

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.051.01
на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук, ФАНО
ПО ДИССЕРТАЦИИ **Коротаева Евгения Владимировича**
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 18 ноября 2015 года № 15

О присуждении *Коротаеву Евгению Владимировичу*, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «Рентгеноспектральные и рентгеноэлектронные исследования электронного строения слоистых дисульфидов меди-хрома $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ » в виде рукописи по специальности 02.00.04 – физическая химия (физико-математические науки) принята к защите *27 мая 2015 г., протокол № 9* диссертационным советом Д 003.051.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) (630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012г. № 105/нк).

Соискатель *Коротаев Евгений Владимирович*, 1986 года рождения, на момент защиты диссертации работает в лаборатории физической химии конденсированных сред ИНХ СО РАН в должности инженера 1 категории. В период подготовки диссертации с июня 2009 г. по сентябрь 2011 г. обучался в очной аспирантуре ИНХ СО РАН. В 2009 году соискатель окончил Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Новосибирский государственный технический университет» по специальности – электроника и микроэлектроника.

Диссертация выполнена в лаборатории физической химии конденсированных сред в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель – доктор физико-математических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ *Мазалов Лев Николаевич* работает в лаборатории физической химии конденсированных сред ИНХ СО РАН в должности главного научного сотрудника.

Официальные оппоненты:

– *Боронин Андрей Иванович*, гражданин Российской Федерации, доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник, руководитель группы исследования нанесенных металл-оксидных катализаторов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск;

– *Толочко Борис Петрович*, гражданин Российской Федерации, доктор химических наук, заведующий лабораторией методов синхротронного излучения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела и механохимии

Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск – дали **положительные отзывы** о диссертации.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН) в своем **положительном заключении**, составленном главным научным сотрудником лаборатории рентгеновской спектроскопии ИФМ УрО РАН **д.ф.-м.н., профессором Курмаевым Эрнстом Загидовичем**, и утвержденном директором ИФМ УрО РАН **академиком Устиновым Владимиром Васильевичем**, указала, что «...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...Представленная к защите диссертация является законченным научным исследованием и отвечает всем требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям... Отзыв о диссертационной работе Коротаева Е.В. рассмотрен и одобрен на заседании Ученого совета ИФМ УрО РАН (протокол №15 от 14 октября 2015г.)».

По теме диссертации соискатель имеет 6 опубликованных статей в рецензируемых российских журналах, входящих в перечень рекомендованный ВАК РФ, все статьи входят в систему цитирования Web of Science. Общий объем опубликованных работ составляет 35 стр. (2,2 печ. л.), 19 работ опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Коротаев Е.В., Федоренко А.Д., Мазалов Л.Н., Крючкова Н.А., Соколов В.В., Филатова И.Ю., Пичугин А.Ю., Перегудова Н.Н., Лаврухина С.А. Рентгеноспектральные исследования ванадийсодержащих слоистых дисульфидов меди-хрома // Журн. структур. химии. – 2011. – Т. 52, Приложение. – С. 49-54.
2. Коротаев Е.В., Перегудова Н.Н., Мазалов Л.Н., Соколов В.В., Калинин А.В., Крючкова Н.А., Диков Ю.П., Булеев М.И., Филатова И.Ю., Пичугин А.Ю. Рентгеноэлектронные спектры порошкообразных и монокристаллических дисульфидов меди-хрома // Журн. структур. химии. – 2012. – Т. 51, № 6. – С. 1212-1215.
3. Смирнова Ю.О., Смоленцев Н.Ю., Гуда А.А., Солдатов М.А., Квашина К.О., Глатзел П., Коротаев Е.В., Солдатов А.В., Мазалов Л.Н. Локальное окружение примесных атомов ванадия в $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$: Анализ методом спектроскопии поглощения // Оптика и спектроскопия. – 2013. – Т. 114, № 3. – С. 115-119.

На автореферат диссертации поступило 11 отзывов. Все отзывы положительные, 6 отзывов – с замечаниями. Отзывы поступили: от главного научного сотрудника **д.ф.-м.н., профессора Петраковского Г.А.** и старшего научного сотрудника **к.ф.-м.н. Абрамовой Г.М.** лаборатории резонансных свойств магнитоупорядоченных веществ ФГБУН Института физики им. Л.В. Киренского, г. Красноярск; от главного научного сотрудника **д.ф.-м.н., профессора Фарберовича О.В.** Международного исследовательского центра «Интеллектуальные материалы» ФГАОУ ВО «Южный федеральный

университет», г. Ростов-на-Дону; от профессора кафедры «Физика» *д.ф.-м.н., профессора Кочура А.Г.* ФГБОУ ВПО «Ростовский государственный университет путей сообщения», г. Ростов-на-Дону; от профессора кафедры теоретической физики *д.ф.-м.н., профессора Басалаева Ю.М.* ФГБОУ ВПО «Кемеровского государственного университета», г. Кемерово, от главного научного сотрудника *д.ф.-м.н., профессора Шабановой И.Н.* лаборатории рентгеноэлектронной спектроскопии ФГБУН «Физико-технический институт УрО РАН», г. Ижевск; от профессора кафедры физики твердого тела и наноструктур *д.ф.-м.н., профессора Терехова В.А.* ФГБОУ ВО «Воронежского государственного университета», г. Воронеж; от ведущего научного сотрудника *д.ф.-м.н. Тетерина А.Ю.* лаборатории прецизионной спектроскопии Центра фундаментальных исследований ФГУП Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», г. Москва; от профессора кафедры полупроводниковых приборов и микроэлектроники *д.т.н., профессора Гридчина В.А.* ФГБОУ ВО «Новосибирского государственного технического университета», г. Новосибирск; от профессора кафедры физики конденсированного состояния *д.ф.-м.н. Титова А.Н.* Института естественных наук Уральского федерального университета им. первого президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, от профессора кафедры «Теоретической и экспериментальной физики» *д.х.н., профессора Вовны В.И.* ФГБОУ ВПО «Дальневосточный федеральный университет», г. Владивосток; от директора *д.ф.-м.н., профессора Сухорукова В.Л.* Научно-исследовательского института физики ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», г. Ростов-на-Дону.

Замечания к автореферату относятся к недочетам в оформлении, большинство замечаний носят рекомендательный или уточняющий характер. Замечаний к выводам нет. Все отзывы заканчиваются выводом, что по научному уровню, значимости результатов и общему объему исследований диссертационная работа Е.В. Коротаева **полностью соответствует** требованиям, которые ВАК РФ предъявляет к кандидатским диссертациям, а ее автор – Е.В. Коротаев – заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их компетентностью в области рентгеновской, рентгеноэлектронной спектроскопии и синхротронного излучения, а также в области исследования физико-химических свойств функциональных материалов, что подтверждается наличием публикаций оппонентов и ведущей организации в данной области исследований.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

установлено, что максимумы распределения плотностей занятых *d*-состояний металлов и *p*-состояний серы расположены, соответственно, в области вершины валентной зоны и в глубине валентной зоны CuCrS_2 , дно зоны проводимости образовано *d*-состояниями хрома; *p*-состояния серы и *s*-, *p*-состояния меди находятся в более высокоэнергетической области; при замещении атомов хрома атомами ванадия занятые и свободные *d*-состояния ванадия располагается в области вершины валентной зоны и дна зоны проводимости;

показано, что в матрице CuCrS_2 распределение зарядов на атомах описывается зарядовой конфигурацией $\text{Cu}^+\text{Cr}^{3+}(\text{S}^{2-})_2$; частичное замещение атомов хрома на атомы ванадия приводит к зарядовой конфигурации $\text{Cu}^{0+\delta}(\text{Cr}^{(4-\delta)+})_{1-x}(\text{V}^{(4-\delta)+})_x(\text{S}^{2-})_2$ ($\delta \rightarrow 0$) при $x=0,05 \div 0,10$, зарядовая конфигурация описывается как $\text{Cu}^+(\text{Cr}^{3+})_{1-x}(\text{V}^{3+})_x(\text{S}^{2-})_2$ при $x=0,15 \div 0,40$;

предложен подход к исследованию распределения атомов ванадия и меди по кристаллографическим позициям решетки $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0 \div 0,40$) на основании анализа тонкой структуры рентгеновских спектров вблизи К-краев поглощения этих атомов;

показано, что расположение всех атомов меди в α -тетраэдрических позициях межслоевых промежутков приводит к наличию щели между занятыми и свободными состояниями (0,29 эВ), но полупроводниковый характер проводимости CuCrS_2 меняется на металлический, когда все атомы меди расположены в октаэдрических позициях;

установлено, что на поверхности поликристаллических порошков $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ присутствуют состояния хрома Cr^0 , Cr^+ , Cr^{2+} , Cr^{6+} , меди Cu^{2+} , ванадия V^0 , V^+ , V^{2+} , и серы S^0 , S^+ , S^{4+} , S^{6+} , что может влиять на магниторезистивные свойства $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

изучено экспериментально и теоретически изменение парциального состава электронных состояний в валентной зоне и зоне проводимости $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ при замещении атомов хрома атомами ванадия;

показано, что в $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ при $x=0,05 \div 0,10$, где наблюдается максимальная ионная проводимость, атомы меди находятся в состоянии, близком к Cu^0 (зарядовая конфигурация $\text{Cu}^{0+\delta}(\text{Cr}^{(4-\delta)+})_{1-x}(\text{V}^{(4-\delta)+})_x(\text{S}^{2-})_2$ ($\delta \rightarrow 0$)), что, в рамках ионной модели, соответствует их наименьшему взаимодействию с серой;

установлено, что атомы меди и хрома в зарядовых состояниях Cu^{2+} и Cr^{2+} , с существованием которых, согласно литературным данным, связано колоссальное магнетосопротивление $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$, находятся на поверхности поликристаллических порошков.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

результаты комплексного экспериментального и теоретического исследований электронной структуры изучаемых соединений полезны для предсказания и интерпретации физико-химических свойств $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0 \div 0,40$), в частности, электропроводности, ионной проводимости и магниторезистивных свойств;

разработанный подход к анализу тонкой структуры рентгеновских спектров вблизи К-краев поглощения атомов меди и ванадия может использоваться для обнаружения различий в пространственном строении образцов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ синтезированных в разных условиях.

Достоверность и надежность результатов исследования обеспечена применением комплекса независимых, взаимодополняющих высокоинформативных спектроскопических методов исследования образцов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0 \div 0,40$), проведением теоретических расчетов энергетического спектра, а также особенностей тонкой структуры рентгеновских спектров, используя программные пакеты ADF 2013 и FDMNES для

квантово-химических расчетов и стандартные программные пакеты для обработки экспериментальных спектров.

Личный вклад соискателя состоит в получении и обработке рентгеновских эмиссионных спектров, К-спектров поглощения меди, хрома, ванадия и серы, участии в проведении экспериментальных рентгеноэлектронных исследований и обработке спектров, отладке и модернизации спектрометров УРС-2И, «Стеарат», написании программного кода на языке C++, осуществляющего исправление формы рентгеновских спектров на ширину внутреннего уровня и ширину функции аппаратурного искажения, аттестации изучаемых образцов методами рентгенофазового, количественного рентгеноспектрального, оже-электронного, рентгеновского микронзондового анализа, статической магнетохимии, анализе результатов и отборе пригодных для исследования образцов, моделировании структуры главных К-краев поглощения и энергетического спектра изучаемых соединений с помощью квантово-химических программных пакетов (FDMNES, ADF 2013), постановке задач и составлении плана проведения исследований совместно с научным руководителем, в подготовке и написании публикаций совместно с научным руководителем и соавторами.

Диссертационный совет Д 003.051.01 на заседании *18 ноября 2015 г., протокол №15* пришел к выводу о том, что диссертация соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» от 24 сентября 2013 г. № 842, т.е. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой выявлены особенности электронного и пространственного строения перспективных функциональных материалов для современной электроники – слоистых дисульфидов $\text{CuCr}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ ($x=0\div 0,40$) с помощью методов рентгеновской фотоэлектронной, рентгеновской эмиссионной и рентгеновской абсорбционной спектроскопии с привлечением современных теоретических методов расчета электронной структуры, и принял решение присудить *Коротаеву Евгению Владимировичу* ученую степень кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 25 (двадцати пяти) человек, из них 13 (тринадцать) докторов наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, участвовавших в заседании и голосовании, из 33 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени – 21 (двадцать один), против присуждения учёной степени – 4 (четыре), недействительных бюллетеней – 0(нет).

Председатель диссертационного совета
чл.-к. РАН

Федин Владимир Петрович

Ученый секретарь диссертационного совета
д.ф.-м.н.

Надолинный Владимир Акимович

18.11.2015 г.

