

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»

Структура кандидатская диссертация Сиротиной А.П. типична для кандидатских диссертаций, представлена на 205 страниц, 154 рисунков и 28 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 121 ссылку. Работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка цитируемой литературы.

Актуальность выбранной темы. В настоящее время одним из обещающих направлений для создания устройств наноэлектроники являются вертикальные Ван-дер-Ваальсовы гетероструктур (ВГ). ВГ могут быть изготовлены путем наслаивания атомарных слоев различных материалов с заданными электронными свойствами. Энергетические зоны отдельных слоев пересекаясь друг с другом взаимодействуя с фононами, создают уникальную систему с требуемыми электрофизическими свойствами. В качестве материалов для слоев ВГ используются слоистые соединения: графен, халькогенидные переходных металлов, слоистые оксиды, а также топологические изоляторы (ТИ) со структурой тетрадимита. Топологические изоляторы за счет уникальных физических свойств, в особенности спин-поляризации электронов в конусе Дирака, являются перспективными материалами для практического применения в качестве слоев ВГ, отслаивание которых идет по Ван-дер-Ваальсовой щели, расположенной параллельно базальной плоскости (0001) или (111) в ромбоэдрическом представлении. Для изготовления ВГ зачастую требуется инертная атмосфера, так как процессы взаимодействия атомных слоев с кислородом приводят к изменению состава, следовательно, и к изменению электронной структуры. Контролируемое окисление способно привести к созданию

заданной электронной структуры слоев, упростив процесс изготовления ВГ. В диссертационной работе Сиротиной А.П. проведено исследование низкотемпературного окисления первых атомных слоев поверхности (111) топологических изоляторов со структурой тетрадимита (Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3). Результаты исследования способны создать основу для модификации слоев ВГ, а также объяснить изменение электрофизических свойств при окислении 2D-слоев ТИ. Таким образом, актуальность выбранной диссертанткой темы не вызывает сомнения. Для создания слоев с заданными свойствами важно понимать механизм процесса окисления не только в атмосфере чистого кислорода, но и в присутствии паров воды. Ввиду этого сформулированная цель работы: 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, – поставлена корректно и напрямую связана с актуальностью выбранной темы. Диссертационная работа имеет и фундаментальную ценность, позволяя расширить знания в области взаимодействия систем твердая фаза - газ.

Научная новизна диссертационной работы Сиротиной А.П. состоит в разработке автором комбинированной методики исследования структуры и состава реакционной зоны «твёрдое-газ» на основе методов *in situ* рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и темнопольной просвечивающей электронной микроскопии для электронов, рассеянных на большие углы совместно с методом энергодисперсионной спектроскопии. Данный комплексный подход позволил обнаружить наноструктурированный, неоднородный по глубине оксидный слой. Совокупность результатов, полученных с помощью разработанной методики, и данных квантово-химических расчетов в рамках теории функционала плотности, предоставили возможность автору установить основные стадии окисления поверхности молекулярным кислородом. Также с помощью разработанной методики с привлечением теории Кабреры-Мотта и термодинамических расчетов установлены основные стадии процесса

окисления поверхностей (111) кристаллов Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 молекулярным кислородом. Впервые экспериментально выявлены различные стадии взаимодействия поверхностей (111) кристаллов Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 с жидкой водой. Диссертанткой установлены основные стадии процесса окисления поверхностей (111) кристаллов Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 кислородом с содержанием воды, состоящий из четырех стадий: а) адсорбция молекул воды и кислорода; б) образование гидроксильных групп; в) образование мостикового кислорода между атомами висмута и теллура; г) рост оксидного слоя.

Полученные результаты имеют **высокую степень достоверности и обоснованности**, в связи с корректным и высококвалифицированным подходом к проведению научного исследования:

- 1) Применен комплексный подход к исследованию материалов с помощью современных методик мирового уровня, что позволило получить уникальные данные о верхних атомных слоях бинарных ТИ со структурой тетрадимита. Дополнительно были использованы квантово-химические расчеты. Сходимость результатов исследования, полученных при помощи разных методик, является важным достоинством данной работы.
- 2) Получена и подробно исследована исходная атомарно-чистая поверхность ТИ, что позволило получить достоверные сведения о начальных этапах окисления.
- 3) Показана воспроизводимость результатов исследований, из которых в дальнейшем сделаны достоверные научные выводы.
- 4) Показано сравнение результатов исследования с результатами других научных групп, а также с известными фундаментальными положениями.

Во введении диссертации сформулирована актуальность, цель и задачи работы, а также научная и практическая значимость. В первой главе проведен литературный обзор, охватывающий основные литературные

сведения как о структуре и свойствах исходных соединений, так и сведения о механизмах окисления твердых тел. Сиротиной А.П. подробно рассмотрены известные механизмы окисления, благодаря чему был выбран наиболее подходящий механизм низкотемпературного окисления Кабреры-Мотта. Важным достоинством литературного обзора является тот факт, что автором было уделено особое внимание процессам деградации твердого тела под действием ионизирующего излучения. В дальнейшем это позволило провести корректные исследования с помощью методов, основанных на облучении материала ионизирующим излучением. Благодаря глубокому анализу литературных данных предложен возможный вариант взаимодействия исследуемых соединений с кислородом.

Вторая глава содержит в себе базовые сведения о методиках исследования. Отдельно хочется отметить, в работе использовали рентгеновскую фотоэлектронную дифракцию и голографию. Данные методы являются во многом самодостаточными, их применение позволило оценить структуру верхнего атомного слоя. В третьей главе представлены данные по структуре и электронного строения атомарно-чистых поверхностей монокристаллов (111). Четвертая глава содержит данные, посвященные решению поставленных задач:

1. Выявление основных стадий процесса окисления поверхностей (111) Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 молекулярным кислородом;
2. Исследование взаимодействия поверхности сколов монокристаллов Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 с водой;
3. Изучение кинетики процессов окисления поверхности монокристаллов (111) воздухом различной влажностью.

Таким образом, в работе решены основные поставленные задачи. Установлены последовательность и основные стадии процесса взаимодействия поверхностей (111) монокристаллов Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 как с сухим, так и с влажным кислородом. Показаны основные стадии и последовательность процесса окисления, поэтому можно заключить, что

диссертанткой достигнута поставленная цель работы. Диссертанткой проведен критический и разносторонний анализ полученных результатов, на основании которых были сделаны **обоснованные выводы** по проделанной работе.

Диссертационная работа прошла апробацию на трех конференциях, результаты опубликованы в 4 научных статьях в журналах ВАК. Автореферат и научные публикации отражают содержание диссертации.

Замечания:

1. В работе не достаточно полно рассмотрены кристаллохимические аспекты, выбранных для исследования соединений Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 и Bi_2Se_3 . Эти соединения отличает значительная анизотропия механических, электрофизических свойств, например, проводимость, термоэдс, теплопроводность и др. Это также относится к химическим процессам сорбция, абсорбция, десорбция, окислительные и восстановительные реакции. Поэтому представилось важным изучение, представленных в работе процессов, с учетом кристаллической структуры исследованных объектов.

2. Недостаточно полно охарактеризованы объекты исследований, практически отсутствуют данные о структурном совершенстве использованных монокристаллов, нет данных о наличии примесей и дефектов, не рассмотрена плотность дислокаций на изучаемых поверхностях кристаллов. В целом, это может влиять на результаты исследований, учитывая особенность полупроводников резко менять свойства. как от количества примесей так и от структурного совершенства.

3. Не рассматривается возможность восстановительных процессов окисленной поверхности путем обработки в восстановительных средах, например в водороде. Это могло бы дать более точные трактовки представленных в работе моделей процессов. Это также важно, т. к. оксидный слой может иметь переходный состав от нормальной до пониженной валентности по кислороду.

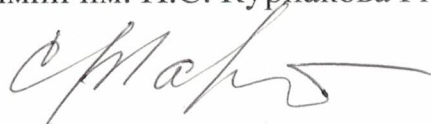
4. По оформлению и стилистики у рецензента нет замечаний. По этому аспекту работа заслуживает положительной оценки

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация 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. Соискатель Сиротина Анна Петровна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – «Химия твердого тела».

Официальный оппонент:

Д. х. н., проф., гл. н. с. лаборатории полупроводниковых и диэлектрических материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН»

Маренкин Сергей Федорович



Контактные данные: тел.: +79166057563, e-mail: marenkin@rambler.ru

Специальности по которым официальным оппонентом защищена докторская диссертация: 02.00.01 - Неорганическая химия, 02.00.04 - Физическая химия

Адрес места работы: 119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 31.

ИОНХ РАН.

06.06.2022г.

Подпись руки
УДОСТОВЕРЯЮ
Зав. протокольным
отд. ИОНХ РАН

