



УТВЕРЖДАЮ

Директор ИФМ УрО РАН

В.В. Устинов

«21» октября 2015 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Коротаяева Евгения Владимировича «Рентгеноспектральные и рентгеноэлектронные исследования электронного строения слоистых дисульфидов меди-хрома $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ », представленную к защите на соискание ученой степени кандидата-физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа Коротаяева Е.В. «Рентгеноспектральные и рентгеноэлектронные исследования электронного строения слоистых дисульфидов меди-хрома $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ » посвящена изучению одного из перспективных классов функциональных материалов для современной электроники.

Сочетание суперионных, термоэлектрических и магниторезистивных свойств обуславливает перспективу использования данных материалов в различных областях современной электроники. Электронное строение твердых тел определяет весь спектр проявляемых им физико-химических свойств. Однако, при обсуждении свойств, проявляемых дисульфидами $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$, зачастую используются простые модели, основанные на представлениях о формальных зарядовых состояниях (степенях окисления) элементов. Даже в рамках подобных простых представлений, авторы ряда опубликованных работ, используя различные физико-химические методы исследования, получают отличающиеся результаты о формальных зарядовых состояниях элементов (Cu^+ , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{2+}). Данные литературных источников об электронном строении дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ограничиваются сведениями о характере распределения парциальных атомных состояний в валентной полосе и полосе проводимости лишь для исходного дисульфида CuCrS_2 . Эти обстоятельства показывают актуальность проводимых в настоящей работе исследований.

В рассматриваемой работе для изучения особенностей электронного строения, распределения электронной плотности, а также особенностей пространственного строения дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ используется комплекс взаимодополняющих физических методов: рентгеновская эмиссионная (РЭС), рентгеновская фотоэлектронная (РФЭС) и рентгеновская абсорбционная спектроскопия (РАС), статическая магнетохимия (СМХ).

1. Совместное применение РЭС, РФЭС и СМХ для исследования зарядового состояния атомов элементов позволило установить, что в случае исходного дисульфида хрома-меди CuCrS_2 распределение электронной плотности соответствует зарядовой конфигурации $\text{Cu}^+\text{Cr}^{3+}(\text{S}^{2-})_2$. Замещение атомов хрома атомами ванадия приводит к перераспределению электронной плотности и появлению зарядовой конфигурации $\text{Cu}^{0+\delta}(\text{Cr}^{(4-\delta)+})_{1-x}(\text{V}^{(4-\delta)+})_x(\text{S}^{2-})_2$ ($x = 0,05 \div 0,10$, $\delta \rightarrow 0$). Уменьшение положительного заряда на атомах меди для данных составов и, как следствие, ослабление их кулоновского взаимодействия с анионами решетки может быть одной из причин увеличения ионной проводимости $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ при $x = 0,05-0,10$, которое наблюдается по данным литературных источников. При увеличении концентрации ванадия распределение зарядов описывается конфигурацией $\text{Cu}^+(\text{Cr}^{3+})_{1-x}(\text{V}^{3+})_x(\text{S}^{2-})_2$ ($x = 0,15 \div 0,40$). На поверхности исследованных порошковых, керамических и кристаллических образцов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ имеются 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+} . В случае порошковых образцов, обладающих наибольшей удельной поверхностью, вклад соответствующих состояний является наибольшим. Корреляция вклада «поверхностных» зарядовых состояний в структуру $2p_{3/2,1/2}$ -спектров металлов и серы с концентрацией кислорода на поверхности позволяет соотнести данный вклад с кислородсодержащими соединениями на поверхности изученных образцов. Полученный результат показывает, что различия в оценках зарядовых состояний атомов меди, хрома, ванадия в катионзамещенных дисульфидах $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$, которые наблюдаются при рассмотрении литературных источников, могут быть связаны с вкладом соответствующих «поверхностных» состояний атомов. Вторым важным аспектом полученных результатов является то, что атомы меди и хрома в зарядовых состояниях Cu^{2+} и Cr^{2+} , с наличием которых в $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$, согласно литературным данным, связано колоссальное магнетосопротивление изучаемых соединений, расположены на поверхности поликристаллических частиц дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x = 0 \div 0,40$). Присутствие соответствующих зарядовых состояний делает поликристаллические частицы $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ подобными гранулированным материалам на основе металлов с ограниченной растворимостью, обладающим гигантским магнетосопротивлением.

2. Построение в единой энергической шкале рентгеновских эмиссионных спектров ($\text{Cu}(L\alpha)$, $\text{Cr}(K\beta_{2,5})$, $\text{V}(L\alpha)$, $\text{S}(K\beta_{1,x})$) и К-спектров поглощения меди, хрома, ванадия, серы позволило экспериментально исследовать парциальный атомный состав занятых состояний валентной зоны и свободных состояний зоны проводимости катионзамещенных дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x = 0 \div 0,40$); полученные результаты сопоставлены с данными квантово-химических расчетов электронной структуры

изучаемых соединений. Показано, что основные вклады занятых 3d-состояний металлов локализируются в области вершины валентной зоны $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x = 0 \div 0,40$), вклад занятых 3p-состояний серы расположен в глубине валентной зоны. Нижние свободные состояния зоны проводимости матрицы CuCrS_2 образованы вкладами 3d-состояниями хрома, в более высокоэнергетической области располагаются вклады p-состояний серы и ns-, p-состояний меди. Таким образом, в диссертационной работе Коротаева Е.В. экспериментально и теоретически показано, что при замещении хрома ванадием вклад занятых и свободных 3d-состояний ванадия в ванадийзамещенных дисульфидах локализуется в области верхних занятых состояний валентной зоны и нижних свободных состояний зоны проводимости, замещая вклад состояний хрома.

3. В представленной работе проведен анализ влияния характера распределения атомов меди и ванадия на структуру соответствующих экспериментальных К-спектров поглощения. Данные опубликованных работ указывают, что атомы меди могут локализоваться в области ван-дер-ваальсовой щели как в α -тетраэдрических, так и в о-октаэдрических позициях. При катионном замещении соответствующие источники указывают, что атомы ванадия могут локализоваться как в дисульфидных слоях, действительно замещая атомы хрома, так и располагаться в области ван-дер-ваальсовой щели. Использование теоретического численного моделирования структуры спектров поглощения в рамках метода конечных разностей (FDMNES) показало, что распределение атомов меди в межслоевом промежутке в изучаемом наборе образцов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x = 0 \div 0,40$) соответствует расположению атомов меди в α -тетраэдрических позициях, а внедренные атомы ванадия замещают атомы хрома в октаэдрических позициях дисульфидных слоев $[\text{CrS}_2]$. Исследование взаимосвязи XANES-структуры спектров поглощения и характера распределения атомов меди и ванадия по различным типам кристаллографических позиций может быть использовано для создания на основе рентгеновской абсорбционной спектроскопии методики контроля распределения атомов меди и ванадия в кристаллической решетке $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$. Контроль распределения внедряемых в слоистые дихалькогениды объектов является одним из ключевых моментов при получении на их основе функциональных материалов.

4. Несмотря на то, что в литературных источниках приводятся данные о возможности расположения атомов меди в о-октаэдрических позициях ван-дер-ваальсовой щели, не рассматривается влияние характера распределения атомов меди на электронное строение получаемых материалов. Квантово-химические DFT-расчеты, проведенные в диссертационной работе, показывают, что расположение атомов меди в α -тетраэдрических позициях межслоевых промежутков приводит к наличию щели между

занятыми и свободными состояниями (0,29 эВ), и, следовательно, дисульфид меди-хрома CuCrS_2 имеет полупроводниковый характер проводимости. Расположение атомов меди в о-октаэдрических позициях приводит к отсутствию щели между занятыми и свободными состояниями и к металлическому характеру проводимости CuCrS_2 . Таким образом, влияние характера распределения атомов меди по α -тетраэдрическим и о-октаэдрическим позициям ван-дер-ваальсовой щели может быть одной из причин противоречий в данных литературных источников о характере электропроводности для слоистого дисульфида меди-хрома (металл либо полупроводник).

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, главы 2, посвященной описанию исследованных образцов, использованных экспериментальных установок и квантово-химических пакетов, а также 4 глав, посвященных исследованию слоистых дисульфидов меди-хрома $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ с помощью РФЭС, РЭС, РАС-спектроскопии и методов квантовой химии, основных выводов и результатов, заключения и списка цитируемой литературы из 160 наименований, включающего работы по $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ за последние 2-3 года.

Автореферат соответствует основному тексту диссертации.

Ценными особенностями работы являются: комплексный подход, использование аттестованных по структуре и элементному составу образцов, применение современных квантово-химических программных пакетов, сопоставление полученных результатов с данными литературных источников, большой объем представленного экспериментального и теоретического материала.

В качестве слабых сторон работы можно указать следующие:

1. При обсуждении рентгеновских $K\beta_{2,5}$ -эмиссионных спектров хрома (стр. 137) автор исходил из того, что форма этого спектра определяется распределением плотности d-занятых состояний. Между тем, хорошо известно, что $K\beta_{2,5}$ -эмиссионный спектр соответствует дипольному переходу $4p \rightarrow 1s$, что было подтверждено в многочисленных работах, а вклад квадрупольных $3d \rightarrow 1s$ переходов незначителен и проявление Cr 3d-состояний происходит за счет гибридизации Cr 4p-Cr 3d состояний. В связи с этим основные данные о распределении занятых Cr 3d-состояний можно получить только из Cr $L\alpha$ -эмиссионного спектра. Поэтому можно полагать, что на рис. 73б расчетный спектр нужно сдвинуть на 2.5 эВ до совмещения с $K\beta_{2,5}$ -эмиссионного спектра (максимум А) с максимумом распределения р-плотности состояний. Соответственно энергетическое положение главного максимума Cr 3d- в шкале энергий фотонов будет на 2.5 эВ выше, чем на рис. 73б.

2. Для «привязки» рентгеновских спектров в единой энергетической шкале автор использовал К-края поглощения. Между тем, общепринятым способом для такого совмещения является использование энергий связи основных уровней, участвующих в рентгеновских переходах, определенных методом РФС, тем более, что автор провел такие измерения. На примере $\text{CuCr}_{0.85}\text{V}_{0.15}\text{S}_2$ можно проиллюстрировать, что второй метод дает более точные результаты. «Привязка» спектров по К-краям поглощения дает следующие положения центров тяжести энергетических полос: V(-4 эВ), Cr(-5.5 эВ), Cu(-4.5 эВ), S(-7.5 эВ). «Привязка» спектров традиционным способом (наша оценка с использованием значений $E_{\text{Be}}(\text{V } 2p_{3/2})$ на стр. 88 и $E(\text{V } L\alpha)$ на стр. 137 и сдвига для Cr $L\alpha$ в 2.5 эВ (см. предыдущий пункт)) дает значения: V(-0.3 эВ), Cr(-1.5 эВ), Cu(-3.0 эВ), S(-4.5 эВ), что больше соответствует теоретическим расчетам V(-0.5 эВ), Cr(-1÷-1.5 эВ), Cu(-2.5 эВ), S(-4.5 эВ).

3. Проведенные расчеты для катион-замещенных дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ выполнены в приближении идеальной кристаллической ячейки, в которой атом ванадия замещает 1 из 3 атомов хрома, что, очевидно, не соответствует реальной картине распределения атомов ванадия в решетке $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ и не позволяет моделировать случаи малых концентраций ванадия, при которых наблюдаются наиболее «интересные» аномалии физических свойств.

4. Моделирование структуры К-спектров поглощения и электронного строения CuCrS_2 в случае расположения атомов меди в о-октаэдрических позициях ван-дер-ваальсовой щели проведены в приближении, что все атомы меди располагаются в данных типах позиций. Это является предельным случаем и не соответствует реальной картине распределения атомов меди в CuCrS_2 .

5. Автор использовал для исправления спектров на ширину внутреннего уровня и аппаратные искажения так называемый метод столбиков, предложенный И.Я. Никифоровым в 1957 г. Между тем, на сегодняшний день разработан более совершенный метод «максимума энтропии» (J. Laverock, A.R.H. Preston, D. Newby Jr., K.E. Smith, S.B. Dugdale, Maximum entropy deconvolution of resonant inelastic x-ray scattering spectra, Phys. Rev. B 84 (2011) 235111), который в настоящее время широко используется для исправления рентгеновских спектров.

6. Имеются недочеты в оформлении диссертации. Например, на стр. 35 вместо Cu^+ написано Cu^{3+} . На стр. 36 в разделе 1.12 написано «...образующими дисульфиды дисульфидов меди-хрома...». На стр. 135 (1 строка снизу) вместо «занятых» состояний написано «свободных» состояний. На стр. 136 ссылка [63] не относится к рассматриваемому вопросу. На стр. 140 автор отсылает читателя к рис. 77 б-д для

сравнения пиков A_{01} и A_{02} в спектрах V и Cr, но указанные пики V на этом рисунке не обозначены. На стр. 150 написано «вклад ванадия замещает вклад хрома». В автореферате на рис. 8 не обозначены буквами панели, на которых есть ссылки в тексте.

Замечания имеют рекомендательный характер, могут быть учтены при проведении дальнейших исследований и не снижают практическую и научную значимость проведенных в настоящей работе исследований, которые имеют существенное значение для понимания природы свойств слоистых катион-замещенных дисульфидов $CuCr_{1-x}V_xS_2$.

Представленная к защите диссертация является законченным научным исследованием и отвечает всем требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Коротаяев Евгений Владимирович заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – «физическая химия».

Главный научный сотрудник лаборатории
рентгеновской спектроскопии Федерального
государственного бюджетного учреждения
науки Института физики металлов имени
М.Н. Михеева Уральского отделения
Российской академии наук,
доктор. физ.-мат. наук, профессор
620990, г. Екатеринбург,
ул. С. Ковалевской, 18
тел. (343) 374-41-83
e-mail: kurmaev@ifmlrs.uran.ru

Курмаев Эрнст Загидович

Отзыв рассмотрен и одобрен на заседании ученого совета ИФМ УрО РАН 14 октября 2015 г., протокол № 15.

Ученый секретарь
кандидат физ.-мат. наук

Суркова Татьяна Петровна