

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института автоматизации и процессов
управления Дальневосточного отделения
Российской академии наук, академик РАН



Ю. Н. Кульчин

2018 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Рябищенковой Анастасии Геннадьевны «Адсорбция, диффузия и интеркаляция немагнитных атомов на поверхности тетрадимитоподобных топологических изоляторов», представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированных состояний

Диссертационная работа А. Г. Рябищенковой посвящена систематическому теоретическому исследованию адсорбации, диффузии и интеркаляции изолированных немагнитных атомов на поверхности (0001) топологических изоляторов Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 и изучению влияния адсорбатов на поверхностную электронную структуру этих топологических изоляторов.

Актуальность темы представленной работы связана с возможностью использования топологических изоляторов в прикладных задачах спинтроники. Основным их свойством для этого является способность трёхмерного топологического изолятора проводить электрический ток только по поверхности, который, к тому же, является спинполяризованным, а направление спина зависит исключительно от направления тока. При этом такие электроны не рассеиваются на дефектах поверхности, то есть не испытывают сопротивления среды, что очень важно для сохранения значения спинполяризованного тока. Наиболее перспективным топологическим изолятором является соединение Bi_2Se_3 , которое имеет в зонной структуре поверхностных состояний Дираковский конус классической формы (что обусловлено наличием на поверхности линейной дисперсии). Однако более простым в получении является соединение Bi_2Te_3 , но оно имеет Дираковский конус только вблизи Дираковской точки. С другой стороны, из-за наличия объёмных дефектов (вакансии селена или теллура) в практических образцах этих топологических изоляторов, Дираковская точка находится несколько ниже уровня Ферми. Такое состояние может быть исправлено, например, адсорбцией на поверхность немагнитных атомов (в противоположность им, магнитные атомы на поверхности топологических изоляторов провоцируют рассеивание электронов). Но для практического исследования желательно заранее предполагать поведение

адсорбированных атомов на поверхности топологических изоляторов и их влияние на поверхностную зонную структуру. С этой точки зрения, данная исследовательская работа является актуальной.

Научная новизна работы заключается в том, что расчёты поведения (адсорбция, диффузия и возможная интеркаляция в межблочное пространство) одиночных неметаллических атомов на поверхности (0001) топологических изоляторов Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 были проведены в рамках единого систематического подхода для большой группы химических элементов: щелочных (Li, K, Na, Rb, Cs), щелочно-земельных (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) и ряда постпереходных (B, Al, Ga, In, Tl) металлов. В рамках данного исследования были получены энергии адсорбции на указанные поверхности атомов этих химических элементов, определены адсорбционные позиции, занимаемые этими атомами, определены пути диффузии таких атомов по поверхностям. А также теоретически определено, что атомы только двух щелочных металлов (Li и Na) могут интеркалировать в ван-дер-Ваальсовские пустоты (межблочное пространство), тогда как атомы остальных щелочных металлов (K, Rb, Cs) могут собираться вдоль ступеней террас, формируя одномерные цепочки. В исследовании впервые приводятся теоретическое определение значения сдвига Дираковской точки при легировании поверхности топологического изолятора Bi_2Se_3 атомами углерода, которое наблюдалось в другом, экспериментальном, исследовании. Было определено, что данный сдвиг обуславливается конкуренцией увеличения приповерхностного межплоскостного расстояния (сдвиг в зону проводимости) и внесением изменения поверхностного потенциала легирующими атомами углерода (сдвиг в валентную зону).

Значимость результатов данного исследования для науки и производства имеет фундаментальный и единый подход к определению энергии адсорбции, положению адсорбции, параметров диффузии широкого ряда неметаллических атомов на поверхности известных топологических изоляторов, что вносит существенный вклад в область науки, занимающуюся исследованием материалов с топологическими инвариантами z_2 . Полученные результаты несомненно помогут исследователям как в интерпретации ранее полученных данных по изучению поверхности топологических изоляторов Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 , так и в планировании дальнейших экспериментальных и теоретических исследований поведения одиночных немагнитных атомов на этих подложках.

Рекомендация по использованию результатов и выводов. Полученные в данной научной работе новые знания представляют несомненный интерес для специалистов, занимающихся теоретическими и экспериментальными исследованиями особых материалов, топологических изоляторов, для применения их в прикладных задачах и конечных устройствах спинтроники. Представленные в данной диссертационной работе сведения о местоположении и зарядовом состоянии адатомов на поверхности (0001) топологических изоляторов Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 рекомендуется использовать при проведении модельных расчётов структур на основе этих изоляторов, а также других расчётов из первых принципов для данных систем.

По теме диссертации А. Г. Рябищанковой опубликованы 10 работ, включая 4 научные статьи в журналах, включённых в Перечень рецензируемых

научных изданий. Три статьи опубликованы в зарубежных журналах, индексируемых в Web of Science и Scopus. А одна работа, опубликованная в российском научном журнале, имеет переводную версию, которая тоже индексируется в Web of Science. Результаты данной работы также проходили апробацию на российских и международных конференциях и симпозиумах.

Диссертация содержит 137 страниц, включая 43 рисунка и 6 таблиц, и состоит из введения, обзорной главы методов исследования, использованных в данной работе, четырёх оригинальных глав, заключения и списка литературы.

В *введении* обоснована актуальность темы исследований, сформулированы цель и задачи работы, представлены новизна результатов и их практическая и теоретическая значимость, сформулированы защищаемые положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена описанию основ теории функционала электронной плотности, псевдопотенциального подхода и метода проекционных присоединённых волн. В ней дано представление поверхности, основы метода Бейдера, который использовался для анализа зарядового переноса, основы теории переходного состояния и описан метод расчёта коэффициентов диффузии адатомов на поверхности. Все эти методы и подходы использовались в рамках данной работы для проведения расчётов электронной структуры, энергии адсорбции и активации поверхностной диффузии и определения диффузионных коэффициентов.

Во *второй главе* приведены результаты расчётов адсорбции атомов 1, 2 и 13 групп химических элементов на поверхность (0001) топологических изоляторов Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 . Определены энергии адсорбции атомов, адсорбционные положения. Показано, что большинство из рассматриваемых атомов предпочитает занимать на поверхности обоих топологических изоляторов ямочную позицию ГЦК типа, но для Be , V и Tl на $\text{Bi}_2\text{Te}_3(0001)$ наиболее выгодной является позиция ГПУ типа. Автором обоснованно указывается, что занятие одной из этих двух симметричных позиций определяется энергетической выгодой, которая определяется наибольшим числом установлением ионных, ионно-ковалентных или ковалентных связей с нижележащими атомами подложки, которые, в свою очередь, зависят от остаточного заряда адатома на поверхности.

В *третьей главе* представлены результаты теоретического исследования диффузии атомов тех же химических элементов и на тех же поверхностях, что и во второй главе. Диффузия атомов проходит исключительно по поверхности подложек, путём перескока с позиции типа ГЦК в позицию типа ГПУ через промежуточную мостиковую позицию. Такой механизм диффузии характерен для всех атомов, кроме V и Be , демонстрирующие более сложные механизмы. Определены энергия активации диффузии, диффузионная длина и температура активации диффузии для каждого атома. Установлено, что энергия и температура активации диффузии убывает для атомов разных рассматриваемых групп химических элементов как последовательность групп $2 \rightarrow 13 \rightarrow 1$, тогда как диффузионная длина увеличивается. Минимальную температуру активации диффузии из рассматриваемых атомов на поверхности (0001) топологических изоляторов Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 имеет Cs (45 и 35 К, соответственно), а максимальную Be (252 и 149 К).

В *четвёртой главе* представлены результаты исследования поведения щелочных атомов на поверхности $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ при наличии на ней ступеней. Рассматривались случаи диффузии близь ступеней и горизонтальная (с нижней части ступени) интеркаляция в межблочное пространство (пустоты ван-дер-Ваальса). Определено, что указанная интеркаляция возможна только для Li и Na, а для K, Rb и Cs она является энергетически невыгодной. Атомы трёх последних химических элементов предпочитают формировать квази-одномерные цепочки вдоль ступеней, где расстояние между атомами определяется конкуренцией кулоновского отталкивания и энергетической выгодностью нахождения у ступени. Для Cs было определено, что при наличии селеновых вакансий атомы Cs предпочитают занимать эти вакансии. Однако при покрытии 0,25 монослоя Cs на поверхности $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$, какую бы позицию атомы Cs не занимали – селеновые вакансии или позиции типа ГЦК, в зонной структуре такой системы появляются спин-расщеплённые поверхностные состояния, расщеплённые по типу Бычкова-Рашба, однако число расщеплённых зон и значения таких расщеплений является разным для этих двух типов позиций, занимаемых атомами Cs на поверхности.

Пятая глава посвящена теоретической интерпретации сдвига Дираковской точки поверхности топологического изолятора $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$, которая наблюдалась в экспериментах по осаждению на такую поверхность некоторых адсорбатов. Интерпретация была проведена для атомов углерода. Было определено, что атомы углерода проникают между первым селеновым и вторым висмутовым слоем, раздвигая их, что подтверждается рентгеновскими измерениями. При этом, как показали расчёты, такое межплоскостное уширение приводит к существенному сдвигу Дираковской точки в сторону зоны проводимости, а изменение поверхностного потенциала из-за присутствия атомов углерода вблизи поверхности, наоборот, смещает эту точку в сторону валентной зоны. Таким образом сдвиг Дираковской точки поверхности топологического изолятора $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ определяется конкуренцией этих двух процессов.

В *заключении* приведены основные выводы по диссертационной работе, а также предположительный план дальнейших исследований. *Список литературы* содержит 116 источников.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов, заключений, приводимых в диссертации А. Г. Рябищенковой, подтверждается проведением большого количества расчётов из первых принципов, с применением проверенных методов, а также сопоставлением полученных результатов с результатами, полученными другими исследователями при проведении экспериментов или расчётов.

Недостатки и замечания по диссертационной работе. Следует отметить некоторые замечания по работе и предложения по дальнейшим исследованиям:

1. Расчёты мест адсорбции (Глава 2) атомов металлов, их диффузии и её параметров (Глава 3) на поверхности (0001) обоих топологических изоляторов Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 были произведена не для всех химических элементов, рассматриваемых в данной работе. Хотя, например, для В, Ве и Тl были найдены различия в занимаемых адсорбционных положениях для двух разных поверхностей, но остаётся неясным,

существуют ли подобные различия для Na, Rb, Mg, Sr или In, для которых такие расчёты на $\text{Bi}_2\text{Te}_3(0001)$ не были выполнены. Также для этих же химических элементов проводилось исследование диффузии только по поверхности $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$, но в выводах к Главе 3 утверждается, что энергия и температура активации диффузии для атомов химических элементов группы 2 больше, чем у 13 группы, а у атомов 13 группы выше, чем у атомов 1 группы для обеих рассматриваемых поверхностей. Что, возможно, не совсем корректно, так как расчёты были сделаны для атомов не всех рассматриваемых химических элементов.

2. В выводах к Главе 3 автор отмечает, что атомами рассматриваемых в работе химических элементов на поверхностях $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_3(0001)$ можно манипулировать с помощью иглы сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) только при низких температурах. Однако с помощью иглы СТМ проще сделать определённый рисунок селеновых/теллуровых вакансий на поверхности этих топологических изоляторов, а потом осадить (уже при комнатной или пониженной температуре) необходимые атомы. Но для этого желательно сначала определить с помощью вычислений предпочитаемые адсорбционные позиции, возможную диффузию и ее параметры в присутствии вакансий, а также, если приоритетными позициями будут вакансии, как изменится зонная структура у данных топологических изоляторов. Некоторое из этого было сделано в Главе 4, но только для атомов Cs и на поверхности $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ в окрестностях ступени.

3. Работа хорошо оформлена и написана как с научной точки зрения, так и с точки зрения грамматики и пунктуации. Все рисунки и таблицы понятны и имеют чёткое пояснение в подписях к ним. Но на этом фоне выделяется одна особенность – у всех вещественных чисел (как в тексте, так и на рисунках) в качестве разделителя целой и дробной частей используется точка.

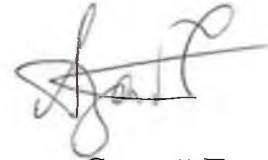
Тем не менее, хочется отметить, что указанные замечания не снижают ценность и значимость диссертационной работы А. Г. Рябищенковой

Заключение по диссертационной работе. Диссертация Рябищенковой Анастасии Геннадьевны представляет законченную научно-исследовательскую работу, которая по актуальности поставленных задач, научной новизне, теоретической и практической значимости, достоверности полученных результатов, степени обоснованности выводов, объёму выполненных исследований, уровню работ, опубликованных в открытой печати, полностью соответствует квалификационным требованиям п. 9 Положения о присуждении учёных степеней, утверждённого постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук, а её автор, Рябищенкова Анастасия Геннадьевна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированных состояний.

Отзыв составлен научным сотрудником лаборатории № 101 Технологии двумерной микроэлектроники, кандидатом физико-математических наук С. Г. Азатьяном по результатам обсуждения диссертации, автореферата и публикаций А. Г. Рябищенковой на объединённом семинаре лабораторий № 101

Технологии двумерной микроэлектроники и № 104 Технологии полупроводников и диэлектриков ИАПУ ДВО РАН 30 марта 2018 г., протокол № 7.

Научный сотрудник лаборатории
№ 101 Технологии двумерной
микроэлектроники ИАПУ ДВО РАН,
кандидат физико-математических наук
(01.04.10 – Физика полупроводников)



Азатьян Сергей Геннадьевич
Тел.: +7(423)231-04-96

Заместитель директора
по научной работе ИАПУ ДВО РАН,
заведующий лабораторией № 104
Технологии полупроводников и диэлектриков,
доктор физико-математических наук
(01.04.07 – Физика твёрдого тела),
член-корреспондент РАН



Саранин Александр Александрович
e-mail: asaranin@gmail.com
Тел.: +7(423)231-04-26

Заведующий лабораторией № 101
Технологии двумерной микроэлектроники
ИАПУ ДВО РАН,
доктор физико-математических наук,
(01.04.07 – Физика твёрдого тела),
член-корреспондент РАН



Зотов Андрей Вадимович
e-mail: zotov@iacp.dvo.ru
Тел.: +7(423)231-04-12

Сведения об организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт автоматизации и процессов управления
Дальневосточного отделения Российской академии наук
690041, Владивосток, Радио ул., д. 5; тел.+7 (423) 2310439,
e-mail: director@iacp.dvo.ru, <http://www.iacp.dvo.ru>