

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»

Низкотемпературное окисление поверхности функциональных материалов является актуальным вопросом для современных исследований. Это связано с многообразием задач, при решении которых необходимо учитывать реакционную способность по отношению к кислороду и воде как наиболее распространенным источникам естественно и стимулированной модификации поверхности. С переходом к наноматериалам и структурам на их основе, которые характеризуются чрезвычайно развитой поверхностью и зачастую выраженными границами раздела, учет их способности к окислению играет одну из ключевых ролей в технике и технологиях. Не являются исключением и объекты исследований диссертационной работы: бинарные топологические изоляторы структуры тетрадимита – теллуриды висмута и сурьмы, селенид висмута. Эти объекты уже давно и активно изучаются ведущими научными коллективами как одни из наиболее перспективных для создания ключевых элементов наноэлектронных или спинтронных устройств нового класса. Поэтому изучение сравнительной реакционной способности поверхности кристаллов Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 по отношению к кислороду и воде является несомненно **актуальной** темой диссертационного исследования Сиротиной А.П.

Установление механизмов взаимодействия с кислородом поверхностей монокристаллов топологических изоляторов (111) теллуридов сурьмы и висмута, а также селенида висмута, в том числе в

присутствии паров воды, составляет цель диссертационной работы. Решены задачи установления структуры и электронного строения атомарно-чистых поверхностей монокристаллов топологических изоляторов со структурой тетрадимита. Выявлены основные стадии процесса окисления поверхностей (111) Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 молекулярным кислородом и исследованы особенности взаимодействия этих поверхностей с водой. Наконец, изучены кинетики длительного окисления поверхности монокристаллов (111) воздухом с различной влажностью.

Комплексный подход к изучению процесса окисления поверхности топологических изоляторов самыми современными и высокоточными аналитическими методами обоснован в работе, включая последовательность сочетаний используемых методов. Для существенной части исследований применялось высокоинтенсивное синхротронное излучение, возможность подстройки длины волны (энергии квантов) которого обеспечила уникальную возможность тонкого зондирования по глубине изучаемых поверхностей и приповерхностных слоев. Важной составляющей являются уникальные *in-situ* исследования методом фотоэлектронной спектроскопии традиционно сверхвысоковакуумным, при высоких значениях давления кислорода (до 0.5 мбар) и воды (0.1 мбар) в аналитической камере. Сочетание методов в комплексе позволило автору предложить комбинированную методику исследования структуры и состава реакционной зоны «твердое-газ», установить экспериментально основные стадии процесса окисления ряда изученных кристаллов, в том числе с привлечением расчетов, выявить стадии взаимодействия изученных поверхностей с жидкой водой экспериментально. Наконец, установить четыре основные стадии процесса окисления поверхностей (111) кристаллов Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 кислородом с содержанием воды: а) адсорбция молекул воды и кислорода; б) образование гидроксильных групп; в) образование мостикового кислорода между атомами висмута и теллура;

г) рост оксидного слоя. Все это составляет **новизну** полученных результатов диссертационной работы.

Сочетание и грамотный выбор комбинаций современных методов и подходов к проведению исследований позволили получить и обсудить взаимодополняющие результаты, корреляция которых подчеркивает высокую степень **достоверности** и говорит об **обоснованности** основных положений, выносимых на защиту и сделанных выводов.

Диссертация Сиротиной А.П. состоит из введения, четырех глав, выводов, списка цитируемой литературы, которые изложены на 205 страницах, которые содержат 154 рисунка, 28 таблиц и 121 ссылку на цитируемую литературу.

Во введении обоснована актуальность изучения реакционной способности по отношению к кислороду и воде поверхности кристаллов топологических изоляторов структуры тетрадимита, сформулированы цель и задачи работы, описаны объекты исследования: поверхности естественных сколов монокристаллов теллуридов сурьмы и висмута, селенида висмута, перечислены методы и подходы, использованные в работе. Представлены научная новизна, положения, выносимые на защиту, сведения о достоверности и обоснованности полученных результатов и их практическая значимость.

Первая глава представляет собой обширный обзор известных публикаций, содержит информацию о структуре, свойствах и направлениях применения топологических изоляторов как объектов исследования работы. Дается подробная информация об особенностях электронного строения кристаллов (111) теллуридов сурьмы и висмута, а также селенида висмута и крайне детально рассмотрены теории и механизмы окисления простых веществ и бинарных соединений, включая объекты исследования диссертации. Обсуждается влияние ионизирующего излучения на окисление поверхности.

Подробная информация о синтезе и подготовке образцов кристаллов (111) теллуридов сурьмы и висмута, а также селенида висмута для разнообразных исследований представлена во **второй главе**. Дается информация о методах и подходах, которые использованы в работе. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) использована в большом разнообразии подходов: на основе монохроматизированного излучения рентгеновской трубки лабораторного спектрометра и с использованием синхротронного излучения, для чего дается сравнительная характеристика. Использование излучения с настраиваемой энергией квантов позволило эффективно зондировать поверхность на разных глубинах без разрушения. РФЭС использовалась с угловым разрешением и при высоких давлениях близких к атмосферному. Дается информация об использовании просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, рентгеновской фотоэлектронной литографии и голографии, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, атомно-силовой микроскопии, дифракции медленных электронов, рентгеновской дифракции и, наконец, квантово-механических расчетах.

Результаты изучения строения и электронной структуры «исходных» поверхностей кристаллов теллуридов сурьмы и висмута, а также селенида висмута обсуждаются в **третьей главе** диссертации. Приводится информация о внешнем виде и структурном совершенстве материалов работы, для чего даются дифрактограммы и кривые качания синтезированных кристаллов. Совместными данными атомно-силовой микроскопии, дифракции медленных электронов и обзорных РФЭС спектров охарактеризованы поверхности сколов кристаллов. Детально обсуждаются данные о состоянии поверхности и ее электронной структуре, полученные рентгеновской фотоэлектронной дифракцией и голографией, а также РФЭС с угловым разрешением. Обсуждается характер терминирования поверхности.

Последняя, **четвертая** глава содержит обсуждение результатов изучения реакционной способности к кислороду и воде поверхностей кристаллов топологических изоляторов структуры тетрадимита. Рассматриваются последовательно изложенные данные исследований методом РФЭС, в том числе *in-situ* при высоких давлениях, химические реакции и взаимодействие изучаемых поверхностей с кислородом при различных экспозициях. Далее детально обсуждаются закономерности взаимодействия поверхностей кристаллов Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 с водой. Относительно систематически рассматриваются различные экспозиции взаимодействия согласно полученным данным *in-situ* исследований синхротронным методом РФЭС при высоких давлениях (в том числе близких к атмосферному) и *ex-situ* методом РФЭС. Примечательно, что обсуждаются и данные о взаимодействии поверхностей с жидкой водой. Наконец, результаты обобщаются в обсуждении кинетики окисления поверхности (111) кристаллов бинарных тетрадимитов и сравнительной реакционной способности изученных поверхностей топологических изоляторов к кислороду и воде.

В заключении делаются обобщающие выводы по основным результатам работы. Все поставленные автором задачи решены и достигнута цель работы – установлены механизмы процессов взаимодействия поверхностей (111) монокристаллов Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 с молекулярным кислородом, в том числе в присутствии паров воды.

Практическая значимость полученных результатов диссертации заключается в определении условий формирования Ван-Дер-Ваальсовых структур на основе топологических изоляторов с точки зрения реакционной способности изученных поверхностей материалов к кислороду и воде. Важными для нанoeлектроники и спинтроники данными являются толщины и состав слоев, достижимые при различном способе окисления. Изучение специфики контакта с жидкой водой,

влияния излучения на состав поверхности при окислении также являются нужными в практике технологии и использования исследованных топологических изоляторов.

Результаты диссертационной работы прошли достаточную **апробацию**. Они были доложены на трех конференциях и опубликованы в четырех научных статьях в журналах ВАК. Автореферат и научные публикации правильно и корректно отражают содержание диссертации.

Замечания по диссертации.

1. Традиционно обзор существующих публикаций (источников) в диссертации делается для того, чтобы на его основании обсудить имеющийся задел, обобщив в завершении этой части известные данные и результаты. Актуальность предмета исследований диссертации, отсутствие или противоречия известных данных обсуждаются в первой главе, однако обобщения представленного обзора не подведено.

2. На странице 44 утверждается, что «... основные закономерности в деградации материала под электронным воздействием могут быть перенесены на случай воздействия рентгеновским излучением ...». Это утверждение видится весьма спорным.

3. Раздел 4.2.1. называется «Результаты *in situ* исследования взаимодействия паров воды с поверхностью кристаллов теллуридов сурьмы и висмута при малых экспозициях», однако по неясным причинам в нем обсуждается взаимодействие паров воды с поверхностью кристаллов селенида и теллурида висмута. В разделе 4.2.2 отсутствуют результаты для селенида висмута, причины чего не указаны. Аналогичные замечания можно сделать еще в нескольких разделах, когда без объяснения причин приводятся лишь два из трех изучаемых материалов.

4. Результаты раздела 4.2.2 основываются на обсуждении данных фотоэлектронной спектроскопии основных уровней висмута, теллура и кислорода при различных значениях кинетической энергии фотоэлектронов

и временах экспозиции, которые приводятся на рисунке 4.31. Однако принцип выбора шкалы относительных единиц, корректность такого выбора, не ясны. Не обсуждаются различия в интенсивности пиков при разных временах экспозиции. Так, заметно уменьшение пиков Bi 4f и Te 3d при идентичных значениях кинетической энергии фотоэлектронов. Более того, автор говорит об отсутствии сдвигов фотоэлектронных пиков (стр. 162), однако они заметны и оценочно могут быть более 0.1 эВ для всех трех типов атомов.

5. На всех результатах метода РФЭС указаны значения кинетических энергий. Существенно облегчило бы восприятие результатов диссертации указание оценки соответствующих глубин зондирования.

6. В тексте присутствуют неточности, неясные термины и, возможно, ошибки. Например, фраза «изменение отношения интенсивности атомов висмута к теллуру». На рисунке 4.32 по обеим сторонам от 1s пика кислорода расположены 3d_{5/2} пики сурьмы при идентичной кинетической энергии. Неясен термин «отпаянная рентгеновская трубка» на страницах 88 и 90. Отпаянная от чего?


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.

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,
Доцент, Заведующий кафедрой общей физики
физического факультета
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Воронежский государственный
университет»

Турищев Сергей Юрьевич



10.06.2022

Контактные данные:

тел.: +7 473 2406653, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защита диссертация:

01.04.10-Физика полупроводников

Адрес места работы:

394018, Россия, г. Воронеж, Университетская площадь, 1
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Воронежский государственный университет»,
физический факультет, кафедра общей физики
Тел.: +7 473 2406653; e-mail: tsu@phys.vsu.ru



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет» (ФГБОУ ВО «ВГУ»)	
Подпись	<i>Турищев С. Ю.</i>
Должность	начальник отдела кадров
Подпись	<i>О.И. Зверева</i>
Дата	10.06.22

3