

## О Т З Ы В

на автореферат диссертации

**КОРОТАЕВА ЕВГЕНИЯ ВЛАДИМИРОВИЧА**

*«Рентгеноспектральные и рентгеноэлектронные исследования электронного состояния слоистых дисульфидов меди-хрома  $CuCr_{1-x}V_xS_2$ »*,

представленной на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Одной из актуальных задач современного материаловедения является поиск, разработка и создание многофункциональных материалов для нано- и микроэлектроники. Дихалькогениды переходных металлов, обладающие слоистой структурой, рассматриваются перспективным классом веществ, способных внести существенный вклад в решение прикладных и фундаментальных задач физики твердого тела. Одним из представителей класса дихалькогенидов является малоизученный дисульфид хрома-меди  $CuCrS_2$ . Вещество обладает слоистой структурой (ромбоэдрическая решетка, пространственная группа  $R3m$ ), в которой перпендикулярно  $C$  оси упакованы слои из октаэдров  $CrS_2$ , разделенные слоями тетраэдрических позиций, половина которых занята ионами меди. Соединение является анизотропным полупроводником при комнатной температуре, антиферромагнетиком с несоизмеримой магнитной структурой при температурах, ниже 40К, и супериоником при температурах, выше 670К. Сочетание физических свойств, характерных для иоников, магнетиков, полупроводников, дополняется возможностью управления физическими параметрами этого вещества с помощью катионного замещения, выбора технологии синтеза, внешнего воздействия (электрическое, магнитное поля, световое излучение). При рассмотрении электронных и магнитных свойств  $CuCrS_2$  и твердых растворов на его основе, как правило, использовались модели, в которых зарядовое состояние соответствовало ситуации  $Cu^+Cr^{3+}S_2^{2-}$ . В то же время результаты исследований резонансных свойств соединений  $CuCr_{1-x}V_xS_2$  указывали на присутствие двухвалентных ионов меди.



Отсутствие в литературе экспериментальных данных по исследованию зарядового состояния ионов в дисульфидах хрома-меди, с одной стороны, и их необходимость для понимания природы физических явлений в данных веществах, с другой стороны, определяют актуальность выбранной темы и объектов исследования кандидатской диссертации Е.В. Коротаяева.

К достоинствам работы несомненно относится выбранный комплексный метод исследования, включающий как проведение трудоемких экспериментов с привлечением современных высокохарактеристических спектроскопических методов исследования электронной структуры химических соединений (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рентгено-эмиссионная спектроскопия, рентгеновская абсорбционная спектроскопия), так и современных теоретических методов исследования (FDMNES –finite-difference method for near edge structure, DFT-density functional theory) особенностей электронного и пространственного строения ванадий-замещенных слоистых дисульфидов.

К основным и важным результатам работы можно отнести следующие:

1. С помощью методов РФЭС, РЭС и статической магнитометрии найдено зарядовое распределение в дисульфиде хрома-меди, соответствующее  $\text{Cu}^+\text{Cr}^{3+}\text{S}^{2-}_2$  при комнатной температуре. Впервые установлено, что в результате замещения ионов хрома ионами ванадия формируется зарядовая конфигурация  $\text{Cu}^{0+\delta}(\text{Cr}^{(4-\delta)+})_{1-x}(\text{V}^{(4-\delta)+})_x\text{S}^{2-}_2$  для  $(0.05 \leq X \leq 0.10; \delta \rightarrow 0)$  и  $\text{Cu}^+(\text{Cr}^{3+})_{1-x}(\text{V}^{3+})_x\text{S}^{2-}_2$  для  $0.15 \leq X \leq 0.40$ .
2. На основании результатов экспериментальных исследований рентгеновских эмиссионных спектров валентной полосы ( $\text{Cu}(L\alpha)$ ,  $\text{Cr}(K\beta_{2,5})$ ,  $\text{V}(L\alpha)$ ,  $\text{S}(K\beta_{1,x})$ ) и К-спектров поглощения меди, хрома, ванадия, серы, а также квантово-механических расчетов атомных парциальных плотностей (метод DFT) определена структура электронного спектра  $\text{Cu}^+\text{Cr}^{3+}\text{S}^{2-}_2$  и его ванадий – замещенных твердых растворов. Показано, что дно зоны проводимости в  $\text{Cu}^+\text{Cr}^{3+}\text{S}^{2-}_2$  образовано 3d-состояниями ионов хрома, в более высокоэнергетической области расположены смешанные пр-состояния серы

и  $ns$ -,  $np$ - состояния меди). Максимум распределения плотности занятых  $3p$ -состояний серы расположен в глубине валентной зоны. В области вершины валентной зоны расположены максимумы распределения плотности занятых  $3d$ -состояний ионов металлов. При катионном замещении вклад занятых и свободных состояний ванадия локализуется в окрестности вершины валентной зоны и дна зоны проводимости, что указывает на сужение запрещенной зоны.

3. Для  $CuCr_{1-x}V_xS_2$  с составами  $0 \leq x \leq 0.40$  ионы меди располагаются в тетраэдрических позициях ромбоэдрической решетки, тогда как атомы ванадия замещают атомы хрома в октаэдрических позициях.

4. Квантово-химические расчеты позволили установить наличие диэлектрической щели в электронном спектре  $Cu^+Cr^{3+}S_2$ , величина которой (0.29 эВ) близка к литературным данным, полученным при измерении удельного электросопротивления.

5. Результаты РФЭС, РЭС, оже-спектроскопии и магнето-химических измерений показали присутствие на поверхности образцов двухвалентных ионов меди и разновалентных ионов хрома, ванадия и серы.

Положительным моментом диссертации является получение обширной и новой экспериментальной информации о характере локальных окружений атомов, распределениях электронной плотности, особенностях энергетического спектра сложных химических соединений, к которым относятся слоистые дисульфиды, согласование результатов экспериментальных и теоретических исследований, выполненных диссертантом, с известными магнито-резонансными данными и данными исследования электрических свойств ванадий-замещенных дисульфидов хрома-меди. Это позволяет предполагать возможность использования найденных автором алгоритмов модельных расчетов для предсказания свойств новых твердых растворов на основе дисульфида хрома-меди.



Автореферат диссертации написан корректно, ясно изложены цель и научные задачи, методы исследования, основные результаты и выводы работы. Представленные в автореферате диссертационной работы результаты представляют научный и практический интерес. Публикации автора и автореферат диссертации достаточно полно отражают содержание работы.

Автореферат диссертации Е.В. Коротаева удовлетворяет всем требованиям ВАК, предъявляемым к авторефератам кандидатских диссертаций. Автор Е.В. Коротаев заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Доктор физико-математических наук, профессор,  
Главный научный сотрудник  
Лаборатории резонансных свойств магнито-  
упорядоченных веществ ФГБУН  
Института физики им. Л.В. Киренского  
Сибирского отделения РАН  
660036, г. Красноярск,  
Академгородок, 50, стр. 38;  
Тел. (3912)43-26-35

Подпись *Герман Антонович Петраковский*  
Зав. отделом кадр. зап.  
Института физики им. Л.В. Киренского  
Сибирского отделения РАН

*J.I.*  
Герман Антонович Петраковский

Кандидат физико-математических наук, доцент  
Старший научный сотрудник  
Лаборатории резонансных свойств магнито-  
упорядоченных веществ ФГБУН  
Института физики им. Л.В. Киренского  
Сибирского отделения РАН  
660036, г. Красноярск,  
Академгородок, 50, стр. 38;  
Тел. (3912)43-26-35

Галина Михайловна Абрамова

Подпись *Галина Михайловна Абрамова*  
Зав. отделом кадр. зап.  
Института физики им. Л.В. Киренского  
Сибирского отделения РАН

Дата: 07.10.2015