

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

*На правах рукописи*



**Сиротина Анна Петровна**

**Сравнительная реакционная способность кристаллов  
топологических изоляторов со структурой тетрадимита по  
отношению к кислороду и воде**

Специальность 02.00.21 – химия твердого тела

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в Институте нанотехнологий микроэлектроники РАН (ИНМЭ РАН)

**Научный руководитель** ***Зенова Елена Валентиновна***  
*доктор технических наук, доцент, начальник отдела разработок и исследования микро- и наносистем ИНМЭ РАН*

**Научный консультант** ***Яшина Лада Валерьевна***  
*доктор химических наук, ведущий научный сотрудник кафедры неорганической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова*

**Официальные оппоненты** ***Ионов Андрей Михайлович***  
*доктор физико-математических наук  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук, ведущий научный сотрудник лаборатории спектроскопии поверхности полупроводников.*

***Турищев Сергей Юрьевич***  
*доктор физико-математических наук, доцент  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет», физический факультет, кафедра общей физики, заведующий кафедрой.*

***Маренкин Сергей Федорович***  
*доктор химических наук, профессор  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, главный научный сотрудник лаборатории полупроводниковых и диэлектрических материалов.*

Защита диссертации состоится «20» июня 2022 г. в 13<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета МГУ.02.09 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, МГУ, Химический факультет, ауд. 337.

E-mail: dissovetinorg@gmail.com (Хасанова Н.Р., ученый секретарь диссертационного совета МГУ.02.09), ansipe@mail.ru (Сиротина А.П., соискатель).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/435274475/>.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Н.Р. Хасанова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

В современном мире процесс развития высоких технологий требует перехода на нанометрический масштаб как для миниатюризации уже созданных элементов устройств, так и с целью создания структур с новыми свойствами. Данная тенденция диктует необходимость приобретения фундаментальных знаний о процессах и их механизмах на наноуровне. Одним из важнейших процессов в окружающем нас мире является процесс окисления поверхностей материалов, происходящий при температурах, близких к комнатной. Исследования низкотемпературного окисления поверхности является **актуальной задачей** в связи с тем, что данный процесс происходит для большинства веществ и материалов и может иметь как негативное влияние на технологические характеристики, так и являться способом модификации поверхности и создания новых структур. Существует ряд теоретических представлений, касающихся окисления элементарных веществ в твердом состоянии, такие как теория Кабрера-Мотта, теория Хауффе-Ильшнера, теория быстрого начального окисления и др. На данный момент в фундаментальных знаниях об окислении имеются пробелы, не позволяющие корректно описать процессы окисления сложных материалов, к примеру, бинарных соединений. При этом большое количество используемых в микроэлектронике полупроводников относится именно к данному классу материалов. Одним из перспективных материалов для создания элементов нано- и микроэлектроники, а также спинтроники, являются топологические изоляторы (ТИ), наиболее исследуемыми из которых являются бинарные соединения. Основные свойства топологического изолятора проявляются именно в наномасштабе, где становится принципиально важным как состояние поверхности, так и состояние межслоевых границ. Для технологии создания элементов на основе топологических изоляторов важно понимать возможности изменения электрофизических свойств данного материала. Одним из способов модификации материала является его контролируемое окисление, которое может приводить к образованию оксидных слоев с заданными электрофизическими параметрами. Понимание механизма взаимодействия соединений топологических изоляторов с кислородом, как в сухой, так и во влажной атмосфере, на атомарном уровне открывает новые пути к модификации поверхности ТИ и созданию многослойных систем на основе простых и смешанных оксидов, промежуточных слоев и т.п. Существует ряд изоструктурных ТИ, являющихся слоистыми ионно-ковалентными бинарными соединениями:  $Sb_2Te_3$ ,  $Bi_2Te_3$ ,  $Bi_2Se_3$ . Поверхность естественных сколов монокристаллов таких соединений обладает низкой плотностью протяженных дефектов и является привлекательным объектом для фундаментального исследования процессов низкотемпературного окисления. Таким образом, можно выделить основные направления, обуславливающие актуальность исследования кинетики и механизма низкотемпературного окисления ионно-ковалентных бинарных соединений на примере топологических изоляторов  $Sb_2Te_3$ ,  $Bi_2Te_3$ ,  $Bi_2Se_3$ :

- Разработка методик анализа состава и структуры поверхности на атомном уровне после взаимодействия с реактантом (кислород, вода и их смеси);

- Выявление механизма и скорости деградации материала в газовых средах, выявление диапазонов приемлемых условий изготовления элементов устройств;

- Управление составом и толщиной оксидного слоя для модификации электрофизических свойств и последующего создания структур микро- и нанoeлектроники, спинтроники.

**Целью настоящей работы** является установление механизма процесса взаимодействия поверхностей (111) монокристаллов  $Sb_2Te_3$ ,  $Bi_2Te_3$ ,  $Bi_2Se_3$  с молекулярным кислородом, в том числе в присутствии паров воды.

Для достижения цели работы необходимо решить следующие задачи:

1. Установление структуры и электронного строения атомарно-чистых поверхностей монокристаллов (111);
2. Выявление основных стадий процесса окисления поверхностей (111)  $Sb_2Te_3$ ,  $Bi_2Te_3$ ,  $Bi_2Se_3$  молекулярным кислородом;
3. Исследование взаимодействия поверхности сколов монокристаллов  $Sb_2Te_3$ ,  $Bi_2Te_3$ ,  $Bi_2Se_3$  с водой;
4. Изучение кинетики долгосрочных процессов окисления поверхности монокристаллов (111) воздухом с различной влажностью.

**Объектом исследования** являлись поверхности естественных сколов монокристаллов  $Sb_2Te_3$ ,  $Bi_2Te_3$ ,  $Bi_2Se_3$  с кристаллографической ориентацией (111) как в атомарно-чистом состоянии, так и после взаимодействия с кислородом и водой.

Исследование поверхностей сколов монокристаллов до и после взаимодействия с кислородом и водой проводилось с использованием комплекса современных **методов**: рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), в том числе *in situ* при давлениях кислорода до 0,5 мбар и воды (при 0,1 мбар), фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ФЭС УР), просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР), в том числе применялась методика темнопольной сканирующей ПЭМ с регистрацией электронов, рассеянных на большие углы (БУТП СПЭМ) в сочетании с локальным рентгеноспектральным анализом высокого разрешения (энергодисперсионной спектроскопией (ЭДС)), атомно-силовой микроскопии (АСМ), дифракции медленных электронов (ДМЭ), рентгеновской фотоэлектронной дифракции (РФД) и рентгеновской фотоэлектронной голографии (РФГ), рентгеновской дифракции высокого разрешения и рентгенофазового анализа (РФА), масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Теоретическое моделирование продуктов реакции и интермедиатов проводилось с помощью квантово-механических расчетов в рамках теории функционала плотности (ТФП).

**Научная новизна** данной работы сформулирована в следующих положениях:

1. Разработана комбинированная методика исследования структуры и состава реакционной зоны «твёрдое-газ» на основе методов *in situ* РФЭС и БУТП ПЭМ с ЭДС.

2. Экспериментально установлены основные стадии процесса окисления поверхностей (111) кристаллов  $Sb_2Te_3$ ,  $Bi_2Te_3$  молекулярным кислородом с привлечением теории Кабреры-Мотта и термодинамических расчетов.
3. Экспериментально выявлены различные стадии взаимодействия поверхностей (111) кристаллов  $Sb_2Te_3$ ,  $Bi_2Te_3$ ,  $Bi_2Se_3$  с жидкой водой.
4. Установлены основные стадии процесса окисления поверхностей (111) кристаллов  $Sb_2Te_3$ ,  $Bi_2Te_3$ ,  $Bi_2Se_3$  кислородом с содержанием воды, состоящий из четырех стадий:
  - а) адсорбция молекул воды и кислорода;
  - б) образование гидроксильных групп;
  - в) образование мостикового кислорода между атомами висмута и теллура;
  - г) рост оксидного слоя.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Атомная структура атомарно-чистых поверхностей (111) скола объемных кристаллов  $Bi_2Se_3$ ,  $Bi_2Te_3$  соответствует последовательности слоев объемного пятислойного пакета, терминированного атомами халькогена.
2. Основные стадии процесса окисления поверхностей (111) кристаллов  $Sb_2Te_3$ ,  $Bi_2Te_3$  молекулярным кислородом: 1) конгруэнтное окисление поверхности (только для  $Bi_2Te_3$ ); 2) образование оксида висмута (или сурьмы) на поверхности и элементарного теллура в более глубоком слое; 3) окисление элементарного теллура до  $Te^{4+}$  с его диффузией к поверхности и образованием оксидов сурьмы и теллура вида  $Sb_nTe_mO_x$ .
3. Поверхность (111) кристаллов  $Sb_2Te_3$ ,  $Bi_2Te_3$ ,  $Bi_2Se_3$  подвергается гидролизу в жидкой воде.
4. Основные стадии процесса окисления поверхностей (111) кристаллов  $Sb_2Te_3$ ,  $Bi_2Te_3$ ,  $Bi_2Se_3$  кислородом с содержанием воды: а) адсорбция молекул воды и кислорода; б) образование гидроксильных групп, связанных с атомами теллура; в) образование мостикового кислорода между атомами висмута (или сурьмы) и теллура; г) рост оксидного слоя.
5. Реакционная способность по отношению к кислороду и воде увеличивается для аниона при переходе от Se к Te, а для катиона при переходе от Bi к Sb.

**Достоверность и обоснованность** результатов определяется использованием комплекса современных экспериментальных методов мирового уровня, корреляцией результатов анализа образцов между независимыми методами исследования, воспроизводимостью полученных экспериментальных данных для различных образцов, а также сопоставлением некоторых данных с результатами работ других авторов, выполненных для аналогичных систем.

#### **Практическая значимость работы:**

1. Результаты исследования реакционной способности поверхностей (111) по отношению к кислороду и воде позволяют определить атмосферу и допустимое время пребывания в ней

для изготовления Ван-дер-Ваальсовых гетероструктур на основе топологических изоляторов;

2. Знания о составе и толщине оксидного слоя, полученные в результате работы, могут быть применены для создания функционального оксидного слоя с заданными электрофизическими свойствами на поверхности топологического изолятора в структурах микро- и нанoeлектроники, а также спинтроники.
3. Полученная в данной работе информация о механизме окисления бинарных соединений может быть направлена на развитие подходов к ингибированию реакции окисления для предупреждения деградации материала при пребывании на воздухе.
4. Результаты исследования взаимодействия поверхностей (111) с жидкой водой могут лечь в основу создания латеральных наноструктурированных систем на поверхности топологических изоляторов.

### **Личный вклад автора**

Основные представленные результаты получены при непосредственном участии автора. Личный вклад автора состоит в проведении исследований методом РФЭС, РФА, в обработке большинства полученных данных, их анализе, систематизации, а также в участии в подготовке публикаций. Также автор внес вклад в разработку теоретических подходов к описанию механизма реакции окисления. Часть экспериментальных результатов была получена на установках линий RBL и ISISS синхротронного центра BESSY II (Берлин, Германия) при участии сотрудников данных организаций, а также А.С. Фролова. При этом автор принимал непосредственное участие в подготовке и проведении измерений.

### **Апробация работы и публикации**

Материалы диссертации опубликованы в 7 работах, в том числе в 4 статьях в зарубежных научных журналах и в 3-х тезисах докладов на всероссийских и международных научных конференциях.

Результаты работы представлены на конференциях: 30 European conference on surface science (Анталия, Турция, 2014), «Молодежная конференция ФКС-2018» (Санкт-Петербург, Россия, 2018), IX международная конференция "Инновации в химии: достижения и перспективы" "Ломоносов - 2018" (Москва, Россия, 2018).

Работа проведена при поддержке Российского научного фонда (грант 19-42-06303).

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 205 страницах машинописного текста, иллюстрирована 154 рисунками и 28 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 121 ссылку. Работа состоит из введения, четырех глав, включая обзор литературы, выводов, списка цитируемой литературы.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** отражена проблематика представленной работы в контексте состояния данной области знаний. Обоснована актуальность выбранной темы, на основании чего сформулирована цель работы, а также задачи, необходимые для достижения поставленной цели. Отдельно описаны научная новизна и практическая значимость работы.

**Первая глава** представляет собой обзор литературных данных. В *разделе 1.1* представлены литературные сведения о топологических изоляторах  $Z_2$  со структурным типом  $Bi_2SeTe_2$  (тетрадимит). Рассмотрены потенциальные области применения ТИ. Особое внимание уделено кристаллической и электронной структуре бинарных соединений  $Sb_2Te_3$ ,  $Bi_2Te_3$ ,  $Bi_2Se_3$ , а также представлены основные термодинамические параметры для изучаемых в работе соединений. В *разделе 1.2* изложены данные о механизмах реакции окисления простых и многокомпонентных веществ. Сначала обсуждаются теоретические представления о процессах окисления простых веществ молекулярным кислородом. В разделе рассматриваются как модели термического окисления (теория К. Вагнера, теория Дила-Гроува), так и модели низкотемпературного окисления (теория быстрого начального роста, теория Кабреры-Мотта). Дополнительно представлены данные о влиянии ионизирующего излучения на кинетику низкотемпературного окисления кислородом. Отмечается, что в литературе имеются лишь отрывочные сведения о влиянии УФ-излучения на скорость окисления. При этом влияние облучения поверхности электронным пучком на кинетику реакции изучено очень подробно. Далее в разделе приводится сравнение принципов воздействия электронов и рентгеновского излучения на поверхность. В результате сравнения сделан вывод, что несмотря на различия, основные закономерности в деградации материала под электронным воздействием могут быть перенесены на случай воздействия рентгеновским излучением. Поэтому далее приведены примеры воздействия электронных пучков на твердое тело: электронно-стимулированный процесс адсорбции/десорбции и электрон-стимулированная химическая реакция. Далее обсуждаются данные о механизмах окисления многокомпонентных веществ молекулярным кислородом для следующих классов веществ: сплавы, полупроводники  $A^{III}B^V$  и  $A^{IV}B^{VI}$ . Для большинства рассматриваемых соединений наблюдается преимущественное окисление одного из компонентов, причем того, который имеет большее по модулю значение стандартной энергии Гиббса образования оксида, деленное на количество молей анионов кислорода ( $\Delta G_{f, 298}^{\circ} / O^{2-}$ ). Затем приводятся литературные данные о реакционной способности соединений  $A^V_2B^{VI}_3$ , изучаемых в данной работе, по отношению к кислороду и воде. Обсуждаются имеющиеся данные об изменении электронной структуры поверхности при адсорбции кислорода и воды, а также результаты исследования химического взаимодействия с кислородом и водой для каждого соединения

( $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ). По результатам литературного обзора сформулированы основные направления исследований взаимодействия поверхностей с кислородом и водой. В конце Главы 1 на основании литературных данных выдвинуто предположение, что наибольшей стабильностью к окислению должен обладать селенид висмута, а наименьшей теллурид сурьмы. При этом может наблюдаться преимущественное окисления атома металла/полуметалла (Bi, Sb) по сравнению с атомом халькогена (Te, Se).

**Вторая глава** содержит в себе сведения об используемых в данной работе методах исследования и выбранном способе синтеза и пробоподготовки. Описан синтез кристаллов<sup>1</sup> методом Бриджмена-Стокбаргера, позволяющий получить кристаллы с большими размерами монокристаллических блоков. Подготовка атомарно-чистой поверхности (111) проводилась путем скола (отслаивания) кристалла вдоль Ван-дер-Ваальсовой щели с помощью скотча в вакуумной камере для последующего проведения *in situ* экспериментов. Основным методом исследования механизма реакции окисления был выбран метод РФЭС как в лабораторной реализации, так и с использованием синхротронного излучения. При этом синхротронная РФЭС применялась как для *in situ* исследований (BESSY II, линия ISISS), так и для *ex situ* (BESSY II, линия RGBL). Исследования электронной структуры поверхности проводилось с помощью ФЭС УР, в том числе с возбуждающим лазером для исследования незаполненных состояний. Исследование структуры и состава окисленной поверхности проводили с помощью БУТП СПЭМ и карт ЭДС при помощи микроскопа FEI Titan G3<sup>2</sup> с коррекцией сферических aberrаций, который оборудован спектрометром Super-X EDX. Исследование структуры исходных кристаллов проводили с помощью дифракционных методов анализа: рентгеновской дифракции, ДМЭ, РФД<sup>3</sup> и РФГ. Исследования рельефа поверхности проводили с помощью атомно-силовой микроскопии. Концентрацию сурьмы в растворе определяли с помощью метода ИСП-МС. Предполагаемые адсорбционные структуры моделировались в рамках теории функционала плотности (ТФП)<sup>4</sup> в приближении обобщённого градиента электронной плотности PW-GGA (программный пакет VASP).

**Глава 3** посвящена исследованию строения и электронной структуры атомарно-чистых поверхностей. В *разделе 3.1* приведены характеристики исходных кристаллов. Методом рентгеновской дифракции высокого разрешения определено, что полученные образцы кристаллов имеют в качестве основного дефекта малоугловые границы в плоскости, параллельной пентаслоям. Блоки разориентированы по меньшей мере вдоль оси *c*

---

<sup>1</sup> Синтез кристаллов проводился доц., к.х.н. Тамм М.Е. и Владимировой Н.В.

<sup>2</sup> Исследования на приборе FEI Titan G3 проведены К. Каллаэрт (Бельгия)

<sup>3</sup> Обработка результатов РФД проводилась к. ф.-м.н. Огородниковым И.И. (УрФУ)

<sup>4</sup> Расчет в рамках ТФП осуществлялся к.х.н. Волыховым А.А.

гексагональной ячейки друг относительно друга не более чем на 5 градусов (для  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  не более 1,5 град.). По результатам РФА для приготовленного из кристаллов порошка все рефлексы на дифрактограммах описываются одной фазой бинарного тетрадимита стехиометрии  $\text{A}_2\text{B}_3$  ромбоэдрической сингонии. Значения параметров решетки согласуются с литературными данными. В *разделе 3.2* приведены характеристики поверхности скола кристаллов ориентацией (111) в ромбоэдрическом представлении. Морфология поверхности (111) представляет собой чередование атомарно-гладких слоев различной высоты с образованием террас. Высота слоев кратна толщине пентаслоя ( $\approx 1$  нм), что подтверждает, что скол происходит по Ван-дер-Ваальсовой щели. Поверхность (111) имеет высокое структурное совершенство по результатам метода ДМЭ. Методом РФЭС высокого разрешения были получены спектры атомарно-чистой поверхности для исследуемых соединений, параметры пиков РФЭС каждого элемента сведены в таблицу. В результате исследования не обнаружено эффектов реконструкции поверхности. Используя комбинированный подход, сочетающий в себе рентгеновскую фотоэлектронную дифракцию, голографию и спектроскопию, было показано, что последовательность слоев на поверхности (111) скола объемных кристаллов  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , а также МЛЭ-пленки  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , соответствует последовательности слоев объемного пятислойного пакета, терминированного халькогеном. Релаксация поверхности составляет не более 1%. Экспериментально получены дисперсии электронных состояний для поверхностей  $\text{Bi}_2\text{Te}_3(111)_R$  и  $\text{Bi}_2\text{Se}_3(111)_R$  вдоль направлений высокой симметрии К-Г-К, а также для  $\text{Sb}_2\text{Te}_3(111)_R$  с дополнительной накачкой лазером в виду незаполненной зоны проводимости (*p*-тип проводимости). На всех дисперсиях электронных состояний наблюдается поверхностное состояние с линейным законом дисперсии в виде конуса Дирака, что доказывает наличие топологических свойств в синтезированных кристаллах. Групповая скорость квазичастиц, составляющих конус Дирака, в случае селенида висмута выше ( $\approx 4,4$  эВ\*Å), чем в случае теллурида висмута ( $\approx 3,2$  эВ\*Å).

**Глава 4** содержит в себе основные результаты исследования взаимодействия синтезированных кристаллов бинарных тетрадимитов с кислородом и водой. В *разделе 4.1* представлены результаты исследования взаимодействия поверхностей (111) кристаллов халькогенидов сурьмы и висмута с молекулярным кислородом. Сначала представлены результаты исследования взаимодействия поверхностей (111) кристаллов с кислородом при малых экспозициях. Экспозиция рассчитывалась в Ленгмюрах (Л) в соответствии с определением: давление газа (Торр)×время экспозиции (секунды)× $10^6$  Торр. Расчеты в рамках ТФП показывают, что наиболее стабильное положение молекулы  $\text{O}_2$  в атомных пустотах, когда связь О-О параллельна поверхности как для  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (111), так и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (111). При этом расчеты предсказывают акцепторное легирование поверхности ТИ молекулами кислорода.

Экспериментальные результаты исследования адсорбции молекул кислорода на поверхность (111) теллурида висмута при 30 К и давлении  $10^{-5}$  мбар подтверждают расчетные данные (Рисунок 1). Зависимость дисперсий энергии-импульса от экспозиции в кислороде, представленная на Рисунке 1, показывает, что уровень Ферми снижается на 0,26 эВ после экспозиции при 0,8 Л и возвращается в прежнее значение после нагрева образца. Значимой модификации формы пика основного уровня  $\text{Bi } 5d$  не происходит. Таким образом, установлено, что при малых экспозициях в атмосфере кислорода (до 0.8 Л) происходит лишь обратимая физическая адсорбция молекул кислорода на поверхность (111).

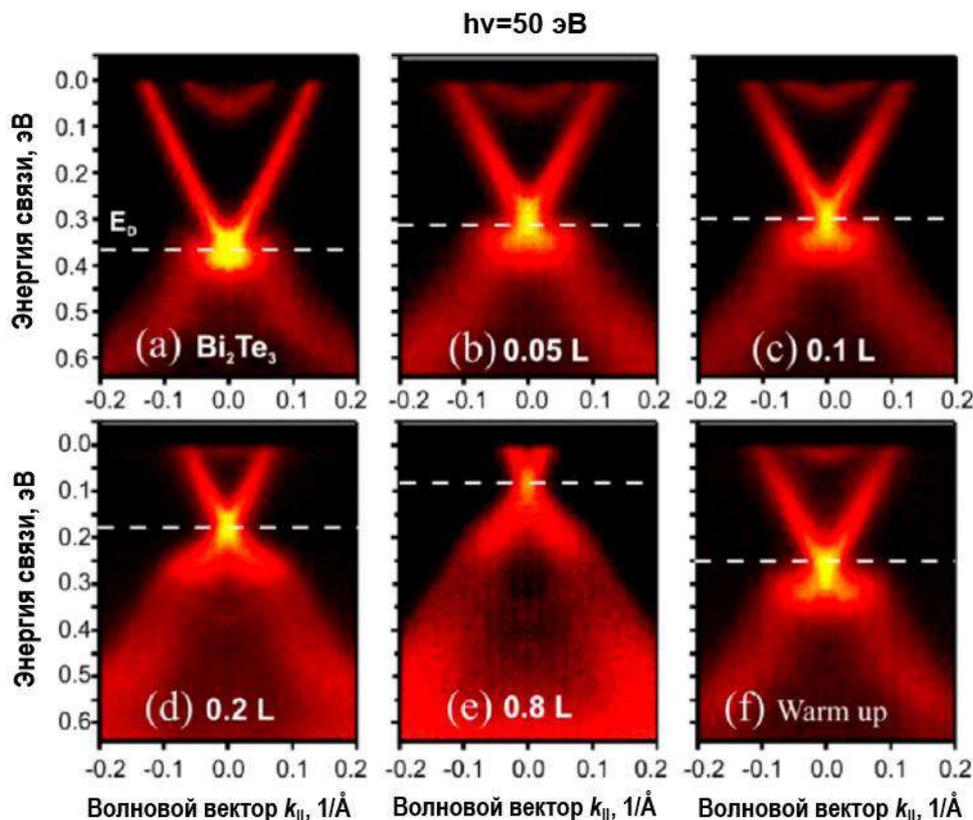


Рисунок 1 - Влияние экспозиции  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  в молекулярном кислороде при 30 К и  $10^{-5}$  мбар (энергия связи отсчитана от уровня Ферми): дисперсии  $E(k)$  по результатам ФЭС УР высокого разрешения для топологического поверхностного состояния при энергии фотонов 50 эВ.

Далее в работе представлено изучение первых этапов химической реакции  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  с кислородом с помощью *in situ* измерения РФЭ-спектров при давлении кислорода 0,5 мбар. Выявлено, что для окисленной поверхности  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  спектры  $\text{Bi } 4f$  аппроксимируются двумя основными компонентами, которые относятся к  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (158.0 эВ) и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (159.4 эВ) соответственно и одним малоинтенсивным промежуточным компонентом, относящимся к  $\text{Bi-O}$  (158.6 эВ). РФЭ-спектры основного уровня  $\text{Te } 3d$  описываются четырьмя компонентами, соответствующими исходному теллуриду висмута  $\text{Te}^{2-}$  (572.5 эВ), нуль-валентному теллуру  $\text{Te}^0$  (573.3 эВ), слабо окисленному состоянию  $\text{Te-O}$  (574.1 эВ) и  $\text{Te}^{4+}$  (576.2 эВ). Тогда как для

теллурида сурьмы в РФЭ-спектрах Sb 3d имеются только две компоненты:  $Sb_2Te_3$  (529.0 эВ) и  $Sb_2O_3$  (530.4 эВ). Компоненты РФЭ-спектра теллура совпадают со случаем окисления  $Bi_2Te_3$ . В работе приведены зависимости доли компонент в РФЭ-спектрах Bi 4f, Sb 3d, Te 3d, а также соотношения Sb(Bi)/Te от времени окисления (до 2-2,5 часов). Глубина анализа при выбранных условиях съемки составляла  $\approx 3,5$  нм. Обнаружено преимущественное окисление атомов Sb (Bi) по сравнению с атомами теллура. Отдельно для каждого соединения приведена зависимость толщины окисленного слоя от времени окисления, рассчитанная по уравнению Хилла. Дополнительно для теллурида сурьмы использована методика неразрушающего профилирования по глубине с помощью изменения глубины анализа за счет варьирования энергии фотонов рентгеновского излучения. Рассчитано, что при времени окисления равном 2 ч зона реакции имеет толщину около 4,2 нм. Обсуждается возможный подход к описанию кинетических кривых. На основании приведенных данных предложена модель окисления поверхностей (111) теллурида сурьмы и теллурида висмута молекулярным кислородом. Схематично модель представлена на Рисунке 2. Так, окисление  $Sb_2Te_3$  (111) начинается с образования связей Sb–O, так как значение  $\Delta G_f / O^{2-}$  для  $Sb_2O_3$  составляет -206 кДж/моль по сравнению с -136 кДж/моль для  $TeO_2$ , что и определяет начало реакции. Выдвинуто предположение, подтвержденное расчетами в рамках ТФП, что реакционными центрами являются антиструктурные дефекты, т.е. атомы Sb в самом поверхностном слое Te. Для кристалла  $Bi_2Te_3$  значение  $\Delta G_f / O^{2-}$  для оксида металла ( $Bi_2O_3$ ) также меньше, чем для оксида теллура ( $TeO_2$ ) (-166 кДж/моль и -136 кДж/моль, соответственно), что должно приводить к преимущественному окислению атомов висмута. При этом окисление на первой стадии происходит конгруэнтно (одновременное окисление атомов висмута и теллура) и только на второй стадии начинается преимущественное окисление атомов висмута и их диффузия на поверхность. Предложено объяснение данной особенности окисления теллурида висмута: разница в энергии Гиббса реакции полного окисления теллурида висмута, для которой конечными продуктами является  $Bi_2O_3$  и  $TeO_2$ , и энергии Гиббса реакции с образованием элементарного теллура и  $Bi_2O_3$  является достаточно маленькой (-137 и -141 кДж/моль, соответственно). Поэтому можно предположить, что на первом этапе имеются кинетические ограничения к преимущественной диффузии висмута на поверхность, которые приводят к тому, что окисление происходит посредством диффузии ионов кислорода вглубь материала с последующим образованием оксидов висмута и теллура с сохранением отношения Bi/Te на поверхности, как 2/3 (конгруэнтное окисление). Далее механизм окисления переключается на типичный для стадии II, когда происходит диффузия катионов, образование  $Bi_2O_3$  и слоя элементарного Te. Далее элементарный теллур постепенно превращается в  $Te^{4+}$ , где Te связан с атомами кислорода, образуя оксиды на основе теллура и сурьмы вида  $Sb_nTe_mO_x$ , который

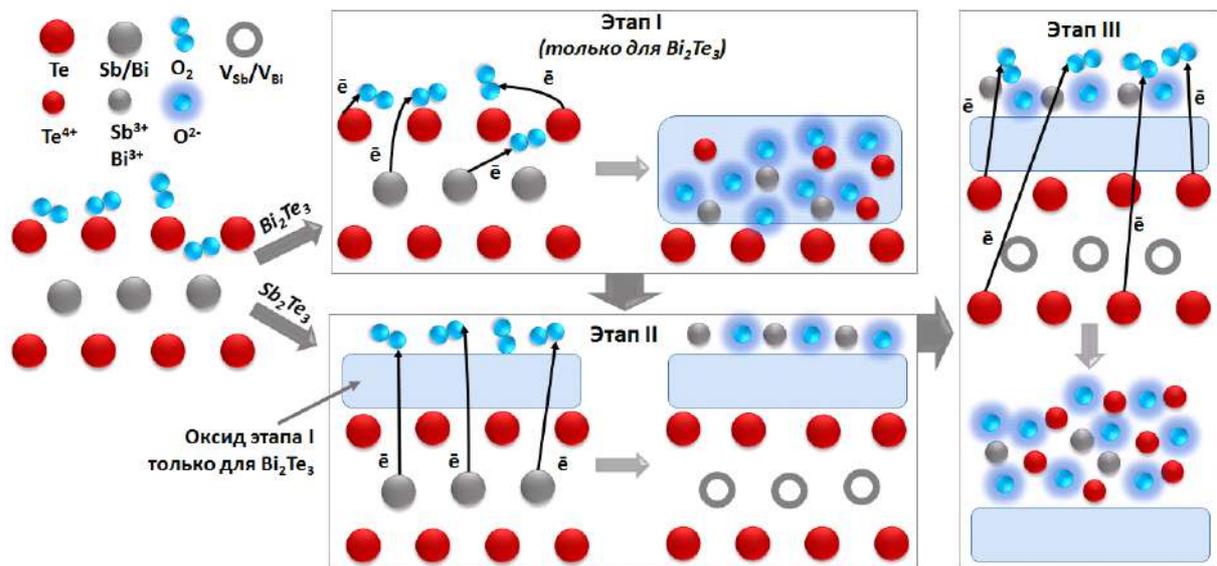


Рисунок 2 - Схема механизма окисления поверхности  $Sb_2Te_3$  (111) и  $Bi_2Te_3$  (111).

Этап I: образование оксидов Bi, Te (только для  $Bi_2Te_3$ ); этап II: преимущественная диффузия Sb/Bi на поверхность с образованием оксидов;

этап III: окисление атома теллура до  $Te^{4+}$  и его преимущественная диффузия на поверхность с образованием оксида.

вызывает уменьшение атомного отношения Sb/Te в поверхностном слое (стадия III). Через  $\approx 0,8$  часа это единственный процесс, который можно обнаружить при фиксированной глубине зондирования  $\approx 3,5$  нм. Переход от стадии II к стадии III может быть также объяснен диффузионными ограничениями, когда образовавшийся слой  $Te^0$  является барьером для диффузии кислорода и ионов металла. В связи с чем, дальнейшая реакция возможно только за счет окисления слоя  $Te^0$ . Приведенная модель окисления, полученная из *in situ* данных РФЭС, подтверждается исследованиями поперечного среза окисленных кристаллов методом БУТП СПЭМ с ЭДС. Образцы для данного исследования были взяты после окисления на воздухе (298 К, влажность 40%) в течение 1 недели. На Рисунке 3 показаны поперечные сечения и

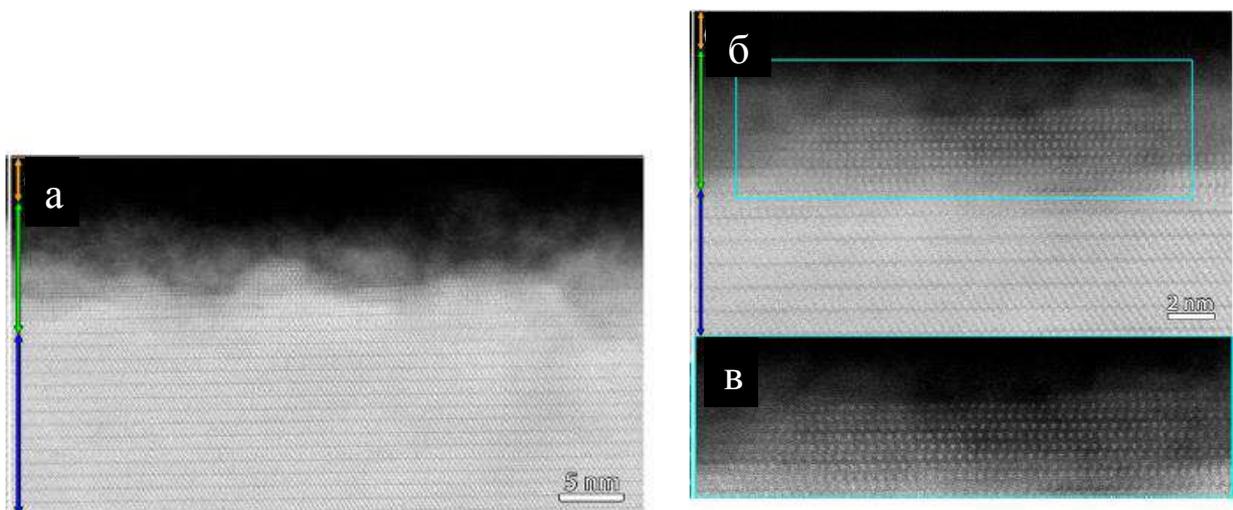


Рисунок 3 - Снимки БУТП СПЭМ общего плана (а) и увеличенная область (б) для оксидного слоя и приповерхностной области для  $Sb_2Te_3$ . Область в голубом прямоугольнике (б) отдельно показана на изображении (в).

увеличенные изображения БУТП СПЭМ оксидных слоев и приповерхностной области для  $\text{Sb}_2\text{Te}_3(111)$ . Расположение слоев сверху вниз следующее: защитный слой С (помечен оранжевой стрелкой), за которым следует аморфный слой, смешанный с искаженным кристаллическим слоем (зеленый), а затем видна исходная структура  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (синий). Важно отметить, что оксидный слой теллурида сурьмы является неоднородным по толщине, тогда как оксидный слой  $\text{Bi}_2\text{Te}_3(111)$  является планарным. Данная особенность может быть связана с тем, что окисление теллурида сурьмы начинается с антиструктурных дефектов (основной тип дефектов в  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  [1]) и при этом с преимущественной диффузией атомов сурьмы к поверхности.

Карта ЭДС показывает изменение состава в поверхностном слое  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  на атомном масштабе (Рисунок 4). Из отношения интегральных интенсивностей (Рисунок 4б) следует, что оксидный слой для  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  сильно обогащен Sb, тогда как поверхность кристалла под оксидным слоем обеднена атомами Sb, поэтому образуется слой теллура, почти полностью свободный от атомов Sb. Схожая картина наблюдается и для случая окисления  $\text{Bi}_2\text{Te}_3(111)$ . Полученные результаты подтверждают предложенный механизм реакции окисления, но не отвечают на вопрос, что представляет собой обедненный сурьмой слой. Атомы теллура по данным ПЭМ в нем сохраняют свои начальные позиции, которые они занимали в решетке  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , при этом из данных *in situ* РФЭС следует, что данный слой по зарядовому состоянию близок к элементарному теллуру. Также очевидно, что большое межатомное расстояние

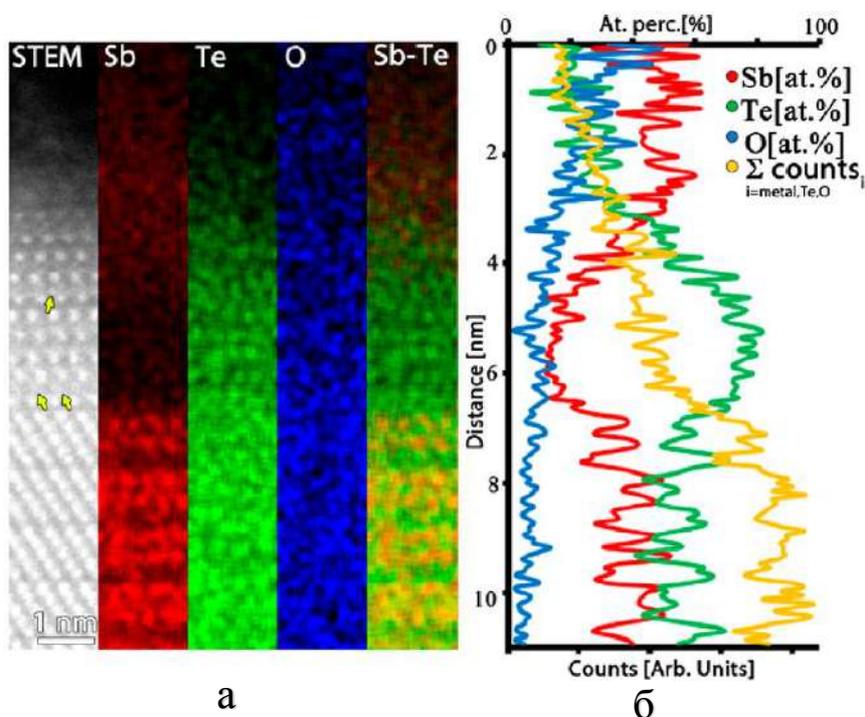


Рисунок 4 - Карты ЭДС высокого разрешения для реакционной зоны  $\text{Sb}_2\text{Te}_3(111)$  (а) и соответствующий профиль по линии в относительных единицах (б). На снимках БУТП СПЭМ желтыми стрелками показаны атомные колонки между слоями теллура.

между слоями теллура в исходной структуре теллурида сурьмы (или теллурида висмута) должно быть чем-то стабилизировано. В работе на основании расчетов в рамках ТФП и общих закономерностях были предложены следующие варианты образования слоя, обедненного сурьмой: 1) часть атомов между атомами теллура занимают неупорядоченные или случайные позиции, это может быть реализовано путем введения цепочек Те, типичных для элементарного Те, между упорядоченными слоями Те, видимыми на изображениях СПЭМ/ЭДС; 2) слой состоит из Те с частичным заполнением межслоевого пространства атомами Sb и O.

Отмечается, что для случая окисления теллурида висмута на поперечном срезе окисленной структуры были обнаружены дефекты в виде семислойных пакетов в относительно толстом приповерхностном слое (~20 нм), которые ранее также были замечены в работе Jiang et al. [2]. В заключении раздела 4.1. представлены данные по влиянию излучения и других факторов в *in situ* исследований методом РФЭС на получаемые данные. Так, продемонстрировано, что при давлении кислорода в камере анализа в 0,1 мбар и менее на исходно атомарно-чистую поверхность образцов осаждаются углеродные загрязнения и вода. Установлено, что скорость окисления в исследуемом интервале времен (до 3 часов) увеличивается почти в 10 раз при облучении поверхности рентгеновским излучением. Тем не менее, установлено, что РФЭС-спектры для исходной поверхности и после облучения в течение 3 часов для выбранной плотности излучения могут быть обработаны одним и тем же набором спектральных компонентов, что говорит о том, что механизм реакции вероятнее всего не изменяется. Для исключения эффекта ускорения реакции рентгеновским излучением были проведены *ex situ* измерения для давления кислорода в диапазоне 0,1–250 мбар. Полученные данные *ex situ* исследований по скорости окисления для  $Sb_2Te_3$  не воспроизводятся и имеют случайную зависимость, что может быть связано с длительным индукционным периодом, который имеет статистическую природу, из-за относительно большой энергии активации для самой первой стадии реакции. Положения по энергии связи для спектральных компонент для *in situ* и *ex situ* исследований одинаковы. Таким образом, можно заключить, что механизм реакции не изменяется в значительной степени при облучении рентгеновским излучением, но при этом уменьшается индукционный период за счет активации молекул кислорода.

В разделе 4.2 приводятся результаты исследования взаимодействия бинарных соединений с водой. Сначала проведены исследования влияния малых экспозиций в парах воды селенида и теллурида висмута при 298К и давлении паров воды  $10^{-6}$  мбар. Электронная структура поверхности как  $Bi_2Te_3$  (111), так и  $Bi_2Se_3$  (111) после экспозиции в воде в 500Л демонстрирует изменение положения уровня Ферми относительно точки Дирака. Для селенида висмута положение точки Дирака изменяется с  $\approx 0,32$  до 0,295 эВ, а для теллурида

висмута с  $\approx 0,235$  до  $0,202$  эВ. Такое смещение точки Дирака (уровня Ферми) позволяет утверждать, что адсорбированные молекулы воды оказывают акцепторное влияние. Важно отметить, что при адсорбции молекул воды сдвиг уровня Ферми меньше, чем в случае адсорбции кислорода. При этом аналогично результатам по адсорбции кислорода, в РФЭ-спектрах не обнаружено модификации спектров основных уровней Bi 5d, Se 3d, Te 4d, т.е. нет признаков химической реакции. С помощью моделирования адсорбционных структур в рамках ТФП показано, что наиболее стабильное расположение молекулы воды на поверхности как  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (111), так и  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (111) это расположение в атомных пустотах над атомом теллура третьего атомного слоя, что аналогично случаю адсорбции кислорода. Исследование взаимодействия поверхностей (111) теллурида сурьмы и теллурида висмута проводилось с помощью метода *in situ* РФЭС ДБА при давлении  $0,1$  мбар  $\text{H}_2\text{O}$ . Были выбраны кинетические энергии фотоэлектронов:  $200, 300, 500, 800$  эВ, соответствующие увеличению глубины анализа. На всех значениях экспозиции вплоть до  $3,6 \times 10^9 \text{Л}$ , что из расчетов по уравнению Хилла соответствует толщине слоя воды равном  $\approx 4$  нм, не обнаружено изменений в форме пиков и их положения для основных уровней Bi 4f, Te 3d (для  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) и Sb 3d, Te 3d (для  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ). При этом РФЭ-спектр основного уровня O 1s можно рассматривать как один широкий пик с энергией связи  $\sim 532,6$  эВ (для  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) и  $532,8-533,2$  эВ (для  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ), который соответствует кислороду в молекуле воды. Поверхность теллурида сурьмы хорошо смачивается водой ( $\theta=54^\circ$ ), поэтому образование капель на поверхности во время *in situ* экспериментов маловероятно. Таким образом, не обнаружено химического взаимодействия поверхностей (111)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3, \text{Sb}_2\text{Te}_3$  с парами воды до экспозиции равной  $3,6 \times 10^9 \text{Л}$ .

Далее в разделе обсуждаются результаты исследования химического взаимодействия поверхностей (111)  $\text{Sb}_2\text{Te}_3, \text{Bi}_2\text{Te}_3, \text{Bi}_2\text{Se}_3$  с жидкой водой (умягченная вода до дегазации и после дегазации). Экспозиция кристалла  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  в жидкой воде без дегазации в течение 2 часов может приводить к появлению наноструктурированных островков высотой до  $2,5$  нм. При этом данный результат не воспроизводим и изменяется при переходе от одного кристаллического блока к другому. Выдержка в воде после дегазации не влияет существенным образом на морфологию поверхности. Далее было проведено исследование взаимодействия поверхности теллурида висмута с жидкой водой. Поверхность теллурида висмута более активна по отношению к воде по сравнению с селенидом висмута. Так, после экспозиции  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  в жидкой воде уже после 15 минут образуются островки (Рисунок 5а), схожие с островками в селениде висмута после 2 часов экспозиции. При этом высота островков для теллурида висмута после 15 минут немного больше и составляет до  $3$  нм. Уже после 2-ух часов пребывания в воде (Рисунок 5б) на поверхности теллурида висмута образуются ямки глубиной около  $1$  нм, островки при этом уменьшаются и их высота не превышает  $1,5$  нм. Увеличение

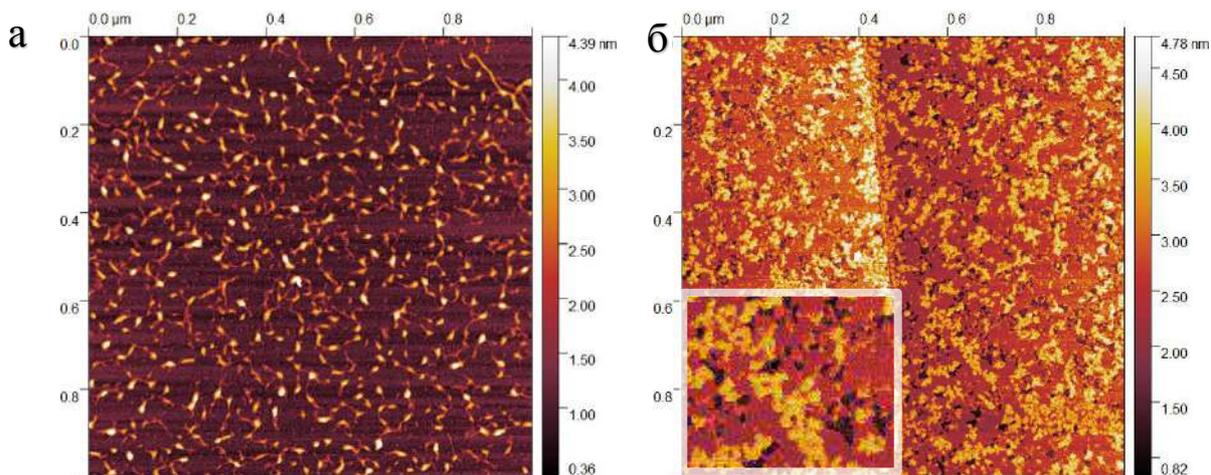


Рисунок 5 – Изображения АСМ для поверхности (111)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  после пребывания в течение 15 минут (а) и 2 часов (б) в воде без дегазации, снизу слева вставлено увеличенное изображение поверхности.

времени экспозиции до 24 часов приводит к образованию более развитого рельефа без ярко выраженных островков и углублений. Использование дегазированной воды приводит к образованию более глубоких ямок, так через 24 часа пребывания образуются ямки с латеральными размерами  $\approx 100$  мкм и меньше. Образование ямок треугольной формы и островков на поверхности теллурида висмута (111) при взаимодействии с водой наблюдали ранее в работе [3]. Таким образом, можно предположить, что после пребывания в воде более 2 часов наблюдается уже более поздняя стадия процесса, когда треугольные ямки начали объединяться и увеличиваться в размерах, что в конечном счете привело к образованию более глубоких впадин. Для более подробного анализа взаимодействия поверхности теллурида висмута с водой были проведены исследования методом РФЭС. Свежесколотый образец кристалла теллурида висмута был выдержан в воде (с дегазацией и без дегазации) в течение 7 ч и 11 ч при комнатной температуре. После чего РФЭС-спектры были записаны для уровней O 1s, Te 4d, Bi 5d (Рисунок 6) с использованием синхротронного излучения при энергии

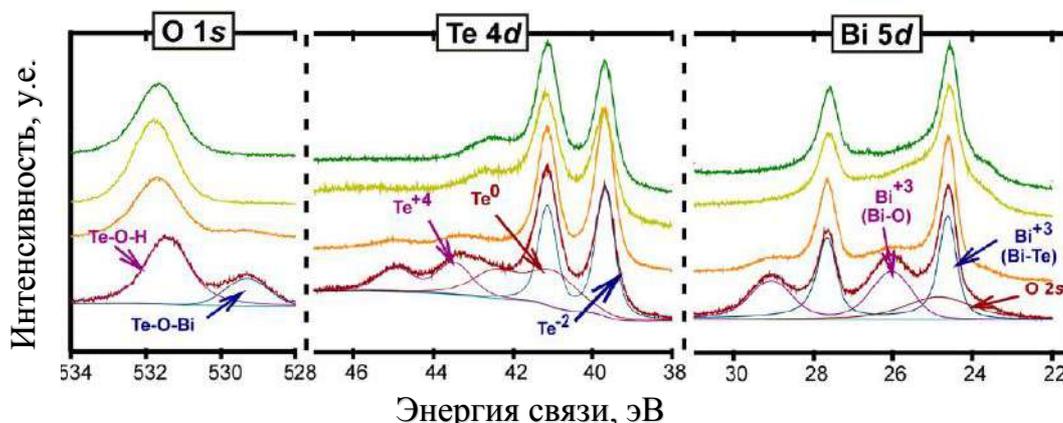


Рисунок 6 - Серия РФЭС-спектров O1s, Te 4d, Bi 5d для поверхности  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (111) после пребывания в дегазированной и недегазированной воде при  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  для 7 часов (темно-зеленый и оранжевый график, соответственно) и 11 часов (светло-зеленый и бордовый график, соответственно) пребывания. Энергия фотонов 125 эВ.

фотонов 125 эВ, что позволило достичь высокой поверхностной чувствительности анализа. При экспозиции теллурида висмута в дегазированной воде уже после 7 часов можно выделить одну компоненту в пике основного уровня O 1s при энергии связи 531,5-531,9 эВ, что может отвечать химическому состоянию Te-OH. При этом на спектре Te 4d появляется компонента, отвечающая формальной степени окисления Te<sup>0</sup>, а на спектре Bi 5d появляется компонента, сдвинутая в область меньших энергий связи относительно Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Обе компоненты предположительно соответствует структуре Bi-Te-(OH)<sub>2</sub>, что подтверждается проведенными расчетами в рамках ТФП. При этом нельзя исключать образование в процессе химической реакции бислоев висмута, компоненты которых также будут присутствовать на спектрах со стороны меньших энергий связи. Для случая с недегазированной водой при тех же временах экспозиции происходит окисление поверхности растворенным в воде кислородом с образованием компонент Te<sup>4+</sup> и Bi-O. Поэтому дальнейшее окисление может быть связано с образованием мостикового кислорода Bi-O-Te на поверхности Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

Реакция взаимодействия поверхности кристалла Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (111) с жидкой водой (как с дегазацией, так и без) в течение более 2-ух часов приводит к появлению разветвлённой структуры из объединенных между собой ямок с латеральными размерами десятки нанометров и глубиной несколько нанометров (Рисунок 7а). На изображении АСМ после 2-ух часов в недегазированной воде помимо углублений на поверхности также видны островки высотой до 2-ух нанометров (Рисунок 7б), что очень схоже со случаем теллурида висмута при экспозиции в тех же условиях.

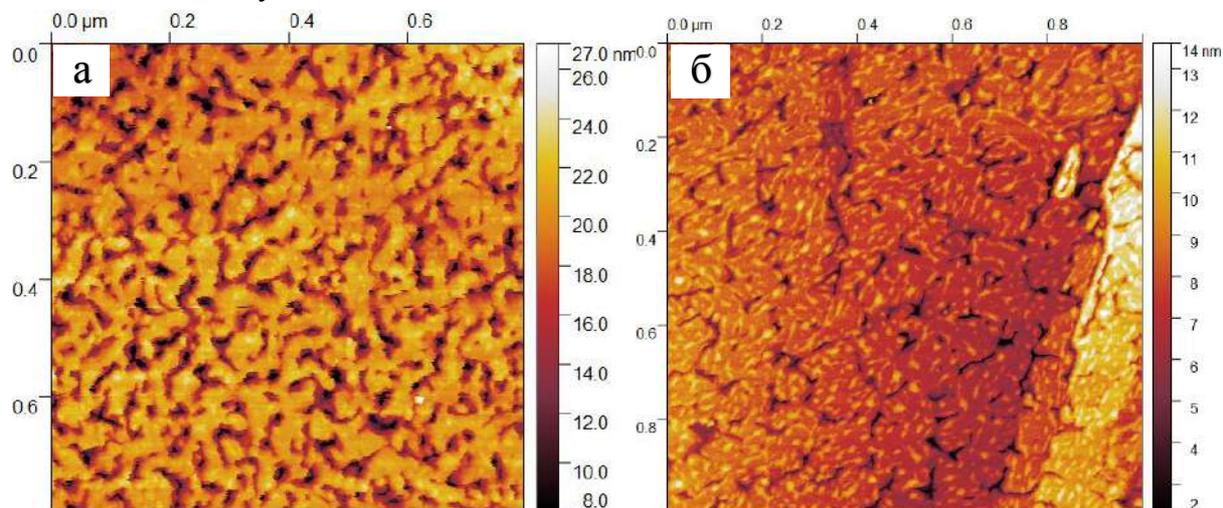


Рисунок 7 – Изображение АСМ поверхности Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (111) после экспозиции в дегазированной воде в течение 22 часов (а) и экспозиция в недегазированной воде в течение 2 ч. (б).

Для более подробного исследования взаимодействия теллурида сурьмы с жидкой водой был применен метод РФЭС. После пребывания поверхности Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (111) в воде на спектрах Te 4d высокого разрешения появляется новая компонента, смещенная на +0,72 эВ, соответствующая

теллуру в формальной степени окисления  $\text{Te}^0$ . Для получения количественных результатов был проведен эксперимент с порошком  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , промытым дегазированной водой. После 6,3 часов пребывания порошка теллурида сурьмы в воде, порошок был отфильтрован, а выделенная вода была проанализирована с помощью ИСП-МС. По результатам ИСП-МС выявлено присутствие сурьмы в растворе в количествах, пропорциональных времени реакции. Концентрация сурьмы значительно превышает равновесную концентрацию, рассчитанную по произведению растворимости  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Таким образом, можно сделать вывод, что происходит гидролиз  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  и сурьма вымывается с поверхности, тем самым оставляя теллур в формальной степени окисления  $\text{Te}^0$ . В отличие от дегазированной воды при взаимодействии поверхности с водой с кислородом (недегазированная вода) через 8 ч происходит дальнейшее окисление поверхности уже с образованием компоненты  $\text{Te}^{4+}$  и  $\text{Sb-O}$ . В спектре  $\text{O } 1s$  на начальных стадиях преобладает компонента при 532.5 эВ, которая может соответствовать хемосорбированной воде или структурам с гидроксид-ионами. Тогда как на более поздних стадиях реакции одновременно с появлением компоненты  $\text{Sb-O}$  появляется компонента  $\text{O } 1s$  при 530.5 эВ, отвечающая связи кислорода в оксидах. Из чего можно сделать вывод, что сначала происходит гидролиз соединения и только после  $\approx 8$  часов пребывания в воде начинается окисление поверхности растворенным в воде кислородом с образованием оксидов сурьмы и теллура. Важно отметить, что процесс взаимодействия поверхности с водой происходит неоднородно. В итоге, объединив данные РФЭС и ИСП МС, можно предположить следующее уравнение реакции гидролиза с одновременным окислением поверхности остаточным кислородом в воде:



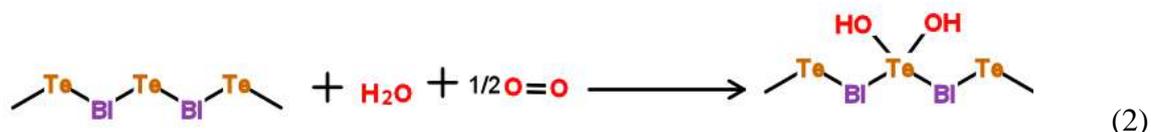
где  $A = \text{Sb/Bi}$ .

Сравнивая результаты *in situ* и *ex situ* исследований по взаимодействию  $\text{H}_2\text{O}$  с  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (111) и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (111), можно сделать вывод, что реакция с газообразной водой не является энергетически выгодной. Можно предположить, что движущей силой взаимодействия  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (111) с жидкой  $\text{H}_2\text{O}$  является сольватация иона  $\text{Sb}^{3+}$ . Сольватация маловероятна в тонком слое воды, образовавшемся в результате адсорбции паров во время *in situ* экспериментов.

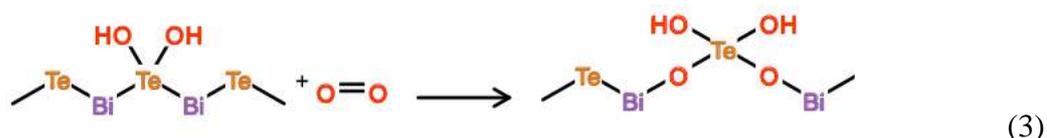
В разделе 4.3 приведены результаты исследования кинетики длительного окисления во влажном и сухом воздухе. Методом РФЭС установлено, что поверхность кристалла  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (111) не подвергается окислению в сухом воздухе или на воздухе при умеренной влажности (до 44%) в течение длительного времени. При влажности 84% наблюдается незначительное окисление поверхности (111)  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  после более чем 1 года. При этом из РФЭС-спектров следует, что эпитаксиальные слои, выращенные методом МЛЭ, обладают более высокой реакционной способностью: заметное окисление пленки наблюдается уже через

месяц пребывания на воздухе. Различие в реакционной способности между поверхностью скола объемного кристалла и пленки, вероятнее всего, связано с наличием в пленке большего количества дефектов: поверхностные дефекты, в том числе атомные ступени, терминирование атомами висмута.

Для кристалла  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (111) установлено, что водяной пар играет ключевую роль в окислении поверхности и приводит к ускорению процесса окисления по сравнению с сухим воздухом. При этом существенного отличия в скорости окисления для разного значения влажности воздуха (84%, 44%, 10%) с учетом разброса данных не обнаружено. В течение всего периода окисления образующиеся продукты реакции для различной влажности воздуха очень схожи: отдельные спектральные компоненты  $\text{Bi-O}$  и  $\text{Te}^{+4}$ , а при малых экспозициях – как особенности, связанные с  $\text{Te}^0$ . Кроме того, спектры  $\text{O } 1s$  имеют двухкомпонентную структуру: одна из этих компонент соответствует поверхностным гидроксильным группам, а другая имеет оксидную природу. Отличие имеется для влажности 84%, которое состоит в появлении на спектре  $\text{Bi } 5d$  компоненты со сдвигом  $-1$  эВ относительно положения для чистой поверхности. Т.е. начальный продукт реакции при 84% влажности является одинаковым с точки зрения спектральных компонент со случаем жидкой дегазированной воды. Эта стабильная структура образуется в присутствии кислорода и воды в результате следующей реакции:



Когда поверхность терминирована  $\text{OH}$ -группами, дальнейшее окисление приводит к появлению новых компонент, сдвинутых в большие энергии связи, как в спектрах  $\text{Te } 4d$  ( $+3.80$  эВ), так и в спектрах  $\text{Bi } 5d$  ( $+1.38$  эВ). В спектре  $\text{O } 1s$  появляется компонента  $529,6$  эВ, что соответствует образованию связей металл-оксидного типа. Ниже представлено уравнение реакции для второй стадии реакции:



Для влажного воздуха происходит непрерывное окисление, зависимость толщины окисленного слоя от времени окисления описывается уравнением Рогинского-Зельдовича и имеют точку перегиба, соответствующую образованию  $\approx 3$  нм окисленного слоя ( $\sim 10^{14}$  Л).

В процессе окисления  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (111) компонентами воздуха химическое состояние теллура и сурьмы аналогично наблюдаемому в *in situ* экспериментах с кислородом. В процессе окисления теллурида сурьмы на воздухе содержание кислорода на поверхности постоянно увеличивается, при этом отношение  $\text{Sb/Te}$  не изменяется и равно 1 (для *in situ* окисления в

кислороде Sb/Te стремится к 1:1 и после 1,5 часов окисления составляет 1,1). Предельная стехиометрия оксидного слоя отвечает  $Sb_2Te_2O_7$ , где теллур полностью превращается в  $Te^{4+}$ . Наблюдаемое быстрое окисление  $Sb_2Te_3$  отличается от  $Bi_2Te_3$  и  $Bi_2Se_3$ . Обычно окисление протекает в несколько стадий:

- I. Период молекулярной адсорбции и индукции,
- II. Поверхностная реакция и окисление первого слоя,
- III. Рост оксидного слоя.

При этом для случая окисления теллурида сурьмы во влажном воздухе стадии (I) и (II) протекают очень быстро. Полученные данные указывают на то, что водяной пар не играет существенной роли в начале окисления на этапах (I) и (II) для воздуха с невысокой влажностью. При этом на третьем этапе для влажности 84% толщина окисленного слоя статистически ниже, по сравнению с меньшей влажностью. Предполагается, что при высокой влажности воздуха вода образует на поверхности сплошной слой, уменьшающий скорость дальнейшего окисления из-за ограниченной диффузии кислорода к поверхности. Скорость окисления в сухом воздухе ниже, чем при влажности 44%. Этот факт указывает на активную роль водяного пара в окислении на стадии (III). На временном интервале до 14 ч имеется достаточно существенный разброс данных. Дополнительно проводились *ex situ* измерения экспозиции в кислороде при пониженном давлении для получения данных о начале окисления. Полученные результаты для малых экспозиций подтверждают разброс данных толщины окисленного слоя для значений менее  $\approx 3$  нм. Можно предположить, что поверхностные дефекты, такие как атомные ступени и антиструктурные дефекты, могут играть роль в снижении энергии активации окисления. Поскольку атомные ступени имеют очень низкую плотность на поверхности, можно ожидать, что порог окисления будет чувствителен к изменениям количества ступеней. Статистический характер времени окисления, наблюдаемый в случае  $Sb_2Te_3$ , можно объяснить комбинацией относительно медленной стадии (I), то есть длительного периода индукции, и очень быстрой стадии (II). Поскольку период индукции носит статистический характер (от минут до часов), и за ним следует быстрое окисление первого пентаслоя, их сочетание приводит к дополнительному разбросу данных, касающихся времени воздействия до  $\approx 14$  ч.

В разделе 4.4 представлено сравнение реакционной способности поверхностей (111) соединений  $Bi_2Se_3$ ,  $Bi_2Te_3$ ,  $Sb_2Te_3$  по отношению к кислороду и воде. Наложение кинетических кривых для теллурида сурьмы и теллурида висмута для сухого воздуха (dry) и влажного воздуха (44% и 84% влажности) нанесены на один график (Рисунок 8). Для селенида висмута представлена только область начала реакции во влажном воздухе, так как кинетические кривые для селенида висмута получены не были в виду незначительной реакционной

способности. Из графика отчетливо видно, что реакционная способность селенида висмута значительно ниже, по сравнению с теллуридом сурьмы и теллуридом висмута. При этом, сравнивая одинаковые условия окисления для  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , отчетливо видно, что скорость окисления для теллурида сурьмы больше, чем для теллурида висмута по крайней мере на промежутке до  $\approx 2000$  часов ( $\approx 83$  дня) для сухого воздуха и до  $\approx 8000$  часов ( $\approx 333$  дня) для влажного воздуха.

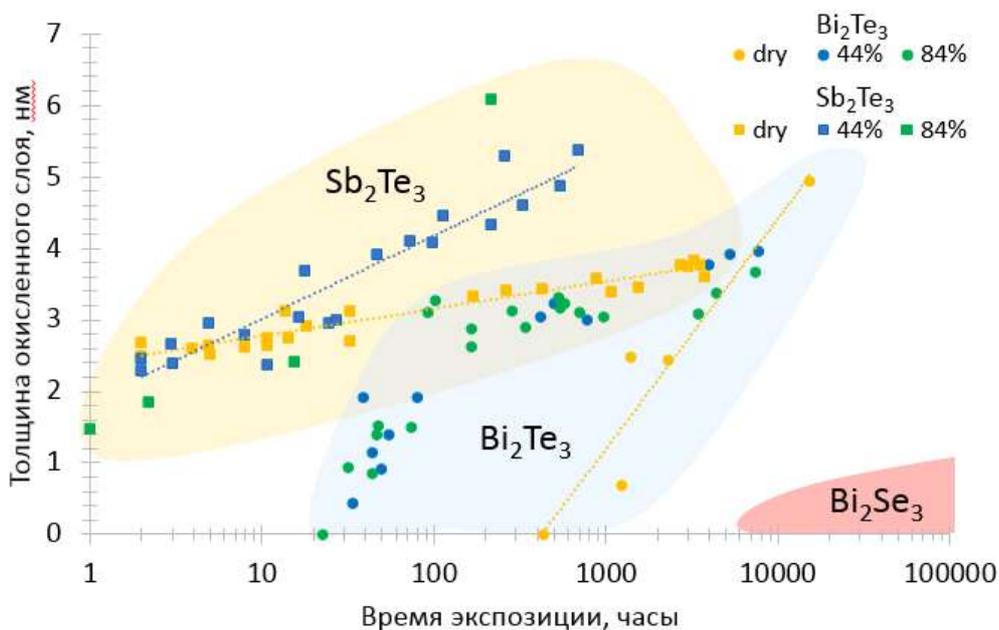


Рисунок 8 - Сравнительная реакционная способность поверхностей (111) бинарных тетрадимитов по отношению к кислороду и воде: временная зависимость толщины окисленного слоя для реакции в сухом воздухе и воздухе с влажностью 44% и 84%.

Сравнение реакционной способности по отношению к кислороду было проведено для двух наиболее активных соединений:  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Сопоставление скорости окисления проводилось из графика зависимости доли окисленных компонент от времени окисления. Установлено, что окисление поверхностей (111) в чистом кислороде повторяет закономерности для воздуха: поверхности  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (111) имеет большую скорость окисления, чем  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (111). Сравнение реакционной способности кристаллов к парам воды проводилось при давлении 0,1 мбар. При выбранных условиях экспозиции химической реакции не происходит, но можно утверждать, что адсорбция воды на поверхность (111) теллурида сурьмы происходит быстрее, чем на теллурид висмута.

Таким образом, в данной работе установлено, что реакционная способность по отношению к кислороду и воде для поверхностей (111) бинарных тетрадимитов увеличивается в следующем ряду:  $\text{Bi}_2\text{Se}_3 < \text{Bi}_2\text{Te}_3 < \text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Для выявления корреляции с термодинамическими параметрами было рассчитано изменение стандартной энергии Гиббса для реакции окисления молекулярным кислородом соединений  $\text{A}_2\text{B}_3$ , где  $\text{A}=\text{Bi}/\text{Sb}$ ,  $\text{B}=\text{Se}/\text{Te}$ :



Исходя из термодинамических данных следует, что значения стандартной энергии Гиббса реакции окисления бинарных тетрадимитов (уравнение 4) коррелирует с выявленной в данной работе зависимостью реакционной способности поверхностей (111) по отношению к кислороду, а именно  $\Delta G_{r,298}^o$  для реакции уравнения 4 уменьшается в ряду: **Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>>Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>>Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>**. Данная зависимость говорит о том, что при окислении в рассматриваемых условиях и экспозиции основную роль играет термодинамический фактор. Также важно отметить, что в работе выявлена различная скорость окисления компонент бинарного соединения, а именно: атомы Sb/Bi взаимодействуют с кислородом в среднем быстрее, чем атомы теллура. Данная зависимость согласуется со значениями энергии Гиббса реакции образования оксида элемента, нормированными на моль O<sup>2-</sup>. При этом для первого этапа реакции теллурида висмута с кислородом характерно конгруэнтное окисление, которое переходит в преимущественное окисление атомов висмута. Данную особенность можно объяснить тем фактом, что энергии Гиббса реакции полного окисления (продукты Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TeO<sub>2</sub>), и для реакции неполного окисления (продукты Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Te) близки.

В заключении утверждается, что выявленная закономерность в изменении реакционной способности поверхностей (111) кристаллов бинарных тетрадимитов типа A<sub>2</sub><sup>V</sup>B<sub>3</sub><sup>VI</sup>, подтверждает ранее выявленную взаимосвязь реакционной способности по отношению к кислороду для полупроводников A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup> [4]: реакционная способность по отношению к кислороду (воздуху) увеличивается для катионов при переходе вверх по группе в таблице Д.И. Менделеева, а для анионов – вниз по группе.

## ВЫВОДЫ

1. С помощью комбинированного подхода, сочетающего в себе рентгеновскую фотоэлектронную дифракцию, голографию и спектроскопию, установлено, что атомная структура атомарно-чистых поверхностей (111) скола объемных кристаллов  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  соответствует последовательности слоев объемного пятислойного пакета, терминированного атомами халькогена.

2. При помощи фотоэмиссионной спектроскопии и квантово-химического моделирования установлено, что при температуре  $298 \pm 2\text{K}$  и малых экспозициях (до  $0,8 \text{ Л}$ ) поверхности  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (111) происходит физическая адсорбция кислорода, приводящая к акцепторному легированию поверхностного слоя.

3. На основании данных комбинированного исследования СПЭМ-ЭДС и *in situ* РФЭС найдено, что основными стадиями окисления поверхностей (111) кристаллов  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  молекулярным кислородом являются: 1) конгруэнтное окисление поверхности (только для  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ); 2) образование оксида висмута (или сурьмы) на поверхности и элементарного теллура в более глубоком слое; 3) окисление элементарного теллура до  $\text{Te}^{4+}$  с его диффузией к поверхности и образованием оксидов сурьмы и теллура вида  $\text{Sb}_n\text{Te}_m\text{O}_x$ .

4. При помощи РФЭС и микроскопии установлено, что поверхности (111)  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  химически устойчивы к пребыванию в парах воды при комнатной температуре (экспозиция до  $\approx 2 \times 10^9 \text{ Л}$ ), однако подвержены гидролизу в жидкой воде с вымыванием катионов с поверхности и образованием ямок/фигур травления. В случае наличия растворенного в воде кислорода происходит окисление образующихся продуктов гидролиза.

5. Кинетическое исследование показало, что скорость окисления поверхностей (111) сколов кристаллов кислородом воздуха увеличивается в ряду  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  и возрастает в присутствии паров воды.

6. Выявлены основные стадии процесса окисления  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  кислородом с содержанием воды: а) адсорбция молекул воды и кислорода; б) образование гидроксильных групп, связанных с атомами теллура; в) образование мостикового кислорода между атомами висмута (или сурьмы) и теллура; г) рост оксидного слоя.

7. Подтверждена общая закономерность в изменении реакционной способности бинарных халькогенидов металлов (или полуметаллов) 4 и 5 группы: реакционная способность по отношению к компонентам воздуха увеличивается для аниона при переходе от Se к Te, а для катиона при переходе от Bi к Sb.

### Список цитируемой литературы:

1. Wang L. L. et al. Native defects in tetradymite  $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{3-x})$  topological insulators //Physical Review B. – 2013. – Т. 87. – №. 12. – С. 125303.
2. Jiang Y. et al. Direct atom-by-atom chemical identification of nanostructures and defects of topological insulators //Nano letters. – 2013. – Т. 13. – №. 6. – С. 2851-2856.
3. Zhang K. W. et al. Real-space characterization of reactivity towards water at the  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (111) surface //Physical Review B. – 2016. – Т. 93. – №. 23. – С. 235445.
4. Volykhov A. A. et al. Comparative reactivity of  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  compounds in their reactions with dioxygen //Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2011. – Т. 56. – №. 8. – С. 1284-1289.

### Основное содержание диссертации изложено в следующих работах, опубликованных в журналах, индексируемых Web of Science:

1. **Siroтина A. P.**, Callaert C., Volykhov A. A., Frolov A. S., Sanchez-Barriga J., Knop-Gericke A., Hadermann J., Yashina L. V. Mechanistic Studies of Gas Reactions with Multicomponent Solids: What Can We Learn By Combining NAP XPS and Atomic Resolution STEM/EDX?//The Journal of Physical Chemistry C. – 2019. – Т. 123. – №. 43. – С. 26201-26210. *Impact factor WoS: 4.189. Доля участия Сиротиной А.П. составляет 30%.*
2. Yashina L. V., Sanchez-Barriga J., Scholz M. R., Volykhov A. A., **Siroтина A. P.**, Neudachina V. S., Tamm M. E., Varykhalov A., Marchenko D., Springholz G., Bauer G., Knop-Gericke A., Rader O. Negligible surface reactivity of topological insulators  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  towards oxygen and water//ACS Nano. – 2013. – Т. 7. – №. 6. – С. 5181-5191. *Impact factor WoS: 14.588. Доля участия Сиротиной А.П. составляет 7,7%.*
3. Volykhov A. A., Sanchez-Barriga J., **Siroтина A.P.**, Neudachina V.S., Frolov A., Gerber E.A., Kataev E.Y., Senkovskiy B., Khmelevsky N.O., Aksenenko A.A., Korobova N.V., Knop-Gericke A., Rader O., Yashina L. V. Rapid surface oxidation of  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  as indication for a universal trend in the chemical reactivity of tetradymite topological insulators//Chemistry of Materials. – 2016. – Т. 28. – №. 24. – С. 8916-8923. *Impact factor WoS: 9.567. Доля участия Сиротиной А.П. составляет 30%.*
4. Kuznetsov M. V., Yashina L. V., Sánchez-Barriga J., Ogorodnikov I. I., Vorokh A. S., Volykhov A. A., Koch R. J., Neudachina V. S., Tamm M. E., **Siroтина A. P.**, Varykhalov A. Y., Springholz G., Bauer G, Riley J. D., Rader O. Atomic structure of  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (111) surfaces probed by photoelectron diffraction and holography//Physical Review B. – 2015. – Т. 91. – №. 8. – С. 085402. *Impact factor WoS: 3.575. Доля участия Сиротиной А.П. составляет 15%.*

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор искренне благодарит своего научного консультанта и наставника от МГУ имени М.В. Ломоносова д.х.н. Яшину Ладугу Валерьевну за возможность выполнения данной работы на высоком научном уровне, за помощь в реализации идей, а также за переданный опыт проведения исследований и обработки данных в области анализа поверхности твердого тела. Отдельную благодарность автор выражает научному руководителю от ИНМЭ РАН д.т.н., доценту Зеновой Елене Валентиновне за значимую поддержку в выполнении научной работы. Особую благодарность автор выражает своему первому научному руководителю, преподавателю неорганической химии к.х.н., доц. Тамм Марине Евгеньевне за неоценимую помощь в познании неорганической химии и чуткое отношение к студентам.

Данная работа не могла быть выполнена без участия следующего коллектива специалистов: д.т.н., доцент Зенова Е.В. (руководство научной работой), д.х.н. Яшина Л.В. (научное консультирование), к.х.н. Волыхов А.А. (проведение расчетов в рамках ТФП, обсуждение результатов работы), к.х.н., доц. Тамм М.Е. (руководство синтезом кристаллов и химическими методами исследования, обсуждение результатов работы), Владимирова Н.В. (синтез объемных кристаллов), Гербер Е.А. (подготовка образцов, исследование методом ИСП-МС), Фролов А.С. (проведение исследований и обработка результатов ФЭС УР), к.ф.-м.н. Огородников И.И. (обработка результатов исследований методом рентгеновской фотоэлектронной дифракции), Дюдьбин Г.Д. (проведение исследований методом АСМ), к.ф.-м.н. Першина Е.А. (обсуждение результатов), сотрудники синхротронного центра BESSY II (линии RGBL, ISSIS) (помощь в проведении исследований).

Автор выражает благодарность своей Альма-матер МГУ имени М.В. Ломоносова и, в частности, кафедре неорганической химии химического факультета за научные знания и практические навыки, полученные в процессе обучения.