

ОТЗЫВ официального оппонента
на (о) диссертацию(и) 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»

Диссертационная работа Владимировой Надежды Владимировны посвящена изучению особенностей роста монокристаллов твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы и их детальному исследованию широким кругом экспериментальных методик. Изучаемые соединения представляют большой интерес как топологические изоляторы – материалы с диэлектрическими (или полупроводниковыми) свойствами в объеме и металлическими на поверхности. Топологические изоляторы (ТИ) были теоретически предсказаны в восьмидесятих годах прошлого столетия и открыты в 2007 году, т.е. сравнительно недавно, и в настоящее время активно изучаются. Предполагается, что ТИ найдут широкое применение в приборах электроники и спинтроники. В практическом варианте это, по-видимому, будут эпитаксиальные пленки и слои, в настоящее время для поиска оптимальных составов наиболее оптимальный и научно строгий вариант – это структурно совершенные монокристаллы. Поскольку большинство топологических изоляторов (ТИ) - это слоистые материалы, подготовка поверхности, играющей ключевую роль в свойствах ТИ, не представляет проблем – скол в вакууме формирует идеальную поверхность, пригодную для изучения. Наиболее важный и фундаментальный метод изучения топологических изоляторов – это фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением (ФЭС УР), позволяющая экспериментально воспроизводить картину дисперсии энергетических зон в твердом теле и, в случае ТИ, визуализировать конуса Дирака (топологические поверхностные состояния) в запрещенной щели

относительно уровня Ферми. Считаю, что создание серии совершенных монокристаллов твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы, а также проведение полного цикла их аттестации, включая уникальные эксперименты по ФЭС УР, является важной и **актуальной задачей** и характеризуют диссертационную работу весьма высоко.

Об актуальности проводимых исследований также свидетельствует поддержка работы грантом Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-33-90273).

Практическая значимость. С точки зрения практического использования, перспективными материалами со свойствами топологических изоляторов считаются бинарные халькогениды висмута и сурьмы со структурой тетрадимита, однако эти соединения обладают высокой концентрацией носителей заряда в объеме, что препятствует их практическому применению за счет преобладания объемной проводимости над поверхностной. Использование твердых растворов на основе топологических диэлектриков варьируемой стехиометрии дает возможность тонкой подстройки как электронной структуры, так и электронных свойств. В связи с этим диссертационная работа Владимировой Н.В. посвящена поиску перспективных систем и составов твердых растворов на основе халькогенидов висмута и сурьмы, получению кристаллов топологических диэлектриков с низкой концентрацией носителей в объеме, и **является практически значимой.**

К практической значимости диссертационной работы Владимировой Н.В. может быть отнесено выявление и определение условий синтеза наиболее перспективных составов твердых растворов для использования их в качестве материала для устройств, работающих с использованием свойств 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 $k \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при 4 К, которые могут быть

использованы в качестве материалов устройств для спинтроники. Для образца $(\text{Bi}_{0,55}\text{Sb}_{0,45})_2(\text{Se}_{0,58}\text{Te}_{0,42})_3$ 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 невозможно вырастить из расплава. Полученные автором закономерности влияния состава расплава на дефектную структуру выращенного кристалла, а значит, и на электрофизические свойства получаемого соединения, а также установленные реакционные способности поверхностей кристаллов твердых растворов позволят осуществить выбор материала для изготовления устройств с использованием тонких образцов и Ван-дер-Ваальсовых гетероструктур топологических изоляторов, а также определить условия производства и эксплуатации приборов.

Обоснованность научных положений. На защиту выносятся пять положений. Первое положение определяет условия роста методом химических транспортных реакция монокристаллов бинарных халькогенидов (теллуридов, селенидов и сульфидов) висмута и сурьмы, а также их взаимных твердых растворов. Для системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3$ впервые выращены кристаллы со структурой тетрадимита. Второе положение защищает особенности структуры кристаллов твердых растворов с анионным и катионным замещением. Третье положение доказывает важность низкой концентрации носителей заряда и условия ее достижения в исследуемых системах. Четвертое положение свидетельствует о том, что созданные твердые растворы со структурой тетрадимита являются топологическими изоляторами. Пятое положение определяет механизм и кинетику реакции поверхностей твердых растворов с молекулярным

кислородом. Считаю, что все положения, выносимые на защиту, обоснованы.

Достоверность и новизна результатов. Диссертационная работа включает в себя несколько ключевых составляющих, каждая из которых могла быть темой отдельной законченной работы. В работе найдены условия воспроизводимого выращивания кристаллов с низкой концентрацией носителей заряда 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 получены кристаллы твердых растворов $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3, \text{Sb}_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3, \text{Bi}_2(\text{Te}_{1-y}\text{S}_y)_3$ со структурой тетрадимита методом химических транспортных реакций (ХТР).

Показан статистический характер распределения в катионной подрешетке для твердых растворов $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$ и неравная заселенность двух позиций анионов (внешние и внутренние позиции в пентаслое) для твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ и впервые для $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$.

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 $\text{Bi}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$ в сравнении с таковой для бинарных соединений – компонентов соответствующих систем.

Достоверность и новизна результатов обусловлена применением в работе широкого круга современных методов исследования твердого тела, включая структурные, микроскопические и спектральные методы, а также методы измерения электрофизических свойств материалов. Особо отмечу уникальные эксперименты с использованием синхротронного излучения

для получения информации об электронной структуре топологических изоляторов. Очень качественный и обстоятельный литературный обзор также свидетельствует о глубокой проработке научной темы и достоверности диссертационной работы.

Представленные в диссертации Владимировой Н.В. выводы соответствуют поставленным целям и задачам. Полученные Владимировой Н.В. результаты прошли апробацию на международных научных конференциях. Основное содержание диссертационной работы изложено в 5 научных публикациях, в том числе 3 статьях в рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК РФ и системы цитирования Scopus, Web of Science, а также тезисах 2 докладов на международных конференциях.

Таким образом, диссертационная работа Владимировой Надежды Владимировны «Твёрдые растворы со структурой тетрадимита и свойствами топологических изоляторов» является законченным научным исследованием, выполненным на высоком научном и методологическом уровне, дающим вклад в развитие актуального направления для поиска и исследование новых перспективных материалов, демонстрирующих свойства топологических изоляторов. Выносимые на защиту результаты обладают научной новизной, практической и теоретической значимостью.

Замечания и вопросы

1. Просьба пояснить вывод о том, что линейное увеличение разности энергий связи между пиками $\text{Te}4d$ и $\text{Sb}4d$ (и $\text{Te}4d$ и $\text{Bi}5d$) с увеличением x в твердом растворе определяет закономерное уменьшение ионности связей $M\text{-Te}$ в твердых растворах (глава 4.4, рис. 42 в диссертации и рис.2 в автореферате. Дело в том, что если взять разницы в энергиях связи между другими линиями, например, $\text{Te}4d$ и $\text{Sb}3d$, а также $\text{Te}4d$ и $\text{Bi}4f$, то они, напротив, будут

уменьшаться. Возможно, объяснять снижение ионности связи Me-Te следует не разницей между позициями XPS линий, а смещением спектра теллура Te4d в область высоких энергий по шкале энергий связи.

2. В разделе 4.7. обсуждаются результаты исследования реакционной способности поверхности (111) кристаллов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ по отношению к кислороду. На рис. 45 в диссертации и рис.5 в автореферате приведены спектры Sb3d-сурьмы с наложенной линией O1s. Вызывает удивление разложение полосы Sb3d_{3/2} при 536 эВ на большое число компонентов. Линий кислорода на этом участке быть не может. Собственно, об этом свидетельствуют аналогичные спектры Sb3d-сурьмы в экспериментах по окислению *in situ* родственного соединения Sb₂Te₂Se, приведенные на рисунке 57 диссертации, здесь полоса Sb3d_{3/2} в области 536-538 описывается правильно.
3. В автореферате на рис.4 часть подписи отсутствует.
4. В разделе 5.5. приводятся интересные результаты исследования структуры твердых растворов с анионным замещением методом фотоэлектронной дифракции (ФЭД). Выводы о заселенности позиций VI и VII атомами Se и Te делаются на основе R-фактора согласования экспериментальных ФЭД-картин и таковых, смоделированных теоретически. Полученный R-фактор превышает 0.2, т.е. достаточно высок (рис.52). При этом точность заселенности определена с точностью долей процента (таблица 26). Насколько реалистичны полученные результаты или все же их следует рассматривать как оценочные?

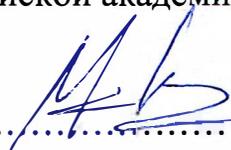
Указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к

работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.15 – «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 Владими́рова Надежда Влади́мировна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела».

Официальный оппонент:

доктор химических наук,
директор, главный научный сотрудник
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии
наук (ИХТТ УрО РАН)
КУЗНЕЦОВ Михаил Владимирович



.....

12 марта 2024 г.

Контактные данные:

тел.: +7(912) 2496635, e-mail: kuznetsov@ihim.uran.ru
Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:
02.00.21. – «Химия твердого тела» (хим. науки)

Адрес места работы:

620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии
твердого тела Уральского отделения Российской Академии Наук (ИХТТ УрО
РАН), лаборатория квантовой химии и спектроскопии им. А.Л. Ивановского
Тел.: +7(343) 374 52 19; e-mail: kuznetsov@ihim.uran.ru