

ОТЗЫВ

официального оппонента по диссертации Постникова Михаила Сергеевича

«СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНТЕРКАЛАТНОГО СОЕДИНЕНИЯ Cu_xZrSe_2 »,

представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. - Физика конденсированного состояния

Диссертационная работа М.С. Постникова посвящена исследованию изменений кристаллической структуры, транспортных, магнитных свойств, электронной структуры и типов химической связи в слоистых твердых растворах Cu_xZrSe_2 при интеркаляции атомов меди, а также выяснению роли матрицы ZrSe_2 в формировании свойств интеркалированных материалов.

Термин "интеркалаты или интеркалатные соединения" применяется к твердым фазам, образующимся при введении "чужеродных" ионов, атомов или молекул в пространство между слоями/блоками в кристаллической структуре, устойчивой в отсутствие интеркалируемого материала. Интеркалатные соединения, включая клатраты, являются одной из разновидностей материалов, относящихся к системам типа "гость-хозяин". Интеркалатные соединения являются хорошими объектами для изучения физики и химии двумерного состояния. В зависимости от типа интеркаланта и его концентрации они проявляют различные свойства физического и химического характера.

Актуальность диссертационной работы М.С. Постникова в первую очередь обусловлена необходимостью выяснения механизмов, ответственных за формирование электронных и решеточных свойств во впервые синтезированных слоистых твердых растворах Cu_xZrSe_2 при интеркаляции атомов меди. Установление основных механизмов, ответственных за формирование физических свойств таких объектов, является одной из важнейших задач в физике конденсированного состояния. В этом плане представленная к защите диссертация является **актуальной**.

Целью настоящей работы является установление природы устойчивости тетраэдрической координации меди и ее влияние на физические свойства, электронную структуру и термодинамику во впервые синтезированных слоистых твердых растворах Cu_xZrSe_2 при интеркаляции атомов меди.

Для достижения поставленной цели были **решены задачи** экспериментального и методического характера.

1. Разработка технологии синтеза поликристаллических образцов с использованием интеркаляции меди в ZrSe_2 при комнатной температуре. Определение кристаллической структуры синтезированных фаз во всей области гомогенности по меди при температурах до 1000°C . Проведение кристаллохимического анализа строения твердых растворов Cu_xZrSe_2 ($0 \leq x \leq 1$).

2. Разработка технологии выращивания монокристаллов Cu_xZrSe_2 ($0 \leq x \leq 1$) и определение их состава, морфологии и микро- и макроструктуры.

3. Определение концентрационных пределов термодинамической устойчивости материала Cu_xZrSe_2 при комнатной температуре.

4. Методами фотоэлектронной и резонансной фотоэлектронной спектроскопиями установить тип и природу орбиталей образующих гибридные зоны и соответствие их кристаллографическому окружению меди.

5. С использованием физических методов исследований определить тип проводимости в Cu_xZrSe_2 в зависимости от температуры и концентрации меди; плотность состояний на уровне Ферми, исследовать концентрационную зависимость высокочастотной диэлектрической проницаемости, плазменной частоты и времени релаксации; изучить влияние содержания меди на величину и тип оптической щели.

6. На основании анализа результатов комплексных исследований установить природу устойчивости тетра-координации интеркалированных металлов и возможность формирования нецентросимметричной структуры в Cu_xZrSe_2 из-за заполнения только одной из тетраплоскостей.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. При малых концентрациях медь распределена по окта- и тетрапозициям, а при $x > 0.25$ находится исключительно в тетрапозициях, что совпадает с порогом протекания в подрешетке селена, координирующей только одну из тетраплоскостей ($1/6 \approx 0.17$) и указывает на формирование порядка схожего с порядком в Cu_2Se .

2. Химическая связь меди с решеткой как при окта-, так и при тетракоординации имеет ковалентный характер. При окта-координации образуется гибридная зона - $\text{Cu}4s / \text{Zr}4d$ и $\text{Cu}4s / \text{Se}4p$ при тетра координации. Энергия связи $\text{Cu}4s / \text{Se}4p$ – состояний примерно на 1 эВ выше, чем энергия связи $\text{Cu}4s / \text{Zr}4d$ – состояний, что и стабилизирует тетраэдрическую координацию меди.

3. Ширина оптической щели при тетра-координации интеркаланта увеличивается из-за уменьшения плотности состояний в валентной зоне при переключении состояний $\text{Se}4p$ из валентной зоны в гибридную $\text{Cu}4s / \text{Se}4p$.

4. С увеличением концентрации меди в Cu_xZrSe_2 увеличивается устойчивость слоя схожего с Cu_2Se , поскольку по мере роста заполнения тетрапозиций уменьшается его дефектность

Основные научные результаты и их значимость для науки и производства.

Научная новизна диссертационного исследования не вызывает сомнений. Кратко выделим основные положения. Разрабатываемый автором диссертации подход является **актуальным для развития теоретических представлений** о физико-химических процессах, происходящих при формировании интеркалата Cu_xZrSe_2 и вариации электронной структуры от состава. В частности, впервые изучено влияние процесса интеркаляции на спектры валентной полосы и внутренние уровни монокристаллов Cu_xZrSe_2 , локальное окружение меди, ширину оптической щели и коэффициента отражения, электросопротивление и плотность состояния на уровне Ферми Cu_xZrSe_2 .

На основе полученных данных установлена причина тетраэдрической координации интеркаланта. Основопологающим элементом является снижение потенциала ионизации, приводящее к дестабилизации связи интеркалант-переходный металл и стабилизации связи интеркалант-халькоген. В кристаллохимическом плане проявлением этого процесса

является преимущественное заполнение интеркалантом одной из плоскостей с заполненными тетраэдрически координированными позициями, сопровождающееся формированием нецентросимметричных решеток.

Результаты исследований имеют явно выраженную **практическую значимость** для электроники и фотоники – основываясь на полученных экспериментальных результатах и сделанных на их основе выводах предлагается способ получения материалов с нецентросимметричными решетками, включающие в себя материалы с сегнетоэлектрическими свойствами, в том числе материалов с интеркалированными магнитными атомами, некоторые из которых могут оказаться мультиферроиками.

Достоверность полученных результатов определяется применением взаимодополняющих современных калиброванных методов исследований, сравнением расчетных данных с экспериментальными. Все измерения выполнены на сертифицированном оборудовании, использовались апробированные методики, метрологически аттестованное оборудование, а также хорошая воспроизводимость при проведении измерений на разных образцах одинакового состава. Результаты данного исследования опубликованы в рецензируемых научных изданиях и обсуждались на российских и международных научных конференциях.

Структура и объем диссертации

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** дана общая характеристика работы: обоснована актуальность темы, определены цели и задачи исследования, изложены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, сформулированы защищаемые положения, приведены сведения о достоверности и апробации результатов, основных публикациях, объеме и структуре работы.

В **первой главе** приведен литературный обзор актуального состояния научных исследований в области дихалькогенидов переходных металлов, методов получения и строения интеркалатов на их основе.

Во **второй главе** представлена методическая часть работы: приведены используемые материалы и оборудование для синтеза поликристаллических и монокристаллических интеркалатов Cu_xZrSe_2 , термо- и рентгенографии продуктов синтеза.

Третья глава посвящена изучению электронной структуры интеркалатов с привлечением методов рентгеновской фотоэмиссионной, рентгеновской абсорбционной и резонансной фотоэмиссионной спектроскопий.

В **четвертой главе** рассмотрены термодинамические свойства: определена удельная свободная энергия Гиббса и дана оценка эффективной валентности меди в исследуемых интеркалатах.

В **пятой главе** представлены результаты исследования физических свойств на основе изучения магнитной восприимчивости, электропроводности и оптических спектров отражения в ИК области. Дана оценка величин оптической щели, диэлектрической проницаемости ϵ_∞ , плазменной частоты ω_p и времени релаксации τ .

В **заключении** сформулированы основные результаты работы в виде 9 выводов.

Вопросы и замечания.

1. На стр.25 утверждается: " Атомы меди до состава 0.2 занимают как окта-, так и тетра-позиции, далее они занимают только тетра-позиции". Эти выводы сделаны на основе рентгенографических данных. Как правило, корректность подобных уточнений подтверждается расчетом баланса валентностей с применением соотношений "длина связи - валентность связи" [1, 2, 3]. В диссертации подобный расчет не представлен.

[1]. A. S. Wills, VaList /Program available from <https://www.ccp14.ac.uk>.

[2]. I. D. Brown and D. Altermatt. /Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database// Acta Crystallogr., Sect. B: Struct.Sci., 1985, 41, 244–247.

[3]. N. E. Brese and M. O’Keeffe /Bond-valence parameters for solids.// Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., 1991, 47, 192–197.

2. В разделе 2.2.2 описывается терморентгенографическое исследование интеркалата CuZrSe_2 , но условия его синтеза не представлены.

3. На стр.32. утверждается: " Устойчивость фазы Cu_xZrSe_2 ограничена интервалом температур 525-975 °C". Однако данные табл.2 показывают, что фаза Cu_xZrSe_2 существует только вплоть до 525 °C.

4. Базовое соединение ZrSe_2 известно из далеких 20-х годов прошлого столетия [Crystal structures of Zr S₂ and Zr Se₂/van Arkel, A.E.// Physica (Amsterdam) (1,1921-13,1933),(1924), 4(*), 286-301], может обладать нестехиометрией [. Nonstoichiometry in the Zr Se₂ phase / Gleizes, A.;Jeannin, Y. // Journal of Solid State Chemistry (1970), 1(2), 180-184// Physica Status Solidi A - Applications and Materials (1973), 18(*), 623-631], а его электронная структура определена на основе DFT расчетов [Structural and electronic properties of Zr X₂ and Hf X₂ (X = S and Se) from first principles calculations / Jiang, Hong// Journal of Chemical Physics (2011), 134(*), 204705-1-204705-8]. К сожалению эти работы не были представлены и рассмотрены в литературном обзоре. В заключении главы 1 - литературный обзор, нет анализа литературных данных и на их основе не сформулированы цель и задачи исследования.

5. На стр.22 утверждается, что диссертация содержит четыре главы, а в реальности их **пять!**

Указанные замечания носят частный характер, могут быть пояснены в процессе обсуждения и не снижают в целом научной ценности проведенного диссертационного исследования.

Автореферат. Основное содержание диссертации и выводы полностью отражены в автореферате.

Соответствие работы научной специальности.

Диссертация соответствует паспорту научной специальности **1.3.8 – Физика конденсированного состояния: П1.** - "Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы и свойств неорганических и органических соединений как в кристаллическом (моно- и поликристаллы), так и в аморфном состоянии, в том числе композитов и гетероструктур, в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления"; **П2** - "Теоретическое и экспериментальное исследование физических свойств упорядоченных и неупорядоченных неорганических и органических систем, включая классические и квантовые жидкости, стекла различной природы, дисперсные и квантовые системы, системы

пониженной размерности", **П.7** - "Теоретические расчеты и экспериментальные измерения электронной зонной структуры, динамики решетки и кристаллической структуры твердых тел"

Соответствие содержания диссертационной работы специальности **1.3.8 – Физика конденсированного состояния**, по которой она представляется к защите, подтверждается публикациями в соответствующих журналах и участием в конференциях по профилю выполненного исследования. По материалам диссертации опубликованы 22 печатные работы, в том числе 8 статей в журналах, рекомендованных ВАК, и 14 тезисов докладов в сборниках трудов российских и международных конференций.

Заключение. По мнению оппонента диссертационная работа **Постникова Михаила Сергеевича** на тему **«СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНТЕРКАЛАТНОГО СОЕДИНЕНИЯ Cu_xZrSe_2 »**, представленная на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности **1.3.8 – Физика конденсированного состояния**, представляет собой законченное научное исследование, которое по актуальности и важности решаемых задач, достоверности полученных результатов и обоснованности и значимости сделанных выводов в полной мере удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям в соответствии с п.п. 9-14 "Положения о присуждении ученых степеней" (Постановление Правительства РФ от 24.09.2013 №842 с последующими изменениями), а ее автор, **Постников М.С.** заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальностям **1.3.8 – Физика конденсированного состояния**.

Я, **Зубков Владимир Георгиевич**, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Официальный оппонент:

главный научный сотрудник лаборатории структурного и фазового анализа ФГБУН ИХТТ УрО РАН, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник

 **Зубков Владимир Георгиевич**

Адрес: 620110, Свердловская обл., г. Екатеринбург, ул. Анатолия Мехренцева, д.46, кв. 17.

Телефон (мобильный) +7(902)2657858

E-mail: zubkov@ihim.uran.ru

" 3 " сентября 2025 г.

Подпись **Зубкова В.Г.** ЗАВЕРЯЮ:

ученый секретарь ФГБУН ИХТТ УрО РАН, к.х.н.

с отзывом ознакомлен
10 сентября 2025 г.
иов М.С.



СВЕДЕНИЯ
об официальном оппоненте

Фамилия, Имя, Отчество (полностью)	Место основной работы - полное наименование организации (с указанием полного почтового адреса, телефона (при наличии), адреса электронной почты (при наличии)), должность, занимаемая им в этой организации (полностью с указанием структурного подразделения)	Ученая степень (с указанием отрасли наук, шифра и наименования научной специальности, по которой им защищена диссертация в соответствии с действующей Номенклатурой специальностей научных работников)	Ученое звание
Зубков Владимир Георгиевич	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, 620077, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91, +7(343) 374-52-19, zubkov@ihim.uran.ru Главный научный сотрудник лаборатории структурного и фазового анализа	доктор физико-математических наук, 1.4.4. (02.00.04) Физическая химия	Старший научный сотрудник
Основные публикации по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций):			
1. Baklanova Y.V., Lipina O.A., Chufarov A.Y., Surat L.L., Tyutyunnik A.P., Kellerman D.G., Zubkov V.G. /Crystal structure, infrared luminescence and magnetic properties of Tm^{3+}-doped and Tm^{3+}, Dy^{3+}-codoped $BaY_2Ge_3O_{10}$ germanates // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2021. – Т. 32. – С. 14976. – DOI: 10.1007/s10854-021-06051-w 2. Lipina O.A., Surat L.L., Chufarov A.Y., Tyutyunnik A.P., Zubkov V.G. / Upconversion luminescence and ratiometric temperature sensing behavior of Er^{3+}/Yb^{3+}-codoped $CaY_2Ge_3O_{10}$ germanate // Mendeleev Communications. – 2021. – Vol. 31. – № 1. – P. 113-115. – DOI: 10.1016/j.mencom.2021.01.035. 3. Lipina O.A., Surat L.L., Chufarov A.Y., Tyutyunnik A.P., Enyashin A.N., Baklanova Y.V., Chvanova A.V., Zubkov V.G., Mironov L.Y., Belova K.G. /Structural and spectroscopic characterization of a new series of $Ba_2Re_2Ge_4O_{13}$ (Re = Pr, Nd, Gd, and Dy) AND $Ba_2Gd_2-XeU_xGe_4O_{13}$ tetragermanates // Dalton Transactions. – 2021. – Vol. 50. – № 31. – P. 10935-10946. – DOI: 10.1039/d1dt01780b. 4. Kellerman D.G., Kalinkin M.O., Akulov D.A., Abashev R.M., Zubkov V.G., Surdo A.I., Medvedeva N.I., Kuznetsov M.V. / On the energy transfer in $LiMgPO_4$ doped with rare-earth elements // Journal of Materials Chemistry C. – 2021. – Vol. 9. – № 34. – P. 11272-11283. – DOI: 10.1039/d1tc02211c.			

5. Липина О.А., Сурат Л.Л., Меленцова А.А., Бакланова Я.В., Чуфаров А.Ю., Тютюнник А.П., Зубков В.Г. / $\text{BaYb}_{2-x}\text{Er}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ И $\text{BaY}_{2-10y}\text{Yb}_{9y}\text{Er}_y\text{Ge}_3\text{O}_{10}$: люминесцентные свойства, перспективы использования для бесконтактного определения температуры // Физика твердого тела. – 2021. – Т. 63. – № 7. – С. 944. DOI: 10.21883/FTT.2021.07.51046.050
6. Чванова А.В., Липина О.А., Чуфаров А.Ю., Тютюнник А.П., Бакланова Я.В., Сурат Л.Л., Зубков В.Г. / $\text{Ba}_2\text{Gd}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Ge}_4\text{O}_{13}$: люминесцентные свойства, перспективы использования для бесконтактной термометрии и светоизлучающих диодов // Журнал неорганической химии. – 2023. – Vol. 68. – № 3. – Р. 383-392. – DOI: 10.31857/S0044457X22601353.
7. A.A. Melentsova, O.A. Lipina, A.Y. Chufarov, A.P. Tyutyunnik, V.G. Zubkov / Microwave-assisted synthesis and luminescence properties of $\text{NaYb}_{1-x}\text{Er}_x\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{1-y}\text{Yb}_{3y/4}\text{Er}_{y/4}\text{GeO}_4$ olivines // Journal of Solid State Chemistry 322 (2023) 123946, DOI: 10.1016/j.jssc.2023.123946 (IF = 3.3) Q2.
8. O.A. Lipina, L.L. Surat, A.Yu. Chufarov, I.V. Baklanova, A.N. Enyashin, M.A. Melkozerova, A.P. Tyutyunnik, V.G. Zubkov / Structural, electronic and optical properties of $\text{BaRE}_6(\text{Ge}_2\text{O}_7)_2(\text{Ge}_3\text{O}_{10})$ ($\text{RE} = \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) compounds and $\text{BaYb}_6(\text{Ge}_2\text{O}_7)_2(\text{Ge}_3\text{O}_{10}):\text{Tm}^{3+}$ and $\text{BaLu}_6(\text{Ge}_2\text{O}_7)_2(\text{Ge}_3\text{O}_{10}):\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ phosphors: potential applications in temperature sensing // Dalton Transactions 52 (2023) 7482–7494. DOI: 10.1039/d3dt00269a (IF = 4.0) Q1.
9. Lipina O.A., Chvanova A.V., Surat L.L., Baklanova Y.V., Chufarov A.Y., Tyutyunnik A.P., Zubkov V.G. / Color-tunable luminescence and temperature sensing properties of $\text{Bi}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ or $\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ codoped $\text{Ba}_2\text{Gd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ // Dalton Transactions – 2024. – V. 53(18). – P. 7985-7995. <https://doi.org/10.1039/d4dt00258j> (IF = 3.5) Q1.
10. Melentsova A.A., Lipina O.A., Melkozerova M.A., Enyashin A.N., Chufarov A.Yu., Tyutyunnik A.P., Zubkov V.G. / Infrared luminescence properties and energy transfer mechanism in $\text{NaYGeO}_4:\text{Tm}^{3+}$ powders // Ceramics International – 2024. – V. 50(11). – P. 18681-18688. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.02.356> (IF = 5.2) Q1.
11. Melentsova A.A., Lipina O.A., Chufarov A.Y., Tyutyunnik A.P., Zubkov V.G. / Energy transfer mechanism in infrared-emitting $\text{NaYGeO}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ phosphors // Ceramics International, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.09.300> (IF = 5.2) Q1
12. Akulov D.A., Kalinkin M.O., Abashev R.M., Zubkov V.G., Surdo A.I., Kellerman D.G. / Intrinsic defect related optical properties of pure and rare-earth-doped LiMgPO_4 // Optical Materials – 2024. – V. 150. – P. 115187. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.115187> (IF = 3.8) Q1
13. O. A. Lipina, Yana V Baklanova, Ilya S. Popov, Lyudmila L. Surat, A. Yu. Chufarov, A. P Tyutyunnik, A.A. Rybnikova and V. G. Zubkov/ Structural and spectroscopic characterization of $\text{Ba}_3\text{RE}_2(\text{Ge}_3\text{O}_9)_2$ ($\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) and $\text{Ba}_3\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{Ge}_3\text{O}_9)_2$ cyclogermanates// Journal of Physics D: Applied Physics 2024 58, 9, 095302. DOI 10.1088/1361-6463/ad9f78 (IF=3.1) Q2
14. M. A. Melkozerova, T. V. Dyachkova, A. P. Tyutyunnik, A. Yu. Chufarov, M. Yu. Artyomov, A. N. Kiryakov, V. G. Zubkov/ Fabrication of translucent $\text{NaLa}_9(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$ nanoceramics under high pressure and high temperature// Ceramics International 51 (2025) 10643-10649. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.12.495> (IF=5.1) Q1

Сведения на г.н.с., д.ф.-м.н. Зубкова В.Г. ЗАВЕРЯЮ:
 ученый секретарь ФГБУН ИХТТ УрО РАН, к.х.н. Липина
 " 3 " сентября 2025 г.



Handwritten signature in blue ink.