (α -тетраэдрические и о-октаэдрические позиции для атомов меди, случай замещения атомов хрома атомами ванадия, внедрение атомов ванадия в межслоевые промежутки). Отсутствуют сведения о парциальных атомных вкладах элементов в структуру валентной зоны и зоны проводимости $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0,05-0,40$). Использование методов РЭС-, РФЭС-, РАС-спектроскопии в сочетании с современными методами квантовой химии для интерпретации соответствующих экспериментальных спектров позволило диссертанту получить уникальную информацию об особенностях электронного строения дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0-0,40$). Показано, что:



–Распределение электронной плотности в объеме исследованных образцов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ соответствует зарядовым конфигурациям $\text{Cu}^+\text{Cr}^{3+}(\text{S}^{2-})_2$, $\text{Cu}^0(\text{Cr}^{4+})_{1-x}(\text{V}^{4+})_x(\text{S}^{2-})_2$ ($x=0,05-0,10$), $\text{Cu}^+(\text{Cr}^{3+})_{1-x}(\text{V}^{3+})_x(\text{S}^{2-})_2$ ($x=0,15-0,40$).

–На поверхности образцов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ присутствуют атомы в состояниях Cu^{2+} , Cr^0 , Cr^+ , Cr^{2+} , Cr^{6+} , V^0 , V^+ , V^{2+} , S^0 , S^+ , S^{4+} , S^{6+} .

Интересной особенностью рецензируемой работы является совместное использование методов РФЭС, РЭС и статической магнетохимии для изучения зарядового состояния атомов в исследуемых соединениях.

–XANES-структура К-спектров поглощения меди в $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ показывает, что атомы меди располагаются в α -тетраэдрических позициях ван-дер-ваальсова промежутка.

–Подобие XANES-структур К-спектров поглощения хрома и ванадия в $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ свидетельствует о замещении атомов хрома атомами ванадия в исследованных образцах $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$.

– Изучение рентгеновских флуоресцентных спектров показывает, что максимумы $3d$ -состояний металлов локализованы в области верхних занятых состояний валентной зоны в CuCrS_2 , максимумы $3p$ -состояний серы – в глубине валентной зоны. При замещении атомов хрома атомами ванадия $3d$ -состояния ванадия локализуются в энергетической области вершины валентной зоны $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$, замещая $3d$ -состояния хрома.

– Нижние свободные состояния зоны проводимости в CuCrS_2 образованы $3d$ -состояниями хрома, в более высокоэнергетической области располагаются np -состояния серы и ns -, np -состояния меди. При замещении атомов хрома атомами ванадия $3d$ -состояния ванадия локализуются на границах валентной зоны и зоны проводимости в $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$, замещая $3d$ -состояния хрома.

–При расположении атомов меди в α -тетраэдрических позициях для CuCrS_2 между занятыми и свободными состояниями наблюдается наличие энергетической щели ($\sim 0,29$ эВ), при расположении атомов меди в о-октаэдрических позициях соответствующая энергетическая щель отсутствует.

Для исследования особенностей пространственного строения $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ в работе использовалось теоретическое моделирование XANES-структур спектров поглощения элементов с помощью метода конечных разностей (FDMNES). Изучаемые рентгеновские XANES-спектры были исправлены на ширину функции аппаратного искажения и ширину внутреннего уровня. Применение стандартного «метода столбиков» для исправления формы рентгеновских спектров позволило получить хорошее согласие между структурами экспериментальных рентгеновских К-спектров поглощения для $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ и теоретическими сечениями поглощения.

Результаты проведенных в диссертационной работе исследований могут быть использованы при обсуждении электрофизических свойств $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ (электропроводность, ионный перенос, термоЭДС, магнетосопротивление) и имеют большое научное и практическое значение для применения $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ в качестве функциональных материалов современной электроники.

Можно сформулировать следующее замечание:

В представленной работе, на основании результатов теоретического моделирования зонной структуры CuCrS_2 , сделан вывод, что при расположении атомов меди в α -тетраэдрических позициях данное соединение обладает полупроводниковым характером электропроводности, при расположении атомов меди в о-октаэдрических позициях – металлическим характером электропроводности. В дальнейшем целесообразно провести экспериментальную проверку данного вывода.

Актуальность темы, объём выполненного исследования, новизна и значение полученных в диссертации результатов отвечают требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям, а её автор заслуживает присуждения ему степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – “физическая химия”.

Гл. науч. сотр. Международного исследовательского центра

«Интеллектуальные материалы» ФГАОУ ВО

«Южный федеральный университет»

д.ф.-м.н. проф.

Фарберович Олег Вениаминович

г. Ростов-на-Дону, 344090, ул. Зорге 5,

тел. (863)2975128 e-mail: olegfa@post.bgu.ac.il

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Личная подпись

О. В. Фарберовича

ЗАВЕРЯЮ:

Специалист по работе с персоналом
II категории *Ликимова О. А.*
« 21 » 10 20 15 г.

