

## 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»

Обоснованный выбор новых и перспективных функциональных материалов для современных приборов и устройств является актуальным вопросом для современных исследований. Материалы относимые к топологическим изоляторам в силу уникальности проявляемых свойств не являются исключением, в том числе твердые растворы со структурой тетрадимита. С переходом к наноматериалам и структурам на их основе, которые характеризуются чрезвычайно развитой поверхностью и зачастую выраженными границами раздела, учет их свойств чрезвычайно важен. Получение и использование твердых растворов тройных систем со структурой тетрадимита с особыми электронными свойствами, например концентрацией носителей заряда кристаллов топологических изоляторов, обладающих специфическими и контролируемыми особенностями электронного спектра несомненно важны, и являются **актуальной** темой диссертационного исследования Владимировой Н.В.

Синтез монокристаллов твердых растворов со структурой тетрадимита из тройных взаимных систем  $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  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, характеристика их структуры и состава, изучение зависимости электронной структуры и электрофизических свойств от состава, исследования стабильности сформированных соединений, особенностей их деградации на воздухе составили решенные задачи диссертационной работы. Выполненные работы имеют все признаки комплексности. Автором

пройден путь от проработки специфических условий и проведения синтеза и модификации твердых растворов тройных систем со структурой тетрадимита – кристаллов топологических изоляторов до выполнения и анализа результатов расчетов и моделирования, заметного количества экспериментальных высокоточных исследований сформированных кристаллов, разнообразными современными методами, вплоть до использования синхротронного излучения. Возможность подстройки длины волны (энергии квантов) синхротронного излучения обеспечила уникальную возможность тонкого зондирования 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) в аналитической камере.

Сочетание методов в комплексе позволило автору предложить комбинированную методику исследования структуры и состава твердых растворов структуры тетрадимита, установить экспериментально основные стадии процесса окисления ряда изученных кристаллов, в том числе с привлечением расчетов. Автору удалось установить условия выращивания кристаллов для ряда изученных систем топологических изоляторов с низкой концентрацией носителей заряда вблизи р-п перехода за счет эффектов, компенсирующих дефекты. Методом химических транспортных реакций впервые получен ряд крупных однородных по составу кристаллов 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 высокого совершенства. Комплексом высокоразрешающих экспериментальных методов показан статистический характер распределения металла 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  $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ .



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. Показана специфика реакционной способности поверхностей (111)  $(\text{BiSb}_x)_2\text{Te}_3$ . Наконец выявлен эффект быстрого окисления твердых растворов с анионным замещением в сравнении с более реакционноспособным компонентом твердого раствора. 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 Владимировой Н.В. состоит из введения, шести глав, выводов, приложения и списка цитируемой литературы, которые изложены на 206 страницах, содержащих 65 рисунков, 32 таблицы и 158 ссылок на цитируемую литературу.

**Во введении** обоснована актуальность изучения твердых растворов со структурой тетрадимита и свойствами топологических изоляторов, сформулированы цель и задачи работы, описаны научная новизна и практическая значимость работы. Представлены 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 получении структуре, свойствах и направлениях применения топологических изоляторов как объектов исследования работы. Дается подробная информация об особенностях электронного строения кристаллов твердых растворов. Описаны фазовые

равновесия 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  $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ . Отдельно выделены свойства  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , обладающих структурой тетрадимита и свойствами топологических изоляторов. Детально описываются фазовые диаграммы квазибинарных систем и тройных взаимных систем, а также области существования фаз со структурой тетрадимита в твердых растворах. Приводится анализ изменения свойств при гетеровалентном легировании халькогенидов висмута и сурьмы со структурой тетрадимита на примере олова, встраивающегося в катионную подрешетку, и йода, внедряющегося в анионную подрешетку. Описана реакционная способность кристаллов бинарных халькогенидов по отношению к компонентам воздуха. Наконец приведен обзор методов синтеза халькогенидов сурьмы и висмута, используемых в данной работе: направленная кристаллизация из расплава (метод Бриджмена) и метод химических транспортных реакций.

Подробная информация о синтезе кристаллов твердых растворов топологических изоляторов методами Бриджмена и химических транспортных реакций, модификации и подготовке образцов кристаллов представлена во **второй главе**. Дается информация о выбранных методах для получения кристаллов с большими размерами монокристаллических блоков. Приводится информация о подготовке атомарно-чистой поверхности (111) для значительной части исследований аналитическими методами включая фотоэлектронную дифракцию и спектроскопию. Основным методом изучения состава образца являлся рентгенофлуоресцентный анализ для кристаллов, выращенных методом Бриджмена, и рентгеноспектральный микроанализ для кристаллов, выращенных методом химических транспортных реакций. Методом изучения структуры являлась рентгеновская дифракция. Методом изучения электрофизических свойств – холловские измерения четырехзондовым



методом Ван дер Пау. Для количественного анализа содержания легирующих добавок олова в твердых растворах использовали атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой. Дополнительными методами для изучения структуры выступили фотоэлектронная дифракция и высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия. Реакционная способность поверхности кристаллов твердых растворов исследовалась с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, в том числе *in-situ* при давлениях до 0.5 мбар в атмосфере кислорода. Исследования электронной зонной структуры проводили методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением.

Результаты изучения бинарных соединений – компонентов квазибинарных и квазитройных твердых растворов обсуждаются в **третьей** главе диссертации. Приводится информация о довольно широкой области гомогенности для теллурида висмута и сурьмы. По этой причине исследовалось изменение параметров элементарной ячейки для составов, отвечающих границам области гомогенности. Приводится уточнение структуры бинарных соединений по методу Ритвельда (порошковым данным). Приводятся результаты подбора условий реализации метода химических транспортных реакций для выращивания кристаллов бинарных халькогенидов и роста кристаллов твердых растворов, данные для оптимального температурного режима. Найденные условия позволяют получать кристаллы  $Sb_2Te_3$ ,  $Bi_2Se_3$ ,  $Bi_2S_3$ .

Исследованию твердых растворов с катионным замещением, которые находятся на фазовых диаграммах по квазибинарным разрезам  $Sb_2Te_3 - Bi_2Te_3$ ,  $Bi_2Se_3 - Sb_2Se_3$  и  $Bi_2Se_3 - In_2Se_3$  посвящена **четвертая глава**. Показано, что выращивание кристаллов в данных системах стоит проводить из расплава, содержащего избыток халькогена по отношению к стехиометрии согласно сведениям о дефектной структуре этих твердых

растворов. При использовании метода химических транспортных реакций для роста кристаллов твердых растворов с катионным замещением особый интерес представляла система  $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$ , с кристаллами р-типа проводимости, так как йод для рассматриваемых систем является донорной примесью. Измерены концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки твердых растворов  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ ,  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ , и  $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$ , которые оказались линейными только для параметра  $a$ . Приводятся данные для атомной структуры и химической связи твердых растворов с катионным замещением на примере монокристаллов твердых растворов  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ . Полученные результаты характерны для твердых растворов замещения, поведение которых близко к идеальным. Уточнена структура для ряда составов. Для систем с катионным замещением только для  $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$  удалось получить кристалл, содержащий в себе р-п – переход. Показана зонная структура поверхности (111) кристаллов твердых растворов  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  и  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$  вблизи точки  $\Gamma$  зоны Бриллюэна. Приводятся и обсуждаются результаты исследований реакционной способности поверхности кристаллов.

**Пятая глава** содержит результаты исследования твердых растворов с анионным замещением, представленные квазибинарными разрезами  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{S}_3$ . Даны особенности роста кристаллов. Показана возможность получения составов, которые ранее были недоступны при использовании иных методов. Приводятся данные структурных исследований, обсуждаются их особенности. Показано, что при анализе концентрационных зависимостей параметров элементарной ячейки для твердых растворов  $\text{Bi}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$  не обнаружено дополнительных пиков, соответствующих существованию расслоения или выделению дополнительной полностью упорядоченной фазы  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ . Изучалось показанное впервые разупорядочение в анионных



позициях для твердых растворов  $\text{Sb}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$ . Введен коэффициент – степень разупорядочения, нормированный на состав твердого раствора и показывающий несоответствие структуры модели полностью структурно упорядоченного твердого раствора. Автором показана возможность получения кристаллов системы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$  с p-n переходом, особенности проводимости в зависимости от условий получения. Представлены результаты исследования зонной структуры кристаллов  $\text{Bi}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$  для образцов с p-n переходом. При регистрации спектров наблюдался постепенный сдвиг уровня Ферми вглубь зоны проводимости. Для твердых растворов  $\text{Sb}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$  так же, как и в случае  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ , один из компонентов ( $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ) является тривиальным изолятором. Однако топологического фазового перехода не происходит – в электронной структуре кристалла  $\text{Sb}_2(\text{Te}_{0,55}\text{Se}_{0,45})_3$  проявляются топологические поверхностные состояния. Обсуждается механизм реакции окисления поверхности (111) кристаллов твердых растворов с анионным замещением.

В последней, **шестой главе** приводятся результаты исследования твердых растворов тройных взаимных систем. Проанализированы полученные составы выращенных кристаллов. Получен образец с p-n переходом. Исследована объемная проводимость кристаллов для данных систем. Обсуждается кристалл с наименьшей концентрацией носителей заряда в объеме, температурная зависимость продольного удельного сопротивления и полевая зависимость холловского сопротивления.

**В заключении** делаются обобщающие выводы по основным результатам работы. Все поставленные автором задачи решены и достигнута цель работы – разработаны условия синтеза твердых растворов со структурой тетрадимита 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  $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ , а также в их граничных

квазибинарных системах с заданными электронной структурой и свойствами.

**Практическая значимость** полученных результатов диссертации заключается в определении условий синтеза и получении высокоомных кристаллов  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$  с заданной концентрацией носителей заряда, которые могут быть использованы в качестве материалов устройств спинтроники. Влияние состава расплава на дефектную структуру выращенного кристалла позволит осуществить выбор материала для изготовления Ван-дер-Ваальсовых гетероструктур на основе топологических изоляторов. Полученные условия выращивания крупных кристаллов твердых растворов методом химических транспортных реакций позволяют получать однородный по составу материал высокого структурного совершенства что актуально для тех фаз, которые невозможно вырастить из расплава. Наконец, для использования структур на основе изученных материалов, приборов на их основе, важны полученные данные о реакционной способности поверхностей кристаллов твердых растворов.

Результаты диссертационной работы прошли достаточную **апробацию**. Они были доложены на двух конференциях и опубликованы в трех научных статьях в журналах ВАК (зарубежных научных журналах высокого уровня цитируемости). Автореферат и научные публикации правильно и корректно отражают содержание диссертации.

#### **Замечания по диссертации.**

1. Обзор существующих публикаций и иных источников в диссертации делается традиционно для того, чтобы на его основании обсудить имеющийся задел, обобщив в завершении этой части известные и актуальные данные и результаты. Актуальность предмета исследований диссертации, отсутствие или противоречия известных данных



обсуждаются в первой главе, однако обобщения представленного обзора не проведено.

2. Главы диссертации 3, 4, 5 и 6 содержат в целом логически выстроенные в последовательности своего изложения многочисленные результаты. Однако «промежуточного» вывода или итога обсуждению совокупности набора полученных свойств или иных результатов работы для разнообразных кристаллов топологических изоляторов твердых растворов по каждому из разделов нет, что затрудняет понимание формирующейся общей картины выводов из работы.

3. Для ряда результатов применения метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, одного из ключевых аналитических методов работы, приводимых на рисунках (см. например рисунок 42 или 45) и в тексте, не указываются полученные значения энергий связи характерных пиков фотоэлектронных спектров, отвечающих за зарядовое состояние атомов соответствующего сорта, особенно для компонент разложения сложных по тонкой структуре фотоэлектронных спектров, там где они приводятся по результатам разложения. Приводятся как правило итоги обсуждения проведенных экспериментов, а сами химические сдвиги обсуждаются фрагментарно. В то же время информация и ее обсуждение для конкретных значений энергий связи и возможных химических сдвигов может быть важна для обсуждения физико-химического состояния активных поверхностей топологических изоляторов (как и иных материалов в целом), установления и изменения химических связей, специфики атомного окружения изученных сложных систем.

4. Результаты структурного анализа материалов являющихся предметом исследований приведены во всех главах с результатами работ. Однако данные рентгеновской дифракции имеют зачастую сложную разметку с отнесением пиков к соответствующим фазам затрудняющую восприятие, несмотря на обсуждение в тексте и таблицах (см. например

рисунок 35 с рентгенограммой образца BiSe). В таких случаях рекомендуется выделять основные отражения, которые обсуждаются или наиболее важны и отмечать их на рисунках для формирования более целостной и наглядной картины полученных результатов.

5. В разделе 5.1. говорится об определении состава в точках поверхности, расположенных на расстоянии 0,1 – 0,2 см друг от друга со ссылкой на рисунок 32 содержащий изображение типичных поверхностей выращенных кристаллов бинарных халькогенидов и твердых растворов на их основе. Однако приводимая информация не дает понимания о том, из каких конкретно областей поверхности формируемых кристаллов брались данные от указанных точек, как выбирались эти точки.

6. Значения глубины анализа для методов фотоэлектронной спектроскопии, применяемых в работе в различных методических условиях, могут отличаться, например при получении данных этого метода с угловым разрешением. Существенные отличия по глубинам зондирования очевидны для иных методов, например рентгенофлуоресцентного анализа, микродифракции и др. В работе не всегда уделяется внимание анализу этих отличий.

7. Работа изобилует аббревиатурами и сокращениями, которые не всегда расшифрованы при первом употреблении, при этом отсутствует список используемых сокращений.

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 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 физико-математических наук, доцент  
заведующей кафедрой общей физики  
Федерального государственного бюджетного образовательного  
учреждения высшего образования «Воронежский государственный  
университет»  
ТУРИЩЕВ Сергей Юрьевич



12.03.2024

Контактные данные:

тел.: +7 (473) 240 66 53, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом  
защищена диссертация:

01.04.10. – «Физика полупроводников» (физико-математические науки)

Адрес места работы:

394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Воронежский государственный университет»,  
физический факультет, кафедра общей физики