

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Виноградова Александра Степановича на диссертацию Рыбкина Артема Геннадиевича на тему «Синтез и электронная спиновая структура квазидвумерных систем с комбинацией спин-орбитального и магнитного обменного взаимодействия», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по научной специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

В настоящее время в физике конденсированного состояния и материаловедении наблюдается повышенный интерес к поиску, синтезу и диагностике двумерных систем, перспективных для нового научного направления – спинтроники. Основным требованием к электронным и магнитным свойствам этих материалов является обеспечение возможности генерации спин-поляризованных токов и управления этими токами для практического использования в разнообразных твердотельных устройствах хранения, обработки и передачи информации. К числу популярных и активно исследуемых квазидвумерных систем относятся гетероструктуры, квантовые ямы, сверхрешетки и поверхности монокристаллов, использующие новые материалы на основе графена (Gr), топологические изоляторы и ультратонкие слои металлов, которые рассматриваются в качестве перспективных для их применения в разнообразных устройствах при создании элементов памяти и логики, а также квантовых компьютеров. Диссертационная работа **Рыбкина А.Г.** посвящена решению важных задач современной физики конденсированного состояния и научного материаловедения, которые связаны с (i) экспериментальным исследованием атомно-электронной структуры и магнитных свойств вновь синтезированных квантовых материалов на основе графена, других двумерных систем с сильным спин-орбитальным и обменным взаимодействием, ультратонких слоев металла, топологических изоляторов; (ii) установлением фундаментальных закономерностей взаимосвязи особенностей кристаллического строения новых квантовых материалов с их электронными и магнитными свойствами, включая топологические; (iii) разработкой практических подходов для создания новых квантовых материалов и устройств спинтроники и нанoeлектроники на их основе. Экспериментальные исследования **Рыбкина А.Г.** для систем W(110), Al/W(110), Gr/Pt(111), $\text{Bi}_{1.97}\text{V}_{0.03}\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$, $\text{Bi}_{1.31}\text{V}_{0.03}\text{Sb}_{0.66}\text{Te}_3$, $\text{Bi}_{1.4}\text{Sb}_{0.6}\text{Te}_{1.8}\text{Se}_{1.2}$, BiTeI (магнитодопированный V и Mn), Au/Co(0001), *n*- и *p*-Gr/Au/Co(0001)/W(110), Gr/Pt_xGd/Pt(111), которые рассматриваются как перспективные объекты для спинтроники, а также детальный анализ полученных экспериментальных результатов с использованием расчетов в рамках метода DFT, вне всякого сомнения, свидетельствуют об **актуальности** цели и задач диссертации.

Диссертационная работа **Рыбкина А.Г.** состоит из введения, семи глав, заключения, списка сокращений, списка цитированной литературы из 560 наименований и списка публикаций автора по теме диссертации в количестве 23 работ. Она изложена на 315 страницах машинописного текста, включает 97 рисунков и 4 таблицы.

Во "*Введении*" обоснована актуальность темы исследования, указаны основная цель и задачи диссертационной работы, отмечены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, описаны методология и методы выполненного исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту, и приведены сведения об апробации результатов.

В первой главе "Современное состояние исследований в области синтеза и управления электронной спиновой структурой квазидвумерных систем" дано краткое описание базовых понятий и важнейших литературных сведений по теме диссертационного исследования, таких как собственное спин-орбитальное взаимодействие в графене и квантовый спиновый эффект Холла, индуцированное спин-орбитальное взаимодействие Рашбы и его комбинация с магнитным обменным взаимодействием, эффект магнитной близости и квантовый аномальный эффект Холла.

Вторая глава "Методы" посвящена описанию экспериментальных и теоретических методов, использованных для характеристики свойств исследуемых систем. В качестве основного экспериментального метода изучения электронной структуры объектов применялась фотоэлектронная спектроскопия (ФЭС) в различных ее вариантах – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением (ФЭСУР), в т.ч. спин-разрешенная (спин-ФЭСУР) и время-разрешенная спектроскопия. Все исследования проводились с использованием излучения синхротронных (СИ) и лабораторных источников с квантами различной энергии (21.2 эВ, 40.8 эВ, 40 – 120 эВ и 1486.6 эВ), а также лазерного излучения с энергиями квантов 1.48 эВ и 5.9 эВ. Необходимо отметить важный вклад диссертанта в организацию на базе ресурсного центра СПбГУ "Физические методы исследования поверхности" экспериментального исследовательского комплекса, состоящего из ряда современных установок, включая УНУ Нанолаб, которые затем активно были использованы в диссертационных исследованиях. Все измерения выполнялись с помощью современного спектрального оборудования в условиях сверхвысокого вакуума ($\sim 2 \times 10^{-10}$ мбар), низких (зачастую гелиевых) температур и в ряде случаев с излучением циркулярной поляризации. Здесь же детально рассмотрены вопросы синтеза объектов исследования, их подготовки к измерениям, геометрия эксперимента ФЭСУР и процедура обработки данных ФЭСУР со спиновым разрешением. Для синтеза образцов, их характеристики и подготовки к измерениям применялись методы электронной дифракции и микроскопии, сканирующей зондовой микроскопии и спектроскопии, магнитометрии и Оже-электронной спектроскопии. Метод теории функционала плотности использовался для моделирования атомной структуры изучаемых систем и расчетов их электронных и магнитных свойств. Перечислено и коротко описано оборудование синхротронных центров и ресурсных центров, которое использовалось для выполнения экспериментов.

В третьей – седьмой главах представлены полученные автором результаты экспериментальных исследований электронной, спиновой и магнитной структуры изучаемых 2D систем, которые дополнены теоретическими расчетами. Большинство из них получено впервые и представляют большой интерес для научного сообщества. Среди полученных оригинальных результатов, прежде всего необходимо отметить:

- (i) формирование спиновой поляризации поверхностных d резонансов в псевдозапрещенной зоне $W(110)$, открываемой в результате спин-орбитального взаимодействия, линейная дисперсия и их спиновая структура, характерная для топологических поверхностных состояний;
- (ii) эффекты гибридизации между квантовыми электронными состояниями и интерфейсными состояниями на границе тонких слоев Al с подложкой $W(110)$, которые зависят от спина и приводят к аномально высокому спиновому расщеплению квантовых электронных состояний, отсутствующему в свободных слоях Al;

- (iii) новый вид двумерного фотовольтаического эффекта с аномально большой поверхностной фотоэдс до 210 мЭВ и магнитный характер запрещенной зоны в электронной структуре в магнитно-допированном топологическом изоляторе BiTeI ;
- (iv) условия синтеза и параметры нулевого слоя графена на Si -терминированной поверхности $6H\text{-SiC}(0001)$ кристалла путем поэтапного высокотемпературного отжига в условиях сверхвысокого вакуума до температур 1150 – 1170 °С;
- (v) гигантское спин-орбитальное расщепление (до 200 мЭВ) по типу Рашбы для π электронных состояний графена при интеркаляции неполного монослоя платины под нулевой слой графена на $\text{SiC}(0001)$;
- (vi) синтез графена на ультратонких слоях силицидов кобальта CoSi и CoSi_2 на $\text{SiC}(0001)$ путем интеркаляции атомов кобальта под нулевой слой графена на $\text{SiC}(0001)$ и наиболее эффективная интеркаляция атомов Co путем адсорбции на поверхность нагретого образца; ферромагнитное упорядочение в синтезированной системе;
- (vii) синтез упорядоченного нанотонкого эпитаксильного слоя сплава Pt_5Gd под графеном, поверхностная терминация которого представляет атомный слой Pt со структурой “кагоме”;
- (viii) гигантский эффект Рашбы в графене на монослое Au и на кристалле $\text{Pt}(111)$, который заметно превышает величину этого эффекта в изолированном графене;
- (ix) синтез магнитно-спин-орбитального графена, обладающего сильным индуцированным спин-орбитальным и обменным взаимодействиями, с n - и p -типом допирования его электронной структуры в зависимости от количества интеркалированного золота под высокоориентированный графен на подложке $\text{Co}(0001)/\text{W}(110)$;
- (x) ферромагнитное упорядочение на подрешетках квазисвободного графена с n -типом допирования и в нижележащем монослое золота на подложке $\text{Co}(0001)/\text{W}(110)$; экспериментально измеренная величина запрещенной зоны (80 ± 25 мЭВ) магнитного характера в электронной структуре графена.

Развитые методы синтеза 2D систем, оригинальные ФЭ спектры с угловым и спиновым разрешением, детальный анализ и интерпретация экспериментальных данных с использованием теоретических расчетов, определяют **новизну** результатов, научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации. Необходимо также подчеркнуть **обоснованность и достоверность** основных результатов и выводов диссертации, которые обеспечиваются корректностью постановки задач работы, высоким уровнем используемой экспериментальной техники в сочетании с мощными спектроскопическими, микроскопическими и дифракционными методами, профессиональным применением современных научных концепций анализа экспериментальных данных и использованием разработанных оригинальных методов моделирования атомной структуры изучаемых 2D систем и их ФЭ спектров с угловым и спиновым разрешением. Для научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, характерна внутренняя непротиворечивость и согласованность между экспериментально и теоретически установленными закономерностями.

Научная значимость диссертации **Рыбкина А.Г.** определяется прежде всего (i) продемонстрированной возможностью широкого использования комплекса методов фотоэлектронной спектроскопии для экспериментального получения важной информации об атомно-электронной структуре и магнитных свойствах вновь синтезированных

квантовых материалов на основе графена, других 2D систем с сильным спин-орбитальным и обменным взаимодействием, ультратонких слоев металла, топологических изоляторов; (ii) установлением фундаментальных закономерностей взаимосвязи особенностей кристаллического строения новых квантовых материалов с их электронными и магнитными свойствами, включая топологические; (iii) разработкой практических подходов для создания новых квантовых материалов и устройств спинтроники и наноэлектроники на их основе. Научная значимость определяет и **практическую ценность** диссертации. Полученные результаты, безусловно, найдут свое применение в наноэлектронике и спинтронике при создании элементов памяти и элементов логики как в существующей архитектуре вычислительных устройств, так и абсолютно новой архитектуре квантовых компьютеров. Перспективность использования систем на основе графена и топологических изоляторов при решении разных практических задач в области спинтроники и наноэлектроники подтверждается тремя патентами, полученными автором в процессе выполнения диссертации.

В целом, выполненное исследование **Рыбкина А.Г.** имеет фундаментальный характер и представляет успешную попытку достижения основной цели диссертационной работы – адаптации комплекса методов фотоэлектронной спектроскопии с угловым и спиновым разрешением для получения важной информации об электронной спиновой структуре вновь синтезированных квазидвумерных систем с комбинацией спин-орбитального и магнитного обменного взаимодействий. Результаты диссертации представлены в виде 19 научных публикаций, опубликованных в 2010 – 2023 гг. в высокорейтинговых международных и отечественных журналах, а также трёх патентов и программы для записи ФЭ спектров. Они многократно обсуждались на российских и международных школах, семинарах, конференциях и вносят значительный вклад в развитие направления, ориентированного на синтез и характеризацию квазидвумерных систем с комбинацией спин-орбитального и магнитного обменного взаимодействий для спинтроники. Следует подчеркнуть, что выполненные исследования по задачам, способам их решения, качеству экспериментальных данных и полученным результатам соответствуют мировому уровню, о чем свидетельствует их публикация в ведущих международных журналах и высокое цитирование.

При ознакомлении с диссертацией у оппонента возникли следующие вопросы:

1. Список публикаций автора по теме диссертации в количестве 23 работ по непонятным причинам приведен в диссертации дважды: в виде отдельного пункта (стр.311-315) и первых 23 наименований в списке цитированной литературы (стр. 249-251), в результате чего перечисление цитируемых работ начинается в диссертации с номера 24 (стр.6).

2. Каждая глава с результатами работы начинается с рассмотрения результатов исследований, ранее выполненных для изучаемого типа соединений, что в значительной степени дублирует информацию, приведенную в гл. 1 "Современное состояние ...» и приводит к неоправданному увеличению объема диссертации и излишних подробностей.

3. На стр.40 для объяснения гигантского эффекта Рашибы, индуцируемого в графене при его контакте с атомами тяжелых металлов, используется "гибридизация π состояний графена и d состояний тяжелого металла". Здесь желательно было бы пояснить отличие

этого термина от классического понятия "гибридизация" по Полингу, используемому в квантовой химии для объяснения стехиометрии соединений.

4. Утверждается, что орбитальная гибридизация $C2p$ -состояний атомов углерода и тяжелого атома подложки связана с эффектом "непересечения" дисперсионных кривых для валентных состояний графена и металла (рис.1.5е и стр.44) и стр. 99 – "Гибридизация наблюдается в виде эффектов "непересечения" и изгибов дисперсионных зависимостей". Здесь очень желательны пояснения.

5. При обсуждении свойств "суператомного графена с большой элементарной ячейкой" (стр. 49-50) явно не хватает более полного описания этого графена.

6. Для скорости вероятности поглощения кванта P_{if} в рамках нестационарной теории возмущений переход от (2.4) к (2.5), кроме дипольного приближения, требует также пренебрежения нелинейным членом $\sim A^2$.

7. В разделе 4.2 обсуждаются результаты исследования электронной и магнитной структуры полупроводника $BiTeI(0001)$, который допирован магнитными атомами V и Mn . Представляет интерес сравнение свойств этих материалов в зависимости от числа $3d$ -электронов и магнитного момента в этих атомах.

8. В разделе 5.1.2 на основе данных РФЭС предполагается, что при интеркаляции Co под нулевой слой графена на кристалле SiC на кристаллической подложке образуются тонкие слои, близкие к $CoSi$ и $CoSi_2$. Для подтверждения этого вывода, по-видимому, было бы целесообразно сравнить кристаллическое строение этих слоев на SiC со структурой кристаллов $CoSi$ и $CoSi_2$.

9. В разделе 5.3 обсуждаются перспективы использования сплава Pt_5Gd в электрокатализе, что не очень понятно с точки зрения основной цели работы – спинтроники.

10. Имеется ряд неточных терминологических утверждений:

(i) на стр. 28 утверждается, что "Спин-орбитальное взаимодействие – это релятивистский эффект, связанный со взаимодействием собственного механического момента частицы (спина) с ее орбитальным моментом движения в поле потенциала", хотя в действительности этот эффект связан с взаимодействием орбитального и спинового магнитных моментов;

(ii) при перечислении использованного оборудования центров СИ (стр.60 и далее) электронные накопители BESSY II, ELETRA и HiSOR, эксплуатируемые в качестве специализированных источников СИ, называются синхротронами;

(iii) при описании синтезированного графена часто используется некорректное выражение "вращательные домены" (стр.76 и далее), которое, по-видимому, следует понимать как "повернутые домены";

(iv) обменное взаимодействие по своей природе нелокальное, поэтому непонятно, как реконструкция границы между Au и $Co(0001)$ способствует "переносу обменного поля от слоя Co к графену"

(v) сокращение "EDC (energy distribution curve)", например, "Рис.7.4 – (a,b) Кривые распределения энергии (EDC) вблизи К точек..." следует заменить на «Кривые энергетического распределения (EDC) **ФЭ интенсивности** вблизи К точек...»

и др.

Сделанные замечания не затрагивают основных результатов и выводов диссертации и не сказываются на очень высокой оценке работы. Считаю, что диссертационная работа

Рыбкина А.Г. является завершенной научно-квалификационной работой, связанной с успешной адаптацией комплекса современных методов фотоэлектронной спектроскопии с для получения важной информации об атомно-электронной структуре и магнитных свойствах вновь синтезированных квантовых материалов спинтроники. Определяющая роль автора в выполнении рецензируемого исследования не вызывает сомнения.

Диссертация **Рыбкина Артема Геннадиевича** на тему: «Синтез и электронная спиновая структура квазидвумерных систем с комбинацией спин-орбитального и магнитного обменного взаимодействий» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель **Рыбкин Артем Геннадиевич** заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по научной специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния. Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не обнаружены.

Член диссертационного совета

Доктор физико-математических наук, профессор,
профессор кафедры электроники твердого тела
физического факультета Санкт-Петербургского
государственного университета



Виноградов А.С.

18 марта 2025 г.