

## Отзыв официального оппонента

на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук Владимировой Надежды Владимировны на тему: «Твёрдые растворы со структурой тетрадимита и свойствами топологических изоляторов» по специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела»

Природные и синтетические слоистые неорганические соединения состава  $M_xX_y$  (где  $M = \text{Bi, Sb, Ge, Pb}$ ;  $X = \text{Te, Se, S}$ ), относящиеся к группе тетрадимита  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  (Cook *et al.*, 2007), обладают широким структурным разнообразием и представляют собой сложную гомологическую (полисоматическую) серию (Frangis *et al.*, 1990; Shelimova *et al.*, 2000; Ciobanu *et al.*, 2009). Основу их кристаллических структур формируют модули слоистого типа, которые характеризуются близкими значениями векторов трансляции  $\mathbf{a}=\mathbf{b}\sim 4.1\text{\AA}$ , в то время как толщина слоев может варьироваться в зависимости от числа  $M$  и  $X$  слоев, формирующих модули. Различные способы укладки модулей формируют большое число различных представителей, в том числе, характеризующихся квазипериодическими структурами (Lind & Lidin, 2003). Благодаря широкому применению методов просвечивающей электронной микроскопии число локальных вариантов укладки модулей и, как следствие, число возможных гомологов среди природных и синтетических соединений группы тетрадимита регулярно пополняется (Schneider *et al.*, 2009; Ciobanu *et al.*, 2021; Poudeu & Kanatzidis, 2005), а развитие методов квантово-химических расчетов позволяет предсказывать также кристаллические структуры гипотетических представителей (Govaerts *et al.*, 2014; Da Silva *et al.*, 2008). Кроме того, структурное разнообразие также увеличивается за счет характерной для слоистых структур данного семейства политипии (Bergeron *et al.*, 2021).

В настоящее время представители структурного семейства тетрадимита подразделяются на две большие группы (Ciobanu *et al.*, 2009): в составе которых преобладают халькогенидные анионы, и описываемые общей формулой  $M_{p+\varepsilon}X_{p+1}$  ( $p \geq 2$ ;  $\varepsilon < 1$ ), а также соединения, в составе которых преобладают катионы металлов и характеризующиеся общей формулой  $M_{2(k+\delta)}X_3$  ( $k \geq 2$ ;  $\delta < 2$ ). При этом, помимо широкого химического разнообразия и богатой кристаллохимии (в следствии образования гомологов различной слойности) представители группы тетрадимита выступают важными функциональными материалами с широким спектром проявляемых физических свойств (Heremans *et al.*, 2017; Esslinger *et al.*, 2014; Vaney *et al.*, 2019). В этой связи актуальность диссертационной работы Владимировой Н.В. не вызывает никаких сомнений.

В качестве объектов исследований диссертантом были выбраны монокристаллы твердых растворов в тройных взаимных системах  $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{S}_3$

–  $\text{Sb}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$  и их граничных квазибинарных систем с целью изучения их стабильности, механизмов и скорости их деградации при взаимодействии с компонентами воздуха, а также установления зависимости электронной структуры и электрофизических свойств от конкретного состава. Практическая значимость изучения выбранных для исследования соединений не вызывает сомнений, так как они могут служить материалами для спинтроники или Ван-дер-Ваальсовых гетероструктур на основе топологических изоляторов.

Диссертационная работа Владимировой Н.В. состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, а также списка цитируемой литературы из 158 наименований. Ее содержание изложено на 206 страницах включая 65 рисунков, 32 таблицы и с учетом приложений.

Во **Введении** диссертант обосновывает актуальность работы, определяет ее цели и задачи, рассматривает научную новизну и практическую значимость полученных результатов, приводит данные об апробации работы на различных конференциях, приводит количество опубликованных по теме диссертации научных публикаций, указывает личный вклад в исследованиях, а также формулирует основные защищаемые положения, которые раскрываются и обосновываются в последующих главах.

**Глава 1** представляет собой достаточно подробный и детальный литературный обзор и обобщение данных по теме диссертации. В ней приведены общие сведения о строении и свойствах топологических изоляторов на примере ряда халькогенидов, относящих к структурному семейству тетрадимита. Дается информация о фазовых равновесиях в системах  $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$  и областях гомогенности соединений  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_2$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , приводятся фазовые диаграммы квазибинарных систем  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Si}_2\text{Se}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Bi}_2\text{S}_3$ , а также тройных взаимных систем  $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ . Отдельно следует отметить подробный анализ литературы о влиянии легирования, вхождения примесей и образования дефектов кристаллической структуры на свойства кристаллов и твердых растворов. Детально освещено влияние поверхности кристаллов соединений со структурой тетрадимита по отношению ко влажному воздуху и отдельным его компонентам – к воде и к кислороду. Описаны основные методы синтеза соединений.

В качестве небольших замечаний к Главе 1 следует отметить слишком вольное обращение с терминами современной кристаллографии, например, использование «кристаллическая решетка», когда речь идет о «кристаллической структуре», «пространственная симметрия» вместо «пространственная группа симметрии».

Направление плоскостей в разделе про влияние поверхности кристаллов приводятся в аппроксимации ортогональной системы координат (111) вместо необходимого вида  $\{h0\bar{h}l\}$ . Кроме того, ощущается некоторая нехватка данных о локальных особенностях изменения кристаллической структуры, вызванных вхождением примесных элементов (с учетом того, что представители структурного семейства тетрадимита склонны образовывать модулярные гетерослоистые структуры).

**Глава 2** является экспериментальной частью, в которой диссертантом подробно описаны методы синтеза соединений со структурой тетрадимита, а также приводится информация о методах их исследования, включающие в себя рентгенофлуоресцентный анализ образцов, атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно связанной плазмой, порошковый рентгеноструктурный анализ, рентгеновскую фотоэлектронную дифракцию, просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения. Приводятся методы изучения физических свойств полученных образцов и их зонной структуры.

Выбор методов исследований представляется адекватным тем целям и задачам, которые ставил перед собой диссертант. В качестве дополнения можно отметить, что в силу особенностей строения для представителей структурного семейства тетрадимита характерно формирование аperiodических соразмерно и/или несоразмерно модулированных структур (Lind & Lidin, 2003; Lidin *et al.*, 2009; Kifune *et al.*, 2013). В этой связи синтезированные образцы диссертанта было бы также полезно изучить с помощью монокристалльного рентгеноструктурного анализа, который позволил установить наличие спутанных пиков или характерных диффузных отражений.

**Глава 3** посвящена результатам для бинарных соединений – компонентов квазибинарных и квазитройных твердых растворов. В частности, приводятся результаты уточнения кристаллических структур по порошковым данным методом Ритвельда, к которым имеются несколько вопросов:

- на основе каких критериев была выбрана центросимметричная пространственная группа  $R\bar{3}m$ ;
- предпринимались ли попытки уточнить заселенности позиций с целью установления присутствия анионных и/или катионных вакансий в структурах;
- позиция  $Bi1$  в соединении  $Bi_2Se_3$  характеризуется относительно высоким значением эквивалентного параметра атомных смещений ( $U_{э\text{кв}} = 0.0310 \text{ \AA}^2$ ), что может свидетельствовать о разупорядочении позиции относительно оси 3.

Крупная **Глава 4** содержит результаты комплексного исследования структуры и физических свойств твердых растворов с катионным замещением, которые находятся по квазибинарным разрезам  $Sb_2Te_3 - Bi_2Te_3$ ,  $Bi_2Se_3 - Sb_2Se_3$  и  $Bi_2Se_3 - In_2Se_3$ . Так, результаты

уточнения кристаллических структур для твердых растворов  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ ,  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{Se}_3$  и  $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$  показали, что для них правило Вегарда выполняется только для параметра  $a$  элементарных ячеек. В этой связи возникает вопрос о распределении длин связей Bi–Te, Sb–Te и Bi–Se, Sb–Se (а также Te–Te и Se–Se), в структурах твердого раствора, насколько для них выполняется правило Вегарда? Немного странным выглядит уточнение параметров атомных смещений для смешанных Bi/Sb-позиций, результаты которого приведены в Табл. 16. Так, для позиций Bi1 и Sb1 (которые имеют одинаковые координаты) приводятся разные значения  $U_{ij}$ . Почему для позиций со смешанным катионным заполнением значения параметров атомных смещений уточнялись отдельно для каждого атома? Кроме того, учитывались ли при уточнении заселенностей возможные вакансии в катионной подрешетке?

В **Главе 5** приведены подробные результаты исследования строения и свойств твердых растворов с анионным замещением, которые были представлены квазибинарными разрезами  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{S}_3$ . Интересным выглядит уточнение заселенности позиции Sb1 в образцах  $\text{SbTeSe}_{30}$  и  $\text{SbTeSe}_{50}$ , с какой целью это было сделано и о чем могут свидетельствовать значения  $>1$ ? Немного неаргументированным выглядит вывод, что повышенное содержание селена в твердом растворе влияет на упорядоченность распределения анионов. Проводилось ли моделирование структуры твердых растворов квантово-химическими или полуэмпирическими методами в сверхъячейках? Есть ли анализ расстояний длин связей в твердых растворах, которые могут подтвердить данный вывод? В тексте приводятся лишь данные об оптимизации кристаллической структуры и анализе геометрии координационных полиэдров только для чистого  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  (Рис. 59; Табл. 28).

**Глава 6** содержит информацию о результатах исследования наиболее сложных твердых растворов, характеризующихся одновременно как катионным, так и анионным замещением. С точки зрения изучения строения таких сложных твердых растворов и их локальных неоднородностей представляется интересным дальнейшее их теоретическое атомистическое компьютерное моделирование в сверхъячейках по аналогии с кислород-содержащими твердыми растворами, характеризующими структурными типами монацита, циркона (Eremin *et al.*, 2019) или шеелита (Dudnikova *et al.*, 2020).

В **Выводах** коротко сформулированы основные результаты диссертационной работы.

**Автореферат** в полной мере отражает содержание текста диссертации.

По результатам проведенных исследований опубликованы 3 статьи в престижных научных журналах и ИФ  $> 5$ , а основные результаты были доложены на двух конференциях.

Сделанные комментарии и вопросы не влияют на значимость полученных диссертантом результатов и ее общую положительную оценку. Все полученные экспериментальные и теоретические данные, приведенные в диссертации, являются новыми, а выводы, сделанные на их основе, не вызывают сомнений.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.15 – химия твердого тела, а также критериям, определенным пп. 2.1 2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Диссертация оформлена согласно приложениям №5 и №6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, нет никаких сомнений, что автор диссертации Владимировна Надежда Владимировна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 – химия твердого тела.

12.03.2024г.

**Официальный оппонент:**

доктор химических наук,  
заведующий лабораторией арктической  
минералогии и материаловедения  
Центра наноматериаловедения  
Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр РАН»  
Аксенов Сергей Михайлович

**Контактные данные:**

Телефон: 8-815-557-53-50  
e-mail: [aks.crvs@gmail.com](mailto:aks.crvs@gmail.com); [s.aksenov@ksc.ru](mailto:s.aksenov@ksc.ru)  
Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:  
1.4.4. – «Физическая химия» (хим. науки)

**Адрес места работы:**

184209, Мурманская область, г. Апатиты, ул. Ферсмана, д. 14  
Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр РАН»,  
Центр наноматериаловедения, Лаборатория арктической минералогии и материаловедения