

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ

Физический ИНСТИТУТ



имени

П.Н. Лебедева

Российской академии наук

Ф И А Н

119991, Москва, ГСП-1

Ленинский проспект, 53, ФИАН

Телефоны: +7 (499) 135 14 29

+7 (499) 132 65 54

Телефакс: +7 (499) 135 78 80

E-mail: office@sci.lebedev.ru

www.lebedev.ru

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора по научной работе
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Физического института
им. П. Н. Лебедева РАН
д.ф.-м.н., профессор Рябов В.А.

« 05 » сентября 2025 г.

Отзыв ведущей организации

на диссертационную работу Постникова Михаила Сергеевича «Структура и физические свойства интеркалатного соединения Cu_xZrSe_2 », представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

Актуальность темы диссертации

Дизайн новых материалов с заданными свойствами — одно из ключевых направлений науки, определяющее пределы функциональности любых приборов. Дихалькогениды переходных металлов вызывают огромный интерес, поскольку их свойства могут быть полупроводниковыми, металлическими, магнитными, сверхпроводящими, в них наблюдаются коррелированные фазы и мемристивные эффекты в зависимости от состава. В настоящее время особое внимание уделяется атомно-тонким слоям и гетероструктурам данных слоистых материалов. Интерес к изучению интеркалированных дихалькогенидов переходных металлов связан с возможностью дополнительно менять свойства материала путем внедрения различных объектов в межслоевое пространство.

В настоящее время природа химической связи интеркалированного металла в случае октаэдрической координации внедренного атома хорошо изучена. Химическая связь возникает за счет гибридизации состояний интеркалированного металла и d_{z^2} орбиталей переходного металла решетки-хозяина. Экспериментальные данные о химической связи интеркалированного атома с основной решеткой в случае тетраэдрической координации

практически отсутствуют из-за экспериментальных трудностей.

Диссертация посвящена изучению кристаллической и электронной структуры, термодинамики и физических свойств соединения Cu_xZrSe_2 с тетраэдрически координированным заполнением интеркаланта.

Целью исследования является выяснение причины устойчивости тетраэдрической координации меди и ее влияние на физические свойства, электронную структуру и термодинамику материала Cu_xZrSe_2 . Для достижения этой цели решен ряд задач, включающих в себя синтез и всестороннюю характеризацию поликристаллических и монокристаллических образцов Cu_xZrSe_2 . Примечательно, что полученные в работе материалы относятся к классу слоистых, что открывает возможности создания приборов прибор на основе отщепленных слоев, а управляемые ферроэлектрические свойства открывают функционал данных материалов. Таким образом, представленная диссертационная работа, безусловно, является актуальным исследованием.

Структура и содержание диссертации

Работа состоит из введения, литературного обзора, четырех глав, заключения и списка используемой литературы. Общий объем диссертации составляет 151 страницу, включая 70 рисунков, 8 таблиц и 17 формул. Список литературы содержит 95 наименований.

Во Введении обоснована актуальность темы диссертации, поставлена цель работы и сформулированы задачи для ее решения, обозначена научная новизна, приведены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен литературный обзор, в котором приведено текущее состояние проблемы. Показано, что в интеркалатных материалах хорошо изучена химическая связь в случае октаэдрически координированного интеркаланта, а в случае тетраэдрической координации данных практически нет.

Во второй главе подробно изучена кристаллическая структура Cu_xZrSe_2 . Описана методика синтеза поликристаллических образцов методом твердофазной реакции при комнатной температуре. Отмечено, что такой низкотемпературный метод синтеза позволил избежать фазовых переходов с потерей слоистости в материале Cu_xZrSe_2 . Методом полнопрофильного анализа определено, что медь сначала занимает смешанные тетраэдрически и октаэдрически координированные позиции, а при увеличении концентрации меди больше 0.25 только тетраэдрически координированные селеном позиции. Описана методика синтеза монокристаллов Cu_xZrSe_2 методом газотранспортной реакции. Монокристаллы аттестованы методом EDX на сканирующем электронном микроскопе.

Третья глава посвящена исследованию электронной структуры монокристаллов

Cu_xZrSe_2 . Методом фотоэлектронной спектроскопии исследованы сдвиги основных уровней $\text{Zr}3d$ и $\text{Se}3d$ относительно исходной матрицы ZrSe_2 . Из комплексного изучения спектров валентной полосы, фотоэлектронных спектров внутренних уровней и спектров валентной полосы, полученных в резонансной моде возбуждения, показано наличие примесных гибридных состояний в запрещенной зоне, которые обусловлены гибридизацией $\text{Zr}4d/\text{Cu}4s$ состояний в случае заполнения медью октаэдрически координированных селеном позиций, и $\text{Se}4p/\text{Cu}4s$ состояний в случае тетраэдрического заполнения.

В четвертой главе методом ЭДС электрохимических ячеек изучена термодинамика материала Cu_xZrSe_2 . Показано наличие устойчивого термодинамического состояния при увеличении концентрации меди выше 0.25. Сопоставление данных ЭДС электрохимических ячеек со сдвигом уровня Ферми, полученным из сдвигов внутренних уровней, показало хорошую сходимость при валентно

В пятой главе подробно изучены физические свойства интеркаланта Cu_xZrSe_2 . Установлено, что магнитная восприимчивость данного материала имеет тип Паули. Температурная зависимость сопротивления изменяет тип с активационного на металлической вблизи состава $\text{Cu}_{0.25}\text{ZrSe}_2$. Из спектров оптического отражения получены концентрационные зависимости времени релаксации, высокочастотной диэлектрической проницаемости и плазменной частоты. Показано, что в материале Cu_xZrSe_2 наблюдается два типа оптического перехода – прямой через фундаментальную щель $\text{Se}4p\text{-Zr}4d$ и не прямой между примесными состояниями $\text{Cu}4s/\text{Se}4p$ и $\text{Zr}4d$ зоной проводимости.

В Заключение приведены основные результаты работы:

1. Область растворимости меди в ZrSe_2 при комнатной температуре достигает 50%, что соответствует составу $\text{Cu}_{0.5}\text{ZrSe}_2$. С повышением температуры стабильность интеркалационной фазы быстро снижается, и при нагреве выше 100°C материал Cu_1ZrSe_2 распадается на Cu_2Se и ZrSe_3 .
2. Из анализа заселенности медью кристаллографических позиций, полученных из полнопрофильного анализа порошковой дифракции и рентгеновской спектроскопии поглощения, установлено, что при малых концентрациях медь распределена по октаэдрически и тетраэдрически координированным позициям, а в точке перехода ($x = 0.2$) исключительно в тетраэдрически координированных позициях, что может быть обусловлено формированием слоя, схожего с бинарным халькогенидом Cu_2Se .
3. Плавный сдвиг энергии связи внутренних уровней на 1 эВ говорит о том, что химическая связь меди с решеткой как при октаэдрической, так и при тетраэдрической координации меди имеет ковалентный характер. При октаэдрической координации

образуется гибридная зона $\text{Cu}4s/\text{Zr}4d$, и $\text{Cu}4s/\text{Se}4p$ при тетраэдрической координации.

4. Совпадение сдвига уровня Ферми, полученного из ЭДС электрохимической ячейки и сдвигов энергий связи внутренних уровней, полученных из фотоэлектронной спектроскопии, говорит о незначительности ионного вклада в свободную энергию образования интеркалатного материала.

5. Обнаружен эффект возрастания свободной энергии образования Cu_xZrSe_2 с ростом концентрации меди в области $x > 0.2$, связанный с топологическим переходом – образованием слоя меди, тетраэдрически координированной селеном как в Cu_2Se .

6. Температурная зависимость электропроводности Cu_xZrSe_2 изменяет свой характер с активационного на металлический при увеличении концентрации меди выше 0.2.

7. Параметры спектров электронов проводимости и зависимость плотности состояний на уровне Ферми, полученная из температурной зависимости магнитной восприимчивости, имеют экстремумы в точке с концентрацией меди, близкой к 0.25, что согласуется с точкой перехода заполнения медью только тетраэдрически координированных позиций.

8. Ширина запрещенной зоны, полученная из спектров оптического поглощения, при тетракоординации увеличивается из-за уменьшения дисперсии состояний валентной зоны при переключении состояний $\text{Se}4p$ из валентной зоны в гибридную $\text{Cu}4s/\text{Se}4p$.

9. Увеличение потенциала ионизации решетки-хозяина усиливает связь интеркаланта с ним и стабилизирует заполнение октаэдрически координированных позиций. Снижение потенциала ионизации дестабилизирует эту связь, и становится выигрышна связь с халькогеном, это приводит к тому, что стабильным становится образование слоя с координацией, схожей с бинарным халькогенидом.

Научная новизна

- Синтезирована фаза Cu_xZrSe_2 при комнатной температуре ($0 < x \leq 0.55$, $\Delta x = 0.05$) 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.
- Получена концентрационная зависимость свободной энергии Гиббса образования системы Cu_xZrSe_2 .
- Методом фотоэлектронной спектроскопии изучено влияние интеркаляции на спектры

валентной полосы и внутренние уровни монокристаллов Cu_xZrSe_2 . Методом рентгеновской спектроскопии поглощения впервые изучено влияние интеркаляции меди в ZrSe_2 на локальное окружение меди.

- Методом сканирующей туннельной микроскопии изучена дефектность монокристаллов CuZrSe_2 при малой концентрации меди (на примере $\text{Cu}_{0.025}\text{ZrSe}_2$), установлено, что она носит характер дефектов по Шоттки.
- Методом ИК спектроскопии изучено влияние интеркаляции меди в ZrSe_2 на ширину оптической щели и параметров носителей заряда. 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 .
- Сформулирована модель формирования нецентросимметричных структур в интеркалатных материалах на основе дихалькогенидов переходных металлов с 1Т-структурой. Впервые предложена модель формирования нецентросимметричных структур в интеркалатных материалах на основе дихалькогенидов переходных металлов с 1Т-структурой.

Научная и практическая значимость результатов

В результате данной работы установлена причина тетраэдрической координации интеркаланта. Снижение потенциала ионизации дестабилизирует связь интеркалант-переходный металл и усиливает связь с халькогеном, что приводит к стабилизации состояния с заполненными тетраэдрически координированными позициями. Установлен механизм формирования нецентросимметричных решеток при тетракоординации интеркаланта. Предложен способ получения материалов с нецентросимметричными решетками, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами, а также материалов с интеркалированными магнитными атомами, некоторые из которых могут проявлять свойства мультиферроиков. Дополнительную практическую методическую ценность составляет комплексный подход к исследованию.

Апробация результатов работы и публикации

Все измерения выполнены на сертифицированном оборудовании, использовались апробированные методики, метрологически аттестованное оборудование, а также наблюдалась хорошая воспроизводимость при проведении измерений на разных образцах одинакового состава.

Основное содержание диссертационной работы представлено в 22 публикациях,

включая 8 статей в научных журналах, рекомендованных ВАК, и 14 тезисов докладов в сборниках трудов российских и международных конференций. Две статьи за 2024 г. и 2025 г. отнесены к категории К1 из Перечня рецензируемых научных изданий.

Замечания

По тексту диссертации можно сделать следующие замечания:

1. В положениях, результатах и тексте работы упоминается понятие порог протекания, но не расшифровывается значение этого слова, так, что можно подумать, будто бы речь идет о проводимости, хотя на самом деле речь об атомном упорядочении. Также используется понятие «топологический переход» для интеркаланта между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями. Термин «топологический переход» широко используется в современной литературе и обычно имеет совершенно другое значение.
2. В пятой главе обсуждается магнитная восприимчивость, которая не зависит от температуры, из чего сделан вывод о ее паулиевской природе (формула 9). Данная интерпретация требует двух комментариев. Во-первых в формулу 9 должен помимо плотности состояний входить фактор Ланде, который, потенциально, тоже может зависеть от состава. Во-вторых, существует еще один температурно-независимый механизм магнитной восприимчивости — диамагнетизм Ландау, который в данной работе, очевидно, не учтен.
3. В главе 5.2 анализируются температурные зависимости сопротивления монокристаллов и полученные данные обсуждаются в терминах энергии активации. Данное рассмотрение представляется слишком грубым. Следует отметить, что зависимости слабые: в родительском материале ZrSe_2 рост сопротивления при понижении температуры от 300 до 10 К составляет всего 3 раза. Активационные модели с экспонентами оправданы, когда температуры существенно ниже энергетической щели. В данном случае, если активация происходит на край подвижности, то также надо учитывать температурную зависимость подвижности, при низких температурах — слабую локализацию и, вероятно, температурный дрейф уровня Ферми в запрещенной зоне. Отсутствие данных по эффекту Холла и транспорту перпендикулярно слоям (степени анизотропии) также создает ощущение неполноты транспортной характеристики исследуемой системы.
4. Оптические данные (спектры поглощения) могут быть интерпретированы как в рамках прямозонной структуры, так и в рамках непрямозонной и точно установить, какие именно уровни ответственны за переход не удалось. Вероятно, измерение

температурных зависимостей помогло бы прояснить данный вопрос лучше, поскольку при низкой температуре особенности в инфракрасной области спектра бы существенно поменялись.

5. Актуальность работы сформулирована недостаточно хорошо. Во введении и автореферате необходимо было показать, что решение задачи об управлении положением интеркаланта позволит решить проблемы, стоящие перед электроникой, приборостроением или другими отраслями экономики.

Приведенные выше замечания не снижают общей высокой оценки проделанной диссертационной работы.

Заключение

Диссертация Постникова М.С. является законченным научным исследованием. Достоверность выводов и результатов диссертации, а также их новизна и актуальность не вызывают сомнений. Основные результаты работы опубликованы в ведущих научных журналах, входящих в перечень ВАК, и представлены на российских и международных научных конференциях.

Автореферат и опубликованные работы полностью и правильно отражают содержание диссертации.

Диссертация Постникова Михаила Сергеевича «Структура и физические свойства интеркалатного соединения Cu_xZrSe_2 » удовлетворяет «Положению о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с последующими изменениями), а ее автор заслуживает присуждения степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 — Физика конденсированного состояния.

Отзыв составлен заведующим Лабораторией спиновой физики двумерных материалов Отделения физики твердого тела Физического института Российской академии наук, доктором физико-математических наук по специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния частиц Кунцевичем Александром Юрьевичем.

Доклад по материалам диссертации был сделан **Постниковым Михаилом Сергеевичем** на семинаре Отделения физики твердого тела Физического института им. П.Н. Лебедева РАН. Настоящий отзыв обсужден и одобрен на заседании Ученого совета Отделения физики твердого тела Физического института им. П.Н. Лебедева РАН, протокол № 07/25 от 05 сентября 2025 г.

Заведующий

Лабораторией спиновой физики двумерных материалов ФИАН,
доктор физико-математических наук

Кунцевич Александр Юрьевич
+7(499)132-68-28 alexkun@lebedev.ru

/ Кунцевич А.Ю

Высококвалифицированный ведущий научный сотрудник,
исполняющий обязанности руководителя
Отделения физики твердого тела ФИАН,
доктор физико-математических наук

Кривобок Владимир Святославович
+7(499)132-64-48 krivobokvs@lebedev.ru

/ Кривобок В.С

Подписи Кунцевича А.Ю. и Кривобока В.С. заверяю

Ученый секретарь ФИАН,
кандидат физико-математических наук

Колобов Андрей Владимирович
+7(499)132-62-06 kolobov@lebedev.ru

/ Колобов А.В

с отзывом ознакомлен

9 сентября 2025 г.

— Постников М.С.

Сведения о ведущей организации

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.

1.	Полное наименование организации	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской академии наук»
2.	Сокращенное наименование организации	ФИАН
3.	Организационно-правовая форма организации	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
4.	Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
5.	Место нахождения	Российская Федерация, г. Москва
6.	Почтовый адрес организации	119991 ГСП-1 Москва, Ленинский проспект, д.53
7.	Телефон организации	Телефон: +7-499-135-14-29 Факс: +7-499-135-78-80
8.	Адрес электронной почты организации	office@sci.lebedev.ru
9.	Адрес официального сайта организации в сети Интернет	www.lebedev.ru
10.	Руководитель организации	Академик РАН Колачевский Николай Николаевич
11.	Наименование профильного структурного подразделения, занимающегося проблематикой диссертации	Отделение физики твердого тела
12.	Сведения о лице, утверждающем отзыв ведущей организации	Заместитель директора ФИАН по научной работе, доктор физико-математических наук, профессор Рябов Владимир Алексеевич, +7(499)1326142 ryabov@lebedev.ru
13.	Сведения о составителе отзыва из ведущей организации	Заведующий лабораторией спиновой физики двумерных материалов ФИАН, доктор физико-математических наук, Кунцевич Александр Юрьевич. alexkun@lebedev.ru (499)1326828
14.	Список публикаций работников ведущей организации по теме диссертации Постникова М.С. за последние 5 лет:	
	1. Doping with FeSe greatly enhances mobility in topological insulator Bi_2Se_3 single crystals / M. Bannikov, Yu. G. Selivanov, V.P. Martovitskii, V.A. Prudkoglyad, A.Yu. Kuntsevich. – Текст: непосредственный // Journal of Applied Physics. – 2025. – Vol. 137. – P. 035102. 2. Strain in 2D TMDCs induced by metal-assisted exfoliation from the polyvinilalcohol-covered substrate / T.A. Kamenskaya, I.A. Eliseyev, V.Yu. Davydov and A.Y. Kuntsevich – Текст: непосредственный // Applied Physics Letters. – 2024. – Vol. 125. – P. 153103.	

3. 3D Hypersound Microscopy of van der Waals Heterostructures / Andrey Yu. Klovov, Nikolay Yu. Frolov, Andrey I. Sharkov, Sergey N. Nikolaev, Maxim A. Chernopitssky, Semen I. Chentsov, Mikhail V. Pugachev, Aliaksandr I. Duleba, Alexey V. Shupletsov, Vladimir S. Krivobok, and Aleksandr Yu. Kuntsevich. – Текст: непосредственный // Nano Letters. – 2022. – Vol. 22. – № 5. – P. 2070–2076.
4. Effect of Sr Doping on Structural and Transport Properties of Bi_2Te_3 / Y.G. Selivanov, V.P. Martovitskii, M.I. Bannikov, A.Y. Kuntsevich. – Текст: непосредственный // Materials. – 2021. – Vol. 14. – № 24. – P. 7528.
5. Optical and Structural Properties of 3R-MoS₂ Synthesized at High Pressure / Nikolaev S.N., Krivobok V.S., Usmanov I.I., Ekimov E.A., Kondrina K.M., Enkovich P.V. – Текст: непосредственный // Bulletin of the Lebedev Physics Institute. – 2025. – Vol. 52. – № 3. – P. 125-128.
6. Structural, optical and transport properties of layered europium disulfide synthesized under high pressure / Ekimov E.A., Nikolaev S.N., Ivanova A.G., Sidorov V.A., Shiryayev A.A., Usmanov I.I., Vasiliev A.L., Artemov V.V., Kondrin M.V., Chernopitsskiy M.A., Krivobok V.S. – Текст: непосредственный // CrystEngComm. – 2023. – Vol. 25. – № 19. – P. 2966-2978.
7. Influence of Electron Confinement Effects on the Band Gap of Almost Monatomic EuS₂ Layers / E. A. Ekimov, S. N. Nikolaev, M. V. Kondrin, V. S. Krivobok – Текст: непосредственный // JETP Letters. – 2023. – Vol. 118. – № 4. – P. 266-272.
8. Bulk cyclotron resonance in the topological insulator Bi_2Te_3 / Kamenskyi D.L., Pronin A.V., Benia H.M., Martovitskii V.P., Pervakov K.S., Selivanov Y.G. – Текст: непосредственный // Crystals. – 2020. – Vol. 10. – № 9. – P. 1-7.
9. Effect of Annealing on the Optical Properties of WSe₂ Monolayer Obtained by Gold-Assisted Mechanical Exfoliation / Chernopitssky M.A., Nikolaev S.N., Krivobok V.S., Usmanov I.I., Deeva A.A. // Bulletin of the Lebedev Physics Institute. – 2022. – Vol. 49. – № 8. – P. 252-256.
10. Низкотемпературная фотолюминесценция монослоя WSe₂, полученного механическим слоением с использованием золота / Николаев С.Н., Багаев В.С., Чернопицкий М.А., Усманов И.И., Онищенко Е.Е., Деева А.А., Кривобок В.С. – Текст: непосредственный // Физика и техника полупроводников. – 2022. – Т. 56. – № 3. – С. 335-339.

Ведущая организация подтверждает, что соискатель не является ее сотрудником и не имеет научных работ по теме диссертации, подготовленных на базе ведущей организации или в соавторстве с ее сотрудниками.

Ученый секретарь

Колобов А.В

