

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.133.01,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТА ФИЗИКИ
МЕТАЛЛОВ ИМЕНИ М.Н. МИХЕЕВА УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИФМ УрО РАН)
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ
УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ
НАУК**

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 03.10.2025, №6

О присуждении Постникову Михаилу Сергеевичу, гражданину России, ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «Структура и физические свойства интеркалатного соединения Cu_xZrSe_2 » по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния принята к защите 23.06.2025, протокол №5, диссертационным советом 24.1.133.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН), Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, 620108, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18, приказы Минобрнауки РФ № 714/нк от 02.11.2012 и № 188/нк от 26.02.2015.

Соискатель Постников Михаил Сергеевич, 1997 года рождения, в 2020 году окончил Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (УрФУ) по специальности «Химия, физика и механика материалов». Постников М.С. с 2020 года по 2024 год обучался в аспирантуре при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте

физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН), в настоящее время работает в должности научного сотрудника в лаборатории электрических явлений ИФМ УрО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории электрических явлений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург.

Научный руководитель – доктор физико-математических наук, Титов Александр Натанович, главный научный сотрудник лаборатории электрических явлений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург.

Официальные оппоненты:

1) Зубков Владимир Георгиевич, доктор физико-математических наук, с.н.с., главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург.

2) Ионов Андрей Михайлович, доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики твердого тела РАН, г. Черноголовка.

– дали положительные отзывы на диссертацию Постникова М.С.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН (г. Москва) в своем положительном заключении, подписанном Кунцевичем Александром Юрьевичем, доктором физико-математических наук, заведующим лабораторией спиновой оптики двумерных материалов ФИАН и Кривобоком Владимиром Святославовичем, доктором физико-математических наук, высококвалифицированным ведущим научным

сотрудником, исполняющим обязанности руководителя Отделения физики твердого тела ФИАН, указала, что «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.»

Соискатель имеет 120 опубликованных работ (39.2 печатных листов), в том числе по теме диссертации 22 работы, из них статей, опубликованных в рецензируемых российских и зарубежных научных изданиях и входящих в перечень ВАК – 8, тезисов докладов в материалах российских и международных конференций – 14.

Диссертация Постникова Михаила Сергеевича представляет собой законченное и самостоятельное исследование, в котором установлена причина тетраэдрической координации интеркалированных атомов переходных металлов и механизм формирования нецентросимметричных решеток при тетракоординации интеркалата.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Band Gap Width Control by Cu Intercalation Into ZrSe_2 / A.S. Shkvarin, A.I. Mementos, Yu.M. Yarmoshenko, M.S. Postnikov, E.G. Shkvarina, A.A. Titov, I. Pis, S. Nappini, F. Bondino, A.N. Titov. – Текст: непосредственный

// Journal of Physical Chemistry C. – 2019. – V. 123. – P. 410-416.

2. Specific features of the electronic and crystal structure of Cu_xZrSe_2 ($0 < x \leq 0.3$) / A.S. Shkvarin, A.I. Merentsov, Yu.M. Yarmoshenko, M.S. Postnikov, E.G. Shkvarina, E.V. Mostovshchikova, A.A. Titov, I. Pis, F. Bondino, S.A. Uporov, S.Yu. Melchakov, A.N. Titov – Текст: непосредственный // Journal of Materials Chemistry C. – 2020. – V. 8. – P. 8290-8304.

3. Электронная структура $\text{Cu}_{0.5}\text{ZrSe}_2$ / А.С. Шкварин, А.И. Меренцов, М.С. Постников, А.Н. Титов – Текст: непосредственный // Инженерная физика. 2022. – V. 2022. – P. 28–32.

4. Thermal stability of the CuZrSe_2 / E.G. Shkvarin, A.S. Shkvarin, A.A. Titov, M.S. Postnikov, J.R. Plaisier, L. Gigli, M. Gaboardi, A.N. Titov – Текст: непосредственный // Journal of Solid State Chemistry. – 2023. – V. 328. – P. 124307–124311.

5. Determination of phase equilibria in the $\text{Cu}_x\text{Zr}_y\text{Cr}_{1-y}\text{Se}_2$ system by the EMF method / M.S. Postnikov, E.A. Suslov, A.Yu. Kuznetsova, A.S. Shkvarin – Текст: непосредственный // Materials Letters. – 2023. – V. 353. – P. 135222–135225.

6. Stability of non-centrosymmetric phases in tetra-coordinated of LDTM intercalates / A.S. Shkvarin, M.S. Postnikov, S.V. Pryanichnikov, A.N. Titov – Текст: непосредственный // Eurasian Journal of Physics and Functional Materials. – 2023. V. 7. – P. 256–263.

7. Electronic structure of Cu_xZrSe_2 with tetrahedrally-coordinated Cu atoms / A.S. Shkvarin, A.I. Merentsov, M.S. Postnikov, E.G. Shkvarina, E.G. Dyachkov, E.V. Mostovshchikova, A.V.Koroleva, E.V. Zhizhin, A.N. Titov – Текст: непосредственный // Surfaces and Interfaces. – 2024. – V. 55. – P. 105334–105344, K1.

8. The shift in chemical potential of electrons upon intercalation of ZrSe_2 by copper / A.S. Shkvarin, E.A. Suslov, M.S. Postnikov, A.N. Titov – Текст: непосредственный // Materials Letters. – 2025. – V. 379. – P. 137673–137675, K1.

На диссертацию и автореферат поступило 7 отзывов:

1. От Верченко Валерия Юрьевича, кандидата химических наук, ведущего научного сотрудника кафедры неорганической химии, химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, г.Москва.

Замечание №1. Позиции в межслоевом пространстве могут быть заполнены как упорядоченно, так и разупорядочено, однако рентгеновская дифракция, которая является основным аналитическим методом, чувствительна только к упорядоченным атомам. В работе не хватает надежного анализа элементного состава монокристаллов и поликристаллических образцов.

Замечание №2. Рентгеновские резонансные фотоэлектронные спектры измерены в узком диапазоне энергии возбуждения. Интервал энергии возбуждения следует увеличить, чтобы зафиксировать нижний и верхний края наблюдаемых полос.

2. От Кох Константина Александровича, доктора геолого-минералогических наук, ведущего научного сотрудника лаборатории роста кристаллов, Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск.

Замечание №1. Механизм компенсации заряда при интеркаляции меди. В работе указывается, что валентность меди составляет около 0.08, что свидетельствует о слабом переносе заряда и ковалентном характере связи. Однако возникает вопрос: как именно компенсируется заряд при введении положительно заряженных ионов меди в нейтральную матрицу ZrSe_2 ?

Замечание №2. Противоречие в данных о термической стабильности. В тексте работы на с.11 указывается, что верхний предел термической стабильности фазы Cu_1ZrSe_2 находится в диапазоне 525-975 °C. В то время как в заключении (вывод 1) утверждается, что разложение Cu_1ZrSe_2 начинается уже при нагреве выше 100°C. Это вызывает определенное недоумение.

3. От Васильевой Инги Григорьевны, доктора химических наук, ведущего научного сотрудника Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск.

Замечание №1. Отсутствует информация о реальной структуре и реальном составе образцов, полученных высокотемпературной кристаллизацией. Абзац на стр.11 «Монокристаллы получают как часть неоднородной композиции... чей общий состав

согласуется с результатами высокотемпературных структурных исследований» не дает никакого представления об этих фазах. Известно, что они содержат дефекты по Шоттки, но не известны их тип симметрии, параметры решетки, и профильные данные отдельных пиков. Без этого трудно понять явление типа беспорядок-порядок, что демонстрируют монокристаллы в функции состава и температуры. Видимый переход генерированной, разупорядоченной структуры к частичному и полному порядку в тетрагональных позициях регулируется, как термодинамикой, так и кинетикой участвующего механизма, и мнение автора здесь хотелось бы услышать.

Замечание №2. Очень интересен факт низкотемпературной экссолуции интеркалированной фазы состава Cu_1ZrSe_2 при 100°C (вывод 1), но не понятно о какой фазе идет речь: синтез высокого давления не выходит на такой состав, а термостабильность кристаллизационной фазы определена температурой выше 525°C (стр.11).

Замечание №3. Нет информации о пространственном внутреннем устройстве в объемной геометрии фаз, имеющих специфический слой меди с селеном. Хотелось бы знать уровень разрешения, доказывающий реальность фазово-неразделенного состояния этих объектов.

4. От Божко Сергея Ивановича, кандидата физико-математических наук, старшего научного сотрудника лаборатории спектроскопии поверхности полупроводников Института физики твердого тела РАН им. Ю.А. Осипьяна, г. Черногловка.

Замечание №1. На стр. 12 сказано «Исходный ZrSe_2 является полупроводником с запрещённой зоной ~ 0.8 эВ». Однако на стр. 17 из данных по исследованию оптических спектров поглощения (рис. 12) следует, что «В случае прямых оптических переходов энергетическая щель в ZrSe_2 оценивается в $E_{gd}=0.87$ эВ, а для не прямых $E_{gi}=0.55$ эВ». Общепринято запрещенной зоной считать меньшее из значений щели для прямых и не прямых переходов.

Замечание №2. Следует также отметить неточность в оформлении, - в тексте автореферата нарушена нумерация рисунков. Так на стр. 14 идет рисунок. 8, а потом 7, на стр. 16 сначала идет рис. 11 а потом 10.

5. От Вершининой Татьяны Николаевны, кандидата физико-математических наук, старшего научного сотрудника лаборатории

нейтронной физики Объединенного института ядерных исследований, г. Дубна.

Замечание №1. На рисунке 2 приведен пример уточнения кристаллической структуры соединения $\text{Cu}_{0.3}\text{ZrSe}_2$. Невооруженным взглядом видно, что положения дифракционных максимумов, обозначенные на этом рисунке, не соответствуют реальным положениям максимумов. При этом кривая разницы между экспериментальной и теоретически рассчитанной дифрактограммами это несоответствие не отражает. Рекомендую брать для обозначения на рисунках значения 2θ , полученные при уточнении. Также в автореферате не указаны R-факторы, которые позволили бы оценить достоверность проведенного уточнения.

6. От Черепанова Владимира Александровича, доктора химических наук, профессора кафедры физической и неорганической химии Института естественных наук и математики УрФУ им. первого президента РФ Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург.

Замечание №1. Остается непонятным причины того, что первые порции интеркалированной меди распределяются по тетраэдрическим и октаэдрическим позициям, а при $x > 0.2$ заполняют только исключительно тетраэдрические?

Замечание №2. Некорректной представляется фраза на стр. 11 «Стабильность слоистой интеркалатной фазы CuZrSe_2 быстро снижается с повышением температуры...». Если речь идет о температурной стабильности, то она характеризуется температурой разложения, ниже которой фаза является стабильной, а выше нее нет.

Замечание №3. К сожалению, автореферат не содержит достаточного описания оценки термодинамических характеристик из данных об ЭДС электрохимических ячеек. Использование дробного заряда при описании электродных реакций в электрохимических ячейках остается непонятным. Хотя в научной новизне отмечается, что получена концентрационная зависимость энергии Гиббса образования Cu_xZrSe_2 , этой информации в автореферате не приведено.

7. От Андреева Олега Валерьевича, доктора химических наук, заведующего кафедрой неорганической и физической химии ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет», г. Тюмень.

Замечание №1. В научной новизне автореферата, например, пункт 1, говорится о том, что сделано. Не приводятся научные результаты из выполненного эксперимента.

Замечание №2. На рисунке 9 заявлена зависимость, но реально на данном рисунке только точки.

Замечание №3. Положение локального минимума на рисунке 12 экспериментально не доказано.

Вопрос №1. На сколько устойчивы во времени синтезируемые фазы?

Вопрос №2. Почему не установлены условия достижения равновесного состояния?

Вопрос №3. Проводилась ли оценка влияния кинетики фазовых превращений на характеристики фаз?

Выбор официальных оппонентов доктора физико-математических наук В.Г. Зубкова и доктора физико-математических наук А.М. ИONOва, а также ведущей организации Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института имени П.Н. Лебедева РАН; г. Москва, обосновывается публикациями оппонентов, тематикой структурного подразделения ведущей организации, относящимися к сфере исследований, которым посвящена диссертация.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

1. Установлено, что в соединении Cu_xZrSe_2 атомы меди распределены по октаэдрически и тетраэдрически координированным селеном позициям кристаллической структуры при содержании $x \leq (0.2 - 0.25)$, а при $x > 0.25$ находится исключительно в тетраэдрически координированных позициях. В результате такого перехода происходит структурное упорядочение, аналогичное бинарному халькогениду Cu_2Se .
2. Показано, что химическая связь медь-ZrSe₂ в соединении Cu_xZrSe_2 как при октаэдрической, так и при тетраэдрической координации имеет ковалентный характер. При октаэдрической координации образуется гибридная зона – $\text{Cu}4s / \text{Zr}4d$, а при тетраэдрической координации – $\text{Cu}4s / \text{Se}4p$.

3. Показано, что ширина запрещенной зоны при тетраэдрической координации интеркаланта увеличивается вследствие уменьшения плотности состояний в валентной зоне. Это связано с тем, что валентные электроны селена участвуют в образовании зоны гибридных состояний $\text{Cu}4s / \text{Se}4p$ и больше не вносят вклад в валентную зону.
4. Установлено, что с увеличением концентрации меди в Cu_xZrSe_2 увеличивается устойчивость слоя, подобного Cu_2Se , поскольку по мере роста заполнения тетраэдрически координированных позиций уменьшается его дефектность.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что в результате данной работы установлена причина тетраэдрической координации интеркаланта в соединении Cu_xZrSe_2 . Установлен механизм формирования нецентросимметричных решеток при тетраэдрической координации интеркаланта. Это происходит из-за образования слоя с координацией меди, как в бинарном халькогениде Cu_2Se .

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что на основании полученных результатов предложен способ получения материалов с нецентросимметричными решетками, в том числе материалов с сегнетоэлектрическими и магнитными свойствами.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что достоверность результатов, полученных в диссертационной работе, обеспечивается тем, что все измерения выполнены на сертифицированном оборудовании, использованы апробированные методики, метрологически аттестованное оборудование, а также получена хорошая воспроизводимость на разных образцах при одинаковых условиях. Результаты, полученные разными методами, хорошо согласуются между собой.

Личный вклад соискателя

Диссертационная работа выполнена под научным руководством д.ф.-м.н. А.Н. Титова. Автор совместно с научным руководителем участвовал в

формулировке цели и постановке задач исследования, анализе и интерпретации полученных результатов. Личный вклад автора заключается в синтезе поликристаллических и монокристаллических образцов и их аттестации. Терморентгенография и обработка дифракционных данных выполнены автором совместно с соавторами на линии MCX синхротрона Elettra, Italy и в ЦКП Института металлургии УрО РАН (ИМЕТ УрО РАН) «Рациональное природопользование и передовые технологии материалов». При участии автора исследование поверхности монокристалла $\text{Cu}_{0.025}\text{ZrSe}_2$ методом СТМ выполнено в лаборатории STRAS CNR IOM, Italy. Съемка спектров фотоэлектронной, резонансной фотоэлектронной и спектроскопии поглощения, и обработка полученных спектров проводились автором совместно с соавторами в ресурсном центре «Физические методы исследования поверхности» (РЦ ПМСИ) Научно-исследовательского парка СПбГУ и на линиях BACH, SuperESCA синхротрона Elettra, Italy. Лично автором проведена подготовка образцов к электрохимическому титрованию и измерению ЭДС разомкнутой ячейки и обработка полученных результатов. Температурные зависимости магнитной восприимчивости получены в ИМЕТ УрО РАН, обработка результатов проводилась автором. При участии автора на кафедре физики конденсированного состояния и наноразмерных систем УрФУ были измерены температурные зависимости электросопротивления на постоянном токе и обработаны полученные данные. Измерение оптических свойств и обработка результатов проводилась в лаборатории магнитных полупроводников ИФМ УрО РАН при активном участии автора. Публикации по теме диссертационной работы были подготовлены автором совместно с научным руководителем и соавторами.

Диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, посвящённую решению проблемы устойчивости тетраэдрической координации меди и ее влияния на физические свойства, электронную структуру и термодинамику интеркалированных дихалькогенидов переходных металлов на примере системы Cu_xZrSe_2 . Работа соответствует

критериям «Положения о присуждении ученых степеней» в редакции, утвержденной Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 с последующими изменениями.

В ходе защиты диссертации критических замечаний высказано не было.

На заседании 03.10.2025, проведенном в очном режиме, диссертационный совет принял решение присудить Постникову Михаилу Сергеевичу учёную степень кандидата физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 6 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации 1.3.8. Физика конденсированного состояния, 5 докторов наук по специальности 1.3.12. Физика магнитных явлений, 6 докторов наук по специальности 2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту – нет, проголосовали: «за» – 16, «против» – 1, «воздержался» – нет.

Председатель заседания, заместитель
председателя диссертационного совета,

доктор физ.-мат. наук


А.П. Носов

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физ.-мат. наук


Т.Б. Чарикова

6 октября 2025 г.