

**ОТЗЫВ официального оппонента**  
**на диссертацию на соискание ученой степени**  
**кандидата химических наук Сиротиной Анны Петровны**  
**на тему: «Сравнительная реакционная способность кристаллов**  
**топологических изоляторов со структурой тетрадимита по отношению к**  
**кислороду и воде»**  
**по специальности 02.00.21 – «Химия твердого тела»**

Одним из наиболее перспективных материалов для создания элементов нанoeлектроники являются топологические изоляторы (ТИ), например, бинарные ковалентные соединения. Основные свойства топологического изолятора проявляются именно в наномасштабе, где становится принципиально важным как состояние поверхности, так и состояние межслоевых границ. Для технологии создания элементов на основе топологических изоляторов важно понимать способы изменения электрофизических свойств данного материала. Одним из способов модификации материала является его контролируемое окисление, которое приводит к образованию оксидов с заданными электрофизическими параметрами.

Понимание механизма химической реакции топологического изолятора с кислородом как в сухой, так и во влажной атмосфере, на атомарном уровне открывает новые пути к модификации поверхности ТИ и созданию многослойных систем на основе простых и смешанных оксидов, промежуточных слоев. Поэтому актуальность исследования кинетики и механизма низкотемпературного окисления бинарных ковалентных соединений на примере топологических изоляторов  $Sb_2Te_3$ ,  $Bi_2Te_3$ ,  $Bi_2Se_3$ , выявление механизма деградации материала на воздухе с целью ингибирования реакции и управление составом и толщиной оксидного слоя для модификации электрофизических свойств для последующего создания структур для микро- и нанoeлектроники, спинтроники несомненна.

Диссертация **Сиротиной Анны Петровны** посвящена исследованию и анализу взаимосвязи физических свойств и структурных особенностей механизма процесса взаимодействия поверхностей (111) монокристаллов  $Sb_2Te_3$ ,  $Bi_2Te_3$ ,  $Bi_2Se_3$  с молекулярным кислородом, в том числе в присутствии паров воды.

Целью настоящей работы являлось установление механизма процесса взаимодействия поверхностей (111) монокристаллов  $Sb_2Te_3$ ,  $Bi_2Te_3$ ,  $Bi_2Se_3$  с молекулярным кислородом, в том числе в присутствии паров воды. Для достижения цели работы решались следующие задачи:

1. Установление структуры и электронного строения атомарно-чистых поверхностей монокристаллов (111);
2. Выявление основных стадий процесса окисления поверхностей (111)  $Sb_2Te_3$ ,  $Bi_2Te_3$ ,  $Bi_2Se_3$  молекулярным кислородом;
3. Исследование взаимодействия поверхности сколов монокристаллов  $Sb_2Te_3$ ,  $Bi_2Te_3$ ,  $Bi_2Se_3$  с водой;
4. Изучение кинетики долгосрочных процессов окисления поверхности монокристаллов (111) воздухом с различной влажностью.

Объектом исследования являлись монокристаллы  $Sb_2Te_3$ ,  $Bi_2Te_3$ ,  $Bi_2Se_3$  с кристаллографической ориентацией (111)<sub>R</sub>.

Исследование поверхности монокристаллов до и после взаимодействия с кислородом и водой проводилось с использованием комплекса современных методов: рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), в том числе *in situ* при давлениях кислорода до 0,5 (мбар) и воды (при 0,1 мбар), фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ФЭС УР), просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) с энергодисперсионной спектроскопией (ЭДС), в том числе применялась методика темнопольной сканирующей ПЭМ с регистрацией электронов, рассеянных на большие углы (БУТП СПЭМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ), дифракции медленных электронов (ДМЭ),

рентгеновской фотоэлектронной дифракции (РФД), рентгеновской фотоэлектронной голографии (РФГ), рентгеновской дифракции высокого разрешения и рентгенофазового анализа (РФА), масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Теоретическое моделирование продуктов реакции и интермедиатов проводилось с помощью квантово-механических расчетов в рамках теории функционала плотности (ТФП).

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка публикаций и списка цитируемой литературы. Объем диссертации 205 страниц, 154 рисунка, 28 таблиц и список литературы из 121 наименования.

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 о топологических изоляторах со структурным типом  $\text{Bi}_2\text{SeTe}_2$  (тетрадимит). Рассмотрены потенциальные области применения ТИ. Особое внимание уделено кристаллической и электронной структуре бинарных соединений  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , а также представлены основные термодинамические параметры для изучаемых в работе соединений и изложены данные о механизмах реакции окисления простых и многокомпонентных веществ. Сначала обсуждаются теоретические представления о процессах окисления простых веществ молекулярным кислородом. В разделе рассматриваются как модели термического окисления (теория К. Вагнера, теория Дила-Гроува), так и модели низкотемпературного окисления (теория быстрого начального роста, теория Кабреры-Мотта). По результатам литературного обзора сформулированы основные направления исследований взаимодействия поверхностей с кислородом и водой.

Вторая глава содержит в себе сведения об используемых в данной работе методах исследования и выбранном способе синтеза и пробоподготовки. Описан синтез кристаллов методом Бриджмена-Стокбаргера, позволяющий получить кристаллы с большими размерами монокристаллических блоков. Подготовка атомарно-чистой поверхности (111) проводилась путем скола (отслаивания) кристалла вдоль Ван-дер-Ваальсовой щели в вакуумной камере для последующего проведения *in situ* экспериментов. Основным методом исследования механизма реакции окисления был выбран метод РФЭС как в лабораторной реализации, так и с использованием синхротронного излучения. При этом синхротронная РФЭС применялась как для *in situ* исследований (BESSY II, линия ISSS), так и для *ex situ* (BESSY II, линия RGL). Исследования электронной структуры поверхности проводилось с помощью ФЭС УР, в том числе с возбуждающим лазером для исследования незаполненных состояний. Исследование структуры и состава окисленной поверхности проводили с помощью БУТП СПЭМ и карт ЭДС при помощи микроскопа FEI Titan G32. Исследование структуры исходных кристаллов проводили с помощью дифракционных методов анализа: рентгеновской дифракции, ДМЭ, РФДЗ и РФГ. Исследования рельефа поверхности проводили с помощью атомно-силовой микроскопии. Предполагаемые адсорбционные структуры моделировались в рамках теории функционала плотности (ТФП) в приближении обобщённого градиента электронной плотности PW-GGA (программный пакет VASP).

Глава 3 посвящена исследованию строения и электронной структуры атомарно-чистых поверхностей. Морфология поверхности (111) представляет собой чередование атомарно-гладких слоев различной высоты с образованием террас. Высота слоев кратна толщине пентаслоя ( $\approx 1$  нм), что подтверждает тот факт, что скол происходит по Ван-дер-Ваальсовой щели. Поверхность (111) имеет высокое структурное совершенство по результатам метода ДМЭ. Методом РФЭС высокого разрешения были получены спектры атомарно-чистой поверхности для исследуемых соединений, параметры

пиков РФЭС каждого элемента сведены в таблицу. Используя комбинированный подход, сочетающий в себе рентгеновскую фотоэлектронную дифракцию, голографию и спектроскопию, было показано, что последовательность слоев на поверхности (111) скола объемных кристаллов  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , соответствует последовательности слоев объемного пятислойного пакета, терминированного халькогеном. Экспериментально получены дисперсии электронных состояний для поверхностей  $\text{Bi}_2\text{Te}_3(111)_R$  и  $\text{Bi}_2\text{Se}_3(111)_R$  вдоль направлений высокой симметрии К-Г-К, а также для  $\text{Sb}_2\text{Te}_3(111)_R$  с дополнительной накачкой лазером ввиду незаполненной зоны проводимости (р-тип проводимости). На всех дисперсиях электронных состояний наблюдается поверхностное состояние с линейным законом дисперсии в виде конуса Дирака, что доказывает наличие топологических свойств в синтезированных кристаллах.

Глава 4 содержит в себе основные результаты исследования взаимодействия синтезированных кристаллов бинарных тетрадимитов с кислородом и водой. Представлены результаты по установлению атомной структуры поверхности, а также электронного состояния атомарно-чистых поверхностей. Приведены результаты исследования методом *in situ* РФЭС процесса окисления поверхностей (111) молекулярным кислородом, обнаружены схожие этапы процесса окисления изучаемых соединений. Дополнительно было проведено исследование процессов, происходящих в водной среде. Приведены доказательства взаимодействия поверхностей (111) исследуемых соединений с жидкой водой и растворенным в ней кислородом. В завершение приведены результаты исследования кинетики долгосрочных процессов окисления воздухом различной влажности.

**В заключении** утверждается, что выявленная закономерность в изменении реакционной способности поверхностей (111) кристаллов бинарных тетрадимитов типа  $A_2^{\text{IV}}B_3^{\text{VI}}$ , подтверждает ранее выявленную взаимосвязь реакционной способности по отношению к кислороду для полупроводников  $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$ [4]: реакционная способность по отношению к

кислороду (воздуху) увеличивается для катионов при переходе вверх по группе в таблице Д.И. Менделеева, а для анионов – вниз по группе.

В выводах перечислены основные результаты, полученные в диссертации и сформулированы выводы. Диссертация завершается разделом благодарности, списками публикаций автора по материалам диссертации и цитируемой литературы.

Комплексные исследования, проведенные автором диссертации с применением современных экспериментальных и расчетных методов: рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), в том числе *in situ* при давлениях кислорода до 0,5 (мбар) и воды (при 0,1 мбар), фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ФЭС УР), просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ВРПЭМ, БУТП СПЭМ) с энергодисперсионной спектроскопией (ЭДС), атомно-силовой микроскопии (АСМ), дифракции медленных электронов (ДМЭ), рентгеновской фотоэлектронной дифракции (РФД), рентгеновской фотоэлектронной голографии (РФГ), рентгеновской дифракции высокого разрешения и рентгенофазового анализа (РФА), масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) и теоретическим моделированием процессов с помощью квантово-механических расчетов в рамках теории функционала плотности (ТФП) позволили получить целый ряд важных и интересных результатов, среди которых можно особо отметить следующие:

1) Установлены основные этапы механизма окисления поверхностей (111) кристаллов  $Sb_2Te_3$ ,  $Bi_2Te_3$  молекулярным кислородом в рамках теории Кабреры-Мотта с помощью комбинированного исследования методом СПЭМ-ЭДС и *in situ* РФЭС.

2) Установлено, что при экспозиции, в атмосфере кислорода при парциальном давлении  $10^{-6}$  мбар и температуре  $298 \pm 2$  К происходит только физическая адсорбция молекул кислорода на поверхность  $Bi_2Te_3$  (111). Выявлено, что при экспозиции в парах воды менее  $\approx 2 \times 10^9$  Л и температуре  $298 \pm 2$  К поверхностей (111)  $Sb_2Te_3$ ,  $Bi_2Te_3$  химической реакции не

происходит. При этом скорость физической адсорбции воды на поверхность (111)  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  выше, чем на  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

3) Выявлено взаимодействие поверхностей (111) кристаллов  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  с жидкой водой (дегазированная и недегазированная). Поверхности (111) исследуемых соединений реагируют с жидкой водой в соответствии с реакцией гидролиза для случая дегазированной воды и по реакции гидролиза с одновременным окислением  $\text{Te}^{2-}$  до элементарного теллура для недегазированной воды. Обнаружено вымывание сурьмы с поверхности и образование ямок/фигур травления, а также островков для теллурида сурьмы и для теллурида висмута.

4) Изучена кинетика длительного низкотемпературного окисления поверхностей (111) кристаллов  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Выявлено, что поверхность (111)  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  устойчива к окислению на воздухе при любой влажности. Тогда как для кристаллов  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  обнаружено увеличение скорости окисления поверхности в присутствии паров воды.

5) Выявлены основные стадии процесса окисления  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  кислородом с содержанием воды: а) адсорбция молекул воды и кислорода; б) образование гидроксильных групп, связанных с атомами теллура; в) образование мостикового кислорода между атомами висмута (или сурьмы) и теллура; г) рост оксидного слоя.

Достоверность и обоснованность полученных результатов и определяется тем, что исследования проводились с использованием комплекса современных экспериментальных методов.

По диссертации необходимо сделать несколько замечаний:

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

- 1) Стр. 44 - Поверхность твердого тела, а также газовая фаза заряжаются положительно в случае рентгеновского излучения и отрицательно - в случае электронов...

*Зарядка при электронном облучении зависит от коэффициента вторичной электронной эмиссии и может быть любой.*

2) Стр. 88 - В качестве источника монохроматизированного рентгеновского излучения использовалась **оттаянная?** рентгеновская трубка с алюминиевым анодом Al K $\alpha$  ( $E=1486.6$  эВ) с торроидальным монохроматором.

3) Стр. 102 -  $n \cdot 10^{-19}$ , см $^{-3}$  ?

4) Стр. 111- Рефлексы ДМЭ являются четкими и единичными, что свидетельствует о монокристалличности поверхности в области зондирования и ее чистоте.

*Четкость рефлексов ДМЭ не гарантирует чистоту поверхности*

5) Стр.140 - Далее для защиты поверхности был нанесен слой платины сначала недеструктивным способом с помощью электронного пучка, а затем с помощью ионного пучка.

*Методика непонятна.*

6) Стр. 141 - поверхностных антиструктурных дефектов для кристалла ...

*В диссертации не разъясняется термин какие? Вакансии, антисайт – дефекты?*

7) Стр. 143 - Слой теллура включает в себя до трех пентаслоев, и его можно четко увидеть на карте ЭДС на Рисунке 4.13а. Важно отметить, что отчетливо видимые атомы теллура достаточно хорошо сохраняют свои начальные позиции, которые они занимали в решетке Sb $_2$ Te $_3$ , а соответствующие большие межатомные расстояния Te–Te предполагают, что между ними нет связи.

*Значит ли это, что слой теллура может сохранять структуру типа тетрадимита или следует говорить о слое теллура эквивалентном трем пентаслоям?*

8) Стр.133 - Спектр Sb 3d $_{5/2}$  перекрывается со спектром O 1s, который имеет довольно сложную структуру. Тем не менее, в спектрах Sb 3d $_{3/2}$  для



окисленной поверхности можно уверенно выделить две хорошо разрешимые компоненты.

*Следовало, может быть, большее внимание анализу спектров  $Sb 3d_{3/2}$  для процессов окисления поверхности.*

- 9) Выявлена закономерность в изменении реакционной способности бинарных халькогенидов висмута и сурьмы: реакционная способность по отношению к компонентам воздуха увеличивается для аниона при переходе вниз по группе (от Se к Te) в таблице Д.И. Менделеева, а для катиона вверх по группе (от Bi к Sb).

*Данное утверждение может быть справедливо для слоистых тетрадимитов, однако для халькогенидов с иной структурой требуются, видимо, дополнительные исследования.*

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.

Диссертация и автореферат отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.21 – «Химия твердого тела» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Сиротина Анна Петровна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – «Химия твердого тела».

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*

06.06.2022

Дата подписания

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

Подпись сотрудника ИФТТ РАН Ионова А.М..  
удостоверяю:  
Ученый секретарь ИФТТ РАН  
кандидат физ.-мат. наук



Терещенко А. Н.  
06.06.2022      дата