

Заключение диссертационного совета МГУ.014.8

по диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Решение диссертационного совета от «22» марта 2024 г. № 151

О присуждении Владимировой Надежде Владимировне, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Твёрдые растворы со структурой тетрадимита и свойствами топологических изоляторов» по специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела» принята к защите диссертационным советом «09» февраля 2024 г., протокол № 149.

Соискатель Владимирова Надежда Владимировна, 1995 года рождения, в 2018 году окончила химический факультет Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» по направлению «Фундаментальная и прикладная химия». В 2022 году Владимирова Н.В. окончила очную аспирантуру химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» по направлению «Химические науки».

С декабря 2018 года по декабрь 2021 года работала инженером на кафедре неорганической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, в период с февраля 2022 по январь 2023 работала младшим научным сотрудником в лаборатории химических источников Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН). С марта 2023 по настоящее время работает младшим научным сотрудником лаборатории фотоэлектронной спектроскопии квантовых функциональных материалов Московского физико-технического института.

Диссертация выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного

учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Научные руководители:

доктор химических наук **Яшина Лада Валерьевна**, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», ведущий научный сотрудник кафедры неорганической химии химического факультета

кандидат химических наук **Волыхов Андрей Александрович**, Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, научный сотрудник лаборатории квантовой химии.

Официальные оппоненты:

Аксенов Сергей Михайлович, доктор химических наук, Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр Российской академии наук», заведующий лабораторией арктической минералогии и материаловедения Центра наноматериаловедения,

Кузнецов Михаил Владимирович, доктор химических наук, старший научный сотрудник, Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской Академии Наук главный директор, научный сотрудник, директор,

Турищев Сергей Юрьевич, доктор физико-математических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет», заведующий кафедрой общей физики

дали положительные отзывы на диссертацию.

Соискатель имеет 7 опубликованных работ, из них по теме диссертации 5 работ, в том числе 3 статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень Минобрнауки РФ, а также индексируемых в базах данных РИНЦ, Web of Science, Scopus и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела».

1. **Vladimirova N.V.**, Frolov A.S., Sánchez-Barriga J., Clark O.J., Matsui F., Usachov D.Y., Muntwiler M., Callaert C., Hadermann J., Neudachina V., Tamm M.E., Yashina L.V. Occupancy of lattice positions probed by X-ray photoelectron diffraction: A case study of tetradymite topological insulators // Surf. Interfaces. 2023. V. 36. P. 102516. IF = 6.14 (WOS). Доля участия 70%.
2. Volykhov A.A., Frolov A.S., Neudachina V.S., **Vladimirova N.V.**, Gerber E., Callaert C., Hadermann J., Khmelevsky N.O., Knop-Gericke A., Sánchez-Barriga J., Yashina L.V. Impact of ordering on the reactivity of mixed crystals of topological insulators with anion substitution: Bi_2SeTe_2 and Sb_2SeTe_2 // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 541. P. 148490. IF = 7.39 (WOS). Доля участия 25%.
3. Volykhov A.A., Sánchez-Barriga J., Batuk M., Callaert C., Hadermann J., Sirotina A.P., Neudachina V.S., Belova A.I., **Vladimirova N.V.**, Tamm M.E., Khmelevsky N.O., Escudero C., Pérez-Dieste V., Knop-Gericke A., Yashina L.V. Can surface reactivity of mixed crystals be predicted from their counterparts? A case study of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ topological insulators // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. I. 33. P. 8941-8949. IF = 8.07 (WOS). Доля участия 25%.

Выбор официальных оппонентов обосновывался тем, что Аксенов Сергей Михайлович, Кузнецов Михаил Владимирович и Турищев Сергей Юрьевич обладают высокой квалификацией и опытом научной работы в области химии твёрдого тела, что подтверждается наличием публикаций в данной области. Большая часть публикаций официальных оппонентов близка по своей направленности к теме рассмотренной диссертации и посвящена изучению физико-химических свойств неорганических материалов, а также поиску корреляции между составом соединений, структурой (в том числе структурой поверхности) и их свойствами.

- **Аксенов Сергей Михайлович** является специалистом в области физической химии, а именно в области рентгенодифракционных методов исследования веществ и структурных особенностей фазовых превращений;

- **Кузнецов Михаил Владимирович** является специалистом в области химии твердого тела, в том числе в вопросах, связанных с фотоэлектронной дифракцией и реконструкцией поверхности с помощью фотоэлектронной голографии, в частности Bi_2Te_3 – вещества, относящегося к структурному типу тетрадимита, которому посвящена диссертационная работа;

- **Турищев Сергей Юрьевич** является специалистом в области физики полупроводниковых материалов; имеет большой опыт работы в области рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, в том числе спектроскопии рентгеновского поглощения ближней тонкой структуры (XANES), с помощью которой проводил исследование поверхности полупроводниковых материалов.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решены вопросы, имеющие значение для развития химии твердого тела:

- Найдены условия воспроизводимого выращивания кристаллов с низкой концентрацией носителей заряда (n) вблизи p - n перехода в системах $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_{3+\delta}$, $\text{Bi}_{2+\delta}(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$, $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$. Получены высокоомные кристаллы $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$, легированные оловом, с $n = 4,06 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ при 4 К.

- Определены условия выращивания и впервые методом химических транспортных реакций (ХТР) получены кристаллы твердых растворов $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$, $\text{Sb}_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$, $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ со структурой тетрадимита.

- Показан статистический характер распределения в катионной подрешетке для твердых растворов $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$ и впервые показано наличие лишь частичного упорядочения для твердых растворов с анионным замещением на примере кристаллов $\text{Sb}_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$, что выражается в неравной заселенности внешних и внутренних анионных позиций в пентаслое. Эти данные также подтверждаются на примере кристаллов твердых растворов $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$.

- Впервые определена реакционная способность по отношению к кислороду для кристаллов твердых растворов с катионным и анионным замещением $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$, $\text{Sb}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$ и $\text{Bi}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$.

Практическая значимость работы Владимировой Н.В. заключается в выявлении наиболее перспективных составов кристаллов твердых растворов и определении условий их синтеза для дальнейшего применения в качестве функциональных материалов в устройствах, работающих на свойствах топологических изоляторов. Так, определены условия синтеза и получены высокоомные кристаллы $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$ с концентрацией носителей заряда меньше, чем 10^{17} см^{-3} при 4 К, которые могут быть использованы в качестве материалов устройств спинтроники. Для образца $(\text{Bi}_{0,55}\text{Sb}_{0,45})_2(\text{Se}_{0,58}\text{Te}_{0,42})_3$, легированного оловом, достигнута концентрация носителей заряда $n = 4,06 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Установленные в работе условия выращивания крупных ($\sim 1 \text{ см}$) кристаллов твердых растворов методом ХТР позволяют распространить применение данного метода для получения широкого круга других твердых растворов; особенно это актуально для тех фаз, которые не удаётся вырастить из расплава. Установленные автором закономерности влияния состава расплава на дефектную структуру выращенного монокристалла и его электрофизические свойства, а также данные о реакционной способности поверхностей кристаллов твердых растворов позволят осуществить направленный синтез образцов оптимального состава для изготовления устройств на тонких образцах и ван-дер-Ваальсовых гетероструктурах топологических изоляторов, определить

условия производства и эксплуатации приборов.

Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. Положения, выносимые на защиту, свидетельствуют о личном вкладе автора в науку и содержат новые научные результаты, а именно:

- Подобраны условия выращивания кристаллов в системах $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$, $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$, $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ для воспроизводимого получения кристаллов с областями p - n – переходов, отвечающих минимуму концентрации носителей заряда в рассматриваемых системах ($n = 2,4 \cdot 10^{16} - 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Получены высокоомные кристаллы $(\text{Bi}_{0,55}\text{Sb}_{0,45})_2(\text{Te}_{0,42}\text{Se}_{0,58})_3$, легированные оловом (концентрация Sn составляет 0,0008 ат. долей), с $n = 4,06 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ при 4 К. Определены условия роста методом ХТР монокристаллов бинарных халькогенидов и твердых растворов $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$, $\text{Sb}_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ и $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-y}\text{S}_y)_3$. Для системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{S}_3$ с помощью газотранспортных реакций впервые были получены кристаллы со структурой β -тетрадимита.

- Для твердых растворов с анионным замещением $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ доказано наличие разупорядочения в анионной подрешетке, которое уменьшается с увеличением содержания Se в твердом растворе. Исследована структура твердых растворов в системах с катионным замещением $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$ и доказано статистическое распределение металлов в кристаллической решетке, а также усиление ионности связи при обогащении твердых растворов висмутом.

- Изученные твердые растворы со структурой тетрадимита являются топологическими изоляторами: в электронной зонной структуре кристаллов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$, $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$, $\text{Sb}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$ и $\text{Bi}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$ имеются топологические поверхностные состояния. В рассмотренных квазибинарных системах, несмотря на уменьшение спин-орбитального взаимодействия из-за замещения тяжелых элементов на более легкие аналоги (Bi на Sb для $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$),

$_{\text{x}}\text{Sb}_{\text{x}})_2\text{Se}_3$, и Te на Se для $\text{Sb}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$, не наблюдается топологический фазовый переход до смены структурного типа тетрадимита на антимонит.

- Основные стадии процесса окисления поверхности (111) кристаллов твердых растворов $(\text{Bi}_{1-\text{x}}\text{Sb}_{\text{x}})_2\text{Te}_3$, $\text{Sb}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$ и $\text{Bi}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$ молекулярным кислородом совпадают с таковыми для наиболее реакционноспособного компонента твердого раствора. Реакционная способность кристаллов твердых растворов с катионным замещением $(\text{Bi}_{1-\text{x}}\text{Sb}_{\text{x}})_2\text{Te}_3$ близка к таковой для более активного компонента, а именно, Sb_2Te_3 , и мало зависит от степени замещения. Для твердых растворов с анионным замещением выявлен эффект аномально высокой реакционной способности поверхности (111), превосходящей активность составляющих бинарных халькогенидов.

На заседании 22 марта 2024 г. диссертационный совет принял решение присудить Владимировой Н.В. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человек, из них 10 докторов наук по специальности 1.4.15 «Химия твердого тела», участвовавших в заседании, из 29 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 21, против 0, недействительных бюллетеней 0.

Заместитель председателя

диссертационного совета

д.х.н.

Лазорьяк Б.И.

Ученый секретарь

диссертационного совета

к.х.н.

Хасанова Н.Р.

«22» марта 2024 г.