

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию Постникова Михаила Сергеевича
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8.
Физика конденсированного состояния
на тему: « СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ИНТЕРКАЛАТНОГО СОЕДИНЕНИЯ Cu_xZrSe_2 »

Представленная работа посвящена актуальной в настоящее время проблеме физики твердого тела — исследованию электронной и атомной структуры поверхности кристаллов слоистых соединений $MeZrSe_2$. Эти соединения являются предметом интенсивных научных исследований и базой для создания целого ряда приборов современной электроники. Низкоразмерные объекты на основе подобных соединений являются уникальными объектами с точки зрения возможности создания квази-одномерных кристаллов с различным характером химической связи внутри соединений. Такие материалы занимают промежуточное положение между молекулярными и нанометрическими структурами. Так, слоистые кристаллы, характеризующиеся наличием собственных мультиатомных слоёв в структуре, соединённых лишь слабыми связями, привлекают внимание исследователей благодаря анизотропным свойствам и возможности получения двумерных систем, таких, как графен, топологические изоляторы 2-го поколения и т. д. Разнообразие соединений обуславливает широкий спектр их свойств и возможных применений в современной технике и технологии, в литографии и нелинейной оптике, в электронике и энергетике.

Целью настоящей работы являлось выявление закономерностей в параметрах, характеризующих формирование полупроводников в твердотельном агрегатном состоянии (поверхность, монокристалл) с применением разнообразных спектроскопических методик и реакционную способность этих материалов.

Работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка используемой литературы. Полный объем работы составляет 151 страницу, включая 70 рисунков, 8 таблиц, 17 формул. Список литературы содержит 95 наименований.

Во введении отражена проблематика представленной работы в контексте состояния данной области знаний. Обоснована актуальность выбранной темы, на основании чего сформулирована цель работы, а также задачи, необходимые для достижения поставленной цели. Отдельно описаны научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава представляет собой обзор литературных данных.

Вторая глава содержит в себе сведения об используемых в данной работе методах исследования и выбранном способе синтеза и пробоподготовки. Описан синтез кристаллов, позволяющий получить кристаллы с большими размерами монокристаллических блоков. Описана характеристика выращенных кристаллов.

Глава 3 посвящена исследованию электронной структуры семейства CuZrSe_2 для выяснения влияния меди в различных кристаллографических позициях на свойства материала.

Глава 4 содержит в себе основные результаты исследования термодинамических характеристик методом ЭДС электрохимических ячеек.

Глава 5 посвящена исследованию физических свойств кристаллов CuZrSe_2 .

В заключении перечислены основные полученные результаты диссертации и сформулированы выводы. Диссертация завершается списками публикаций автора по материалам диссертации и цитируемой литературы.

Комплексные исследования, проведенные автором диссертации, который использовал такие методы как твердофазный синтез поликристаллов, газотранспортный синтез монокристаллов, порошковая и монокристаллическая дифракция, анализ кристаллической структуры методом Ритвельда, сканирующая электронная микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рентгеновская резонансная фотоэлектронная спектроскопия, рентгеновская спектроскопия поглощения, измерение температурной зависимости магнитной восприимчивости, измерение электропроводности на постоянном токе, измерение коэффициентов отражения и пропускания в ИК области, измерение ЭДС электрохимических ячеек, сканирующая туннельная микроскопия позволили получить ряд важных и интересных результатов, среди которых следует выделить следующие:

1. Впервые синтезирована фаза Cu_xZrSe_2 (при комнатной температуре Cu_xZrSe_2 ($0 < x \leq 0.55$, $\Delta x = 0.05$) и выращены монокристаллы $\text{Cu}_{0.1}\text{ZrSe}_2$, $\text{Cu}_{0.2}\text{ZrSe}_2$, $\text{Cu}_{0.3}\text{ZrSe}_2$, $\text{Cu}_{0.42}\text{ZrSe}_2$, $\text{Cu}_{0.6}\text{ZrSe}_2$, Cu_1ZrSe_2 . Установлена термическая область устойчивости материала $\text{Cu}_{1.0}\text{ZrSe}_2$. Изучена кристаллическая структура Cu_xZrSe_2 , включая распределение меди в ZrSe_2 по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям в зависимости от содержания меди и температуры.
2. Получена концентрационная зависимость свободной энергии Гиббса образования системы Cu_xZrSe_2 .
3. Методом фотоэлектронной спектроскопии впервые изучено влияние интеркаляции на спектры валентной зоны и остовных уровней монокристаллов Cu_xZrSe_2 . Методом рентгеновской спектроскопии поглощения впервые изучено локальное окружение меди в ZrSe_2 .
4. Методом сканирующей туннельной микроскопии впервые изучена дефектность монокристаллов CuZrSe_2 , установлено, что она носит характер дефектов по Шоттки.
5. Методом ИК спектроскопии впервые изучено влияние интеркаляции меди в ZrSe_2 на ширину оптической щели и коэффициента отражения. Изучено влияние интеркаляции меди в ZrSe_2 на электросопротивление в диапазоне температур от 10 до 300 К. Изучено влияние интеркаляции меди в ZrSe_2 на плотность состояния на уровне Ферми Cu_xZrSe_2 .
6. Впервые сформулирована модель формирования нецентросимметричных структур в интеркалатных материалах на основе дихалькогенидов переходных металлов с 1T-структурой.

Таким образом **научная новизна** диссертационной работы Постникова Михаила Сергеевича не вызывает сомнений.

Среди достижений можно отметить, что интерпретация экспериментальных данных, полученных при помощи различных методов анализа поверхности на образцах монокристаллов с высоким структурным совершенством, проводилась в тесном сопоставлении с результатами квантово-химического моделирования.

Достоверность и обоснованность полученных результатов и определяется тем, что исследования проводились с использованием

комплекса современных экспериментальных методов, а также современных расчётных подходов, реализованных на высокопроизводительном вычислительном оборудовании.

По диссертации необходимо сделать несколько замечаний:

Следует отметить, что текст диссертации не свободен от сомнительных терминов и неточностей и неаккуратностей.

-Дальнейшее понижение температуры приводит к магнитному упорядочению и одновременно к образованию сегнетоэлектрического порядка [12,35]. Материал становится мультиферроиком [36].

Кристалл по определению мультиферроик, так как при определенной температуре испытывает соответствующий переход.

-Однофазность образцов контролировалась рентгенографически.

Наверно правильное проверялась.

-Для аппроксимации профиля использовалась функция псевдо-Войта (тип профиля пика № 3).

Видимо, имеется в виду функция Фойгта, Войт это что-то медицинское...

-На полученных изображениях для $\text{Cu}_{0.025}\text{ZrSe}_2$ видно, что поверхность кристалла представляет собой тригональную структуру, что согласуется с данными, полученными из рентгеноструктурного анализа.

Поверхность двумерна и не может представлять собой тригональную структуру.

-На белой области слева рисунка 25 виден выпуклый треугольник, который, возможно, свидетельствует о интеркаляции атома в октаэдрическую позицию (см. Рисунок 28).

Треугольник из трех атомов не может быть выпуклым или вогнутым

--Спектры валентной полосы и остовные уровни были получены в РЦ ПМСИ СПбГУ с использованием энергии фотонов 540 эВ и полного энергетического разрешения 0.15 эВ. Спектры валентной полосы, полученные на синхротроне Elettra при энергии фотонов $E_{exc} = 330$ эВ, имели полное энергетическое разрешение 0.17 эВ.

Следовало бы указать, какие данные получены, при каких условиях эксперимента (спектрометр, источник излучения, анод и т.д.)

- на основе данных из [57] построен график сечения фотоионизации $Zr4d$ и $Cu3d$ и $Se4s$ (см. Рисунок 32) и выбрана энергия возбуждения с учетом максимальной разрешающей способности прибора и условий эксперимента $E_{exc} = 330$ эВ, чтобы получить большой вклад состояний Cu и Zr .

Аргументация недостаточна, необходимы уточнения

-Поскольку любой объект является совокупностью большего числа атомов (может наблюдаться как недостаток электронов, так и наоборот, их избыток), вещество обладает собственным зарядом и создает потенциальный барьер на границе раздела тело-вакуум, который необходимо преодолеть вылетающему электрону. Если исследуемое вещество соединено со спектрометром, то величина потенциального барьера будет зависеть только от спектрометра, и будет постоянной для него.

Сомнительное описание

-Используя интегральную интенсивность и сечение фотоионизации [57], был оценен состав исследуемой поверхности монокристаллов. Результаты разложения и состав образцов представлены в таблице 7.

Указываемая точность определения состава 0.01 % не имеет большого смысла, так как зависит помимо интегральной интенсивности и сечения фотоионизации от многих параметров спектрометра и вариантов разложения спектра.

– На схематической иллюстрации электронной структуры Cu_xZrSe_2 (Рисунок 42) следовало бы указать положение уровня Ферми

-Согласно расчетам DOS для $\text{Cu}_{0.125}\text{ZrSe}_2$ и $\text{Cu}_{0.25}\text{ZrSe}_2$ [74], наиболее выраженные изменения на уровне Ферми наблюдаются для состояний $\text{Cu}3p$.

Аргументация недостаточна, необходимы уточнения

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования.

В целом, диссертационная работа отличается большим объёмом исследованного материала. Несмотря на несколько сделанных замечаний, можно дать высокую оценку диссертации по актуальности выбранной темы, объёму проведенных исследований, их новизне и уровню поставленных и решенных научных задач. Она выполнена на современном уровне, что определяет высокую достоверность, как полученных результатов, так и сделанных на основе их анализа выводов. Вошедшие в нее работы докладывались на различных конференциях и опубликованы в ведущих физических и химических журналах. Достоверность и обоснованность результатов диссертационной работы не вызывает сомнений и определяется использованием комплекса современных экспериментальных методов, согласием результатов анализа образцов независимыми методами исследования, воспроизводимостью полученных экспериментальных данных. Результаты диссертации представляют несомненный интерес для многих специалистов, работающих в этой области.

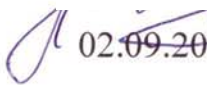
По совокупности разработанных положений, выводов и рекомендаций Диссертация и Автореферат Постникова Михаила Сергеевича «СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНТЕРКАЛАТНОГО СОЕДИНЕНИЯ Cu_xZrSe_2 » удовлетворяют всем требованиям, предъявляемым к диссертациям и установленными Положением о присуждении учёных степеней №842 от 24 сентября 2013 года (с последующими изменениями).

Постников Михаил Сергеевич, безусловно, заслуживает присвоения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент:
Доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник лаборатории
спектроскопии поверхности полупроводников
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки «Институт физики твердого
тела имени Ю.А. Осипяна Российской академии
наук (ИФТТ РАН)»

Ионов Андрей Михайлович

подпись

 02.09.2025

Дата подписания

Подпись сотрудника ИФТТ РАН Ионова А.М.,
удостоверяю:

Ученый секретарь ИФТТ РАН
кандидат физ.-мат. наук





Терещенко А. Н.
02.09.2025

дата

с отзывом ознакомлен
8 сентября 2025 г.
Постников М.С.

Сведения об официальном оппоненте
диссертации Постникова Михаила Сергеевича
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8.
Физика конденсированного состояния
на тему: « СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ИНТЕРКАЛАТНОГО СОЕДИНЕНИЯ Cu_xZrSe_2 »

Официальный оппонент:

Доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник лаборатории
спектроскопии поверхности полупроводников
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки «Институт физики твердого
тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии
наук (ИФТТ РАН)»
Ионов Андрей Михайлович

Контактные данные:

тел.: +7(49679) 2-84-48, e-mail: ionov@issp.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

01.04.07 - «Физика конденсированного состояния»

Адрес места работы:

142432, г. Черноголовка, Московская обл., ул.Академика Осипьяна
д.2.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской
академии наук, лаборатории спектроскопии поверхности
полупроводников

Тел.: +7(49679) 2-84-48; e-mail: ionov@issp.ac.ru

Публикации в сфере исследований, которым посвящена
диссертация:

1. Zhussupbekov Kuanysh, Killian Walsh, Sergey I. Bozhko, Andrey Ionov, Karsten Fleischer, Emma Norton, Ainur Zhussupbekova, Valery Semenov, Igor V. Shvets & Brian Walls //Oxidation of Nb(110): atomic structure of the NbO layer and its influence on further oxidation//Scientific Reports (2020) 10:3794 | <https://doi.org/10.1038/s41598-020-60508-2>
2. Ionov A.M., V.I. Chichkov, A.V. Shamrai, I.V. Il'ichev, A.S. Ksenz, V.I. Orlov, S.V. Egorov, N.N. Orlova, I.V. Shvets, S.I. Bozhko //NbN films on vicinal to the X-cut of LiNbO₃ surfaces// Materials Letters 260 (2020) 126918 <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126918>
3. Oliver J. Clark , Friedrich Freyse , Irene Aguilera , Alexander S. Frolov , Andrey M. Ionov , Sergey I. Bozhko , Lada V. Yashina Jaime Sánchez-Barriga //Observation of a giant mass enhancement in the ultrafast electron dynamics of a topological semimetal// COMMUNICATIONS PHYSICS | (2021) 4:165 | <https://doi.org/10.1038/s42005-021-00657-6> | www.nature.com/commsphys 1
4. Kuanysh Zhussupbekov*, Killian Walshe, Brian Walls,, Andrei Ionov et.al, //Surface Modification and Subsequent Fermi Density Enhancement of Bi(111)// *Phys. Chem. C* 2021, 125, 10, 5549–5558 **March 5, 2021**//<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c07345>
5. E.V. Tarkaeva, V.A. Ievleva, A.I. Duleba, A.V. Muratov, A.M. Ionov, S.G. Protasova, A.Yu. Kuntsevich Amorphous VOx films with a high temperature coefficient of resistance for bolometric applications grown by reactive e-beam evaporation of V metal /// Optical Materials. – 2024. – Vol. 151. – P. 115378.
6. V. D. Rumyantseva, T. A. Ageev , D. Voropai , D. V. Golubev, A. M. Ionov, R. N. Mozhchil, M. E. Matis, O. I. Koifman, A. I. Kolobanov, and V. V. Fomichev,
Synthesis and Spectroscopic Studies of Rhenium Tetraarylporphyrin Complexes
Russian Journal of General Chemistry, 2023, Vol. 93, Suppl. 1, pp. S293–S303. © Pleiades
7. Anatoly A. Ischenko, Mikhail A. Lazov, Elena V. Mironova, Alexey Yu. Putin,
Andrey M. Ionov, Pavel A. Storozhenko

Analysis of nanoparticles and nanomaterials using X-ray photoelectron spectroscopy

Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.

2023;18(2):135–167 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-2-135-167>

8. Samuel Berman, Ainur Zhussupbekova , Brian Walls , Killian Walshe, Sergei I. Bozhko, Andrei Ionov, David D. O'Regan, Igor V. Shvets, and Kuanysh Zhussupbekov

Unraveling the atomic and electronic structure of nanocrystals on superconducting Nb(110): Impact of the oxygen monolayer
PHYSICAL REVIEW B 107, 165425 (2023) published 27 April 2023)
DOI: 10.1103/PhysRevB.107.165425

9. Agafonova Ekaterina, Tepliakova Marina, Luchkin Sergey, Ionov Andrey, Protasova Svetlana, Novikov Artem, Zamoretskov Davlad, Akkuratov Aleksander, V. Stevenson Keith J.,

Stars are Aligned: Triazatruxene Hole Transporting Material Hits the Sweet Spot to Reach 20% Efficiency of Perovskite Solar Cell. Available at SSRN: <https://ssrn.com/abstract=4259060>
or <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4259060>

Solar Energy Materials & Solar Cells 252 (2023) 112168

10.1016/j.solmat.2022.112168

10. S. V. Chekmazov, A. A. Zagitova , A. M. Ionov , S. G. Protasova, V. N. Zverev , A. A. Mazilkin , V. I. Kulakov, and S. I. Bozhko, *

Investigation of Electronic and Atomic Structure and Transport Properties of Black Phosphorus Single Crystals

Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2023, Vol. 17, No. 3, pp. 620–624. © Pleiades Publishing, Ltd., 2023. DOI: 10.1134/S1027451023030035

11. S.I. Bozhko, A.S. Ksenz, D.A. Fokin, D. Rodichev, A.M. Ionov.
Twin boundary formation in Pb thin film under conditions of the quantum confinement effect /

// Applied Physics A: Materials Science and Processing. – 2024. – Vol. 130, Iss. 12. – P. 926.

12. A.F. Redkin, A.M. Ionov, A.N. Nekrasov, A.D. Podobrazhnykh, R.N. Mozhchil

Interaction of platinum with antimony-bearing compounds in NaF fluids at 800 °C and 200 MPA /

// Physics and Chemistry of Minerals. – 2024. – Vol. 51, Iss. 4. – P. 40.
13. A.I. Kolobanov, V.V. Fomichev, A.S. Sigov, A.S. Kumskov, A.M. Ionov, R.N. Mozhchil

Synthesis of nanosized phases with a garnet structure using supercritical CO₂ fluid /

// Solid State Sciences. – 2024. – Vol. 157. – P. 107710.

Официальный оппонент:

Доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник лаборатории
спектроскопии поверхности полупроводников
Федерального государственного бюджетного
учреждение науки «Институт физики твердого
тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии
наук (ИФТТ РАН)»

Ионов Андрей Михайлович

подпись

02.09.2025

Дата подписания

Подпись сотрудника ИФТТ РАН Ионova А.М..
удостоверяю:

Ученый секретарь ИФТТ РАН
кандидат физ.-мат. наук



Терещенко А. Н.

02.09.2025

дата