

ИНСТИТУТ НАНОТЕХНОЛОГИЙ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.т.н., доцент Зенова Елена Валентиновна

Научный консультант:

д.х.н. Яшина Лада Валерьевна

Москва – 2022

Оглавление

Введение	5
Глава 1 Литературный обзор	9
1.1 Топологические изоляторы: структура, свойства, применение	10
1.1.1 Топологические изоляторы и потенциальные области их применения.....	10
1.1.2 Кристаллическая структура и основные термодинамические параметры фаз халькогенидов висмута и сурьмы	13
1.1.3 Область гомогенности и точечные дефекты в соединениях Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Sb_2Te_3	15
1.1.4 Электронная структура топологических изоляторов Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Sb_2Te_3 ..	17
1.2 Механизмы реакций окисления простых веществ и бинарных соединений (обзор литературных данных).....	24
1.2.1 Теоретические представления о процессах окисления простых веществ молекулярным кислородом	24
1.2.1.1 Теоретические модели термического окисления твердых тел молекулярным кислородом.....	25
1.2.1.1.1 Теория К. Вагнера.....	25
1.2.1.1.2 Теория Дила-Гроува	29
1.2.1.2 Теоретические модели низкотемпературного окисления твердых веществ молекулярным кислородом	35
1.2.1.2.1 Теория быстрого начального роста	35
1.2.1.2.2 Теория Кабреры-Мотта	38
1.2.2 Механизм окисления многокомпонентных веществ	54
1.2.2.1 Особенности механизма окисления сплавов	55
1.2.2.2 Особенности механизма окисления бинарных ковалентных соединений ..	58
1.2.2.2.1 Окисление полупроводников $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$	58
1.2.2.2.2 Окисление полупроводников $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$	61
1.2.2.2.3 Литературные сведения о реакционной способности соединений $\text{A}^{\text{V}}_2\text{B}^{\text{VI}}_3$ по отношению к кислороду и воде	63
Глава 2 Пробоподготовка и методики исследования	86
2.1 Синтез монокристаллов	86
2.2 Методика получения атомарно-чистой поверхности.....	87
2.3 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	88
2.4 Фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением (ФЭС УР, ARPES)...	93
2.5 Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ ВР)..	94
2.6 Рентгеновская фотоэлектронная дифракция и рентгеновская фотоэлектронная голография [99]	95

2.7	Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой	97
2.8	Атомно-силовая микроскопия	98
2.9	Дифракция медленных электронов	98
2.10	Рентгеновская дифракция.....	99
2.11	Квантово-механический расчет в рамках теории функционала плотности	100
Глава 3	Строение и электронная структура атомарно-чистых поверхностей	101
3.1	Характеристики объема исходных кристаллов	101
3.1.1	Внешний вид исходных кристаллов	101
3.1.2	Электронные свойства кристаллов	102
3.1.3	Структурное совершенство кристаллов	102
3.2	Характеристики поверхностей сколов кристаллов	107
3.2.1	Результаты исследования морфологии поверхности монокристаллов Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Sb_2Te_3 методом атомно-силовой микроскопии	108
3.2.2	Результаты исследования поверхностей методом дифракции медленных электронов	111
3.2.3	Химическое состояние атомов на поверхности	111
3.2.4	Результаты исследования методом рентгеновской фотоэлектронной дифракции для поверхностей Bi_2Se_3 (111) и Bi_2Te_3 (111)	117
3.2.5	Электронное строение Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Sb_2Te_3	125
Глава 4	Результаты исследования реакционной способности кристаллов Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Sb_2Te_3 по отношению к кислороду и воде.....	127
4.1	Взаимодействие поверхностей (111) кристаллов халькогенидов сурьмы и висмута с кислородом	127
4.1.1	Данные <i>in situ</i> РФЭС о взаимодействии поверхностей (111) кристаллов с кислородом при малых экспозициях	128
4.1.2	Химические реакции взаимодействия Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Sb_2Te_3 с кислородом	130
4.1.3	Механизм реакции взаимодействия кислорода с поверхностью (111) кристаллов Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3	137
4.1.4	Влияние остаточных газов камеры анализа РФЭС ДБА на экспериментальные данные	151
4.1.5	Результаты <i>ex situ</i> исследований реакционной способности кристаллов Sb_2Te_3 (111) по отношению к молекулярному кислороду.....	153
4.1.6	Сравнение <i>ex situ</i> и <i>in situ</i> данных. Влияние рентгеновского излучения на скорость и механизм реакции.....	155
4.2	Взаимодействие поверхностей бинарных соединений с водой	157
4.2.1	Результаты <i>in situ</i> исследования взаимодействия паров воды с поверхностью кристаллов теллуридов сурьмы и висмута при малых экспозициях	157
4.2.1.1	<i>In situ</i> исследование взаимодействия Bi_2Se_3 (111) с парами воды.....	157

4.2.1.2 Результаты <i>in situ</i> исследования взаимодействия Bi_2Te_3 (111) с парами воды	159
4.2.2 <i>In situ</i> исследование взаимодействия паров воды с поверхностью кристаллов при больших экспозициях	161
4.2.2.1 <i>In situ</i> исследование взаимодействия Bi_2Te_3 (111) с парами воды при давлении, близком к атмосферному	161
4.2.2.2 <i>In situ</i> исследование взаимодействия Sb_2Te_3 (111) с парами воды при давлении, близком к атмосферному	163
4.2.3 Результаты <i>ex situ</i> исследований взаимодействия поверхности кристаллов с жидкой водой	166
4.2.3.1 <i>Ex situ</i> исследование взаимодействия Bi_2Se_3 (111) с жидкой водой.....	167
4.2.3.2 <i>Ex situ</i> исследование взаимодействия Bi_2Te_3 (111) с жидкой водой	168
4.2.3.3 <i>Ex situ</i> исследование взаимодействия Sb_2Te_3 (111) с жидкой водой.....	172
4.3 Исследование длительной кинетики окисления поверхности (111) кристаллов бинарных тетрадимитов на воздухе	176
4.3.1 Результаты <i>ex situ</i> исследования реакционной способности кристалла Bi_2Se_3 (111) по отношению к кислороду и воде	177
4.3.2 Результаты <i>ex situ</i> исследования реакционной способности кристалла Bi_2Te_3 (111) по отношению к кислороду и воде	178
4.3.3 Результаты <i>ex situ</i> исследования реакционной способности кристалла Sb_2Te_3 (111) по отношению к кислороду и воде	185
4.4 Сравнительная реакционная способность ТИ со структурой тетрадимита по отношению к кислороду и воде	189
Заключение.....	194

Введение

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 реагентом (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 ISSS 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 тезисах докладов на всероссийских и международных научных конференциях.

Результаты работы представлены на конференциях: 30 European conference on surface science (Анталья, 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).

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

1. **Sirotina 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 Сиrotиной А.П. составляет 30%.*
2. Yashina L. V., Sanchez-Barriga J., Scholz M. R., Volykhov A. A., **Sirotina 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 Bi₂Se₃ and Bi₂Te₃ towards oxygen and water//ACS Nano. – 2013. – Т. 7. – №. 6. – С. 5181-5191. *Impact factor WoS: 14.588. Доля участия Сиrotиной А.П. составляет 7,7%.*
3. Volykhov A. A., Sanchez-Barriga J., **Sirotina 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 Sb₂Te₃ 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 Сиrotиной 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., **Sirotina A. P.**, Varykhalov A. Y., Springholz G., Bauer G, Riley J. D., Rader O. Atomic structure of Bi₂Se₃ and Bi₂Te₃ (111) surfaces probed by photoelectron diffraction and holography//Physical Review B. – 2015. – Т. 91. – №. 8. – С. 085402. *Impact factor WoS: 3.575. Доля участия Сиrotиной А.П. составляет 15%.*

Глава 1 Литературный обзор

1.1 Топологические изоляторы: структура, свойства, применение

1.1.1 Топологические изоляторы и потенциальные области их применения

Топологические изоляторы (ТИ) представляют собой кристаллы, которые являются диэлектриками в объеме, но обладают проводящими поверхностными состояниями (или краевыми для двумерных ТИ) [1]. ТИ были выделены в отдельный класс на основании теории топологического порядка. В классическом диэлектрике валентная зона с заполненными состояниями отделена от зоны проводимости запрещенной зоной. Зонная структура классического диэлектрика устроена так, что уровень Ферми находится внутри запрещенной зоны. Вакуум также можно считать изолятором, который, согласно релятивистской теории Дирака, обладает энергетической щелью, ширина которой определяется энергией образования электрон-дырочной пары. Отличие топологических изоляторов от классических диэлектриков состоит в том, что в электронной структуре ТИ существуют особые топологические состояния (ТС), локализованные на гетерогранице «топологический изолятор – тривиальный диэлектрик», и, в частности, на границе с вакуумом, за счет которых реализуется высокая электронная проводимость. Причиной возникновения этих состояний является высокое спин-орбитальное взаимодействие (СОВ), которое может быть описано количественно с помощью параметра λ . Этот параметр может изменяться непрерывно и приводить к изменению топологии поверхности Ферми, в частности к открытию и закрытию запрещенной зоны. Топологические свойства обусловлены набором операций симметрии в твердом теле. К таким операциям симметрии относят: инверсионная симметрия (P-симметрия); симметрия по операции обращения времени (T-симметрия); электрон-дырочная симметрия (C-симметрия). На основании вышеприведенных операций симметрии выделяют два основных типа топологических изоляторов: сильные топологические изоляторы (Z_2 TI) [2], [3] и кристаллические топологические изоляторы (TCI) [4]. В первых ТИ процесс инверсии зон сопровождается сохранением T-симметрии. Во втором типе ТИ основную роль в формировании поверхностных топологических состояний играет операция зеркальной симметрии кристаллической решетки, связывающая попарно точки зоны Бриллюэна в которых происходит инверсия зон и препятствующая переоткрытию щели в поверхностном состоянии. К топологическим изоляторам класса Z_2 относятся соединения со структурным типом Bi_2SeTe_2 (тетрадимит)

[5], GeAs_2Te_4 [6], TlBiSe_2 [7] и др. В данной работе уделено внимание ТИ представляющим собой бинарные тетрадимиты, входящие в класс Z_2 .

Огромный интерес к будущему применению топологических изоляторов в технологии изготовления микро- и наноустройств, к примеру, таких как квантовых компьютеры и элементы спинтроники, обусловлен уникальным набором электрофизических свойств ТИ в связи с его уникальной электронной структурой с наличием топологического состояния. В электронной структуре присутствует топологическое состояние с линейным законом дисперсии [3], которое образует в пространстве импульса так называемый конус Дирака, располагающийся в фундаментальной запрещенной зоне, в котором электроны имеют спин-поляризацию (Рисунок 1.1).

Линейный закон дисперсии означает, что электроны обладают высокими

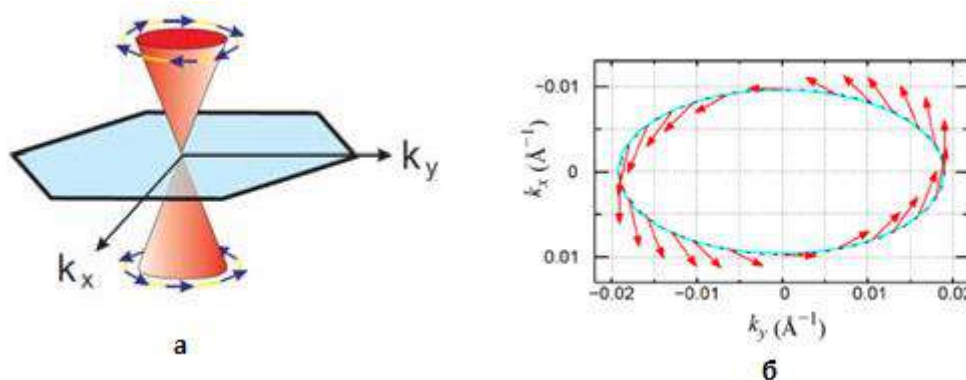


Рисунок 1.1 - Конус Дирака в топологическом изоляторе: (а) синими стрелками показаны направления спинов электронов, (б) направление спинов электронов в плоскости k_x - k_y обозначены красными стрелками [1].

групповыми скоростями ($\approx 10^6 \text{ м/с}$) из-за нулевой массы покоя, что может быть использовано для работы устройств на высоких частотах. Спиновая поляризация этих состояний позволяет создавать устройства, которые задействуют спиновую степень свободы, что может уменьшить энергопотребление (энергия изменения спинового состояния на 3 порядка ниже, чем зарядового) и увеличить быстродействие устройств на их основе [8]. Кроме того, для обычного поверхностного состояния даже малые возмущения (неровности рельефа поверхности или химические примеси) приводят к значительному изменению закона дисперсии (изменению эффективных масс, величины запрещенной зоны в экстремально точке), и поверхность перестает быть проводящей, поскольку уровень Ферми оказывается в запрещенной зоне (Рисунок 1.2а). В

топологических изоляторах поверхностные состояния гораздо более устойчивы (Рисунок 1.26).

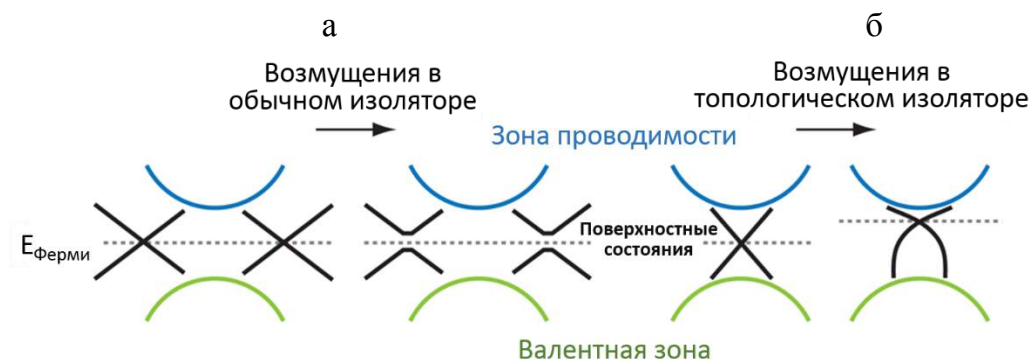


Рисунок 1.2 - Дисперсии электронных состояний для классического изолятора (а) и ТИ (б). Синим и зеленым обозначены зона проводимости и валентная зона, соответственно. Поверхностные состояния обозначены черными линиями [9].

Закон дисперсии топологического состояния не изменяется под действием возмущений (дефекты, примеси), имеющих немагнитную природу. Это обусловлено наличием связи между квазиволновым вектором k и вектором спиновой поляризации s в конусе Дирака (spin-momentum locking). Это означает существование только одного канала упругого рассеяния электрона - из состояния $E(k, s)$ в состояние $E(-k, -s)$, который оказывается запрещён, поскольку последнее требует изменение вектора спиновой поляризации, а следовательно рассеяния на примесях, имеющих магнитную природу. Данные свойства могут найти применения в устройствах, устойчивым к возмущениям (транспорт тока без диссипации энергии) [8].

Особый интерес вызывает изменение зонной структуры, вызванное обменным взаимодействием с электронами на частично-заполненных оболочках. Это взаимодействие способно приводить к возникновению запрещенной зоны в конусе Дирака, возникновению магнитоэлектрического эффекта, а при контакте со сверхпроводником к формированию фермионов Майорановского типа. Эти квазичастицы имеют неабелевскую статистику, т.е. имеют абсолютно равномерное распределение вероятности нахождения частицы на энергетическом уровне от 0 до 1, что позволяет их рассматривать в качестве основы для топологического кубита – логического элемента квантового компьютера [10], [11].

1.1.2 Кристаллическая структура и основные термодинамические параметры фаз халькогенидов висмута и сурьмы

Халькогениды висмута (Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3) и сурьмы (Sb_2Te_3) имеют ромбоэдрическую структуру по типу тетрадимита с пятью атомами в элементарной ячейке (Рисунок 1.3), которую также можно представить в виде гексагональной структуры с пятнадцатью атомами в элементарной ячейке. Вдоль оси z (тригональная ось) атомы формируют пентаслои (Te-Bi-Te-Bi-Te) с преимущественно ковалентными связями внутри пентаслоя, слои слабо связаны между собой Ван-дер-Ваальсовыми связями. При этом для анионной подрешетки (B) существуют две неэквивалентные позиции ($X_{\text{I-A}}$ - $X_{\text{II-A}}$ - X_{I}).

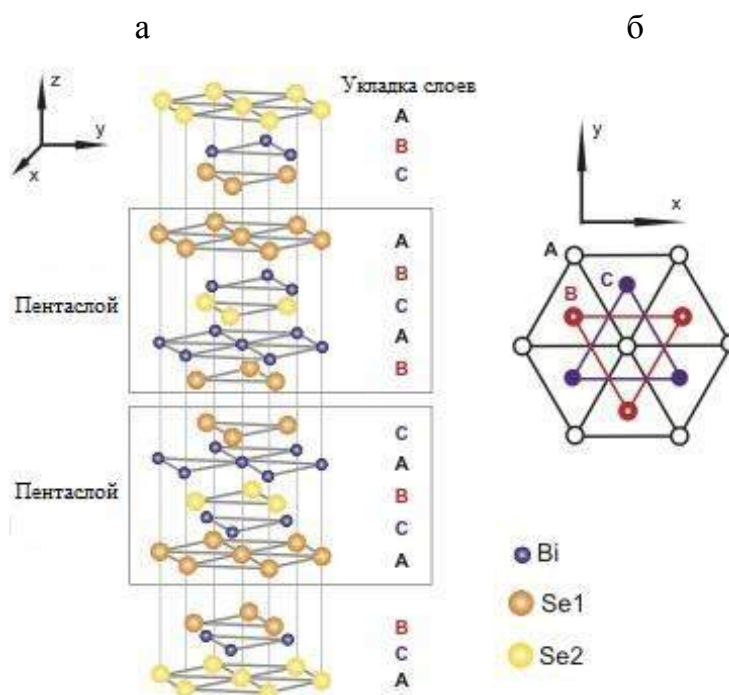


Рисунок 1.3 - Кристаллическая структура халькогенидов висмута и сурьмы.

- а) Кристаллическая структура в гексагональном типе упаковки с выделенным серым цветом пятислойным пакетом, б) - вид сверху вдоль z -направления. Из рисунка видно три различных позиции атомов - А,В,С [12].

Основные кристаллографические, термодинамические параметры для исследуемых соединений представлены в Таблице 1.1 [7,8].

Таблица 1.1 - Кристаллографические, термодинамические параметры для Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , Bi_2Se_3

		Bi_2Te_3	Sb_2Te_3	Bi_2Se_3
Кристаллографические параметры	Кристаллическая структура	Ромбоэдрическая	Ромбоэдрическая	Ромбоэдрическая
	Пространственная группа	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$
	Структурный тип	тетрадимит	тетрадимит	тетрадимит
	Параметры ячейки (a, c), нм	a=0.4383 c= 3.0487	a=0.4250 c=3.0350	a=0.4138 c=2.864
Тпл, К		858	895	979
d, г/см ³		7.74	6.50	7.50
ΔH_{f298}° , ккал/моль		-18.79 ±0.05	-13.53±0.05	-33.5

Стоит отметить, что кроме соединений Bi_2Te_3 и Bi_2Se_3 , в системе Bi-Te и Bi-Se существует ряд соединений со стехиометрией $(\text{Bi}_2)_n^*(\text{Bi}_2\text{X}_3)_m$, к примеру, Bi_7Te_9 , Bi_6Te_7 , Bi_4Te_5 , Bi_4Te_3 , Bi_2Te , BiTe и т.п., которые представляют собой комбинацию пятислойных пакетов Bi_2X_3 и бислоев висмута (Bi_2) (Рисунок 1.4). Данные соединения находятся на фазовой диаграмме со стороны, обогащенной висмутом.

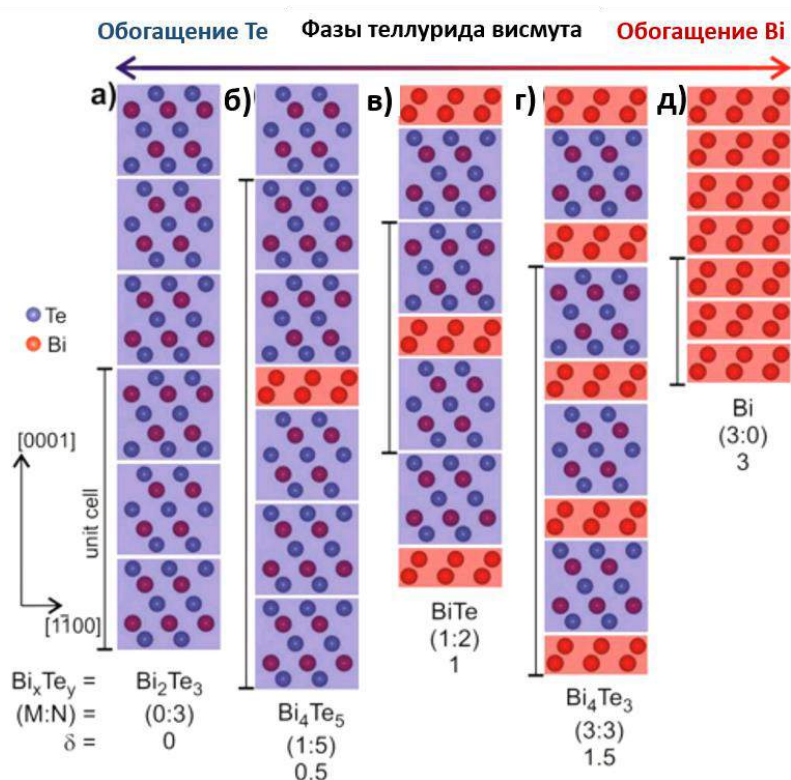


Рисунок 1.4 - Структура теллуридов висмута состава $(\text{Bi}_2)_M^*(\text{Bi}_2\text{X}_3)_N$ в зависимости от состава. Внизу рисунка приведена стехиометрия, соответствующее ей соотношение M/N и значение $\delta=3M/M+N$ для $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-\delta}$, показывающее дефицит теллура, а) обогащение теллуридом, состав смещен в сторону Bi_2Te_3 . б) Структура Bi_4Te_5 , в) структура BiTe , г) структура Bi_4Te_3 , д) структура элементарного висмута. Фиолетовыми квадратами отмечены пятислойные пакеты Bi_2Te_3 , красными квадратами - бислой Bi [15].

1.1.3 Область гомогенности и точечные дефекты в соединениях Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Sb_2Te_3

Одним из наиболее распространенных типов точечных дефектов в изучаемых соединениях являются антиструктурные дефекты. Анион в центре пятислойного пакета (X_{II}) окружен двумя слоями катионов и образует 6 связей в отличие от аниона вблизи Ван-дер-Ваальсовой щели, так как в таком случае он образует лишь три связи и стабилизирован лишь 1 слоем катионов. Исходя из расчетов [16], [17], [18], [19] позиция X_{II} значительно стабильнее X_I , в связи с чем точечные дефекты образуются преимущественно в позициях X_I . Далее подробнее рассмотрим область гомогенности исследуемых соединений и типичные для них точечные дефекты.

На Рисунке 1.5 представлена область гомогенности для фазы Bi_2Se_3 . Максимум температуры плавления Bi_2Se_3 смещен в сторону металла. Область гомогенности полностью лежит со стороны металла. Максимальная ширина области гомогенности составляет $\approx 0,015\%$. Для селенида висмута основным типом дефектов являются вакансии селена $V_{\text{Se}(I)}^{\bullet\bullet}$, в следствие чего Bi_2Se_3 имеет проводимость n-типа [18].

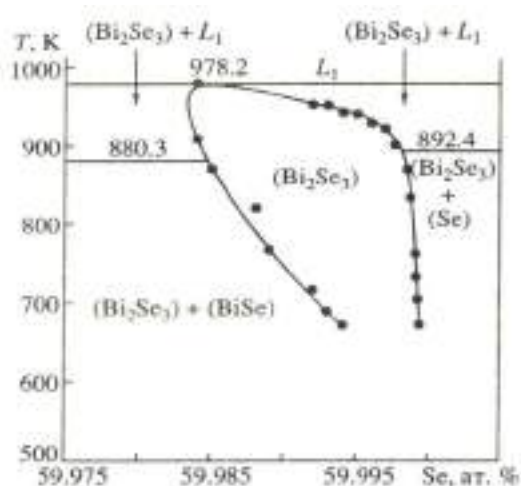


Рисунок 1.5 - Область гомогенности для фазы Bi_2Se_3 .

Область гомогенности Bi_2Te_3 составляет около $0,4\%$ и простирается по обе стороны от стехиометрического разреза в пределах от $59,8$ до $60,2\%$ в интервале температур 460 - 520°C (Рисунок 1.6). Для теллурида висмута наиболее вероятными становятся антиструктурные дефекты, энергия образования которых меньше других. При

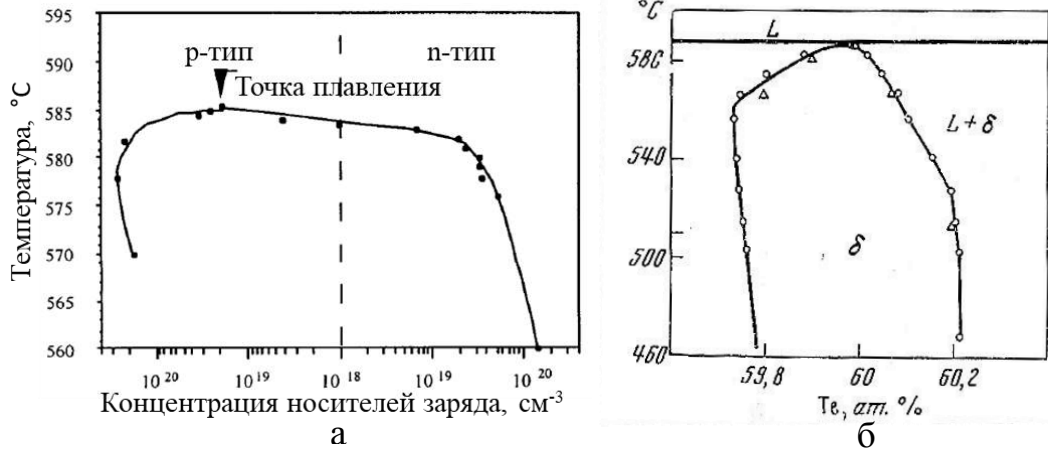


Рисунок 1.6 - а) Концентрация носителей заряда [20] и б) область гомогенности для Bi_2Te_3 [21].

этом теллурид висмута может иметь как n-допирование, так и p-допирование. При избытке теллура наименьшую энергию образования имеет однозарядный антиструктурный дефект $\text{Te}_{\text{Bi}}^{\bullet}$, обеспечивающий проводимость n-типа. Другие точечные дефекты имеют энергию образования значительно больше. При избытке металла наиболее устойчивым становится антиструктурный дефект $\text{Bi}'_{\text{Te}(l)}$, в таком случае появляется проводимость p-типа [18].

Область гомогенности Sb_2Te_3 (Рисунок 1.7) имеет ретроградный характер и полностью смещена в сторону избытка сурьмы. Для Sb_2Te_3 также, как и для теллурида висмута, выгодны антиструктурные дефекты ($\text{Sb}'_{\text{Te}(l)}$), которые определяют p-тип проводимости [18].

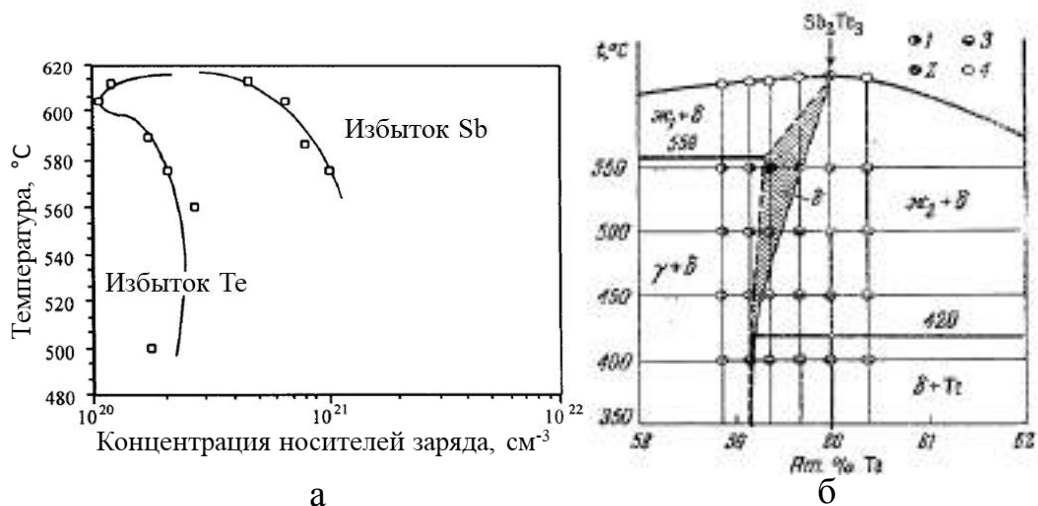


Рисунок 1.7 - Область гомогенности Sb_2Te_3 по данным работ а) – [20], б) – [22].

Ниже представлена сводная таблица (Таблица 1.2) с полупроводниковыми свойствами рассматриваемых соединений, в том числе тип носителей заряда и максимальная концентрация носителей заряда.

Таблица 1.2 - Полупроводниковые свойства Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 и Bi_2Se_3

Описание	Bi_2Se_3 [23]	Sb_2Te_3 [23]	Bi_2Te_3 [23]
Ширина запрещенной зоны, эВ	0,35	0,30	0,21
Подвижность электронов, $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$	600	-	1140
Подвижность дырок, $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$	-	360	680
Тип носителей заряда [24]	n	p	n/p
Макс. концентрация	$1,3 \times 10^{19} (n)$ [25]	$5 \times 10^{20} (p)$ [20]	$5 \times 10^{19} (n)$ [20] $5 \times 10^{19} (p)$ [20]
Область гомогенности, в ат. % халькогена	60,0 – 59,98	60,0- 59,2	59,8 – 60,2
Положение точки Дирака	В запрещенной зоне	В запрещенной зоне	Ниже потолка валентной зоны

Величина максимального отклонения от стехиометрии для рассматриваемых соединениях растёт в ряду $\text{Bi}_2\text{Se}_3 \rightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 \rightarrow \text{Sb}_2\text{Te}_3$, что соответствует уменьшению степени ионности связи и тем самым увеличению количества антиструктурных дефектов.

1.1.4 Электронная структура топологических изоляторов Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Sb_2Te_3

Топологические изоляторы обладают сильным спин-орбитальным взаимодействием, характеризующимся энергией, сопоставимой с шириной запрещенной зоны. Данным условиям подчиняются материалы, в состав которых входят элементы из правого нижнего угла таблицы Д.И. Менделеева. Одними из таких материалов являются бинарные соединения Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , имеющие родственную кристаллическую структуру типа тетрадимита (ромбоэдрическая сингония).

Первая зона Бриллюэна для ромбоэдрической решетки представлена на Рисунке 1.8. Основными точками высокой симметрии в зоне Бриллюэна для данной решетки являются точки $\bar{\Gamma}$, \bar{K} , \bar{M} .

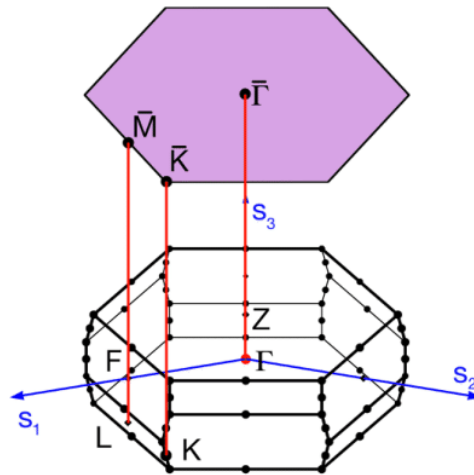


Рисунок 1.8 - Первая зона Бриллюэна для ромбоэдрической ячейки ($\bar{R}3m$) [26].

Схема формирования зонной структуры рассматриваемых фаз приведена на Рисунке 1.9а на примере теллурида висмута. В образовании верхних уровней зонной структуры участвуют атомы висмута и атомы селена в позиции (1) на Рисунке 1.3 (атомы вблизи Ван-дер-Ваальсовой щели). Из схемы видно, что за счет спин-орбитального взаимодействия происходит инверсия зон между уровнями $p\text{Bi}_z$ и $p\text{Te}_z$. Схематичное изображение инверсии зон приведено на Рисунке 1.9б, на котором видно, что потолок валентной зоны образован уровнями зоны проводимости, а дно зоны проводимости образовано уровнями валентной зоны. Для сравнения на Рисунке 1.9в представлено изображение зонной структуры классического полупроводника без спин-орбитального взаимодействия.

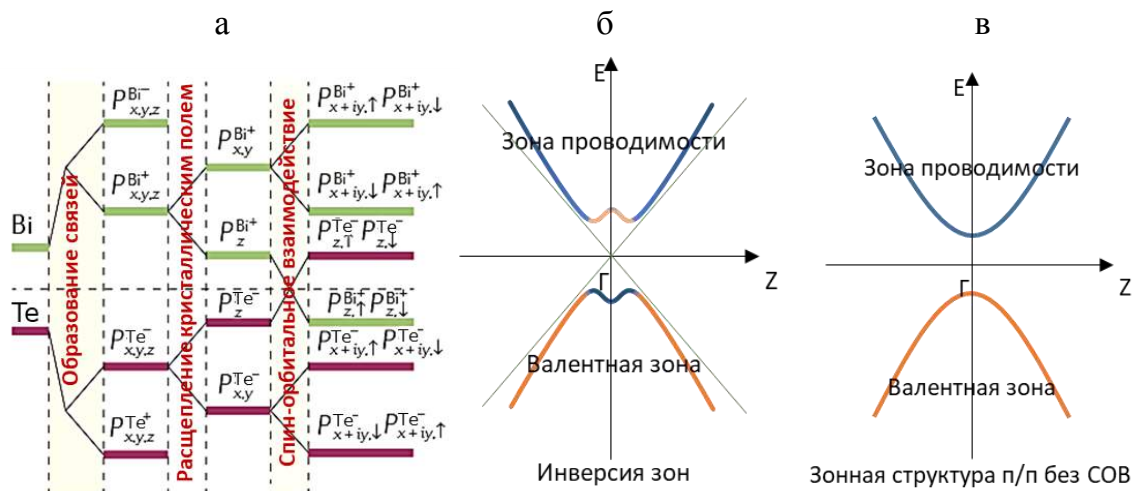


Рисунок 1.9 - (а) - Схематическое изображение образования зонной структуры на примере Bi_2Te_3 . (б) - Изображение инверсии зон в ТИ за счет СОВ. (в) - Зонная структура в классических полупроводниках (без СОВ) [27].

Электронная структура и поверхность Ферми, рассчитанные *ab initio*, для Bi_2Te_3 представлены на Рисунке 1.10а [28]. Исходя из электронной структуры можно увидеть, что теллурид висмута имеет запрещенную зону между объемной зоной проводимости (BCB) и объемной валентной зоной (BVB). Проекция поверхности Ферми для объемной зоны проводимости для допированного Bi_2Te_3 на поверхность зоны Бриллюэна имеет форму треугольника или шестигранной звезды с центром в точке Γ в зависимости от k_z

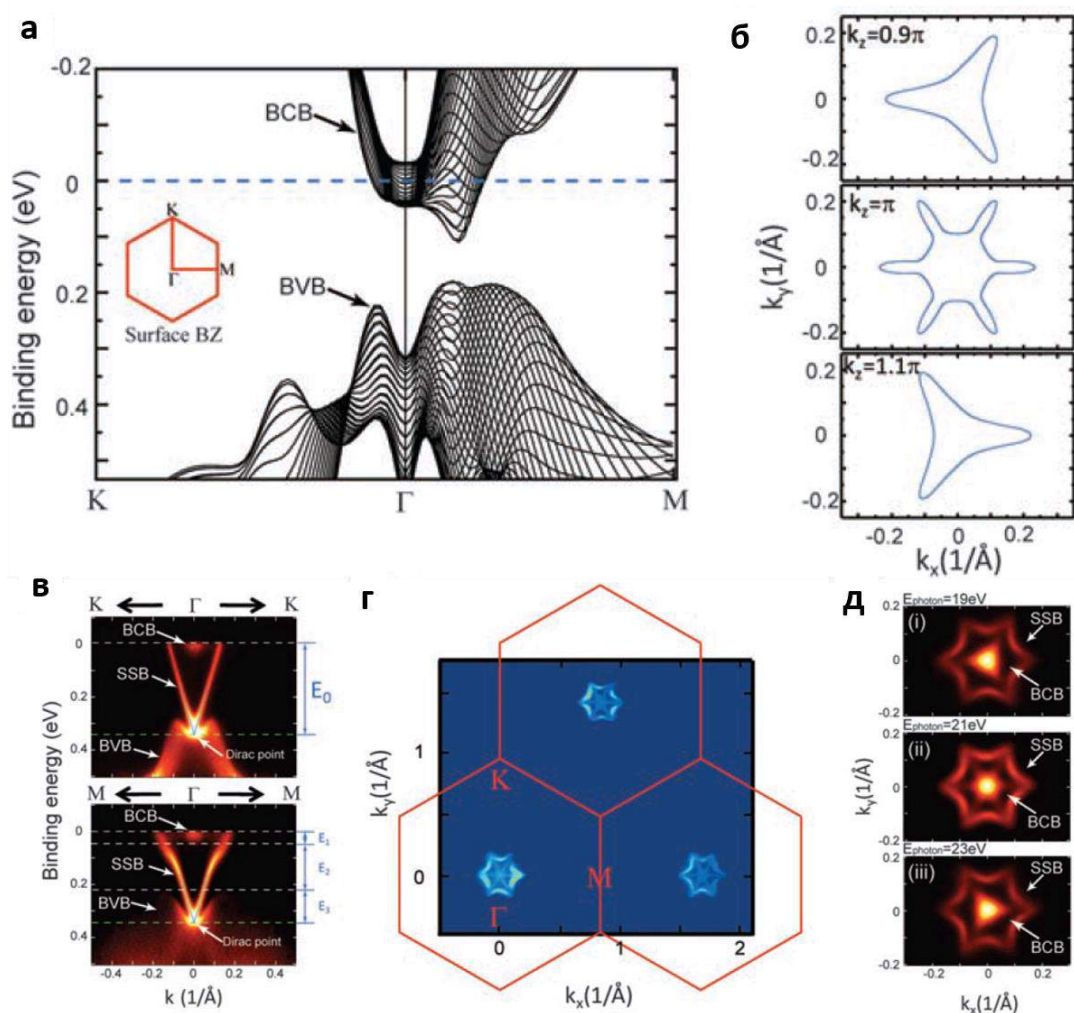


Рисунок 1.10 – (а) – Рассчитанная дисперсия для объемной зоны проводимости (BCB) и объемной валентной зоны (BVB) вдоль направления высокой симметрии поверхности зоны Бриллюэна (см. вставку). (б) – Расчетная проекция поверхности Ферми на поверхность зоны Бриллюэна для объемной зоны проводимости для различных значений k_z . (в) - Измерения методом ФЭС УР электронные дисперсии вдоль направления К- Γ -К (сверху) и М- Γ -М (снизу). (г) – Измеренная в широком диапазоне карта поверхности Ферми, включающая в себя три зоны Бриллюэна. Красные шестигранники обозначают границы зоны Бриллюэна. (д) – Карты поверхности Ферми для различных энергий фотонов (19 эВ, 21 эВ, 23 эВ) [28].

направления в обратном пространстве (Рисунок 1.10б). Экспериментально измеренные методом ФЭС УР дисперсии электронных состояний вдоль двух направлений высокой симметрии для монокристалла теллурида висмута (111) представлены на Рисунке 1.10в. Помимо наличия части дна зоны проводимости и «М»-образной формы потолка валентной зоны, что предсказывалось расчетами *ab initio*, существует дополнительная дисперсия электронов в форме «V», обозначенная, как топологическое поверхностное состояние (SSB). Нижней частью V-образной дисперсии является точка Дирака. Энергетическая шкала зонной структуры обозначена следующим образом: E_0 -энергия связи точки Дирака (0,34 эВ); E_1 - энергия связи дна ВСВ (0,045 эВ); E_2 -ширина запрещенной зоны (0,165 эВ); и E_3 - положение точки Дирака относительно потолка ВВВ (0,13 эВ). Линейная дисперсия для обоих направлений высокой симметрии (К-Г-К, М-Г-М) означает наличие безмассовых Дираковских фермионов с групповыми скоростями $4,05 \times 10^5$ м/с и $3,87 \times 10^5$ м/с для направления Г-К и Г-М соответственно. Как представлено на Рисунках 1.10г и 1.10д(ii) в каждой зоне Бриллюэна существует гексагональная поверхность Ферми для топологического поверхностного состояния внутри которой располагается поверхность Ферми в форме шестигранной звезды для объемной зоны проводимости. Расширенная карта поверхности Ферми, захватывающая три соседние зоны Бриллюэна (Рисунок 1.10г) подтверждает, что существует только одна шестиугольная поверхность Ферми, возникающая из V-образного поверхностного состояния Дирака в каждой зоне Бриллюэна. С помощью варьирования энергии возбуждающего излучения форма поверхности Ферми для объемной зоны проводимости изменяется от левонаправленного треугольника (Рисунок 1.10д (i)) до правонаправленного треугольника (Рисунок 1.10д (iii)), что связано с k_z дисперсией объемных состояний (Рисунок 1.10б). При этом поверхность Ферми в форме шестигранника для поверхностного состояния не претерпевает изменения при варьировании энергии фотонов, что подтверждает 2D природу данного состояния (нет k_z дисперсии). Стоит также отметить, что наличие электронной проводимости для теллурида висмута связано с неидеальностью монокристалла: наличием вакансий и дефектов.

Для более лучшего понимания зонной структуры ТИ на Рисунке 1.11 представлено 3D-изображение зонной структуры (Рисунок 1.11а) вблизи поверхностного состояния и изоэнергетические сечения конуса Дирака (Рисунок 1.11б).

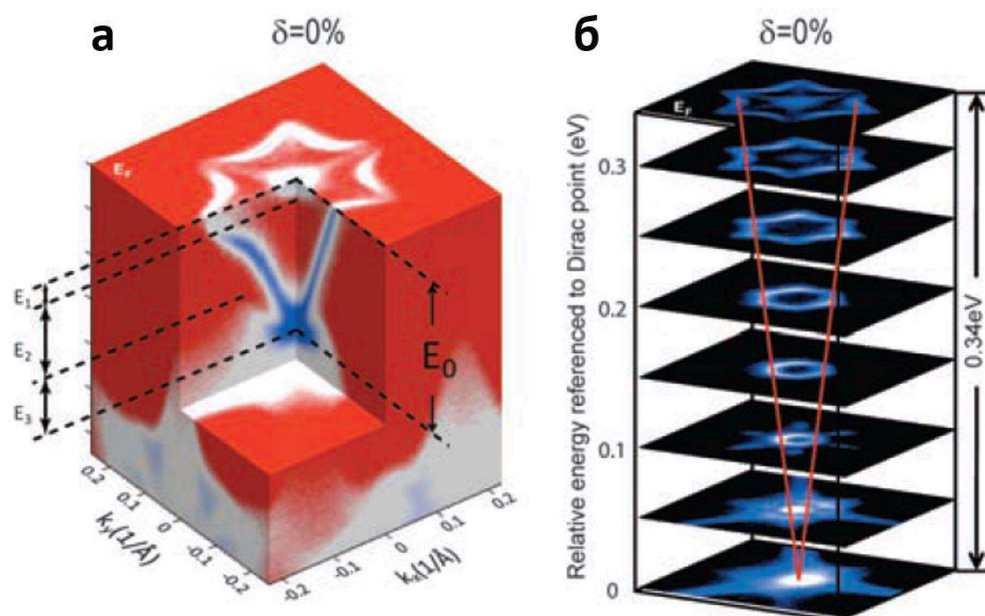


Рисунок 1.11 – (а) - 3D-иллюстрация зонной структуры Bi_2Te_3 (111). (б) – Изоэнергетические сечения конуса Дирака. Красные линии являются направляющими для глаза, которые указывают на форму контуров полосы постоянной энергии и пересекаются в точке Дирака [28].

Дисперсии электронных состояний для поверхности монокристалла Bi_2Se_3 (111) вблизи Γ -точки вдоль направления высокой симметрии $\text{K}-\Gamma-\text{K}$ и $\text{M}-\Gamma-\text{M}$ представлены на Рисунке 1.12а и 1.12б соответственно [29]. Отчетливо видно V-образное поверхностное топологическое состояние, внутри которого находится дно зоны проводимости, что

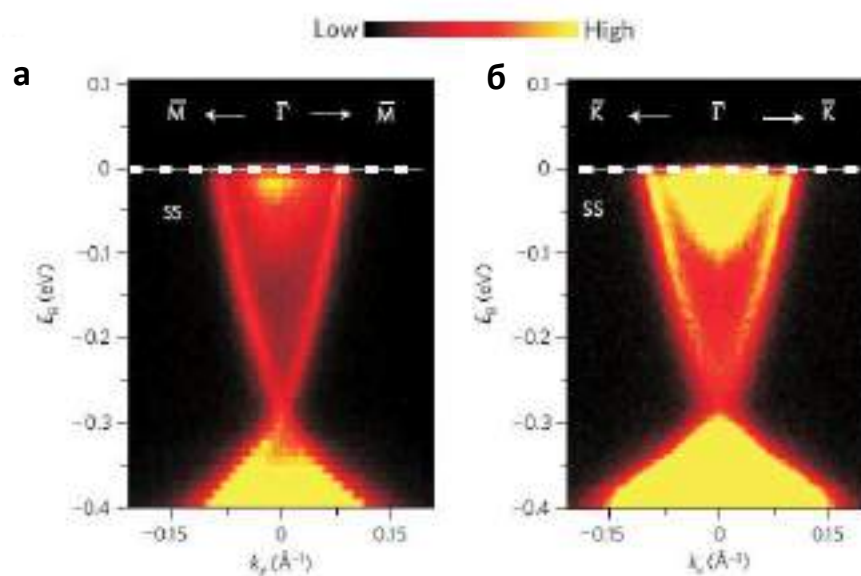


Рисунок 1.12 - Дисперсии электронных состояний, полученные методом ФЭС УР высокого разрешения для монокристалла Bi_2Se_3 (111). Данные измерены при энергии фотонов, равной 22 эВ, для направления высокой симметрии $\text{M}-\Gamma-\text{M}$ (а), $\text{K}-\Gamma-\text{K}$ (б) [29].

соответствует n-допированию кристалла. Точка Дирака находится при -0.3 эВ. Групповая скорость фермионов Дирака составляет 5×10^5 м/с.

Исследование теллурида сурьмы методом ФЭС УР существенно отличается от других материалов, рассматриваемых в данной работе. Данное различие связано с тем, что Sb_2Te_3 имеет дырочную проводимость, а значит конус Дирака является незаполненным. Для визуализация поверхностного топологического состояния применяется предварительная накачка зоны проводимости и топологического состояния электронами с помощью лазера. Затем данная система анализируется с задержкой между накачкой и исследованием менее 7 пикосекунд, чтобы возбужденные электроны не успели отрелаксировать. На Рисунке 1.13 представлена дисперсия электронных состояний для Sb_2Te_3 , полученная с помощью вышеописанного метода для случая исходной системы (а) и после накачки без задержки по времени (б). После накачки системы становится видна линейная дисперсия, соответствующая поверхностному топологическому состоянию. Более подробно дисперсия электронных состояний

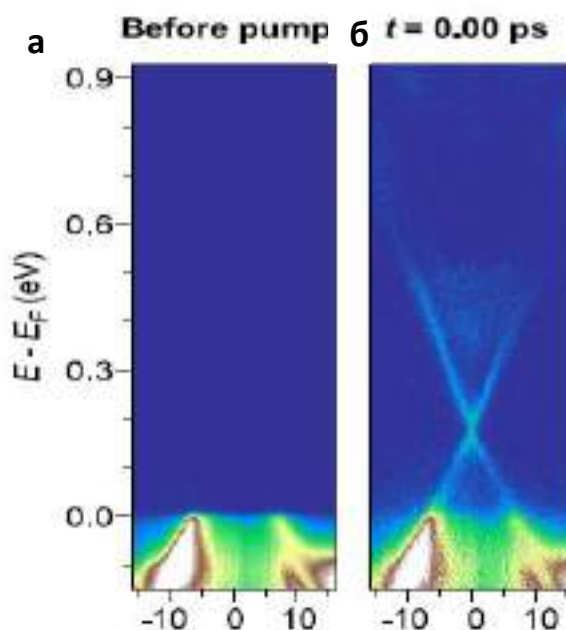


Рисунок 1.13 - Дисперсия электронных состояний для Sb_2Te_3 (111) в основном состоянии (а) и после накачки (б). По оси абсцисс отложен угол эмиссии (градусы).

представлена на Рисунке 1.14. Точка Дирака располагается на $0,18$ эВ выше уровня Ферми. Групповая скорость фермионов Дирака составляет около $2,3 \times 10^5$ м/с. На дисперсии электронных состояний можно отчетливо обнаружить валентную зону, а также не столь ярко выраженную зону проводимости. На Рисунке 1.14б представлены контуры

постоянной энергии для 100, 290 и 410 мэВ относительно уровня Ферми. По мере увеличения энергии, поверхностное состояние изменяет свою форму от круга к шестиугольнику.

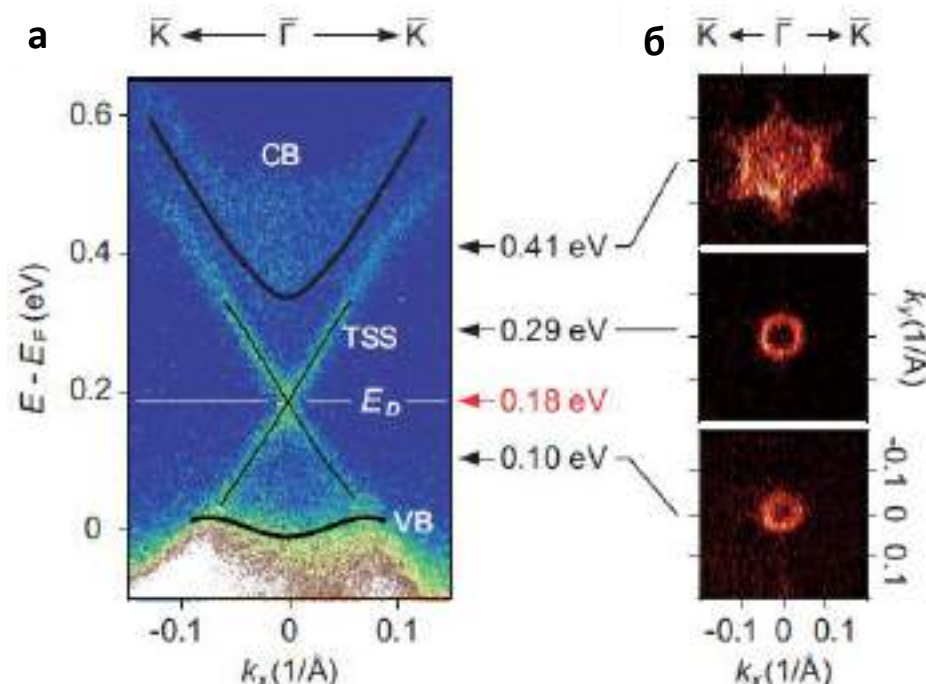


Рисунок 1.14 - Экспериментально измеренная зонная структура $\text{Sb}_2\text{Te}_3(111)$, содержащая состояния выше уровня Ферми. (а) – Дисперсия электронных состояний, измеренная методом ФЭС УР с временным разрешением для задержки в 0,4 пс для направления К-Г-К. (б) – Карты постоянной энергии для 100, 290, 410 мэВ [30].

Топологическое поверхностное состояние – это свойство объемного материала, проявляющееся на границе с тривиальным диэлектриком (или вакуумом). В исследованиях [31], [32], проведенных ранее, показано, что топологическое состояние появляется при толщине пленки ТИ больше нескольких пентаслоев. Для Bi_2Se_3 минимальное количество пентаслоев для формирования топологического состояния равно 6-ти, а для Sb_2Te_3 – 4-е пентаслоя. Данные метода ФЭС УР (Рисунок 1.15), а также данные о проводимости иллюстрируют влияние количества пентаслоев на электронную структуру на примере Bi_2Se_3 . Видно, что топологическое состояние для ультратонких пленок селенида висмута появляется только после 6 пентаслоев, когда появляется топологическое состояние в области запрещенной зоны, а также когда появляется характерная для ТС зависимость проводимости от температуры, соответствующая металлу (Рисунок 1.16).

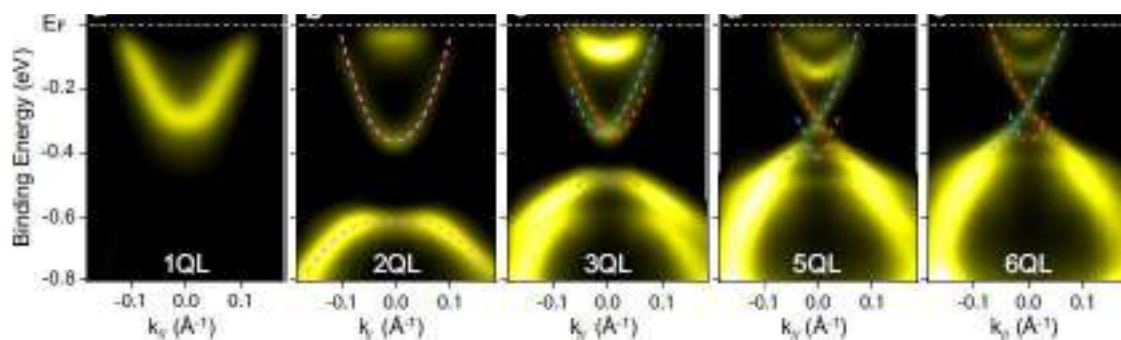


Рисунок 1.15 - Критическое количество пентаслоев для образования поверхностного топологического состояния для Bi_2Se_3 [31].

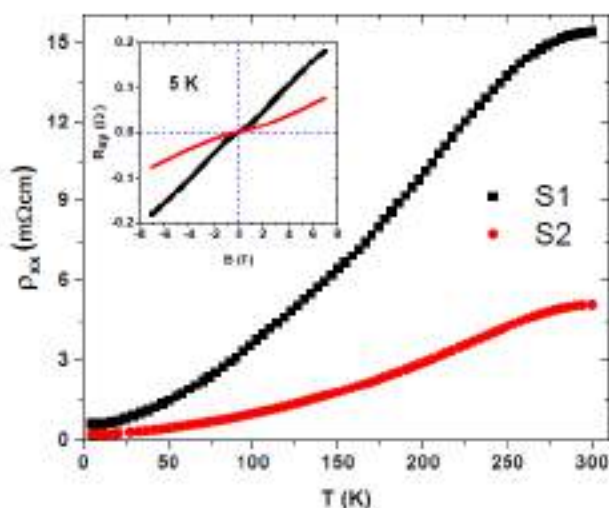


Рисунок 1.16 - Зависимость удельного сопротивления от температуры для Bi_2Te_3 для образцов S1 (черная линия) и S2 (красная линия) с различной концентрацией носителей заряда $6 \times 10^{17} \text{см}^{-3}$ и $2 \times 10^{18} \text{см}^{-3}$, соответственно. На вставке представлена зависимость Холловского сопротивления R_{xy} от величины индукции магнитного поля при 5 К [33].

1.2 Механизмы реакций окисления простых веществ и бинарных соединений (обзор литературных данных)

1.2.1 Теоретические представления о процессах окисления простых веществ молекулярным кислородом

На основании экспериментальных данных по окислению твердых веществ молекулярным кислородом при различных парциальных давлениях и температурах было условно разделяют два случая: реакций низкотемпературного и термического окисления. Температурная граница имеет различное значение для разных материалов и условий окисления, поэтому можно указать диапазон температур 100°C - 300°C . Необходимость разделения теоретических исследований на две группы связана с различным механизмом образования тонкого оксидного слоя на поверхности материала (менее 30 нм). Такие малые толщины оксидного слоя характерны для низкотемпературного окисления, тогда

как при термическом окислении начальный участок на кинетической кривой, соответствующий окислению от 0 до 30 нм, является пренебрежимо малым для рассмотрения по сравнению с образующимися пленками, толщиной от 100 нм до нескольких микрометров. В данной работе рассматриваются процессы низкотемпературного окисления, однако остановить свое внимание лишь на одной группе моделей не представляется возможным. Дело в том, что теоретические модели высокотемпературного окисления базируются на более достоверных данных, что обусловлено более простыми методами определения толщин толстых оксидных пленок и построения на их основе кинетических кривых. Стоит отметить, что все рассматриваемые в данной работе теории не учитывают образование трещин, а также наличие протяженных дефектов, таких как границы зерен. Таким образом, далее будут рассмотрены две группы теоретических работ: для термического окисления и низкотемпературного окисления.

1.2.1.1 Теоретические модели термического окисления твердых тел молекулярным кислородом

1.2.1.1.1 Теория К. Вагнера

При экспозиции некоторых металлов (медь, железо и др.) в определенной окислительной атмосфере при повышенной температуре толщина поверхностного оксидного слоя увеличивается согласно параболическому закону в том случае, когда толщина оксидной пленки превышает 100 нм. Для объяснения данных кинетических кривых К. Вагнер создал теорию, позволяющую объяснить не только параболическую зависимость толщины оксидного слоя от времени окисления, но и установить влияние дефектов решетки в оксидном слое на скорость окисления [34]. Теория разработана в следующих приближениях: оксидный слой является плотным, непрерывным и газонепроницаемым. Тогда рост оксидного слоя должен неизбежно включать в себя миграцию реагентов: либо ионов металла (М) к поверхности раздела фаз воздух/МО (оксид металла), либо ионов кислорода к границе раздела МО/М, либо их одновременной взаимной диффузии навстречу друг другу. В случае, если общая скорость реакции ограничена скоростью диффузии, а концентрации или термодинамическая активность реагентов на границах оксидного слоя с воздухом и металлом не зависят от времени, то наблюдается именно параболический изменения толщины оксидного слоя. При этом К. Вагнер рассматривает диффузию ионов при условии, что соответствующие им электроны

и дырки диффундируют независимо с выполнением условия электронейтральности. Остановимся более подробно на основных положениях данной теории.

Схематически процессы, происходящие при окислении по К. Вагнеру, можно представить следующим образом (Рисунок 1.17):

1) Образование катиона металла (M^{2+}), двух электронов ($2e^-$), а также аниона кислорода (O^{2-}) и двух дырок ($2h^+$). Движущей силой данной реакции является разность энергий Гиббса и, соответственно, наличие электрохимического потенциала Нернста, обуславливающего направление передачи электронов.

2) Взаимная диффузия катионов и анионов навстречу друг другу с независимым движением дырок и электронов с сохранением условия электронейтральности.

3) Реакция на границе O_2/MO при условии большей скорости диффузии катиона металла, чем скорость диффузии анионов кислорода.

4) Реакция на границе MO/M при условии превалировании скорости диффузии аниона кислорода над скоростью диффузии катионов металла.

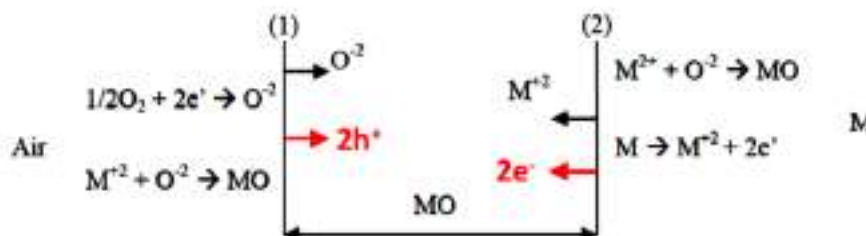


Рисунок 1.17 - Схематическое изображение окисления по К. Вагнеру (слева – граница раздела воздух/MO, справа – MO/M).

Предсказать, скорость диффузии какого компонента (металла или кислорода) будет больше, возможно, используя следующую закономерность: для металлов со степенью окисления +3 и более (Al, Ta, Si, Zr, Ti), образующих стеклоподобные оксиды, преобладает диффузия анионов из-за большого количества связей у катиона. Для элементов с низкой степенью окисления (+1, +2), таких как Ni, Co, Cu, характерна диффузия катионов из-за меньшего радиуса катиона и малого количества связей. Есть и такие металлы, как Sn и In, которые, несмотря на высокую степень окисления, имеют достаточную подвижность катионов в оксиде, что приводит к большей скорости диффузии катионов, чем анионов. При преимущественной диффузии катионов в металле образуются катионные вакансии, которые агломерируются с образованием пор. Порообразование усложняет изучение диффузии в связи с образованием отдельных

диффузионных путей. При преимущественной диффузии анионов в образующемся оксиде развиваются механические напряжения, которые могут приводить к образованию трещин. Базовые теории окисления предполагают однородное образование оксидного слоя. Учет пор и трещин затруднителен, хотя и разрабатывались отдельные физико-математические модели, рассматривающие этот фактор.

Из схемы на Рисунке 1.17 следует, что суммарный ток заряженных частиц в системе должен быть равен нулю. Однако имеется внутренний ток заряженных частиц, что можно представить с помощью эквивалентной схемы (Рисунок 1.18).

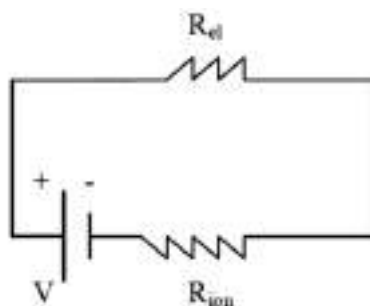


Рисунок 1.18 - Эквивалентная схема для модели окисления К. Вагнера. Внутренний ток равен:

$$I_{int} = \frac{V}{R(ion)+R(el)} \quad (1)$$

где V – потенциал Нернста, $R(ion)$ – ионное сопротивление, $R(el)$ электронное сопротивление.

В свою очередь, сопротивление задается следующей формулой:

$$R = \frac{x}{\sigma} \quad (2)$$

где x – толщина оксида металла, σ – электронная или ионная проводимость.

Подставив выражения для сопротивления в уравнение (1), получаем:

$$I_{int} = \frac{V}{\frac{x}{\sigma_{ion}} + \frac{x}{\sigma_{el}}} = \frac{V \sigma_{ion} \sigma_{el}}{(\sigma_{ion} + \sigma_{el})} \cdot \frac{1}{x} \quad (3)$$

Далее по определению ток (I_{int}) это изменение заряда (dQ) в единицу времени (dt):

$$I_{int} = \frac{dQ}{dt} \quad (4)$$

Количество заряда, прошедшего через пленку в единицу площади, пропорционально количеству молей образовавшегося МО на единицу площади (dn):

$$dn = \frac{dQ}{2 \cdot F}, \quad (5)$$

где F – постоянная Фарадея равная 96487 Кл/моль

Коэффициент «2» учитывает двузарядность иона металла.

Домножив обе части уравнения (5) на молекулярный вес МО (W_{MO} в г/см²) и разделив на плотность МО (ρ_{MO} в г/см³), получаем следующее выражение:

$$dx = \frac{W_{MO}}{\rho_{MO}} * \frac{dQ}{2 * F} \quad (6)$$

где dx – объем, равный изменению толщины в единице площади.

Выразим dQ :

$$dQ = \frac{2F\rho_{MO}}{W_{MO}} \cdot dx \quad (7)$$

Подставим полученное выражение в уравнение (4):

$$I_{int} = \frac{dQ}{dt} = \frac{2F\rho_{MO}}{W_{MO}} \cdot \frac{dx}{dt} \quad (8)$$

Приравняем внутренний ток из уравнения (1) к внутреннему току из уравнения (8):

$$I_{int} = \frac{2F\rho_{MO}}{W_{MO}} \cdot \frac{dx}{dt} = \frac{V\sigma_{ion}\sigma_{el}}{(\sigma_{ion} + \sigma_{el})} \cdot \frac{1}{x} \quad (9)$$

Выразим уравнение в следующем виде:

$$x dx = \frac{W_{MO}\sigma_{ion}\sigma_{el}V}{2F\rho_{MO}(\sigma_{ion} + \sigma_{el})} dt \quad (10)$$

Интегрирование уравнения (10) приводит к следующей зависимости толщины оксидного слоя от времени окисления:

$$x^2 = \frac{W_{MO}\sigma_{ion}\sigma_{el}V}{F\rho_{MO}(\sigma_{ion} + \sigma_{el})} t \quad (11)$$

где x – толщина оксидного слоя, см; t – время окисления, сек;

Уравнение (11) можно представить в следующем виде:

$$x^2 = K \cdot t$$

где K является константой скорости окисления и равна:

$$K = \frac{W_{MO}}{F\rho_{MO}} \cdot \frac{\sigma_{ion}\sigma_{el}V}{(\sigma_{ion} + \sigma_{el})} \quad (12)$$

Константа скорости реакции содержит в себе как термодинамический фактор, так и кинетический. Термодинамический фактор представлен в виде потенциала Нернста (V), связанного со свободной энергией Гиббса для реакции:



Кинетический фактор представлен в константе в виде следующего множителя:

$$\frac{\sigma_{ion}\sigma_{el}}{(\sigma_{ion} + \sigma_{el})} \quad (14)$$

Таким образом, теория окисления К.Вагнера способна не только объяснить параболический вид кинетической кривой окисления, но и предсказать, какие металлы

будут стабильны к окислению: металлы со стехиометричным оксидным слоем, имеющим большую ширину запрещенной зоны и не содержащим большое количество дефектов решетки. Таким условиям удовлетворяют, например, такие металлы, как Al, Cr. Также теория позволяет предположить неоднородность окисления сплавов в виду вхождения в константу скорости потенциала Нернста, который имеет свое значение для каждого элемента-металла. Более подробно преимущественное окисление компонентов сплава будет рассмотрено далее.

1.2.1.1.2 Теория Дила-Гроува

Для объяснения кинетики термического окисления монокристаллического кремния Б.Е. Дилом и А.С. Гроувом была разработана теоретическая модель, которая хорошо зарекомендовала себя в технологии микроэлектроники, где диоксид кремния является неотъемлемой частью большинства компонентов [35], [36]. Основная причина повсеместного использования данной модели заключается в ее простоте. Вся физика окислительного процесса заключена в так называемых параметрах Дила-Гроува, которые можно вычислить из экспериментальных данных. Стоит отметить, что данная модель работает для пленок, толщиной от ≈ 30 до 2000 нм при окислении в диапазоне температур от ≈ 700 до 1200°C, при парциальных давлениях кислорода от 0,1 до 25 атм, при окислении как во влажном, так и сухом воздухе. Далее будут подробнее рассмотрены основные положения и выводы модели окисления Дила-Гроува.

В основе теории Дила-Гроува лежит предположение, что в процессе окисления доминирует диффузия окислителя внутрь пленки при этом частица окислителя является незаряженной, что ключевым образом отличает данную теорию от теории К. Вагнера. Таким образом, процессы, происходящие при окислении кремния можно разделить на следующие стадии:

- 1) Транспорт молекул газа-окислителя из атмосферы к поверхности оксида с последующей адсорбцией;
- 2) Транспорт молекул окислителя к границе $\text{SiO}_2\text{-Si}$ через оксидную пленку;
- 3) Химическая реакция на границе $\text{SiO}_2\text{-Si}$ с образованием SiO_2 .

Каждая из этих стадий может быть представлена как независимые уравнения для потоков [37]. На Рисунке 1.19 представлена схема потоков веществ для трех фаз: газ-окислитель, оксид кремния, кремний.

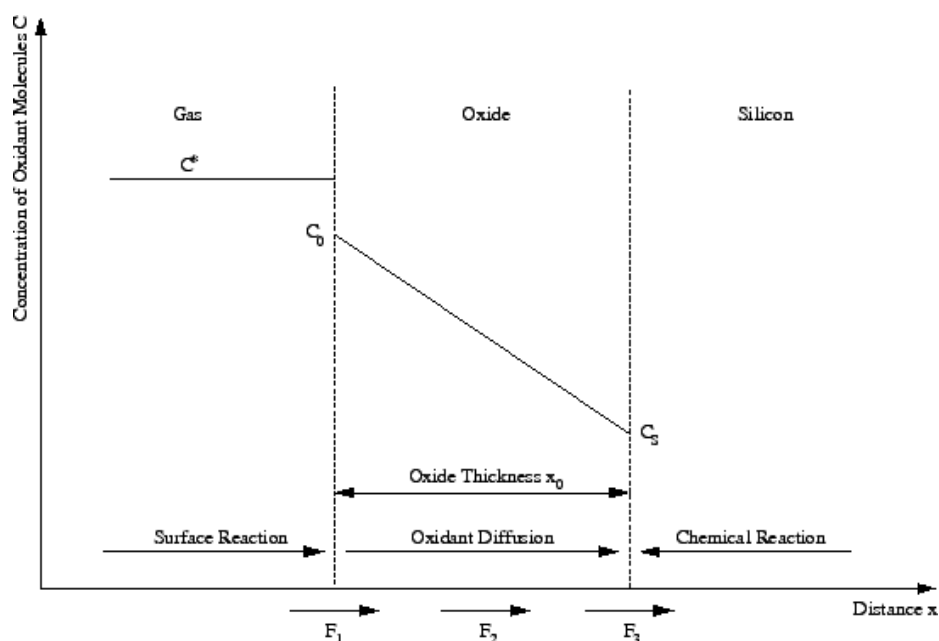


Рисунок 1.19 - Схема процессов окисления для модели Дила-Гроува [37].

Адсорбция газа-окислителя может быть записана, как:

$$F_1 = h(C^* - C_0) \quad (15)$$

где h – коэффициент газофазного транспорта, C^* – равновесная концентрация окислителя в атмосфере окружающего газа, C_0 – концентрация окислителя на поверхности оксида.

Установлено, что экспериментальные параметры, связанные с потоком F_1 , слабо влияют на итоговую скорость окисления. Вследствие этого было сделано предположение, что скорость данного потока не является лимитирующей в процессе окисления.

Параметр C^* показывает также предел растворимости газа-окислителя в оксиде. Данный параметр связан с парциальным давлением газа-окислителя в реакционной атмосфере через закон Генри:

$$C^* = H \cdot p \quad (16)$$

где H – константа Генри, которая зависит от природы газа, субстрата и температуры.

Поток F_2 представляет собой диффузию окислителя через оксидный слой к границе $\text{SiO}_2\text{-Si}$ (уравнение Фика):

$$F_2 = D_0 \frac{\partial C}{\partial x} = D_0 \frac{C_0 - C_s}{x_0} \quad (17)$$

где D_0 – коэффициент диффузии окислителя в оксидном слое, C_s – концентрация окислителя на границе $\text{SiO}_2\text{-Si}$, x_0 – толщина оксидного слоя.

Третьей частью окислительного процесса является поток окислителя, потребляемого реакцией окисления на границе SiO₂-Si:

$$F_3 = k_s C_s \quad (18)$$

где k_s – константа скорости реакции, которая описывает кинетику ряда процессов, происходящих на границе SiO₂-Si, таких как: диссоциация молекул окислителя, разрыв связей Si-Si, формирование связей Si-O. Скорость данных реакций пропорциональна концентрации окислителя на границе C_s .

Далее Дил и Гроув предполагают, что в условиях стационарного состояния все три потока равны. Это позволяет записать следующее уравнение:

$$F_1 = F_2 = F_3 = F = \frac{C^*}{\frac{1}{k_s} + \frac{1}{h} + \frac{x_0}{D_0}} \quad (19)$$

Скорость роста оксида пропорциональна потоку молекул окислителя:

$$\frac{dx_0}{dt} = \frac{F}{N} = \frac{\frac{C^*}{N}}{\frac{1}{k_s} + \frac{1}{h} + \frac{x_0}{D_0}} \quad (20)$$

где N – количество молекул окислителя в единице объема.

Уравнение может быть записано в следующем упрощенном виде:

$$\frac{dx_0}{dt} = \frac{B}{A + 2x_0} \quad (21)$$

где введены параметры Дила-Гроува A и B :

$$A = 2D \left(\frac{1}{k_s} + \frac{1}{h} \right) \quad (22)$$

$$B = 2D \frac{C^*}{N} \quad (23)$$

Для того, чтобы получить связь между толщиной оксида (x_0) и временем окисления (t), должно быть решено дифференциальное уравнение. Для этого перепишем уравнение в виде:

$$(A + 2x_0)dx_0 = Bdt \quad (24)$$

Интегрирование данного уравнения по времени от 0 до t с предположением наличия начального оксидного слоя толщиной x_i при времени $t=0$ дает квадратичное уравнение для толщины оксидного слоя x_0 :

$$x_0^2 + Ax_0 = B(t + \tau) \quad (25)$$

где параметр τ представлен как:

$$\tau = \frac{x_i^2 + Ax_i}{B} \quad (26)$$

Решив квадратное уравнение относительно x_0 , получаем следующую зависимость толщины оксидного слоя от времени окисления:

$$x_0 = \frac{A}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{4B}{A^2} (t + \tau)} - 1 \right) \quad (27)$$

Рассмотрим крайние условия для данного уравнения. Первое крайнее условие предполагает длительное окисление, при котором время $t \gg \tau$ и $t \gg A^2/4B$:

$$x_0 \cong \sqrt{B \cdot t} \quad (28)$$

где B – параболическая константа скорости:

$$B = \frac{2DC^*}{N} \quad (29)$$

Другое крайнее условие вводится для малого времени окисления, где $t \ll A^2/4B$:

$$x_0 \cong \frac{B}{A} (t + \tau) \quad (30)$$

где B/A – константа скорости в линейном уравнении:

$$\frac{B}{A} = \frac{C^*}{N \left(\frac{1}{k_s} + \frac{1}{h} \right)} \cong \frac{C^* k_s}{N} \quad (31)$$

Таким образом, для малых значений толщины оксида кинетическая зависимость является линейной, тогда как для больших толщин оксида зависимость становится параболической (Рисунок 1.20).

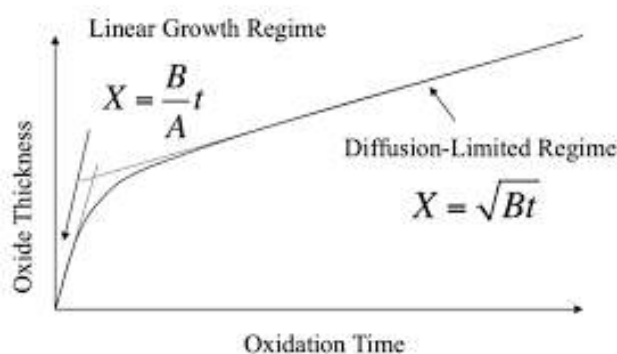


Рисунок 1.20. Два крайних режима окисления для линейно-параболической модели Дила-Гроува.

Стоит отметить, что с увеличением температуры скорость линейной реакции увеличивается быстрее, чем скорость параболической в связи с более высоким значением энергии активации для химической реакции, чем для процесса диффузии.

Отметим, что зависимость скорости окисления от парциального давления газа-окислителя как для линейной, так и параболической константы скорости реакции

является линейной для окисления во влажном воздухе, что соответствует закону Генри. Для окисления в сухом кислороде для константы линейного закона данная зависимость нарушается и константа скорости реакции становится пропорциональна давлению в степени 0,7-0,8, что может быть связано с затруднением диффузии окислителя в оксидном слое. В подтверждение теории также выступает тот факт, что на линейную константу скорости реакции влияет кристаллическая ориентация кремниевого монокристалла ввиду различного количества доступных для реакции ковалентных связей. Таким образом, максимальная скорость линейной реакции наблюдается для кристаллографической ориентации кремния (111), а минимальная - для (100). В то же время кристаллографическая ориентация кремния не влияет на параболическую константу скорости реакции ввиду образования во всех случаях аморфного слоя оксида, структура которого отличается незначительно для различных кристаллографических ориентаций подложек. Поэтому скорость диффузии ионов через слой аморфного оксида не будет зависеть от ориентации подложки. Также теория Дила-Гроува дает возможность учитывать наличие вакансий, примесей и механических напряжений в образованном оксидном слое, что непосредственно влияет на коэффициент диффузии окислителя. В зависимости от задачи в уравнении Дила-Гроува учитывается необходимое количество параметров. Стоит отметить, что классическая модель Дила-Гроува неприменима к кинетике окисления пленок толщиной менее 30 нм (Рисунок 1.21). Теория Дила-Гроува занижает скорость окисления на начальном этапе при толщинах пленок менее 30 нм. Для описания быстрого начального роста была предложена новая модель, о которой будет подробно рассказано в следующем разделе.

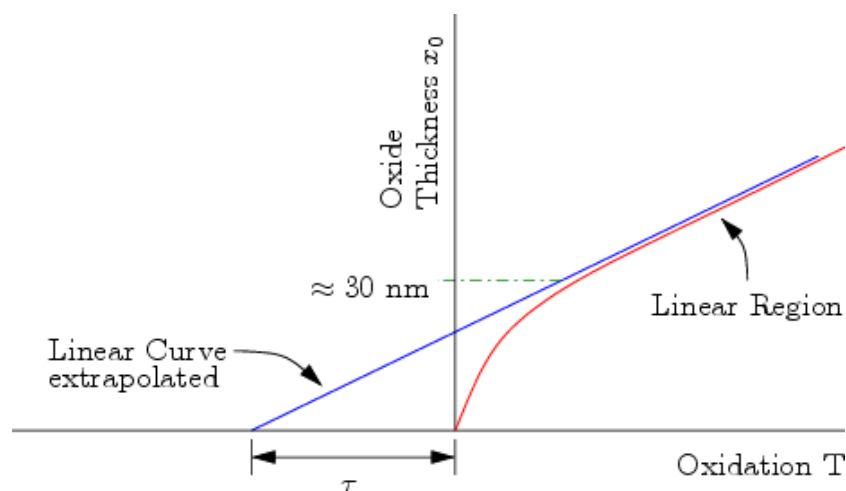


Рисунок 1.21 - Быстрый, нелинейный рост оксидного слоя на начальном этапе окисления [37].

Подводя итоги, стоит отметить, что теория Дила-Гроува предполагает линейно-параболическую зависимость толщины оксидного слоя от времени окисления и не позволяет объяснить аномально быстрый начальный рост оксидной пленки, толщиной менее 30 нм. Обобщить теорию окисления Вагнера с теорией Дила-Гроува возможно с помощью схемы с элементарными стадиями окисления простого вещества на Рисунке 1.22.

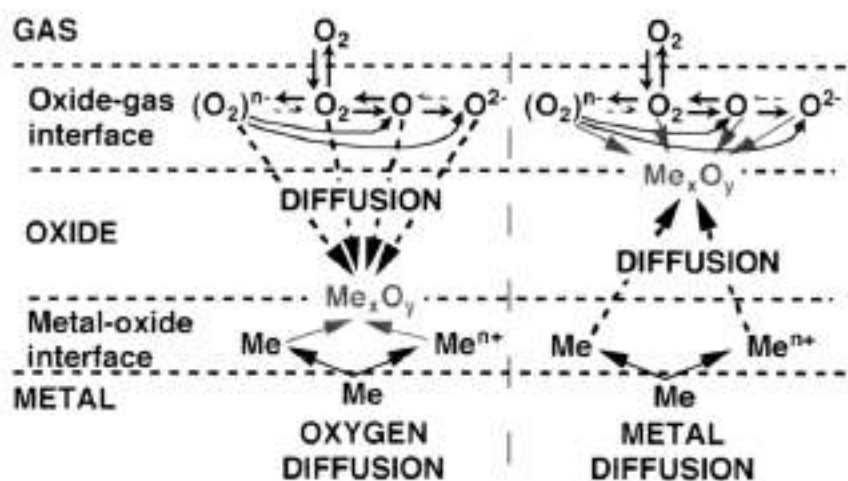


Рисунок 1.22 - Элементарные стадии окисления простого вещества (на примере металла) [38].

Как было отмечено ранее, теория Дила-Гроува широко применяется для расчета толщины оксидного слоя кремния при его окислении. При этом окисление может происходить в присутствии кислорода и паров воды. Рассмотрим более подробно влияние паров воды на механизм и скорость окисления. Молекулы воды из остаточных газов камеры могут как увеличивать скорость окисления, так и снижать ее в зависимости от того, какая кристаллическая структура будет образована. К примеру, в случае окисления кремния до SiO₂, скорость окисления в присутствии паров воды будет выше, так как гидроксид-ионы способствуют образованию менее плотного слоя оксида. На Рисунке 1.23 представлены экспериментальные данные для скорости роста оксида кремния при 1000°C для сухого кислорода, смеси H₂O/O₂ с 2, 5 и 10 об.% H₂O. Из графика видно, что с увеличением доли паров воды в окислительной смеси скорость окисления возрастает.

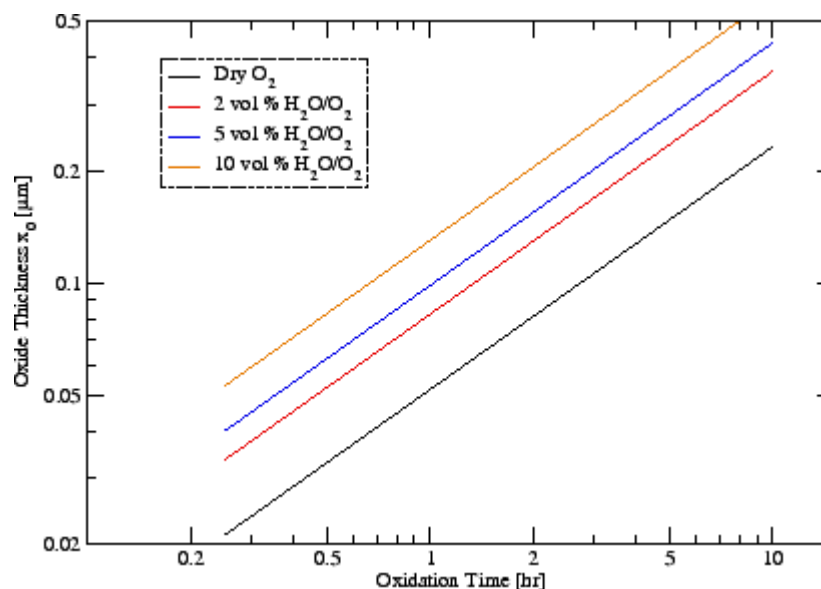


Рисунок 1.23 - График зависимости толщины оксида кремния от времени окисления для Si (100) при различных соотношениях H₂O/O₂ при 1000°C [39].

1.2.1.2 Теоретические модели низкотемпературного окисления твердых веществ молекулярным кислородом

В данном разделе будут рассмотрены теории роста тонких оксидных пленок толщиной менее 30 нм. Данные модели имеют в своей основе уже ранее разработанные принципы для описания термического окисления, при этом в них сделаны попытки учесть параметры, которые вносят существенный вклад при малых толщинах оксидного слоя: хемосорбция (теория быстрого начального роста), зарядовые состояния в оксидном слое и на межфазовых границах (теория Кабрера-Мотта), а также туннелирование электронов (теория Хауффе-Ильшнера).

1.2.1.2.1 Теория быстрого начального роста

Рассмотрим подробнее начальную стадию окисления всех твердых тел – процесс хемосорбции кислорода, который лежит в основе теории быстрого начального роста [40]. Задачей в данном случае было объяснить аномально быстрый линейный рост оксидного слоя толщин до $\approx 1,5$ нм.

Исследования адсорбции кислорода на чистую поверхность ряда металлов показывают, что несколько монослоев кислорода реагируют с поверхностью мгновенно не только при комнатной температуре, но и даже при более низкой температуре (ниже температуры жидкого азота). Это означает, что энергия активации процесса хемосорбции очень мала и близка к 0 эВ. В зависимости от вида металла толщина оксидного слоя, образовавшегося в процессе быстрого начального роста, может составлять от 0,5 до 10

атомных слоев. Начальный этап химической реакции, вероятнее всего, включает в себя обменный механизм между адсорбированным атомом кислорода и металлом (Рисунок 1.24), тем самым осуществляется переход от монослоя оксида к трехмерной структуре оксидного слоя.

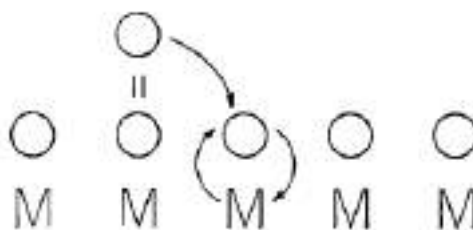


Рисунок 1.24 - Модель обменного механизма в теории быстрого начального роста.

В зависимости от типа металла обменный механизм может затрагивать до нескольких атомных слоев металла после чего механизм окисления меняется с соответствующим уменьшением скорости реакции. Окончание стадии быстрого начального роста можно определить из зависимости энергии адсорбции от количества адсорбированных слоев кислорода (Рисунок 1.25):

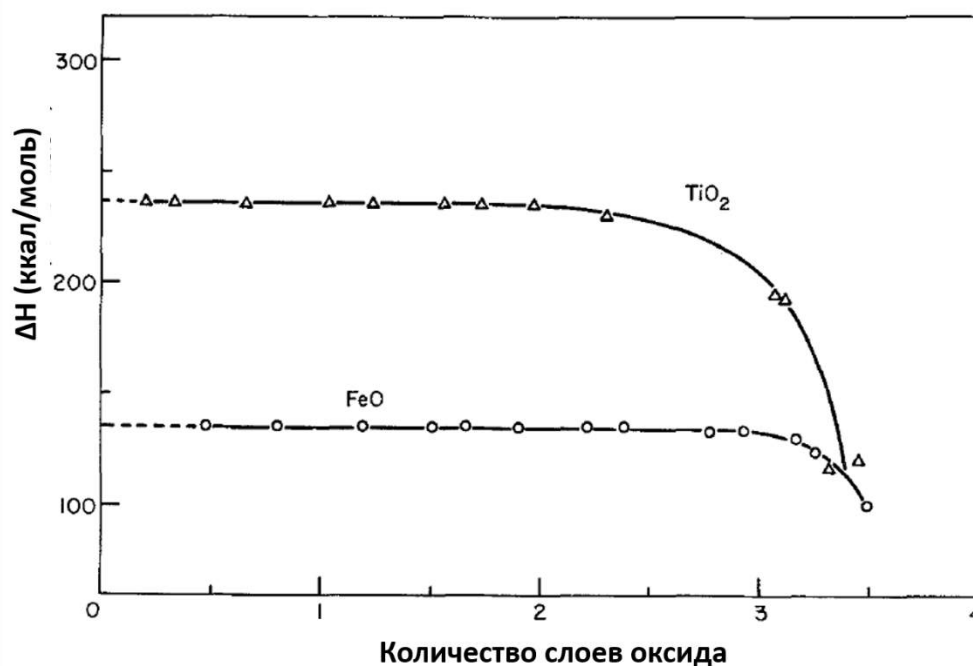


Рисунок 1.25 - Энергия адсорбции кислорода на железе и титане как функция покрытия оксидным слоем.

Из графика (Рисунок 1.25) видно, что для оксида железа (II) и оксида титана (IV) переход от быстрого начального роста к стадии медленного роста происходит после

образования примерно 3-ех слоев оксида, когда энергия адсорбции становится низкой и начинает соответствовать энергии физической адсорбции.

Скорость начала окисления, обусловленного обменным механизмом, прямо пропорциональна количеству доступных катионных мест (N_s) для адсорбции кислорода:

$$\frac{dx}{dt} = \Omega k' P N_s v' \quad (32)$$

где Ω – объем оксида в пересчете на один ион, k' – константа, зависящая от равновесия между физически адсорбированным кислородом и кислородом в газовой фазе при давлении P , v' – частота вибрации атомов, прямо пропорциональная вероятности обмена атомами.

Как было отмечено выше, начальный процесс окисления связан с хемосорбцией окислителя на поверхности с дальнейшим обменом между катионами и анионами с образованием новых активных адсорбционных мест. Для описания кинетики хемосорбции в литературе широко применяется уравнение Рогинского-Зельдовича-Еловича. В дифференциальной форме данное уравнение выглядит следующим образом:

$$\frac{dq}{dt} = a \cdot e^{-bq}, \quad (33)$$

где q – количество вещества, адсорбированного за время t ,

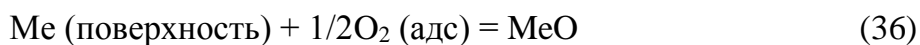
Интегрирование от 0 до t дает следующее выражение для кинетики хемосорбции по Еловичу [41]:

$$q = \frac{1}{b} \cdot \ln(t + t_0) - \frac{1}{b} \ln(t_0), \text{ где } t_0 = \frac{1}{ab} \quad (34)$$

При малых t логарифмическая зависимость близка к линейной. В некоторых случаях не удастся провести корректную экстраполяцию до точки (0,0), используя уравнение с конкретными параметрами. В таком случае используют модифицированное выражение для уравнения Еловича с дополнительной константой C , которая необходима для описания конкретного временного промежутка без необходимости экстраполяции до участка на кинетической кривой вблизи 0 [42]:

$$q = \frac{1}{b} \cdot \ln(t + t_0) - C \quad (35)$$

Важно отметить, что в случае процесса окисления молекулярным кислородом поверхности твердого тела, начальный линейный участок может быть интерпретирован и как химическая реакция нулевого порядка, когда скорость диффузии окислителя к поверхности твердого тела больше, чем скорость химической реакции:



В таком случае концентрацию реагирующих веществ можно принять за бесконечность, что соответствует нулевому порядку реакции:

$$C_{\text{MeO}} = k \cdot t, \quad (37)$$

где C_{MeO} – концентрация образовавшегося оксида, t – время окисления, k – константа скорости реакции.

Подводя итоги данного раздела, необходимо отметить, что механизм начального окисления твердого тела, основанный на хемосорбции газа-окислителя, можно рассматривать с помощью трех разных подходов:

- теория быстрого начального роста, в которой скорость окисления зависит от количества вакантных адсорбционных мест, образующихся за счет реализации обменного механизма;

- классический подход в описании кинетики хемосорбции (уравнение Рогинского-Зельдовича-Еловича);

- кинетическое уравнения для реакции нулевого порядка.

Таким образом, в случае линейной зависимости толщины ультратонкого оксидного слоя от времени окисления без наличия дополнительных данных выбрать один из трех вышеприведенных подходов не представляется возможным. При этом подходы не противоречат друг другу и в конечном счете не несут конкретных достоверных значений параметров процесса, поэтому, в первую очередь, они необходимы для сравнения процессов окисления для разных материалов. В таком случае должен быть выбран один из подходов, позволяющий более корректно сравнить параметры кинетических кривых между собой.

1.2.1.2.2 Теория Кабреры-Мотта

Первое предположение в теории Кабреры-Мотта [43] заключается в том, что электрон может свободно проходить от металла к молекуле кислорода, восстанавливая ее с последующей диссоциацией и образованием аниона O^{2-} . Таким образом, в оксидном слое устанавливается постоянное электрическое поле, которое приводит к сдвигу уровня Ферми оксида металла, как показано на Рисунке 1.26 [44].

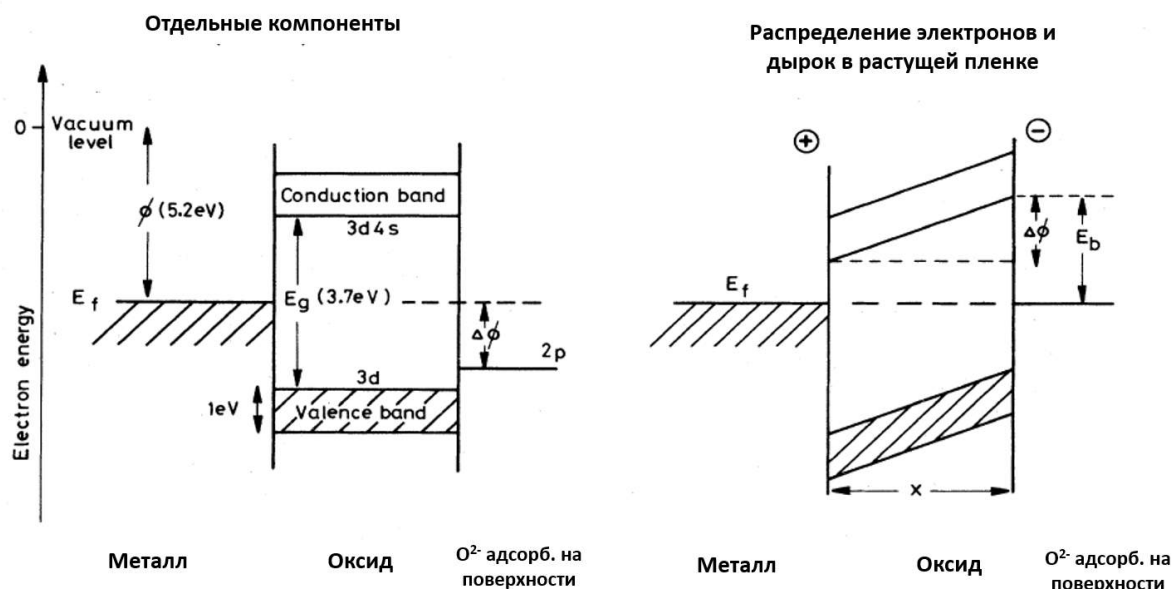
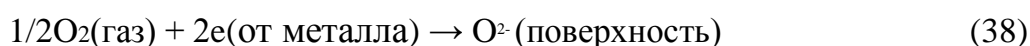


Рисунок 1.26 - Энергетическая диаграмма для исходного состояния системы и после установления равновесия в системе Ni/NiO/O в соответствии с теорией Кабреры-Мотта. E_f – энергия Ферми, ϕ – работа выхода для металла, $\Delta\phi$ – разность работ выхода для металла и адсорбированного иона кислорода (потенциал ионизации), равная потенциалу, установленному в пленке (потенциал Мотта) [44].

Исходя из приведенной диаграммы следует, что потенциал Мотта ($\Delta\phi$) равен разности работы выхода металла и потенциала ионизации иона кислорода. Далее электроны продолжают проходить через оксидную пленку посредством туннелирования. Запишем уравнение образования аниона кислорода:



Термодинамическая константа для данной реакции имеет следующий вид:

$$K = \frac{a(O^{2-})}{a(O_2)^{1/2} a(e)^2} \quad (39)$$

Константа также связана со свободной энергией Гиббса реакции следующим уравнением:

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{kT}\right) \quad (40)$$

Активность аниона кислорода при условии низкой степени покрытия записывается в следующем виде:

$$a(O^{2-}) = \frac{n_0}{N_s} \quad (41)$$

где n_0 – количество ионов кислорода, а N_s – общее количество ионов кислорода в единице площади на поверхности. Активность электронов относительно энергии уровня Ферми ($a(e)$) равно:

$$a(e) = \exp\left(\frac{-e\Delta\phi}{kt}\right) \quad (42)$$

Объединяя уравнения 39-42, получаем следующее выражение для n_0 :

$$n_0 = N_s a(O_2)^{1/2} \exp\left(\frac{-\Delta G^0 + 2e\Delta\Phi}{kT}\right) \quad (43)$$

Граница раздела газ/оксид, заряженная отрицательно, и граница раздела оксид/металл, заряженная положительно, могут быть представлены как обкладки конденсатора, между которыми находится слой диэлектрика (слой, образующегося оксида). Тогда с учетом выше сказанного применим формулу для нахождения заряда на единицу площади на обкладках конденсатора:

$$n_0 = \frac{\varepsilon\varepsilon_0\Delta\Phi}{2eX} \quad (44)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость оксидного слоя, ε_0 – диэлектрическая постоянная, X – толщина оксидного слоя.

Объединяя уравнения (43) и (44) получаем выражение для потенциала Мотта ($\Delta\phi$):

$$\frac{2e\Delta\Phi}{kT} + \ln\left(\frac{2e\Delta\Phi}{kT}\right) = -\frac{\Delta G^0}{kT} + \ln\left(\frac{4e^2 N_s a(O_2)^{1/2} X}{kT\varepsilon\varepsilon_0}\right) \quad (45)$$

Обычно $e\Delta\phi/kT$ много больше единицы, тогда вторым слагаемым в левой части уравнения можно пренебречь:

$$\Delta\Phi = -2e + \frac{kT}{2e} \ln\left(\frac{4e^2 N_s a(O_2)^{1/2} X}{kT\varepsilon\varepsilon_0}\right) \quad (46)$$

Для расчета скорости окисления Кабрера и Мотт предположили, что лимитирующей стадией является инжекция точечных дефектов внутрь оксида из границы металл/оксид или из границы кислород/оксид. В случае инжекции дефектов с границы металл/оксид атом металла перемещается в междоузлие оксидной решетки с образованием вакансии в металлической решетке (Рисунок 1.27).

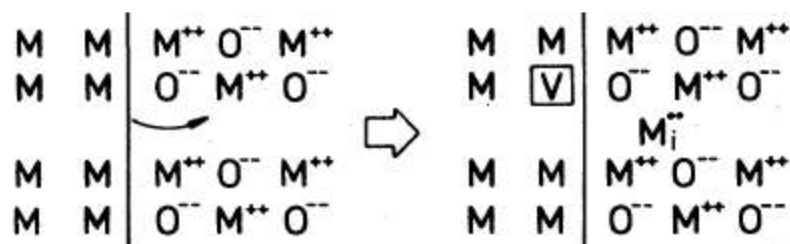


Рисунок 1.27 - Инжекция дефектов из границы металл/оксид.

Для второго случая (Рисунок 1.28) ион металла движется из оксидного слоя к поверхности, соединяясь с ионом кислорода, тем самым образуя вакансию в подрешетке металла оксидного слоя.

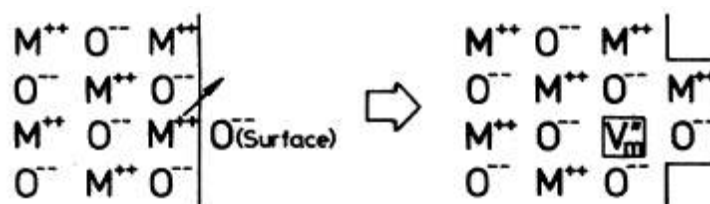


Рисунок 1.28 - Инжекция дефектов из границы кислород/оксид.

Рассмотрим подробнее первый вариант (Рисунок 1.27), для которого может быть записано следующее квазихимическое уравнение:



Потенциальная энергия атома металла во время его движения из металла в оксид через границу с одновременной ионизацией атома, схематически представлена на Рисунке 1.29.

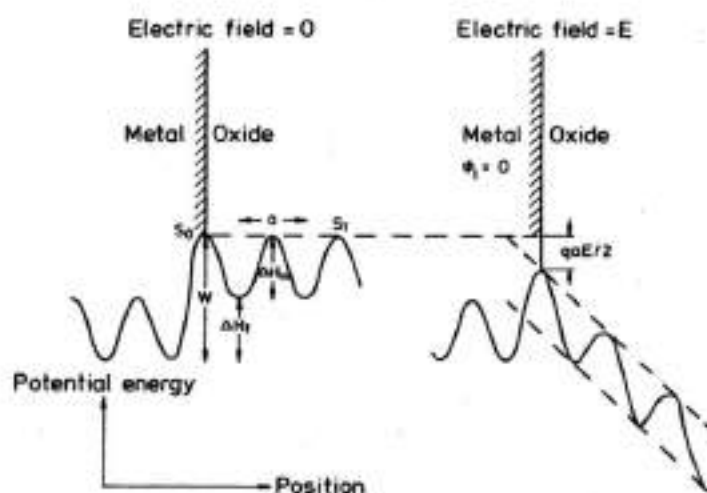


Рисунок 1.29 - Схематичная диаграмма, показывающая потенциальную энергию междоузельного иона металла как функцию положения иона вблизи границы металл/оксид в течение роста тонкой пленки. Электрическое поле, образующееся за счет перехода электрона от металла к кислороду, понижает энергию барьера для движения ионов.

На диаграмме параметр W – энергия активации для перехода металла в оксидную пленку. Энергия активации (W) больше, чем энергия активации для последующего передвижения ионов в слое оксида (ΔH_m). Разность энергий активаций ($W - \Delta H_m$) равна

энергии включения дефекта. Под воздействием электрического поля, образующегося в процессе роста пленки, барьер для перехода иона через границу металл/оксид и барьеры для движения иона в оксиде уменьшаются на значение $qa\Delta\varphi/2X$. Необходимо обратить внимание, что зависимость потенциальной энергии иона от его положения в оксидном слое при наличии электрического поля имеет отчетливую асимметрию: энергия активации для движения в сторону границы оксид/кислород меньше, чем для обратного движения. Таким образом, Кабрера и Мотт предполагают, что движение ионов в обратном направлении пренебрежимо мало. Так как энергия активации максимальна для перехода иона из металла в оксид, то именно эта стадия является скоростью лимитирующей при росте оксидной пленки.

$$\frac{dX}{kT} + av \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \exp\left(\frac{qa\Delta\varphi}{2kTX}\right) \quad (48)$$

где ν – частота вибрации атомов на границу металл/оксид. Уравнение может быть переписано в следующем виде:

$$\frac{dX}{dT} = \frac{D_i}{a} \exp\left(\frac{X_1}{X}\right) \quad (49)$$

где $X_1 = qa\Delta\varphi/2kT$, которое равно верхней границе для толщины оксида для выполнения основных предположений теории; $D_i = a^2\nu \exp(-W/kT)$, что соответствует коэффициенту диффузии. Проинтегрировав выражение при условии значения толщины оксида $X \ll X_1$, запишем обратно логарифмическую зависимость для толщины оксидного слоя от времени реакции:

$$\frac{X_1}{X} \approx \ln\left(\frac{D_i X_1 t}{a X_L^2}\right) \quad (50)$$

где X_L – значение предельной толщины слоя, начиная с которой скорость роста падает ниже некоторого произвольного значения (10^{-15}мс^{-1}), выбранного Кабрерой и Моттом. Выражение для X_L выглядит следующим образом:

$$X_L \approx \frac{X_1}{\frac{W}{kt} - 39} \quad (51)$$

При температуре, равной $W/40k$, X_L равно X_1 . Данная температура является критической для применения теории Кабрера-Мотта, выше нее рост оксидной пленки идет по параболическому закону.

В заключении к данному разделу стоит отметить, что теория Кабрера-Мотта считается наиболее правильной и часто используется для описания роста тонкой оксидной пленки толщиной до ≈ 30 нм. Она описывает процесс с учетом того, что

лимитирующей стадией является диффузия заряженных частиц в электрическом поле. В литературе существуют сведения о том, что для описания роста тонких пленок лимитирующей стадией может быть туннелирование электрона через оксидный слой (теория Хауффе-Ильшнера [45]), которая предполагает прямую логарифмическую зависимость толщины оксида от времени окисления. Данная теория не получила распространения, так как научная группа Фромхольда [45] доказала несостоятельность модели Хауффе-Ильшнера для случая образования тонких оксидных пленок, ссылаясь на расчет зависимости ионного и электронного тока от толщины пленки (Рисунок 1.30). Из зависимости отчетливо видно, что предположение теории Хауффе-Ильшнера выполняется для оксида толщиной менее 1 монослоя, что пренебрежимо мало и не должно учитываться при рассмотрении кинетики роста пленок.

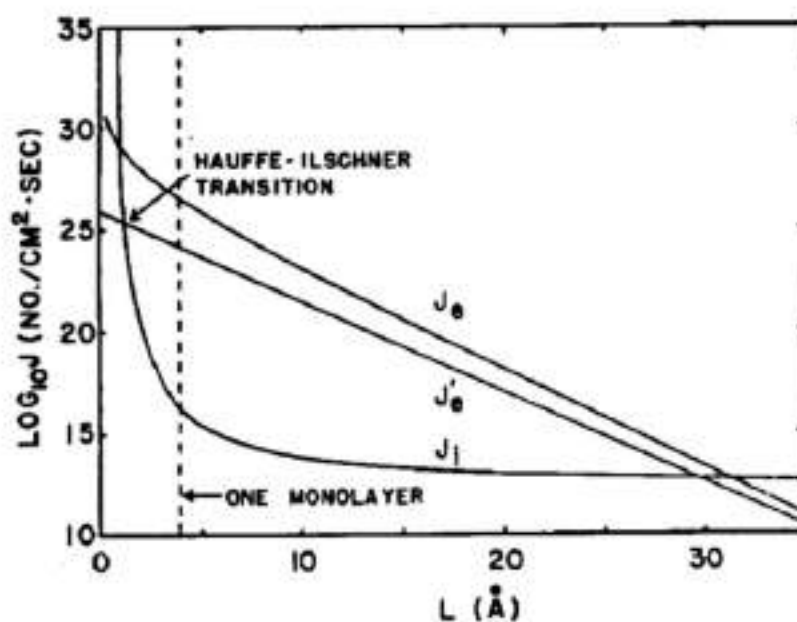


Рисунок 1.30 - Зависимость ионного и электронного токов от толщины оксидного слоя [45].

Также в статье [46], посвященной исследованию окисления оксида марганца (II) молекулярным кислородом на начальном этапе, показано, что экспериментальные точки одинаково можно эффективно описать как прямым, так и обратным логарифмом. Исходя из этого, теория Хауффе-Ильшнера не будет далее рассмотрена в данной работе. Для описания экспериментальных зависимостей будет применена теория Кабреры-Мотта, как наиболее общепринятая теория окисления для малых толщин оксидных пленок.

1.2.1.3 Влияние ионизирующего излучения на кинетику низкотемпературного окисления кислородом на примере электронного воздействия

Обобщая обсуждаемые ранее модели, можно заключить, что начальный процесс окисления состоит из следующих этапов: адсорбция молекул кислорода; переход электронов от окисляемого атома к кислороду; последующая диссоциация образовавшегося двуатомного аниона кислорода на атомарный анион кислорода O^{2-} . По теории Кабреры-Мотта именно O^{2-} участвует в ходе дальнейшего окисления. Образование O^{2-} может стать стадией, лимитирующей скорость всего процесса окисления. В таком случае любое воздействие, способное предоставить дополнительную энергию для разрыва связей в молекуле кислорода, будет увеличивать скорость реакции окисления. Таким воздействием может являться ионизирующее излучение с энергией более ≈ 5 эВ. В литературе имеются лишь отрывочные сведения о влиянии УФ-излучения на скорость окисления [47]. При этом влияние воздействия электронного пучка на кинетику реакции изучено очень подробно. При этом основным методом изучения кинетики окисления материалов в данной работе является метод РФЭС (в том числе *in situ*), использующий рентгеновское излучение. Важно отметить, что существуют принципиальные различия между облучением твердого тела электронами и фотонами мягкого рентгеновского излучения:

- 1) Поверхность твердого тела, а также газовая фаза заряжаются положительно в случае рентгеновского излучения и отрицательно - в случае электронов;
- 2) При облучении электронным пучком нагрев образца происходит сильнее, чем при облучении рентгеновским пучком при плотности излучения, достаточной для анализа;
- 3) При воздействии электронов возможно частичное восстановления вещества с образованием легколетучих компонентов, тогда как воздействие рентгеновского излучения приводит к окислению материала и к сохранению атомов, за исключением образования легко летучих продуктов окисления.

Несмотря на выше приведенные различия, основные закономерности в деградации материала под электронным воздействием могут быть перенесены на случай воздействия рентгеновским излучением. Связано это с тем, что при облучении вещества рентгеновским пучком происходит дополнительное облучение вещества электронами за счет образования фотоэлектронов и Оже-электронов.

Электронное воздействие может вызывать ряд процессов, оказывающих влияние на скорость окисления:

1) увеличение скорости окисления за счет увеличения коэффициента прилипания кислорода на поверхность твердого тела (электронно-стимулированная адсорбция (ЭСА));

2) уменьшение скорости окисления за счет увеличения скорости десорбции в результате нагрева поверхности (термическая десорбция);

3) уменьшение скорости окисления за счет передачи энергии электронов атомам с их последующей десорбцией (электронно-стимулированная десорбция);

4) увеличение скорости окисления за счет преодоления активационного барьера химической реакции в результате разрыва связей реагентов, а также за счет создания отрицательного заряда, увеличивающего скорость диффузии ионов (по теории Кабреры-Мотта).

Далее вышеприведенные эффекты будут рассмотрены подробнее. Подавляющее большинство исследований по изучению воздействия электронов на кинетику окисления проводилось с помощью метода Оже-электронной спектроскопии, в которой первичным излучением является электронный пучок. При этом влияние самого первичного пучка на итоговые результаты удастся избежать в случае, когда предварительная доза излучения много больше дозы, полученной твердым телом в процессе анализа. При необходимости исследователи также имеют возможность изучать процессы окисления *in situ*.

1.2.1.3.1 Электронно-стимулированная адсорбция

Ярким примером влияния электронно-стимулированной адсорбции является график, представленный на Рисунке 1.31 [48]. На зависимости отчетливо видно, что при воздействии электронов скорость окисления увеличивается примерно в два раза. Начальный участок для двух случаев совпадает, так как он связан с образованием адсорбционного монослоя, при этом дальнейшая адсорбция становится наиболее выраженной только под воздействием электронного пучка.

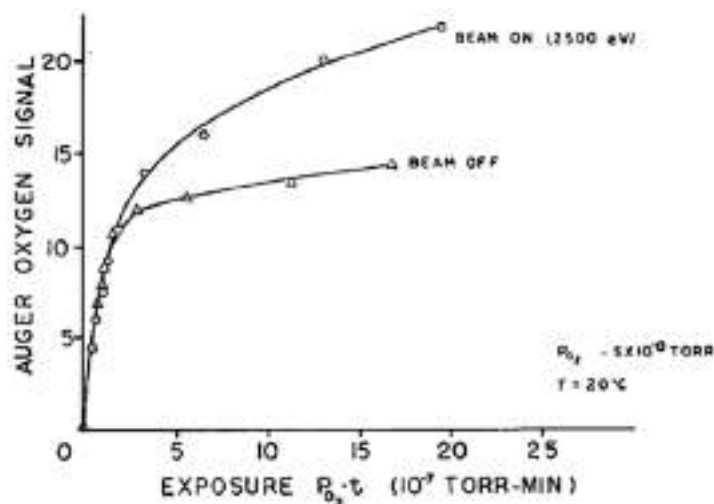


Рисунок 1.31 - Зависимость интенсивности Оже-пика кислорода ОКЛЛ от экспозиции в кислороде при давлении 5×10^{-8} Торр под воздействием электронного пучка с энергией 2500 эВ (верхний график) и без воздействия (нижний график) [48].

Чтобы более подробно разобраться в природе влияния излучения электронами на кинетику окисления, группа ученых [49] провела исследование влияния электронного воздействия на окисление монокристалла GaAs (111) методом Оже-электронной спектроскопии. Сначала проводилась съемка Оже-спектров для пика кислорода и для высокоэнергетичных и низкоэнергетичных пиков мышьяка и галлия при парциальном давлении кислорода 10^{-5} Торр. Из полученных данных был сделан вывод о том, что при окислении поверхности образуется как оксид галлия, так и оксид мышьяка (As_4O_6). Данный оксид мышьяка имеет высокое давление паров из-за чего происходит его сублимация, в результате которой поверхность GaAs обедняется мышьяком. Сублимация оксида мышьяка может приводить к увеличению шероховатости поверхности вплоть до образования пор, что может способствовать увеличению скорости окисления за счет появления новых адсорбционных мест. После облучения поверхности электронами был снят Оже-профиль вдоль линии (Рисунок 1.32), на котором видно, что область после облучения содержит большое количество кислорода, а концентрация мышьяка меньше по сравнению со стехиометрией 1:1.

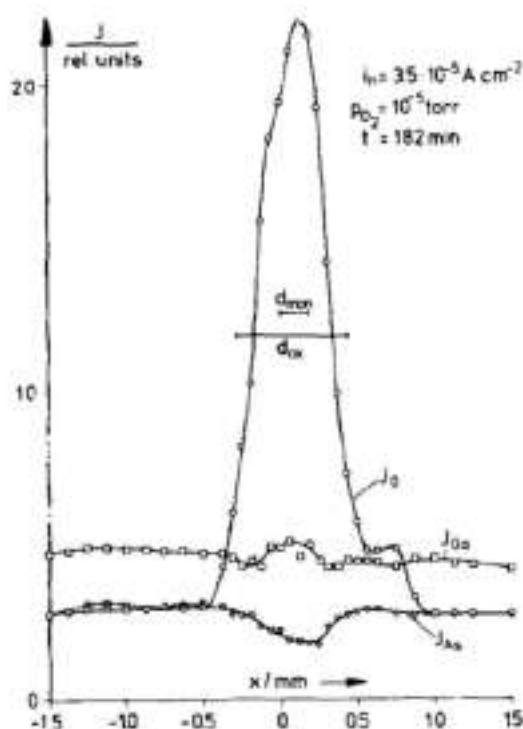
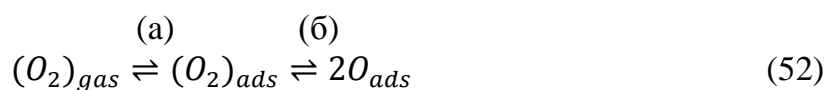


Рисунок 1.32 - Оже-профиль вдоль линии для зоны после облучения GaAs(111) в течение 182 мин при давлении кислорода 10^{-5} Торр при плотности тока $3,5 \cdot 10^{-5} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ [49].

Далее проводилась съемка спектров через 24 часа после последнего облучения. Было обнаружено, что поверхность частично регенерируется: увеличивается концентрация мышьяка и уменьшается концентрация кислорода. Для того, чтобы понять откуда преимущественно происходит диффузия мышьяка к облученной зоне, был проведен дополнительный эксперимент: электронным пучком воздействовали на область диаметром 0,75 мм, после чего спектры записывались с меньшей области диаметром 0,25 мм. При таких условиях регенерации поверхности не происходит из чего авторы сделали вывод, что мышьяк диффундирует к облученной зоне при ее регенерации посредством латеральной диффузии.

На основании полученных данных авторами предложены следующие начальные процессы окисления (адсорбция и диссоциация кислорода):



Адсорбированный молекулярный кислород ($O_{2 \text{ ads}}$) слабо связан с поверхностью GaAs. Воздействие электронов может происходить как на этапе (а) в результате локального увеличения температуры в месте воздействия, что будет приводить к

увеличению скорости десорбции молекул кислорода, так и на этапе (б) за счет передачи энергии на диссоциацию молекул кислорода. Стоит отметить, что коэффициент адсорбции молекулярного кислорода зависит от кристаллографической ориентации кристаллов. Так, поверхности GaAs с ориентацией (111) и (100) являются полярными, что увеличивает коэффициент адсорбции по сравнению с неполярной поверхностью (110). Это приводит к тому, что в приведенной статье мы отчетливо видим влияние электронного воздействия для GaAs (111), тогда как в статье [50] не было обнаружено никакого влияния электронов на скорость окисления поверхности. Таким образом, авторы заключили, что в случае неполярной поверхности количество адсорбированных молекул кислорода мало и их диссоциация происходит быстрее, чем в случае с полярной поверхности.

Для того, чтобы исключить влияние локального разогрева поверхности при облучении электронами, пучок электронов направляли параллельно поверхности так, чтобы избежать воздействия электронов на саму поверхность. После получения Оже-профиля по линии (Рисунок 1.33) авторы обнаружили окисление поверхности, что подтверждает тот факт, что за счет электронного воздействия происходит передача энергии молекулам кислорода в газовой фазе, способствуя химической реакции. При облучении поверхности электронами происходит передача энергии адсорбированным молекулам, тем самым позволяя преодолеть молекулам кислорода энергетический порог для диссоциации, необходимой для дальнейшего процесса окисления.

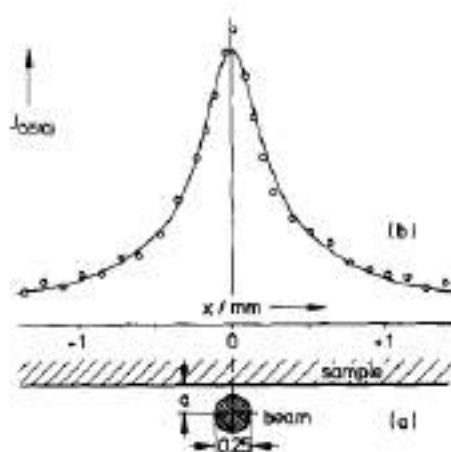


Рисунок 1.33 - Результат окисления поверхности в случае непрямого воздействия электронов на образец. (а) – геометрия пучка электронов и поверхности образца, диаметр пучка электронов после измерений составлял 0,18 мм. (б) – Оже-профиль по линии при токе 30мкА и давлении 5×10^{-5} Торр после окисления в течение 120 мин [50].

1.2.1.3.1 Электронно-стимулированная десорбция

Наиболее изученным явлением, возникающим при воздействии электронов на твердое тело, является электронно-стимулированная десорбция (ЭСД). Повышенный интерес к данному процессу связан с тремя основными направлениями:

1) возможность применения ЭСД для определения локализации частиц в первом атомном слое и геометрии связи данной частицы с поверхностью твердого тела на основании угловой зависимости десорбированных частиц. Такая информация является необходимой при изучении гетерогенных каталитических реакций, процессов адсорбции и десорбции, уточнения квантово-химических моделей;

2) необходимость устранить отрицательное влияние ЭСД в приборах, имеющих в основе своей работы электронные потоки, которые могут приводить к понижению характеристик устройства и даже к его пробую;

3) изучение радиационной деградации материалов с целью определения механизма для последующего получения радиационно-стойких материалов.

В связи с необходимостью детального изучения процесса ЭСД было предложено два механизма электронно-стимулированной десорбции: механизм Мензеля-Гомера-Редхеда и механизм Кнотека-Фейбельмана, которые будут рассмотрены более подробно.

а) Механизм Мензеля-Гомера-Редхеда

Механизм Мензеля-Гомера-Редхеда [51] основан на прямом возбуждении валентных электронов в области Франка-Кондона десорбируемой частицы. На Рисунке 1.34 представлены диаграммы потенциальной энергии для случая, когда за счет ионизации частицы и ее перехода на возбужденный уровень происходит последующая десорбция в виде иона (Рисунок 1.34а), и для случая, когда ионизованная частица теряет энергию и десорбируется в виде нейтральной частицы (Рисунок 1.34б), теряя энергию в процессе ухода с поверхности, в том числе за счет сил зеркального отображения. Стоит отметить, что данная теория предполагает «вертикальный» переход из основного состояния в возбужденное в связи с тем, что переход осуществляется во много раз быстрее, чем происходит колебание ядер. Энергия, которую необходимо передать частице для возможности ее десорбции должна быть не меньше, чем сумма энергии связи частицы с поверхностью (E_{des}) и энергии ионизации частицы (E_i).

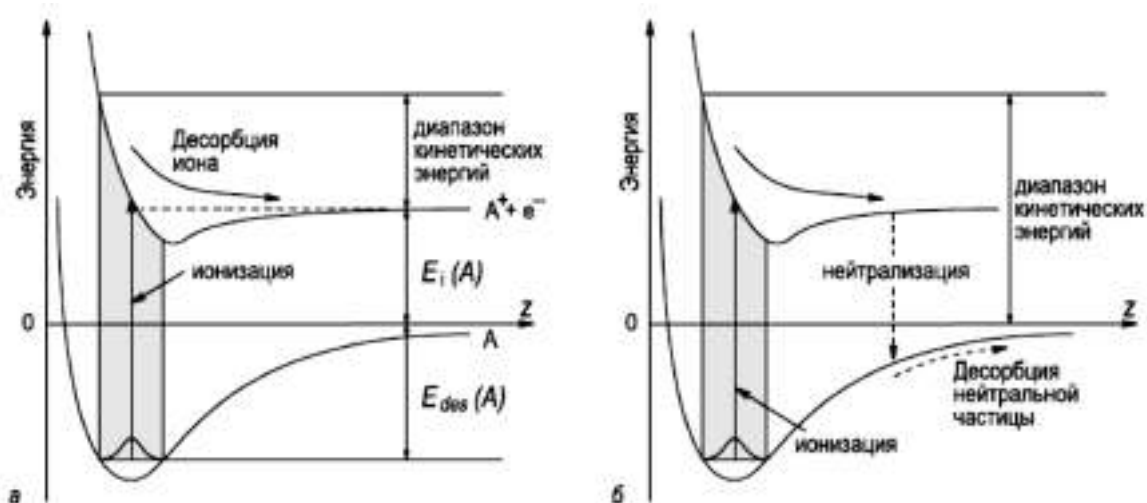


Рисунок 1.34 - Диаграммы потенциальной энергии для процессов, происходящих при ЭСД, в рамках модели Мензеля-Гомера-Редхеда. (а) – для случая десорбции частиц в виде ионов; (б)- для случая десорбции нейтральных частиц [51].

Таким образом, данный механизм ЭСД основывается на одноэлектронном возбуждении адсорбционной связи, которое приводит к изменению состояния валентных электронов десорбируемой частицы. При этом времена жизни таких возбужденных состояний малы в связи с сильными электронными обменными взаимодействиями между частицей и поверхностью. Предполагается, что такой механизм ЭСД применим только для частиц с малой энергией связи с поверхностью, что реализуется для случая физической адсорбции.

б) Механизм Кнотека-Фейбельмана

Механизм Кнотека-Фейбельмана [51] учитывает многоэлектронные процессы, которые увеличивают время жизни возбужденного состояния, тем самым устраняя неточность механизма Мензеля-Гомера-Редхеда. В основе механизма Кнотека-Фейбельмана лежит ионизация остовных уровней атомов, с последующим межатомным Оже-переходом. Данный механизм характерен для ионных соединений с катионами в высшей степени окисления и позволяет объяснить высокий энергетический порог ионизации, который совпадает с энергией остовных уровней атомов. Рассмотрим данный механизм на примере десорбции атомов кислорода из TiO_2 (Рисунок 1.35). Процесс ЭСД начинается с образования вакансии на остовном уровне катиона ($\text{Ti } 3p$). В связи с тем, что все валентные электроны титана находятся преимущественно на ионе кислорода, то образовавшаяся вакансия может заполниться только в результате межатомного Оже-

перехода с удалением электронов кислорода. В результате ион кислорода может стать заряженным положительно, что приведет к десорбции за счет «Кулоновского взрыва», возникающего в результате отталкивания положительно заряженного иона кислорода от окружающих его катионов титана. Энергетический порог десорбции в рамках модели Кнотека-Фейбельмана определяется разностью энергий между потолком валентной зоны и энергией уровня с образованной вакансией. Полученная энергия может ионизовать тот же самый атом кислорода и привести к образованию иона O^+ .

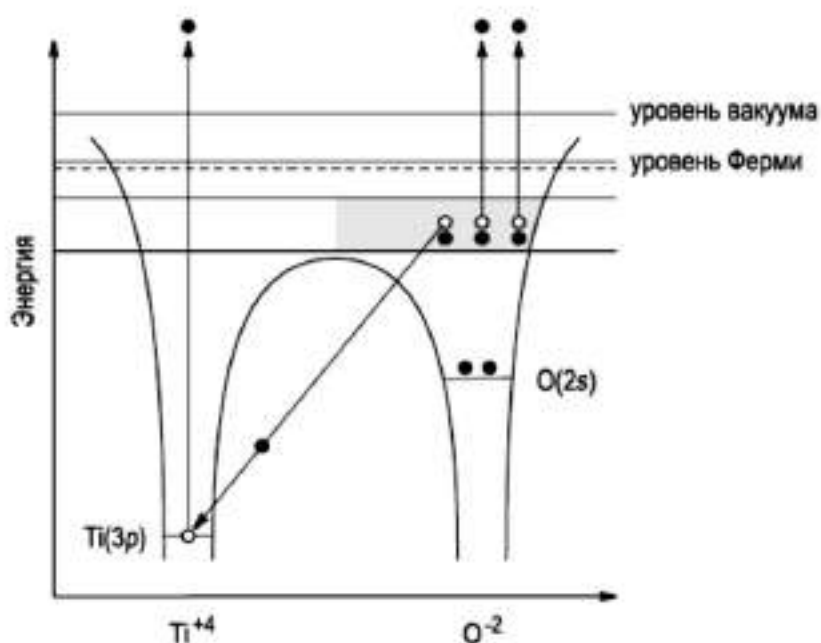


Рисунок 1.35 - Иллюстрация межатомного Оже-перехода при процессе ЭСД кислорода из TiO_2 в рамках модели Кнотека-Фейбельмана. Электроны отмечены на диаграмме черным кругом, вакансии – белым кругом [51].

Стоит отметить, что релаксация вакансии за счет межатомного Оже-перехода может происходить только, если все валентные электроны катионов располагаются на анионах, что реализуется для соединений с максимальной степенью окисления. В ином случае релаксация вакансии будет проходить в результате внутриатомных Оже-процессов.

Подводя итоги отметим, что механизм Кнотека-Фейбельмана имеет наибольшую распространённость и является более универсальным, что позволяет его применять для большинства процессов ЭСД. Так данный механизм был применен для описания ЭСД атомов щелочных металлов с окисленных подложек [52]. Было обнаружено, что ЭСД для данной системы начинается с образования вакансии на $2s$ -уровне атома кислорода, а дальнейший Оже-переход с участием $2p$ -уровня приводит к нейтрализации ионов

щелочных металлов. В работе отмечается, что десорбция определяется конкуренцией процессов релаксации заряда на ионе кислорода и реионизации атомов щелочных металлов. В случае, когда ион кислорода забирает недостающий электрон от подложки быстрее, чем происходит реионизация атома щелочного металла, атом десорбируется.

в) Экспериментальные результаты процессов ЭСА и ЭСД кислорода

Как известно, процессы адсорбции и десорбции кислорода проходят одновременно. В зависимости от условий (температуры, давления, энергии электронов, химического состояния поверхности и т.д.) один из процессов начинает превалировать над другим. Приведем характерный пример, который продемонстрирует переход от ЭСА к ЭСД. Так, в работе [53] проводилось изучение кинетики адсорбции кислорода на поверхности свинца. Поверхность свинца подготавливалась следующим образом: анализируемый образец вырезался скальпелем из массивного куска свинца, после чего в камере спектрометра проводилось ионное травление поверхности при энергии ионов аргона равной 600 эВ. Далее для регенерации поверхности и удаления дефектов образец отжигался при температуре 250°C. Экспозиция в кислороде проходила при давлении 10^{-6} Торр. В работе представлен график зависимости интенсивности Оже-пика кислорода $O\ KLL$ от энергии падающих электронов (Рисунок 1.36) при экспозиции 5000Л.

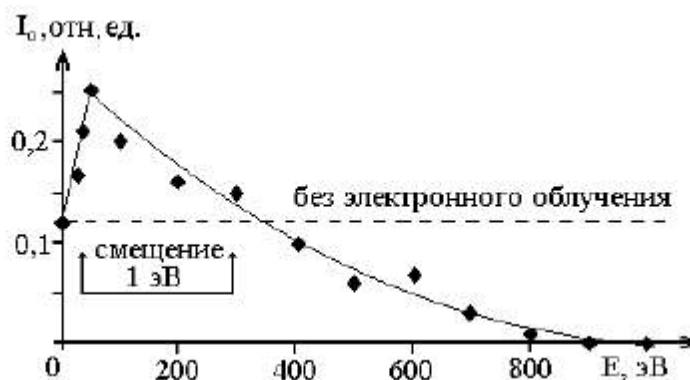


Рисунок 1.36 - Относительная интенсивность Оже-пика $O\ KLL$ в зависимости от энергии электронов при экспозиции свинца в кислороде при 5000Л [53].

Как видно из графика (Рисунок 1.36), максимум интенсивности кислорода находится при ≈ 50 эВ. При этом можно заключить, что при энергиях электронов до 300 эВ преобладает процесс ЭСА, тогда как при энергиях более 300 эВ основным процессом является ЭСД. Так при энергиях электронов более 800 эВ концентрация кислорода на поверхности близка к 0. Для объяснения происходящих процессов авторы ссылаются на критерий, который утверждает, что соединения с разностью

электроотрицательности по Полингу более 1,7 и имеющие максимальную валентность склонны к разложению под действием электронного пучка. Например, для оксида свинца разность электроотрицательностей составляет 2,0, а доля ионной связи более 60%, что позволяет сделать вывод о высокой вероятности процессов ЭСД для PbO. Далее авторы применяют теорию Кнотека-Фейбельмана для описания процесса ЭСД и указывают на то, что при энергиях более 300 эВ начинают образовываться вакансии на более глубоких уровнях, что стимулирует процесс десорбции.

Стоит отметить, что превалирование процесса десорбции при повышении энергии электронов может быть также связано с увеличением количества вторичных электронов, что может привести к локальному разогреву, который усиливает процесс ЭСД.

г) Электрон-стимулированная химическая реакция

Электронное воздействие может приводить к химической реакции между веществами, которые не взаимодействуют друг с другом при тех же условиях. Рассмотрим данный процесс на примере работы группы исследователей [54], которые провели следующий эксперимент: структуру, представляющую собой пленку Al_2O_3 толщиной 5 нм на кремниевой подложке облучали пучком электронов с энергией 5 кэВ с итоговой дозой $9,4 \times 10^{20}$ электронов/см². На Оже-профиле (Рисунок 1.37) видно, что после облучения на границе $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ образовался слой толщиной 3-4 нм оксида кремния.

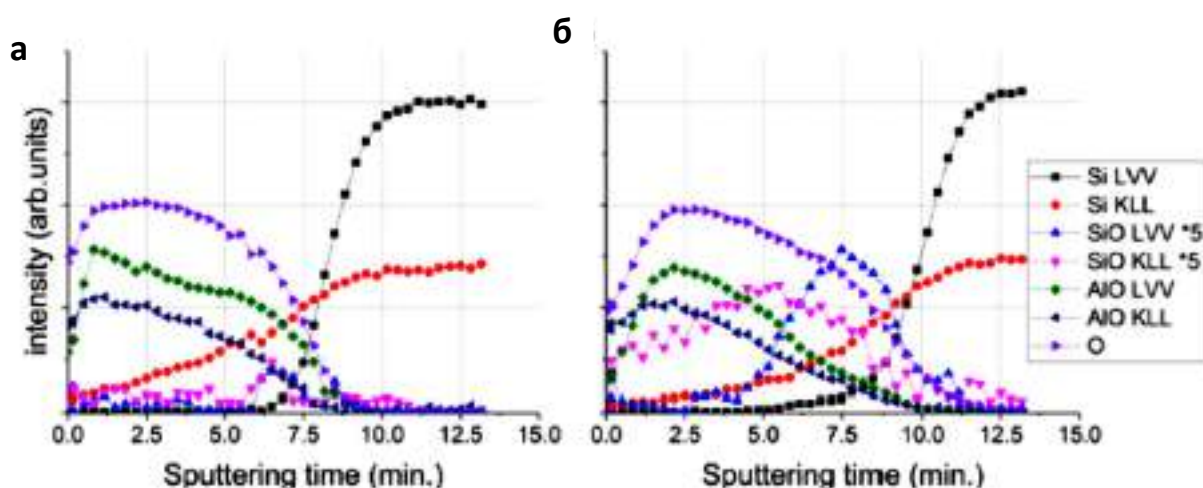


Рисунок 1.37 - Оже-профиль с интенсивностями реак-to-реак, полученный для необлученной области (а) и для области после облучения электронами (б). Компоненты SiO и AlO обозначают атомы Si и Al, химически связанные с кислородом [54].

На снимках ПЭМ до и после облучения не было обнаружено кристаллической фазы, кроме кремниевой подложки. Поэтому авторы сделали предположение, что

образовалась фаза аморфного SiO_2 ($\alpha\text{-SiO}_2$). При этом стоит отметить, что реальная стехиометрия может отличаться от заявленной авторами в виду того, что слой очень тонкий и количественный анализ методом ОЭС затруднен, поэтому корректнее указывать состав, образовавшегося оксида как SiO_x . Для объяснения механизма образования $\alpha\text{-SiO}_2$ авторы для начала исключили влияние температуры. По расчетам данная доза облучения может повысить температуру в области анализа не более, чем на 3 К, что незначительно для изучаемых процессов. Таким образом, предполагаемый механизм химической реакции по мнению авторов состоит из следующих этапов:

1) Разрыв химической связи в Al_2O_3 с образованием нейтральной или заряженной частицы кислорода по механизму Кнотека – Фейбельмана, приведенному ранее при описании процессов ЭСД;

2) Рост $\alpha\text{-SiO}_2$ на границе $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$, описываемый в рамках теории Кабрера-Мотта. Дополнительный потенциал создается за счет наличия заряженных дефектов, образовавшихся в результате облучения электронами. При этом толщина образовавшегося оксида больше, чем толщина естественного оксида. Авторы предполагают, что такое увеличение толщины оксида может быть связано с влиянием процессов ЭСД в уже образовавшемся $\alpha\text{-SiO}_2$: разрыв связей Si-O и образование нейтральных и заряженных частиц кремния, которые могут также диффундировать в слой Al_2O_3 .

Подводя итоги данного раздела, отметим, что все перечисленные процессы, происходящие при облучении электронами системы (газ)/(твердое тело) могут быть перенесены на случай воздействия рентгеновским излучением.

1.2.2 Механизм окисления многокомпонентных веществ

В разделах выше мы рассматривали механизмы окисления для простых веществ. Из экспериментов известно, что зачастую многокомпонентные материалы, в основном сплавы и бинарные ковалентные соединения, вступают в реакцию с образованием оксидного слоя, обогащенного одним из компонентов. При этом поверхностная сегрегация может быть выгодной сначала для одного компонента вещества, а после - для другого, что приводит к формированию неоднородной по глубине или многослойной оксидной пленки. Ниже будут приведены основные закономерности в окислении сплавов и бинарных ковалентных соединений в рамках теории Кабрера-Мотта.

1.2.2.1 Особенности механизма окисления сплавов

Рассмотрим особенности окисления сплава M_1M_2 молекулярным кислородом при низкой и высокой температурах в терминах электрохимической ячейки, где катодом является граница оксид/газ, а анодом граница оксид/металл (Рисунок 1.38) [55]:

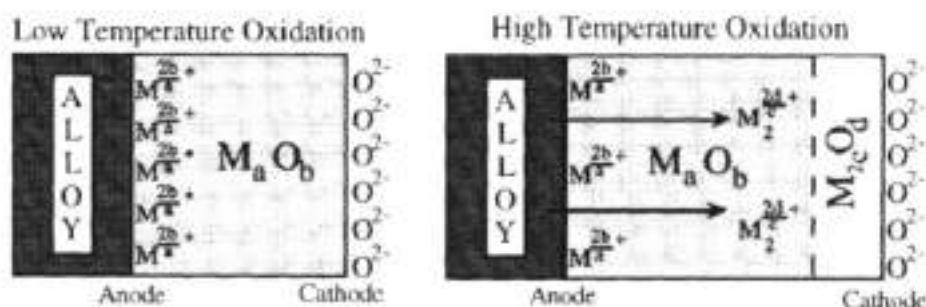
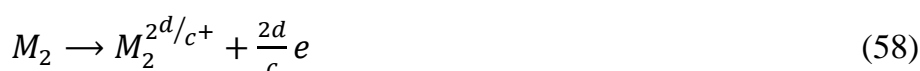


Рисунок 1.38. Схематичное представление окисления сплавов в терминах электрохимической ячейки [55].

Реакцию на границе оксид/газ (катод) можно представить в следующем виде:



а реакцию на границе оксид/сплав (анод) представим, как:



Далее вводится предположение, что потенциал Мотта для сплава представляет собой сумму потенциалов Мотта компонентов сплава:

$$\Delta\Phi = \Delta\Phi_{M_1} + \Delta\Phi_{M_2} \quad (59)$$

Используя выражение для потенциала Мотта ($\Delta\Phi$) из теории Кабреры-Мотта получаем следующее выражение для потенциала Мотта сплава:

$$\Delta\Phi = \frac{-\Delta G_{fM_1}^0}{2be} + \frac{kT}{2be} \ln \left[\frac{(2be)^b N_s^b a(O_2)^{b/2} a(M_1)^a X_b}{kT \varepsilon_b \varepsilon_0 a(M_1^{a+})^a} \right] + \frac{-\Delta G_{fM_2}^0}{2de} + \frac{kT}{2de} \ln \left[\frac{(2de)^d N_s^d a(O_2)^{d/2} a(M_2)^c X_d}{kT \varepsilon_d \varepsilon_0 a(M_2^{c+})^c} \right] \quad (60)$$

где $(-\Delta G_{fM}^0)$ – свободная энергия Гиббса образования оксида на 1 моль O^{2-} для сплава с компонентами M_1 и M_2 ; a , b , c и d – стехиометрические коэффициенты химической реакции; a_x – активности кислорода, металла и иона металла; N_s – количество

адсорбированных молекул O_2 ; X – толщина оксидного слоя; T – температура, k – константа Больцмана; ϵ_x – относительная диэлектрическая постоянная для двух оксидов; ϵ_o – диэлектрическая константа для вакуума.

Из данного уравнения следует, что энергия Гиббса образования оксида металла и температура являются основными параметрами, влияющими на потенциал окисления. В Таблице 1.3 приведены значения энергий Гиббса на 1 моль O^{2-} .

Таблица 1.3 - Энергия Гиббса образования оксида металла на 1 моль O^{2-} [56].

Вид оксида	$-\Delta G_f^0$ (кДж/ моль O^{2-})
ZrO ₂	521,4
TiO ₂	444,8
CuO	129,7

Из данной таблицы следует, что цирконий будет окисляться быстрее, чем титан и медь, что подтверждается экспериментом [56]. Стоит отметить, что той же группой ученых были предприняты попытки выделить влияние внешних и внутренних электрических полей на состав оксидного слоя при окислении сплавов: Cu-Ti, Cu-Zr, Ti-Zr, Cu-Ti-Zr. Окисление проводилось с помощью различных подходов: анодное окисление, термическое окисление при температурах 100, 200 и 300°C, а также окисление в плазме кислорода. При анодном окислении на ионы действует преимущественно внешнее электрическое поле, при термическом – внутреннее поле, обусловленное образованием потенциала Мотта, а при плазменном – как внутреннее, так и внешнее поля. Состав оксидного слоя исследовали с помощью метода рассеяния медленных ионов с дополнительным профилированием. Сделать какие-либо основательные выводы из экспериментальных данных статьи не представляется возможным, так как профили по глубине были получены не для всего оксидного слоя. Поэтому не учтен тот факт, что скорости диффузии ионов могут быть разными для разных компонент сплава: так для одного скорость диффузии иона кислорода превышает скорость диффузии катиона металла, а для другого наоборот. Также взаимные скорости диффузии ионов будут зависеть и от метода окисления, а образование первого оксидного слоя будет влиять на то, как проходит окисление второго слоя в связи с необходимостью диффузии ионов через данный первый оксидный слой. Таким образом, отсутствуют данные не только об итоговом распределении элементов во всем оксидном слое, но и еще промежуточные

данные, которые бы позволили проследить эволюцию состава оксидного слоя со временем. Помимо разной скорости окисления для различного вида металлов на кинетику окисления сплавов также будут влиять такие факторы, как концентрация компонентов, скорости диффузии атомов через оксидный слой, растворимость оксидов компонентов сплава друг в друге, летучесть образовавшихся оксидов.

Рассмотрим подробнее схему окисления сплавов [57]: сначала на чистую поверхность сплава АВ хемосорбируются молекулы кислорода, формируя оксиды АО и ВО. Если один из компонентов сплава (В) имеет большую скорость окисления, чем другой (А), то оксид ВО растет быстрее, тем самым заполняя собой большую часть поверхности. Далее диффузия компонента В, как более реакционноспособного, может проходить как через слой оксида АО, так и через слой ВО (Рисунок 1.39).

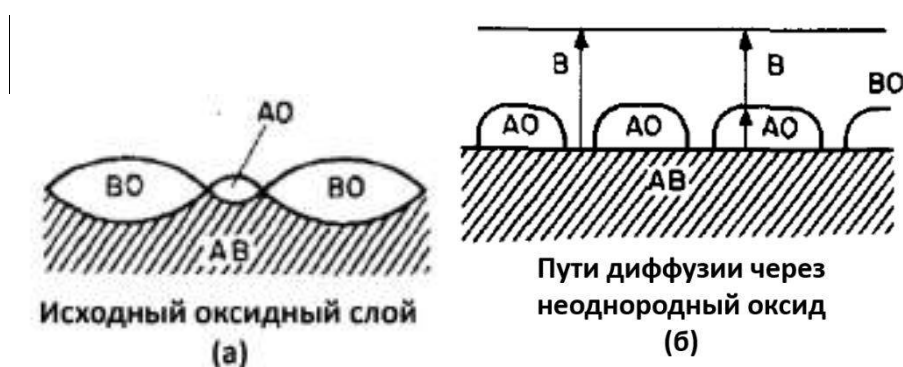


Рисунок 1.39 - Схема роста оксида на сплаве АВ: а – начальная стадия образования оксида, в которой скорость окисления компонента В больше, чем А. б – продолжение окисления сплава и возможные пути диффузии компонента В через слой АО [57].

После того, как поверхность становится покрытой сплошным оксидным слоем, дальнейшее окисление сплава зависит от диффузии элементов через оксидные слои. Если оба элемента А и В диффундируют через оксидный слой и оксиды обоих элементов взаимно растворимы, то образуется смешанный оксид. Так обстоит дело с окислением сплава Fe-Mn. Однако, чаще всего оксиды взаимно нерастворимы и диффузия одного из элементов ограничена, что приводит к образованию двухслойных структур. К примеру, при окислении сплава Ni-Cr оксид хрома (Cr_2O_3) имеет большую энергию Гиббса образования, чем оксид никеля (NiO), что приводит к большей скорости окисления хрома по сравнению с никелем. Для сплава, содержащего менее 10% хрома внешний оксидный слой представляет собой NiO, под которым располагается Cr_2O_3 . Для сплавов, содержащих в себе более 25% хрома, внешний слой состоит из Cr_2O_3 , под которым находится либо неокисленный сплав, либо небольшое количество NiO. Последний

вариант реализуется только в том случае, если процесс окисления тщательно контролируется, так как хром имеет тенденцию образовывать частицы Cr_2O_3 , что способствует росту NiO вокруг частиц. Таким образом, изучение процесса окисления сплавов требует представления не только о скорости окисления каждого компонента, но и о составе образующегося слоя [57].

1.2.2.2 Особенности механизма окисления бинарных ковалентных соединений

1.2.2.2.1 Окисление полупроводников $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$

В статье [57] было проведено подробное изучение влияния физико-химических параметров исходных соединений и их оксидов на формирование состава оксидного слоя с помощью профильного анализа на Оже-электронном спектрометре. Для начала стоит отметить, что особенности окисления бинарных ковалентных соединений имеет много схожих черт с окислением сплавов: локальный рост островков оксидов АО и ВО до момента образования сплошного оксидного слоя с последующей диффузией одного или обоих элементов через оксид и возможное разделение оксида на два слоя. Так же, как и для окисления металлических сплавов, основными параметрами, необходимыми для предсказания состава оксидного слоя являются: скорости диффузии А и В через оксид, взаимная растворимость оксидов друг в друге и относительная термодинамическая стабильность оксидов АО и ВО. При этом имеются существенные отличия окисления бинарных ковалентных соединений от окисления сплавов:

- 1) Низкая растворимость избытка элемента А или В в соединении A_xB_y по сравнению со сплавами, где растворы существуют в большом диапазоне концентраций;
- 2) Низкая скорость диффузия атомов в соединении A_xB_y по сравнению со сплавами, что может приводить к накоплению одного из элементов на границе оксид-полупроводник;
- 3) Большая энергия связи в соединении A_xB_y , превышающая энергию связи в сплаве, что приводит к тому, что разрыв связи в кристалле является скоростью лимитирующим процессом окисления.

Примеры распределения элементов в оксидных слоях соединений InAs , InP и GaAs , сформировавшихся в результате окисления в сухом кислороде при 450°C , по данным Оже-электронной спектроскопии приведены на Рисунке 1.40. А также на Рисунке 1.41

приведены распределения атомов в оксидных слоях для соединений InSb, InP, выращенных при анодном окислении.

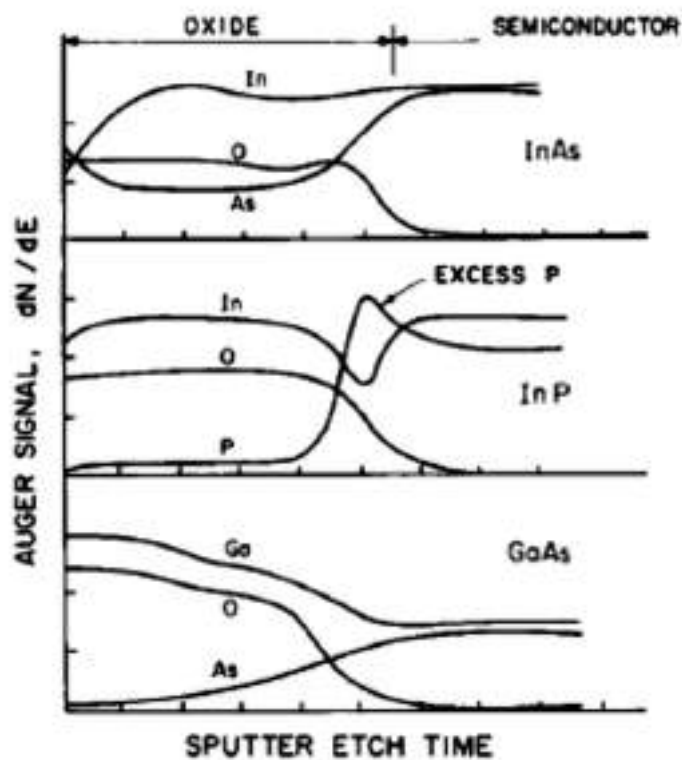


Рисунок 1.40 -Профиль распределения атомов по глубине для термического оксида соединений InAs, InP и GaAs, выращенного в сухом кислороде при температуре 450°C [57].

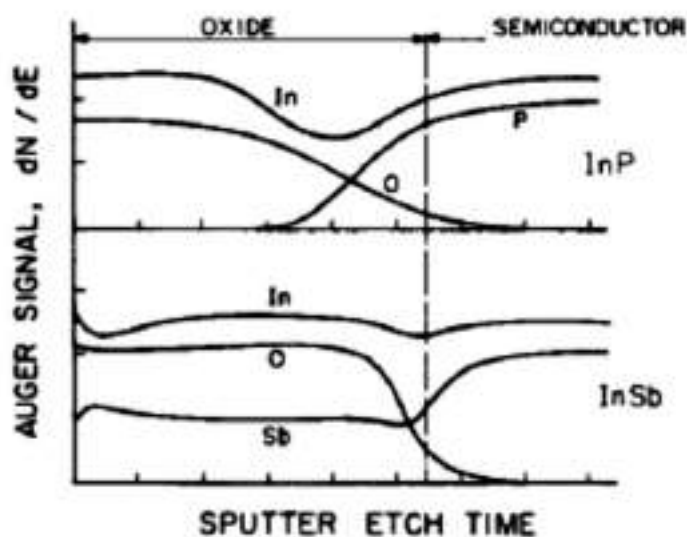


Рисунок 1.41 - Профиль распределения атомов по глубине для анодного оксида соединений InP и InSb, выращенного в 0,1M растворе KOH [57].

Из профилей распределения элементов видно, что для термического оксида только сурьма и фосфор находятся в избытке на границе оксид-полупроводник. Тогда как обогащение границы мышьяком не наблюдается, что может быть связано с малым

размером иона мышьяка по сравнению с ионами сурьмы и фосфора. При этом оксид, образованный анодным окислением, не имеет на границе обогащения какими-либо элементами, что может быть связано с более высокой скоростью диффузии сурьмы и фосфора при приложенном внешнем потенциале. Сравнивая профили для оксидов InAs и GaAs можно предположить, что растворимость оксида мышьяка в оксиде индия больше, чем в оксиде галлия, где он диффундирует через Ga_2O_3 к поверхности и испаряется.

Также важно сравнить скорость окисления различных соединений. В Таблице 1.4 представлено время окисления соединений индия, при котором образуется 50 нм оксида. Видно, что скорость окисления увеличивается в ряду анионов P-As-Sb, что соответствует уменьшению энергии связи в исходных соединениях.

Таблица 1.4 - Время (часы), требуемое для формирования оксидного слоя толщиной 50 нм при температуре 450°C в сухом воздухе [57].

In	InSb	InAs	InP
0,02	0,03	8	>60

На основании проведенных экспериментов были сделаны следующие выводы:

- 1) На окисление полупроводников $A^{III}B^V$ большое влияние оказывает тот факт, что оксид A_2O_3 образуется быстрее, чем оксид B_2O_5 , а также, что элемент В и оксид B_2O_5 более летучие. С точки зрения термодинамики более стабильными являются оксиды A_2O_3 . Данные факты приводят к тому, что оксидный слой соединений $A^{III}B^V$ содержит преимущественно оксид A_2O_3 с избытком элемента В на границе оксид-полупроводник;
- 2) Растворимость оксида B_2O_5 в A_2O_3 , а также скорость диффузии элемента В через оксид A_2O_3 определяют конечное распределение элемента В в оксидном слое;
- 3) Скорость окисления увеличивается в ряду анионов P-As-Sb, что соответствует уменьшению энергии связи в исходных соединениях.

Важно отметить, что несмотря на достаточно детальную теоретическую модель процесса окисления, предложенную авторами работы [57], получить полноценную информацию о механизме реакции окисления бинарных ковалентных соединений по проведенным экспериментам невозможно по двум причинам:

- 1) Распределение элементов по глубине получены с помощью методики ионного травления, которая может вносить существенные искажения в полученные данные, к примеру, за счет преимущественного распыления более легких или атомов с меньшей энергией связи;

2) Отсутствуют данные эволюции состава окисленного и модифицированного слоя во времени окисления, что не позволяет проследить этапы механизма реакции.

1.2.2.2.2 Окисление полупроводников $A^{IV}B^{VI}$

Исследование взаимодействия поверхностей монокристаллов полупроводников $A^{IV}B^{VI}$ с молекулярным кислородом проводилось для PbS [58], PbTe [59], GeTe [60], а также для твердых растворов (Ge,Sn)Te [61]. Полученные результаты исследований для полупроводников $A^{IV}B^{VI}$ показывают, что оксидный слой обогащается атомами металла. Рассмотрим более подробно результаты исследования адсорбции молекулярного кислорода на поверхности PbTe (001), которая была исследована с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на синхротронном излучении (BESSY II, Berlin) [59]. Авторы статьи [59] проводили моделирование процесса адсорбции в системе $O_2/PbTe$ (001) с помощью DFT-B3LYP с использованием кластерного подхода. Для нескольких возможных адсорбционных структур были рассчитаны энтальпии адсорбции, изменения эффективных зарядов и сдвиги основных уровней, вызванные адсорбцией. Авторы отмечают, что для энергетически наиболее благоприятных адсорбционных структур расчетные химические сдвиги хорошо согласуются с экспериментальными наблюдениями. Окисление поверхности PbTe (001) наблюдалось при экспозициях в молекулярном кислороде выше $\approx 10^5$ Л. Спектры основного уровня Te 4d для различной экспозиции в молекулярном кислороде представлены на Рисунке 1.42. Положение компонент рассчитывалось с помощью моделирования в рамках ТФП. После экспозиции в кислороде на спектрах можно выделить 4 компонента Te 4d: Te^{2-} отвечающей связи Pb-Te, Te^0 , Te^{2+} , Te^{4+} . На основании экспериментальных и расчетных данных авторы предлагают следующий подход к интерпретации положения компонент спектра Te 4d для подобных материалов, представленный на Рисунке 1.43. Авторы также выделяют три стадии окисления поверхности PbTe (001). Первая стадия реакции связана с образованием связей Te-O-Pb, приводящее к химическому состоянию, соответствующему формальной степени окисления Te^0 . Последующая вторая стадия характеризуется превращением Te^0 в Te^{2+} , а затем и в Te^{4+} с тремя атомами O, присоединяющимися к каждому поверхностному атому Te. В результате образуются анионы TeO_3^{2-} . Третью стадию авторы связывают с ростом плоского слоя $PbTeO_3$. В диапазоне экспозиций от 10^{11} до

10^{15} Л кинетика роста этого слоя может быть описана логарифмическим законом. Также отмечается, что скорость роста оксида не зависит от присутствия водяного пара.

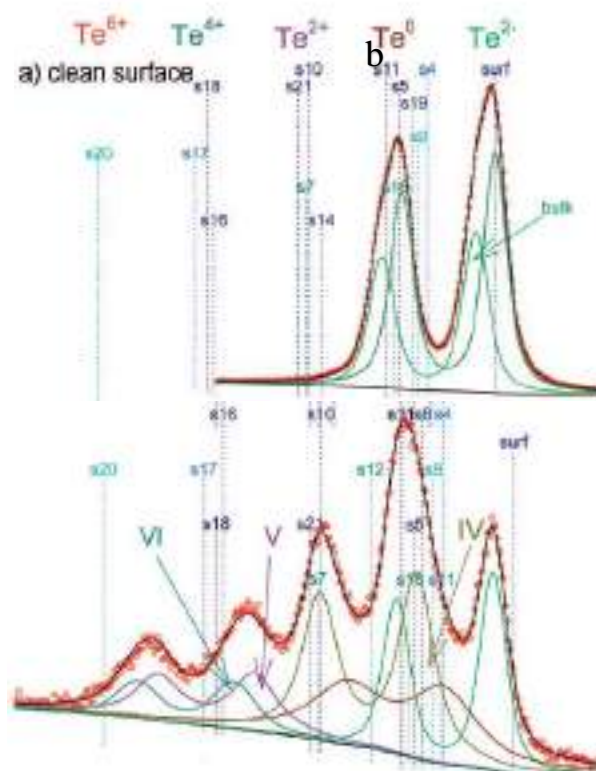


Рисунок 1.42 - РФЭС-спектры основного уровня Te 4d: (а) - для чистой поверхности PbTe (001), (б) - для поверхности после экспозиции в O_2 равной 10^9 Л. Вертикальные пунктирные линии s_x соответствуют рассчитанному положению $Te4d_{5/2}$ для различных структур, приведенных в статье [59].

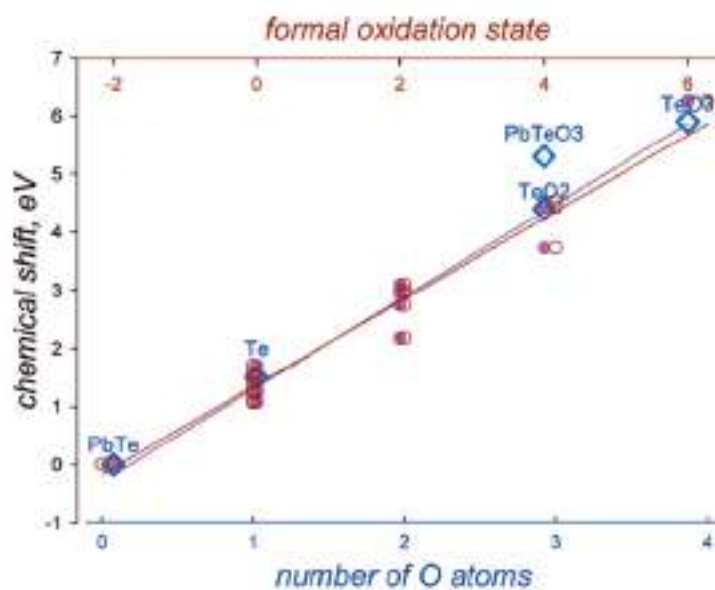


Рисунок 1.43 - Рассчитанный химический сдвиг как функция от количества атомов, связанных с теллуром (нижняя ось абсцисс) и формальная степень окисления теллура (верхняя ось абсцисс) для монокристалла PbTe. Синими

ромбами отмечены экспериментальные значения химических сдвигов из базы данных NIST [59].

Развитие исследований выше приведенной научной группы в направлении изучения взаимодействия молекулярного кислорода с другими полупроводниками $A^{IV}B^{VI}$ привело к обобщению данных и их систематизации [62]. Проведенные авторами исследования поверхности монокристаллов методом РФЭС показывают, что при взаимодействии с кислородом реакционная способность, оцененная по началу хемосорбции, возрастает в ряду $PbS < PbSe < SnSe \sim PbTe < GeTe \sim SnTe$. Эта величина коррелирует с энергией образования наиболее устойчивых из возможных структур адсорбатов (энтальпия адсорбции), оцененной путем квантово-химического моделирования (Рисунок 1.44). Таким образом, авторы делают вывод, что реакционная способность в основном определяется энергией связи кислород–металл или кислород–халькоген.

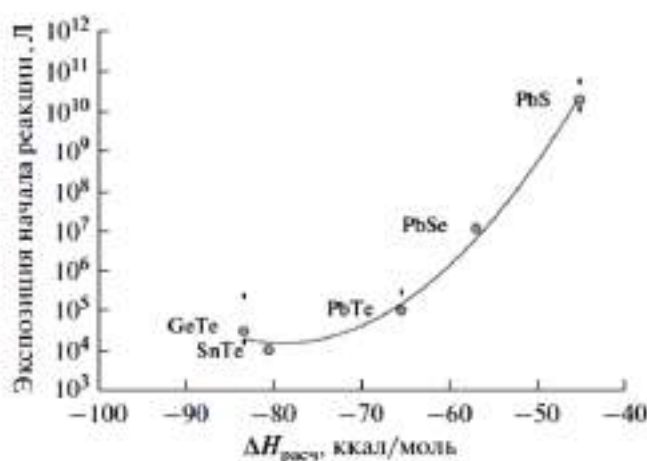


Рисунок 1.44 - Зависимость между экспериментальной экспозицией начала реакции и максимальной энтальпией образования адсорбционных структур [62].

1.2.2.2.3 Литературные сведения о реакционной способности соединений $A^V_2B^{VI}_3$ по отношению к кислороду и воде

В данном разделе будут рассмотрены сведения из литературных источников о процессах низкотемпературного окисления для изучаемых в данной работе веществ: Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 . В виду того, что процесс окисления газообразными реагентами начинается с процесса адсорбции реагента на поверхность, сначала будут приведены литературные сведения о химической адсорбции воды и кислорода на поверхность бинарных тетрадимитов. Далее будут рассмотрены работы по окислению поверхности и изучению образовавшегося оксидного слоя. Несмотря на то, что данные соединения

относятся к одному типу полупроводников $A_2^V B_3^{VI}$, в литературе каждый из видов вышеприведенных соединений изучается отдельно, в связи с чем далее также будет приведен обзор для каждого соединения в отдельности. Стоит отметить, что ранее были рассмотрены основные особенности термического окисления бинарных соединений на примере полупроводников $A^{III} B^V$. При этом, как было упомянуто ранее, изучение кинетики низкотемпературного окисления требует знаний о типах и видах дефектах на поверхности материала, что особенно актуально для изучения кинетики окисления монокристаллов. Таким образом, необходимо обратить особое внимание на методику синтеза и способы исследования веществ, в частности монокристаллов (данные дифракционных методов исследования и атомно-силовой микроскопии, данные о концентрации носителей заряда и др.), а также найти данные о подготовке чистой поверхности (скол в вакууме, ионное травление и т.п.). Отчетливое влияние дефектов на кинетику окисления наблюдается на примере окисления вещества с различной морфологией и размером частиц. Количество дефектов структуры уменьшается в следующем ряду: порошкообразный материал или мелкокристаллическая пленка – эпитаксиальная пленка - монокристалл. На примере, окисления Bi_2Te_3 можно продемонстрировать данное различие. Так, объемное окисление образца Bi_2Te_3 , состоящего из частиц диаметром 10-100 мкм начинается при температурах 393 и 653К соответственно [63]. Поверхность таких частиц окисляется сразу после контакта с атмосферой. Поверхность эпитаксиальной пленки Bi_2Te_3 , полученной методом молекулярно-лучевой эпитаксией (МЛЭ), окисляется в условиях атмосферы в течении 10 минут и быстрее [64], [65]. Поверхность монокристалла Bi_2Te_3 может быть устойчива к окислению на воздухе более одного месяца [66]. Таким образом, далее будут рассмотрены только работы, посвященные окислению монокристаллов.

а) Адсорбция воды и кислорода на поверхность бинарных тетрадимитов

Изучение процесса адсорбции кислорода и воды на поверхность (111) бинарных тетрадимитов преимущественно проводится с помощью метода ФЭС УР, за исключение статьи [67], в которой оценка коэффициента адсорбции проводилось исходя из уменьшения интенсивности электронограммы. Далее будут обсуждены эксперименты для теллурида и селенида висмута, тогда как для теллурида сурьмы не было обнаружено данных по адсорбции воды, кислорода или воздуха на поверхность.

Как для теллурида висмута, так и для селенида висмута характерна адсорбция воды на поверхность (111) [68], [67], при этом адсорбция кислорода является незначительной при комнатной температуре до экспозиций в 10^5 Л [68]. При адсорбции воды на поверхности селенида висмута при 10^{-6} Па в течение 120 мин сообщается о понижении точки Дирака, т.е. происходит *n*-допирование [69]. При этом важно отметить, что многими научными группами обнаружен эффект «старения» электронной структуры при пребывании на воздухе или при воздействии ионизирующего излучения. Так в статье [69] для селенида висмута авторы показывают изменение положения точки Дирака от времени облучения рентгеновским пучком. Дополнительно в процессе исследования обнаружена адсорбция компонентов остаточных газов камеры на поверхность и их влияние на степень и тип допирования. Подобный эффект изменения концентрации и подвижности носителей заряда от пребывания на воздухе был обнаружен в работе [70].

Помимо изменения в положении точки Дирака (уровня Ферми) при адсорбции воды на поверхность теллурида и селенида висмута происходит искривление зон вблизи поверхности. Для случая селенида висмута изменение электронной структуры при адсорбции воды представлено на Рисунке 1.45 [71]. Уже при экспозиции в 18 Л происходит искривление зоны В1, соответствующей квантовой яме. При увеличении экспозиции до 54Л появляется зона В2. Точка Дирака уменьшается (Рисунок 1.45б), что соответствует ранее приведенным данным. Важно отметить, что состояния, отвечающие квантовым ямам находятся в зоне проводимости выше точки Дирака.

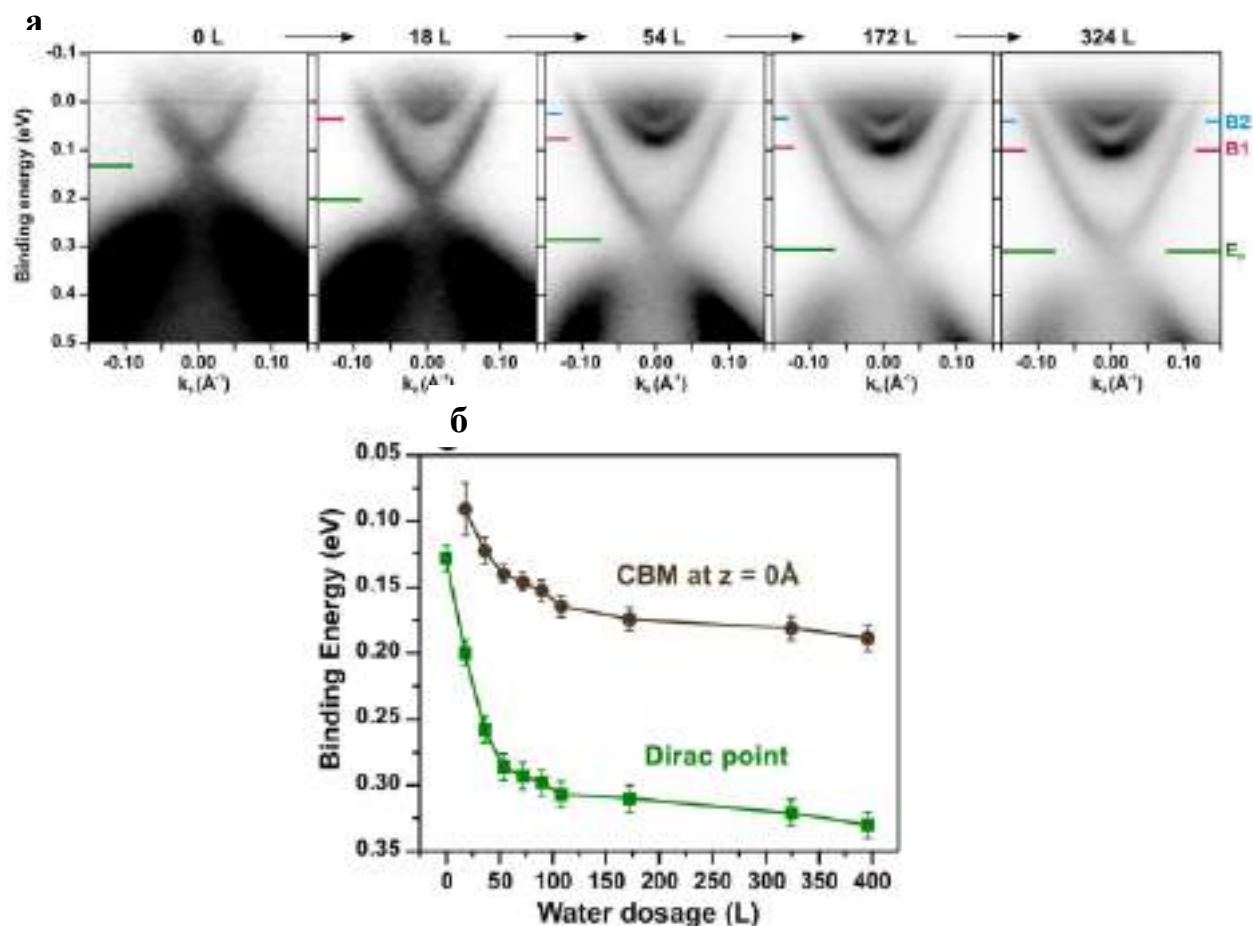


Рисунок 1.45 - (а) Дисперсии энергии-импульса для Bi_2Se_3 в направлении Γ -М для различной экспозиции в парах воды. Зоны квантовых ям обозначены, как B1 и B2. Точка Дирака обозначена как E_d . (б) представлено изменение положения точки Дирака и минимум зоны проводимости [71].

Для теллурида висмута имеются данные по искривлению зон после пребывания на воздухе или в азоте (Рисунок 1.46) [72]. В обоих случаях образуются зоны VB0, VB1, VB2, отвечающие квантовым ямам. В отличие от селенида висмута, состояния, отвечающие квантовой яме формируются в объемной валентной зоне ниже точки Дирака.

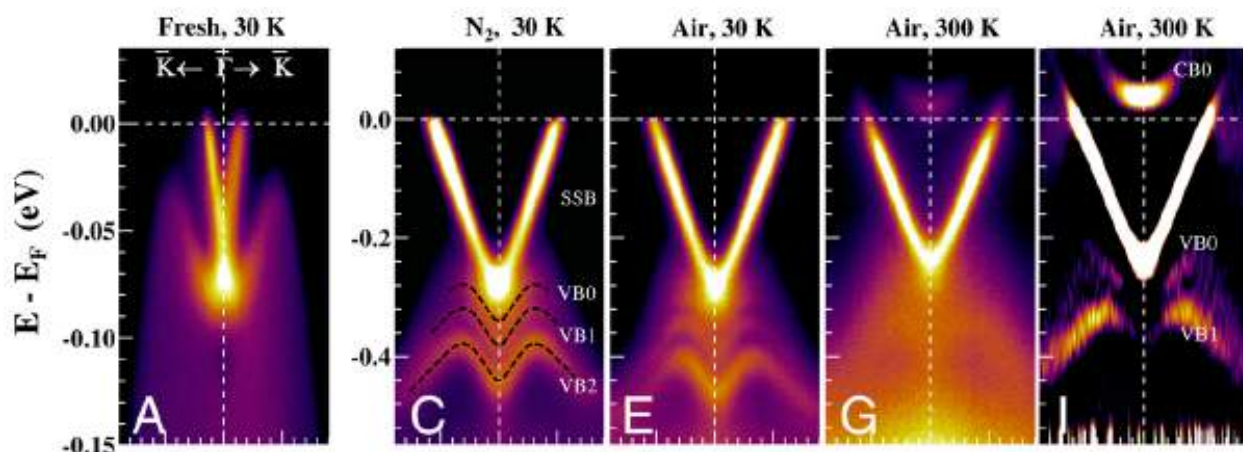


Рисунок 1.46 - Сохранение топологического состояния поверхности и образование состояний с квантовыми ямами в Bi_2Te_3 после экспозиции в N_2 или воздухе. (A) Дисперсия энергия-импульс для чистой поверхности при 30 К. (C) Дисперсия энергия-импульс после экспозиции в N_2 при давлении 1 атм в течение 5 минут. Черные пунктирные линии иллюстрируют состояния квантовых ям. (E) Дисперсия энергия-импульс при 30 К после дополнительной экспозиции на воздухе в течение 5 минут (G) Измерения (E), но при 300 К, (I) - изображения второй производной дисперсии (E), для более явной визуализации зонной структуры. [72].

б) Реакционная способность Bi_2Se_3 по отношению к кислороду и воде

Литературные сведения о кинетике низкотемпературного окисления монокристаллов Bi_2Se_3 в условиях окружающей среды являются противоречивыми: в одних статьях [73], [74] авторы отмечают высокую стабильность монокристаллов Bi_2Se_3 к окислению, а в ряде других статей [75], [76] приводятся данные, демонстрирующие быстрое окисления Bi_2Se_3 на атмосфере уже после нескольких минут. Для того, чтобы понять такое существенное расхождение в литературных данных рассмотрим подробнее способ синтеза и методики исследования монокристаллов. Так в статье, в которой утверждается о высокой стабильности поверхности Bi_2Se_3 (111) к окислению в условиях окружающей среды [73], авторы подробно описывают метод синтеза монокристаллов, который включал в себя приготовление шихты из элементарных Bi (5N) и Se (4N) в стехиометрии $\text{Bi}_2\text{Se}_{3.01}$. Кварцевая ампула откачивалась до давления $\approx 10^{-4}$ Торр и нагревалась до температуры на 20°C выше, чем температура плавления селенида висмута. Отжиг проводился в течение 24 часов до завершения реакции. Образовавшийся поликристаллический слиток загружался в кварцевую ампулу с коническим концом для геометрического отбора зародыша с помощью модифицированного метода Бриджмена с использованием вращения. Внутренние стенки ампулы были покрыты пиролитическим углеродом для предотвращения прилипания кристалла к стенкам ампулы. Ампула перемещалась в печи со скоростью 10мм/день с температурным градиентом $\approx 15^\circ\text{C}/\text{см}$.

Полученные кристаллы и поверхности сколов анализировались следующими методами: рентгеновская дифракция, РФЭС, СТМ, АСМ, эллипсометрия, а также проводились измерения электрофизических параметров с помощью метода Ван-дер-Пау, по результатам которого концентрация носителей заряда составила $1,4 \times 10^{19} \text{см}^{-3}$ и $1,3 \times 10^{19} \text{см}^{-3}$, подвижность носителей заряда составила $880 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{сек})$ и $1380 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{сек})$ при 293К при 77К, соответственно. Авторы заявляют, что после выдержки кристалла на воздухе в течение 1 месяца значимых изменений в РФЭС-спектрах не наблюдается. Коллеги из той же научной группы [74] позже проводили дополнительные эксперименты на образцах, синтезированных тем же способом, что и описанный выше. Они изучали окисление Bi_2Se_3 при одновременном присутствии NO_2 и O_2 , в том числе при бомбардировки ионами аргона. Для объяснения влияния бомбардировки авторы провели расчеты методом теории функционала плотности (ТФП) для случая хемосорбции молекулы кислорода на бездефектную поверхность Bi_2Se_3 (111) и для случая адсорбции на вакансии селена. Расчеты показали, что значимая энергия хемосорбции наблюдается только для случая наличия вакансии селена на поверхности монокристалла. В связи с отсутствием признаков окисления для синтезированных монокристаллов авторы делают вывод, что используемый ими подход в синтезе позволяет получить монокристаллы Bi_2Se_3 с минимальным количеством протяженных дефектов, что и обуславливает стабильность поверхности к окислению.

Ряд других статей утверждает, что поверхность Bi_2Se_3 (111) быстро окисляется при условиях атмосферы и является нестабильной. Данные различия могут быть в силу следующих причин: наличие примесных фаз в кристалле, количество и тип точечных, линейных и двумерных дефектов, а также особенности процесса пробоподготовки, который может привести к сколу по уже окисленной области. При этом важно рассмотреть случаи окисления кристалла с возможным несовершенством структуры для того, чтобы иметь представление о путях окисления структурно совершенного материала Bi_2Se_3 (111). Так, в работе [75] демонстрируются различные направления деградации поверхности Bi_2Se_3 (111) для образцов, полученных одним и тем же способом. На Рисунке 1.47 представлены РФЭС-спектры для регионов Se 3d и Bi 5d для двух различных образцов S2 и S3 после пребывания на воздухе в течение 5 минут, 1-ого дня и 3-ех дней. Исходная чистая поверхность монокристалла не содержит дополнительных пиков отличных от состава Bi_2Se_3 . При этом после выдержки в течение 5 минут на воздухе на

РФЭ-спектрах появляется пик, соответствующий связи Bi-Bi, из чего авторы делают предположение об образовании бислоя висмута на поверхности образца. Дальнейший путь окисления зависит от образца. Для одних образцов (S2) происходит последующее окисление бислоя висмута и объемного Bi_2Se_3 с образованием связей Bi-O, Se-O и Se-Se. При этом для других образцов (S3) на спектрах висмута исчезает компонента, отвечающая элементарному висмуту, а на спектрах селена наоборот начинает со временем расти компонента, отвечающая элементарному селену.

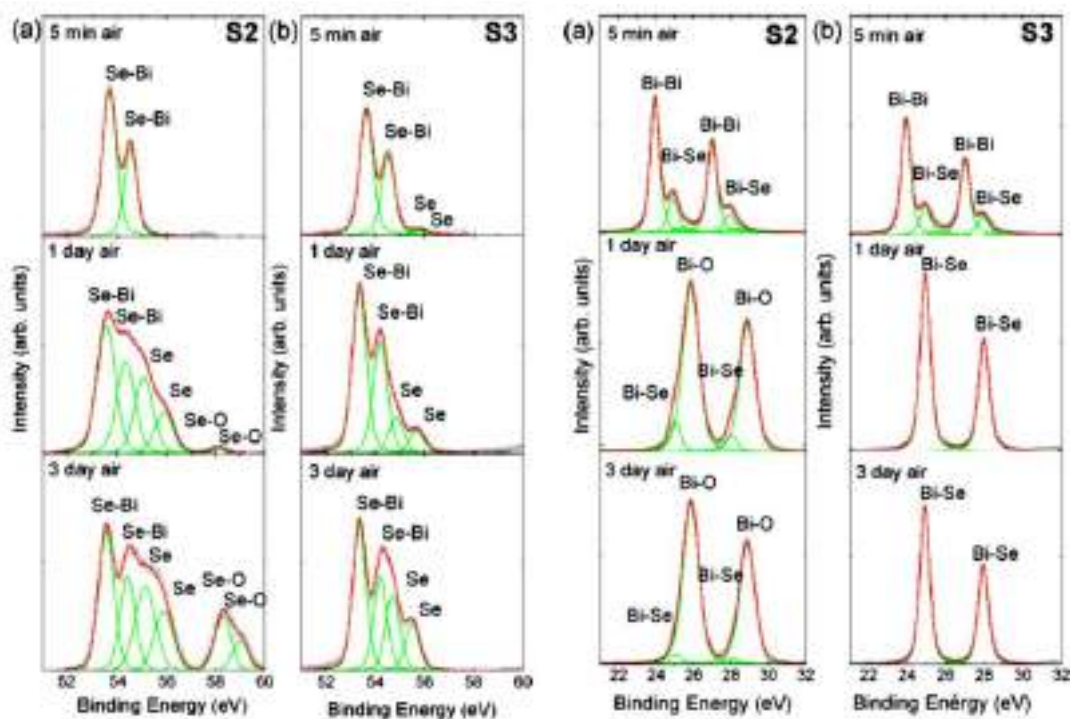


Рисунок 1.47 - РФЭС-спектры для регионов Se 3d и Bi 5d для двух различных образцов S2 и S3 после пребывания на воздухе в течение 5 минут, 1-ого дня и 3-ех дней.

Такое различное поведение монокристаллов при их экспозиции на атмосфере можно объяснить различным количеством дефектов и возможно наличием различных фаз в сравниваемых образцах. Так как авторы не привели данные структурных исследований изучаемых материалов, то однозначно сказать о том, произошло ли образование фазы и если да, то какой именно, не представляется возможным в связи с большим количеством фаз со стороны висмута, содержащих бислои висмута. Кроме того, авторы приводят значение концентрации носителей заряда равной $\approx 10^{17} \text{см}^{-3}$, что на два порядка меньше, чем в предыдущих работах, где не происходило окисления монокристаллов. Данное существенное отличие можно объяснить двумя способами. Во-первых, методика измерений эффекта Холла предполагает создание тонкого образца и наличия правильных точечных контактов. В таком случае такое низкое значение концентрации носителей

заряда совместно с низкой стабильностью монокристаллов на атмосфере может быть результатом некорректно проведенных измерений. Во-вторых, низкое значение концентрации носителей заряда может быть связано с сегрегацией дефектов на поверхности или на границе зерен [77], [78], [79], [80], [81]. При этом авторы сомневаются в одинаковом количестве вакансий для разных монокристаллов, несмотря на то, что кристаллы были синтезированы при одних и тех же условиях. Действительно, описанная методика синтеза не позволяет получить однородные структурно совершенные монокристаллы, из-за чего наблюдается такое расхождение в механизме деградации поверхности на атмосфере. Предположительно образование бислоев висмута может быть связано с диффузией вакансий селена к поверхности монокристалла при адсорбции молекул кислорода и воды (в случае образования химической связи между атомами поверхности с кислородом из молекулы воды). Последующая деградация может происходить как в результате окисления образовавшегося бислоя висмута кислородом с его последующей диффузией вглубь монокристалла, так и с началом диффузии атомов селена к поверхности монокристалла. Диффузия атомов селена к поверхности приводит не только к восстановлению структуры Bi_2Se_3 , но и к дальнейшему накоплению элементарного селена.

В дополнение к вышеприведенным результатам появление островков бислоев висмута на поверхности монокристалла Bi_2Se_3 обнаружены с помощью метода АСМ [82]. В данной работе монокристалл представлял собой коммерческий продукт, который был проанализирован с помощью метода ВРПЭМ. На снимках ПЭМ видна кристаллическая структура, соответствующая структуре монокристалла Bi_2Se_3 (111), явных дефектов обнаружено не было. На Рисунке 1.48 представлена зависимость топографии поверхности Bi_2Se_3 для различных времен окисления на воздухе. При пребывании на воздухе менее 33-ех минут поверхность остается атомарно гладкой. После 33-ех минут начинают появляться островки, рост которых останавливается по истечению ≈ 100 мин, высота островков близка друг другу и составляет $3,2 \pm 0,2$ Å. Именно данные островки авторы приписывают бислоям висмута, так как их высота близка к литературным значениям высоты бислоя висмута. По прошествии ≈ 120 мин по данным РФЭС начинает окисляться первый пентаслой. Выше описанный процесс приведен схематично на Рисунке 1.49.

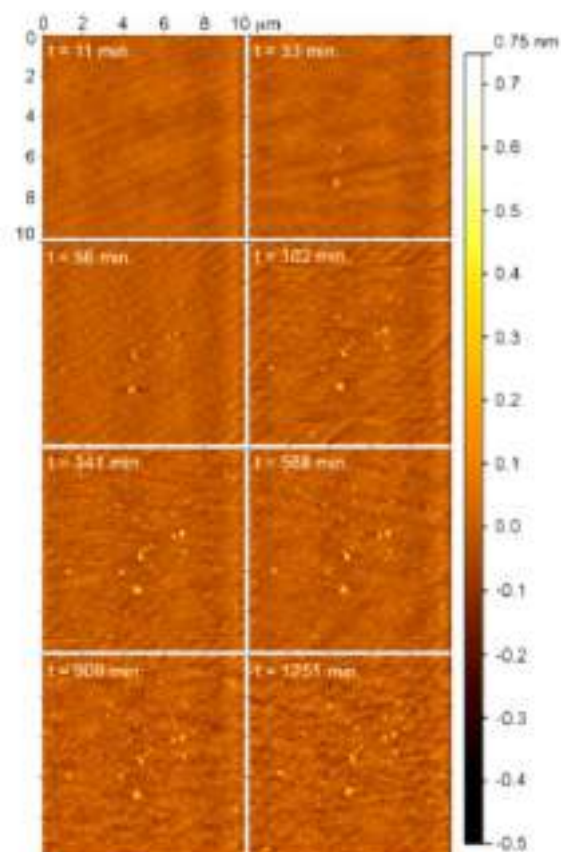


Рисунок 1.48 - Временная зависимость морфологии поверхности Bi_2Se_3 для различных времен окисления на воздухе. Высота островков $3,2 \pm 0,2 \text{ \AA}$ [82].

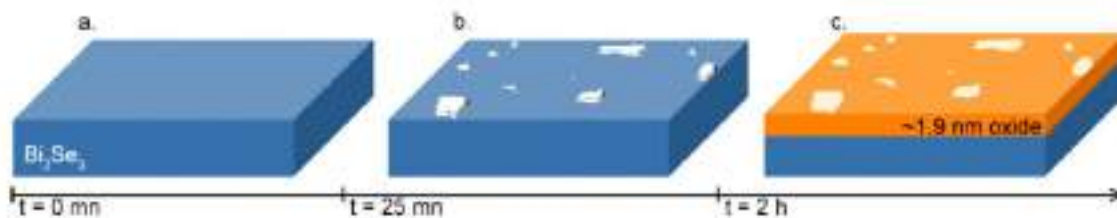


Рисунок 1.49 - Схема двух-стадийного процесса окисления. (а) - Начальный момент, атомарно-чистая поверхность (111), (б) – Первый этап окисления в промежутке времени между 25 мин и 120 мин после скола, образуются островки высотой $\approx 3,2 \text{ \AA}$. (в) – второй этап окисления после 120 мин поверхность начинает окисляться, достигая итоговой толщины оксида, равной 1,9 нм [82].

На спектрах РФЭС не было видно появления компоненты, соответствующей связи Vi-Vi , что авторы объясняют малой плотностью данных островков бислоя висмута (менее 10% от всей площади) и малой высотой данных структур. Тем не менее образование наблюдаемых бислоев коррелирует с данными, приведенными выше, в которых образование связи Vi-Vi видно по результатам РФЭС.

Также существуют статьи с сомнительными результатами анализа. Так в статье [76] авторы также указывают на быстрое окисление монокристалла Bi_2Se_3 на воздухе при стандартных условиях. Монокристаллы синтезировали путем медленного охлаждения бинарного расплава. Элементарные Bi и Se смешивали в корундовых тиглях в молярном соотношении 35:65. Смесь герметизировали в кварцевых ампулах, нагревали до 750°C , медленно охлаждали до 550°C , а затем отжигали в течение длительного периода. Несмотря на измеренное низкое значение концентрации носителей заряда ($\approx 10^{17}\text{см}^{-3}$) монокристаллы окисляются быстро, а полученные спектры РФЭС являются некорректными (Рисунок 1.50): указанное химическое состояние BiO_x на РФЭС-спектрах после скола и после травления на самом деле является наложением дублета Se 3p со схожим значением расщепления дублета (6 эВ), что и для Bi 4f (5 эВ). Таким образом, приведенные данные являются некорректными, а быстрое окисления монокристалла Bi_2Se_3 (111) может быть связано как с наличием определённых типов и концентрацией дефектов, так и наличием побочных фаз.

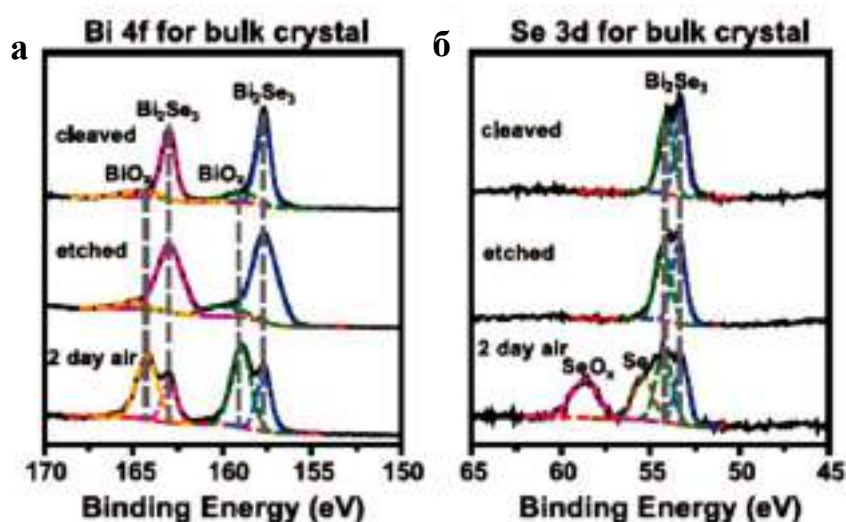


Рисунок 1.50. РФЭС-спектры Bi 4f и Se 3d для объемного монокристалла: скол на воздухе с быстрым перемещением в камеру спектрометра, после 5 мин травления ионами аргона при 10 мА и 5кВ, после 2-ух дней окисления на воздухе. На регионе Bi 4f (а) компонента, отвечающая BiO_x принадлежит дублету Se 3p с близким значением расщепления, что и для Bi 4f. Таким образом данные по начальному состоянию поверхности являются недостоверными.

Отдельно стоит упомянуть результаты статьи [83], в которой авторы проводили обработку поверхности монокристалла Bi_2Se_3 (111) в плазме кислорода при мощности 75 Вт при различных временах окисления. Монокристаллы Bi_2Se_3 были выращены методом Бриджмена. Порошок висмута (99,99%) и селена (99,99%) сначала смешивали в

стехиометрическом соотношении Bi_2Se_3 в аргоне, а затем герметизировали в кварцевой трубке в вакууме 3×10^{-2} Торр. Смесь отжигали при 650°C в течение 18 часов с последующим выращиванием монокристалла Bi_2Se_3 в вертикальной печи. Расплав формировали и выдерживали при 850°C в течение 24 ч для обеспечения образования гомогенного Bi_2Se_3 . Кристаллизацию расплава осуществляли путем медленного вытягивания образца со скоростью 0,5 мм/ч из горячей зоны, которая поддерживалась около температуры затвердевания и была равна 705°C , в более холодную зону с небольшим градиентом температуры равным $1^\circ\text{C}/\text{см}$. В виду того, что авторы использовали стехиометрическое соотношение Bi и Se можно предположить наличие высокой концентрации вакансий селена в полученном монокристалле. На спектрах РФЭС (Рисунок 1.51) приведен регион Bi 4f (с наложением на регион BiO_x региона Se 3p) для различных времен окисления (Рисунок 1.51а) и регион Se 3d (Рисунок 1.51б) для различных времен окисления.

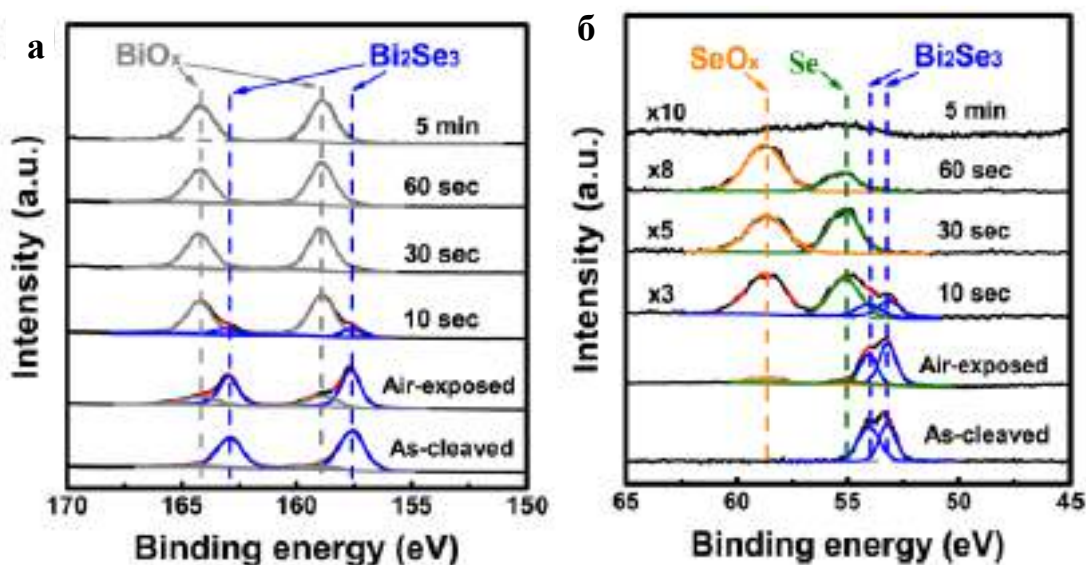


Рисунок 1.51 - РФЭС-спектры региона Bi 4f (а) и Se3d (б) (на область BiO_x накладывается пик Se 3p) для различных времен обработки поверхности плазмой кислорода (75Вт) [83].

Из РФЭС-спектров видно, что с увеличением времени окисления в плазме кислорода доля оксида висмута увеличивается, а компоненты, отвечающие химическим состоянием селена, сначала увеличиваются, а после 5 минут окисления уменьшаются. В результате после 5 минут обработки поверхности в плазме кислорода на поверхности остается только оксид висмута. На рисунке 1.52 представлены снимок в режиме БУТП СПЭМ поперечного сечения монокристалла после обработки в течение 60 с в плазме кислорода и карта распределения элементов, полученная с помощью метода энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) в режиме сканирующей просвечивающей микроскопии (СПЭМ), из

которой видно, что в окисленном слое почти не наблюдаются атомы селена. Авторы предполагают, что из-за высокого давления паров элементарного селена и его оксидов они испаряются, тем самым оставляя на поверхности только оксид висмута.

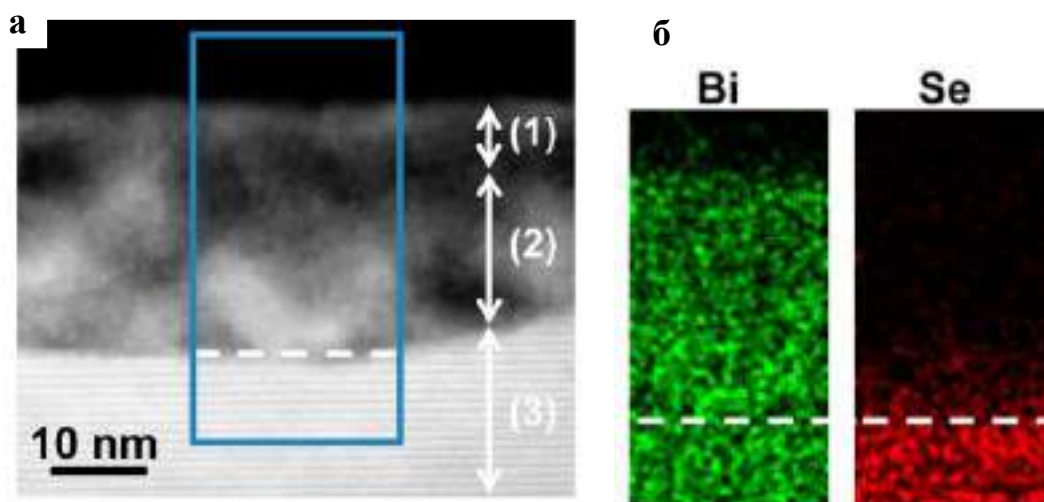


Рисунок 1.52 - (а) Снимок БУТП СПЭМ поперечного сечения монокристалла после обработки в кислородной плазме в течение 60 секунд (слева); (б) Карта распределения атомов в режиме ЭДС СПЭМ для области, изображенной синим прямоугольником на левом снимке. Белая пунктирная линия проведена по границе между объемным монокристаллом и оксидным слоем [83].

На основании приведенных ранее данных по окислению сплавов металлов, можно предположить, что механизм окисления материалов в плазме кислорода может быть отличен от окисления на воздухе ввиду наличия заряженных частиц в качестве реагента и возможного наличия процессов ионного травления при обработке в плазме, что для халькогенидов металлов может приводить к преимущественному вытравливанию атомов халькогена.

Таким образом, можно заключить, что реакционная способность поверхности Bi_2Se_3 (111) по отношению к кислороду крайне зависит от структурного совершенства монокристалла. В случае, если монокристалл Bi_2Se_3 (111) выращен корректно и его структурное совершенство высоко, то поверхность (111) не окисляется воздухом на протяжении более 1 месяца. Тогда как монокристаллы Bi_2Se_3 (111), имеющие большое количество дефектов, в том числе вакансий селена, которые в большой концентрации могут приводить к выходу из зоны гомогенности и образованию побочных фаз с бислоями висмута, окисляются в течение дня. Окисление не совершенных монокристаллов может проходить с образованием бислоев висмута на поверхности кристалла. Также важно отметить, что на РФЭ-спектрах на регион, отвечающий

компоненте BiO_x , накладывается пик $\text{Se } 3p$, что необходимо учитывать для корректной интерпретации результатов. Рассматривая влияние различных дефектов в монокристалле на процесс окисления, необходимо отметить, что на начальной стадии окисления важную роль играет плотность покрытия поверхности атомными ступенями, так как из-за наличия на данных дефектах оборванных связей энергия активация процесса хемосорбции понижена, что способствует более быстрому окислению атомных ступеней по сравнению с бездефектной поверхностью [84]. При изучении кинетики окисления монокристаллов в статьях не указывается плотность атомных ступеней, поэтому корректно оценить их влияние на кинетику не представляется возможным, но данный факт стоит принимать во внимание при объяснении различий в кинетике окисления монокристаллов одного и того же вещества.

в) Реакционная способность Bi_2Te_3 по отношению к кислороду и воде

Литературные данные по реакционной способности к окислению поверхности теллурида висмута в окружающей атмосфере так же противоречивы, как и для случая окисления селенида висмута. Так, при окислении монокристалла теллурида висмута, структурное качество которого доказано большим набором методов исследования (такими как РФА, АСМ, ПЭМ, РФЭС, а также дифракцией быстрых электронов на отражение (ДБЭ)), следует, что теллурид висмута устойчив к окислению на воздухе в течение одного месяца и более, что было продемонстрировано с помощью метода РФЭС [66].

Тогда как в статье [85] окисление Bi_2Te_3 начинается через несколько часов. Рассмотрим подробнее результаты и предложенные закономерности процесса окисления, представленные в данной статье. Авторами проведено исследование кинетики реакции окисления при относительной влажности воздуха 30% и температуре 24°C поверхности скола монокристалла теллурида висмута с кристаллографической ориентацией (111), выращенного методом Бриджмена. По результатам РФЭС (Рисунок 1.53) авторы отмечают наличие только одного пика $\text{O } 1s$ и, следовательно, только одного химического состояния кислорода: Bi-O-Te .

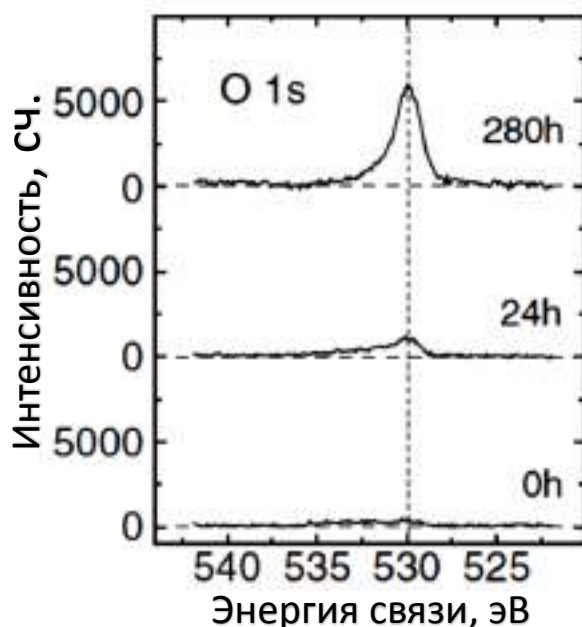


Рисунок 1.53 - РФЭ-спектр региона O 1s для Bi_2Te_3 , измеренный для времени окисления 0, 24 и 280 ч [85].

Стоит отметить, что по результатам РФЭС на поверхности монокристалла имеется значительное количество углерода. Авторы не указывают состав оксидного слоя, подразумевая, что окисление происходит однородно. Кинетику окисления авторы описывают с помощью модели Дила-Грува с учетом наличия Ван-дер-Ваальсовой щели. Кинетические кривые описываются параболическим законом для толщины оксидного слоя менее 1 пентаслоя и линейной зависимостью - для окисленного слоя толщиной более 1 пентаслоя (Рисунок 1.54).

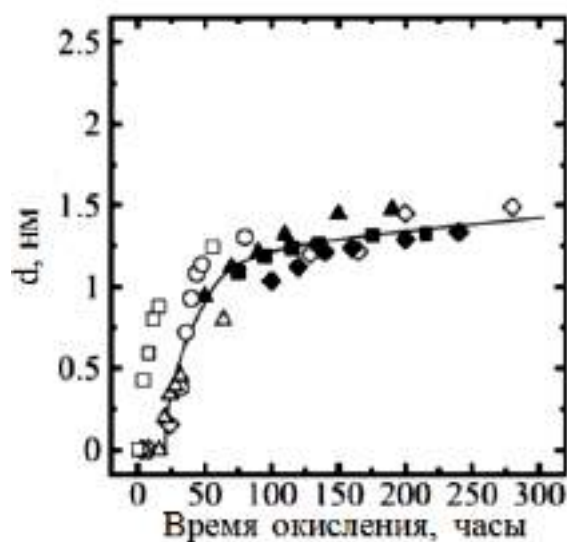


Рисунок 1.54 - График зависимости толщины оксидного слоя (d) на поверхности Bi_2Te_3 (0001) от времени окисления. Толщина рассчитана из РФЭ-спектра Te 3d [85].

При решении уравнения диффузии принимается, что коэффициент диффузии постоянен, так как вводится условие постоянства состава окисленного слоя. Стоит отметить, что в статье не показана попытка другой обработки кинетических кривых, к примеру, с помощью логарифмической или обратно логарифмической функции, которые соответствуют иному механизму окисления, описанным ранее. Также стоит отметить, что из кинетической зависимости следует, что толщина окисленного слоя не выходит на насыщение и продолжает существенный рост, даже после 6000 ч (Рисунок 1.55). Авторы предполагают, что это происходит в следствии установившейся кинетики окисления и линейная зависимость кинетической кривой будет продолжаться до следующего потенциального барьера, вызванного Ван-дер-Ваальсовой щелью.

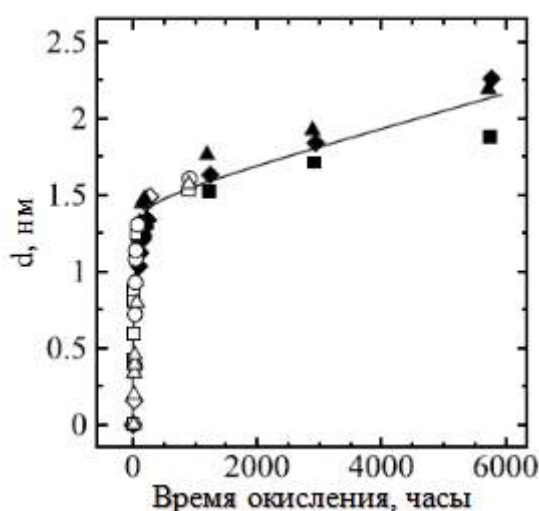


Рисунок 1.55 - График зависимости толщины оксидного слоя (d) на поверхности Bi_2Te_3 (001) от времени окисления для больших времен окисления. Толщина определена из РФЭС-спектра пика $\text{Te}3d$ [85].

Иной подход к изучению процесса окисления Bi_2Te_3 представлен в статье [86]. Авторы привели наиболее обобщенные результаты по исследованию окисления теллурида висмута кислородом. Группа ученых рассматривает процесс окисления как с макроскопической точки зрения, применяя методы ТГА и калориметрию, а также РФЭС, так и с микроскопической точки зрения, используя квантовохимические и термодинамические расчеты. Стоит отметить что все экспериментальные данные получены для порошка Bi_2Te_3 с размером частиц около 40 мкм, но теоретические расчеты могут быть применены также и для случая монокристалла. В результате термодинамических расчетов показано, что наиболее стабильные фазы при окислении теллурида висмута это TeO_2 и Bi_2O_3 , при чем энергия образования Bi_2O_3 больше, чем для

TeO_2 , что должно приводить к преимущественному окислению атомов висмута по сравнению с атомами теллура. Данное предположение было также подтверждено расчетами энергии связи методом ТФП. Так, энергия связи Bi-O больше по сравнению с энергией связи Te-O , что делает образование связи Bi-O выгоднее. Методом РФЭС проведено исследование исходного образца порошка Bi_2Te_3 и после отжига при температуре 723К и 923К (Рисунок 1.56).

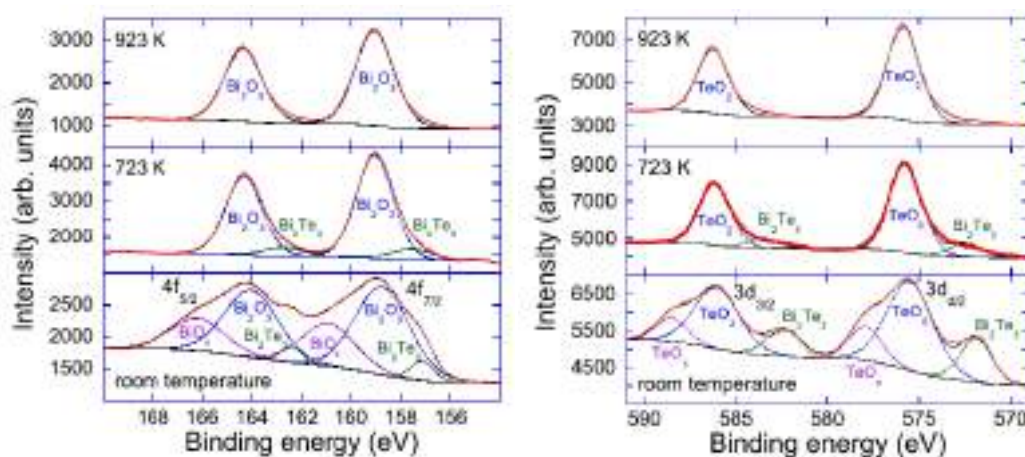


Рисунок 1.56 – РФЭС-спектры региона $\text{Bi } 4f$ (слева) и $\text{Te } 3d$ (справа) для исходного образца порошка Bi_2Te_3 и после отжига при температуре 723К и 923К [86].

Авторы отмечают, что при комнатной температуре уже существует оксидный слой на поверхности, а также на спектрах РФЭС есть пик при энергии связи большей, чем энергия связи Bi_2O_3 , что может объясняться, к примеру, артефактом при съемке, к примеру, подзарядкой поверхности. Схожая ситуация наблюдается и для региона $\text{Te } 3d$. При этом авторы отмечают, что доля неокисленной формы висмута для пика $\text{Bi } 4f$ меньше, чем для пика $\text{Te } 3d$, что также подтверждает факт преимущественного взаимодействия кислорода с атомами висмута. Даже с учетом различия в глубине выхода фотоэлектронов для региона $\text{Bi } 4f$ и $\text{Te } 3d$ вывод авторов остается верным, так как поверхностная чувствительность больше для атомов теллура. В таком случае доля окисленной формы для теллура должна быть больше, чем для висмута, что противоречит экспериментальным результатам. При этом авторы не уточняют, что происходит в таком случае с теллуrom, ведь на спектрах региона $\text{Te } 3d$ нет промежуточной формы окисления, к примеру, Te^0 . Стоит отметить, что приведенные результаты касаются именно порошка теллурида висмута, а не монокристалла Bi_2Te_3 . Авторы предполагают, что отличия в результатах различных научных групп по кинетике окисления монокристаллов Bi_2Te_3 молекулярным кислородом может быть связано со сколом кристалла не вдоль Ван-дер-Ваальсовой щели, а по связям металл-халькоген. Видимо, данное предположение

возможно в случае наличия большого количества дефектов в пятислойном пакете, которое обеспечивает уменьшение энергии связи металл-халькоген и увеличивает вероятность разрыва уже по данным ослабленным связям, что крайне маловероятно.

Данные по взаимодействию поверхности Bi_2Te_3 с водой приведены в статье [87]. Сообщается, что, начиная с экспозиции в парах воды около 200Л и более, на поверхности образуются ямки треугольной формы, которые затем увеличиваются в размерах и сливаются в единый агломерат (Рисунок 1.57).

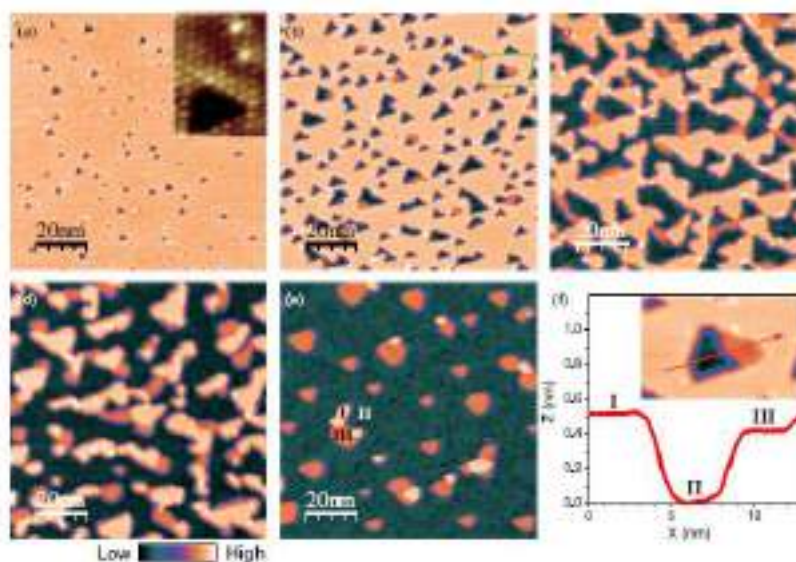


Рисунок 1.57 - (a)-(e) СТМ-изображение, полученное после экспозиции в парах воды при 200, 2200, 5500, 7500 и 12000Л соответственно. (f) Линейный профиль, измеренный по стрелке во вставке сверху, который представляет собой область внутри зеленого прямоугольника на рисунке (b) [87].

Важно отметить, что ямки треугольной формы были обнаружены на поверхности монокристалла теллурида висмута ранее в работе [88] после жидкофазного травления в растворе 10 мл HNO_3 , 10 мл HCl , 40 мл H_2O , and 1 г иода. Изображение ямок травления с увеличением в 540 раз представлено на Рисунке 1.58.



Рисунок 1.58 - Изображение ямок травления треугольной формы с увеличением в 540 раз после жидкофазного травления [88].

Далее авторами статьи [87] было обнаружено, что на поверхности есть один тип ямок глубиной 0,5 нм, и другой тип ямок, расположенный рядом с первым, глубиной 0,1 нм. Данные виды дефектов авторы связывают с образованием бислоев висмута, частично гидратированных OH^- - группами, которые образованы в результате гидролиза. При реакции гидролиза летучее соединение теллура, H_2Te , десорбируется с поверхности. Данные факты подтверждаются данными РФЭС, из которых следует, что при увеличении экспозиции в H_2O отношение концентрации висмута к теллуру увеличивается.

Стоит отметить, что с водой реагирует лишь первый пентаслой, нижние пентаслои остаются не задействованными в реакции. Данная особенность может быть объяснена образованием бислоев висмута, которые останавливают дальнейшую реакцию из-за отсутствия прямого контакта связи Bi-Te с молекулами воды, тем самым останавливая процесс гидролиза. Авторами отмечается, что собственные дефекты структуры теллурида висмута не влияют на образование ямок. При этом методом сканирующей туннельной спектроскопии установлено, что взаимодействие теллурида висмута с водой приводит к n -допированию.

г) Реакционная способность Sb_2Te_3 по отношению к кислороду и воде

Реакционная способность Sb_2Te_3 в литературе обсуждается лишь в одной статье, посвященной исследованию окисления тонкой пленки теллурида сурьмы [89]. Авторы статьи [89] провели исследование кинетики окисления на воздухе поликристаллических пленок Sb_2Te_3 , осажденных с помощью метода магнетронного распыления с постоянным источником тока на полиимидную пленку при температурах окисления в диапазоне 50-300°C и временах окисления от 1 до 15 часов с целью моделирования деградации пленки в термоэлектрических устройствах, работающих на воздухе без инертной защиты.

Исследование образцов проводилось методами РФЭС, РФА и СЭМ. Авторы статьи из спектров РФЭС региона $\text{Sb } 3d$ (Рисунок 1.59) делают выводы, что образец после окисления содержит в себе фазу Sb_2O_4 , которой соответствует энергия связи 530,5 эВ, при этом энергия связи электронов для химического состояния, отвечающего теллуриду сурьмы, равна 530,0 эВ. Разница энергий между теллуридом сурьмы и ее оксидами всего в 0,5 эВ является слишком маленькой. Также стоит отметить, что для исходного образца пленки теллурида сурьмы пик $\text{Sb } 3d_{5/2}$ является ассиметричным со стороны больших энергий связи, что указывает на наличие кислорода в исходном образце.

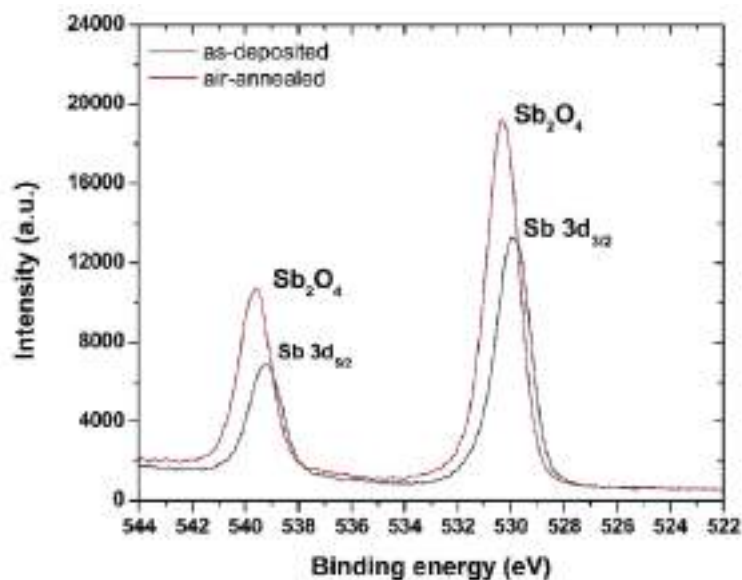


Рисунок 1.59 - РФЭС спектр региона Sb3d для исходной пленки теллурида сурьмы и пленки после окисления на воздухе [89].

Дополнительно образцы после окисления были проанализированы методом РФА. На дифрактограмме (Рисунок 1.60) авторы отметили наличие новых фаз, рефлексы которых располагаются в диапазоне 27.4° – 27.6° .

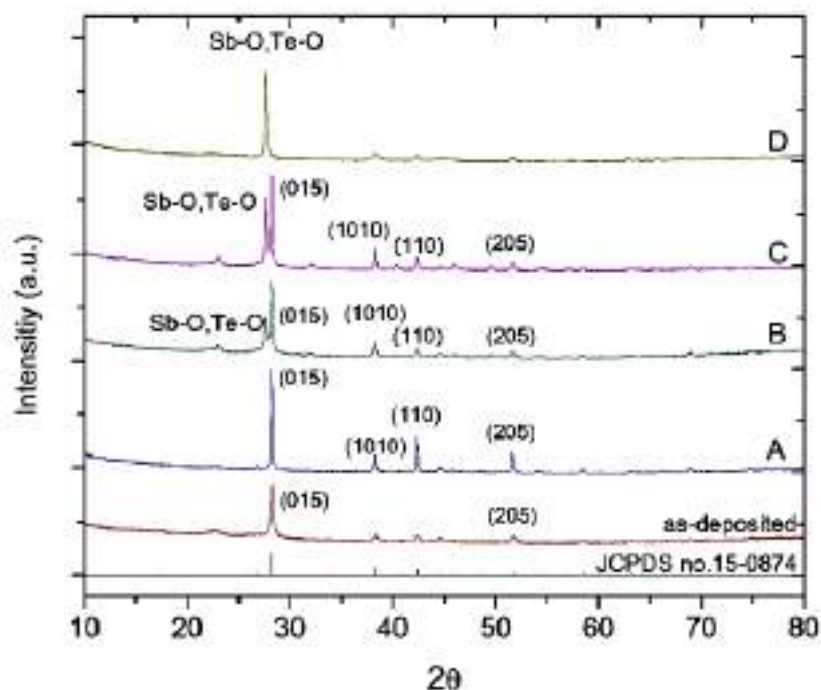


Рисунок 1.60 - Дифрактограмма для исходной пленки теллурида сурьмы и для различных времен и температур окисления [89].

Таким образом, для теллурида сурьмы отсутствуют достоверные литературные сведения о реакционной способности поверхности по отношению к кислороду и воде.

д) Обобщение литературных данных по кинетике окисления Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3

На основании проведенного литературного обзора следует, что для теллурида сурьмы отсутствуют надежные данные по кинетике окисления в кислороде и воде. При этом результаты исследования кинетики окисления теллурида и селенида висмута в литературе представлены в приемлемом количестве, но данные являются противоречивыми. В одних статьях отмечается высокая химическая стабильность поверхности монокристаллов Bi_2Te_3 и Bi_2Se_3 по отношению к кислороду и воде (отсутствие признаков окисления поверхности на протяжении более 1 месяца), в то время как другие статьи утверждают о высокой химической активности поверхности данных монокристаллов к окружающей атмосфере. Данное различие вероятнее всего связано с низким структурным совершенством монокристаллов, а, следовательно, с количеством протяженных и точечных дефектов на поверхности, наличием побочных фаз, а также с качеством пробоподготовки. Также из литературных данных следует, что окисление изучаемых соединений может проходить неоднородно. Так, для процесса окисления Bi_2Se_3 характерно образование бислоев висмута, тогда как для процесса окисления Bi_2Te_3 возможно преимущественное окисление атомов висмута по сравнению с атомами теллура.

Процесс взаимодействия изучаемых соединений с молекулами воды можно разделить на две стадии:

- 1) Хемосорбция молекул воды, приводящая к допированию и сдвигу уровня Ферми, а также искривлению зон и образование квантовых ям;
- 2) Реакция гидролиза с образованием гидридов халькогенов и гидроксидов металлов.

В зависимости от вида соединения и времени экспозиции в парах воды возможна реализация первой или второй стадии. Также отметим, что в литературе нет подробных сведений о влиянии молекул воды на кинетику окисления для каждого типа соединения. Имеется информация о *n*-допировании Bi_2Se_3 при экспозиции в парах воды, а также информация по гидролизу Bi_2Te_3 до H_2Te и $\text{Bi}(\text{OH})_x$, а также об образовании бислоев висмута.

Таким образом, дальнейшая экспериментальная работа будет направлена на подробное изучение механизма и кинетики реакции окисления данных веществ

кислородом при различной влажности, а также на построение сравнительной зависимости реакционной способности в ряду $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ по отношению к кислороду и воде.

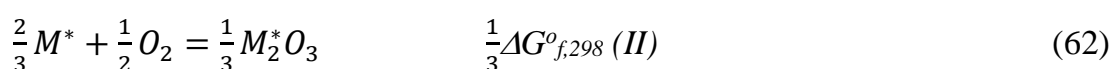
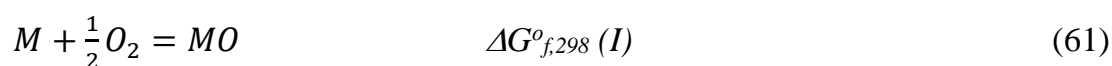
е) Поверхностная сегрегация при окислении компонентов ТИ

Ранее в работе был продемонстрирован подход к определению сродства элемента к кислороду, основанный на сравнении энергии Гиббса образования оксида элемента, нормированной на количество молей анионов кислорода в оксиде. Проверим данное предложение, сравнив стандартную энергию Гиббса образования (ΔG_f°) оксидов различной стехиометрии, деленную на количество молей кислорода (Таблица 1.5, столбец 3) и деленную на количество молей элемента (Таблица 1.5, столбец 4). В таблице представлены оксиды меди, железа и сурьмы.

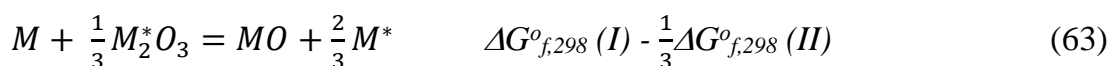
Таблица 1.5 - Сравнение сродства элемента к кислороду [90]

Соединение	Энергия Гиббса образования ($\Delta G_{f,298}^\circ$), кДж/моль	$\Delta G_{f,298}^\circ/\text{кол-во анионов кислорода}$	$\Delta G_{f,298}^\circ/\text{кол-во катионов}$
Cu_2O	-151	-151	-76
CuO	-130	-130	-130
FeO	-243	-243	-243
Fe_2O_3	-742	-247	-371
Sb_2O_3 [91]	-612	204	306
Sb_2O_4	-796	199	398
Sb_2O_5	-867	173	434

Значение стандартной энергии Гиббса образования оксида, нормированное на моль катиона, для выбранного элемента совершенно разные, тогда как при нормировании на моль анионов кислорода значения становятся близкими. Так, значение $\Delta G_{f,298}^\circ/\text{O}^{2-}$ для меди составляет около -140, для железа -245, для сурьмы -192 кДж/моль O^{2-} . Таким образом, значение $\Delta G_{f,298}^\circ/\text{O}^{2-}$ характеризует сродство элемента к кислороду и может быть использовано для выявления преимущественного окисления атомов сложного вещества. Объяснить данную зависимость возможно с помощью следующих уравнений для окисления кислородом двух элементов (M и M^*) с разной валентностью в их стабильных оксидах:



Вычитая из уравнения (61) уравнение (62) получаем:

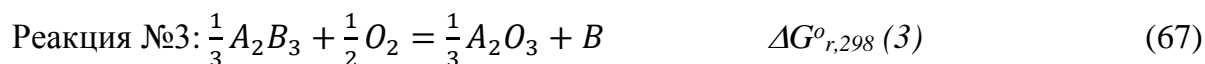
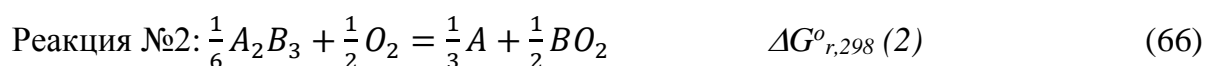
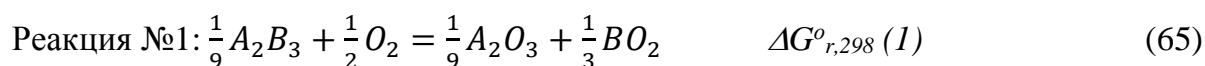


Для примера запишем реакцию (63) для случая сплава Cu-Fe:



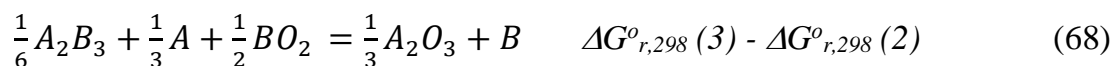
Реакция (63) идет слева направо, если $\Delta G_{f,298}^o(I) - \frac{1}{3}\Delta G_{f,298}^o(II) < 0$, т.е. значение $\Delta G_{f,298}^o(I)$ по модулю больше $\frac{1}{3}\Delta G_{f,298}^o(II)$. Так, для сплава Cu-Fe реакция (64) будет идти справа налево, так как в таком случае энергия Гиббса отрицательна и составляет -117 кДж/моль, т.е. в сплаве Cu-Fe преимущественно будет окисляться железо. Таким образом, сравнение значения энергии Гиббса образования, нормированного на моль O^{2-} (или O_2), позволяет определить направление химической реакции окисления и выявить, какой из компонентов сплава будет преимущественно окисляться.

В данной работе материалы представляют собой не сплавы, а ковалентные соединения. Для окисления соединения A_2B_3 можно записать следующие уравнения реакций как для полного окисления A_2B_3 с образованием стабильных оксидов при комнатной температуре (реакция №1), так и для частичного окисления A_2B_3 с образованием элементарного Bi/Sb (реакция №2), и с образованием элементарных Se/Te (Реакция №3):



Справа для каждой реакции приведено обозначение стандартной энергии Гиббса с указанием номера реакции.

Вычтем уравнение реакции №2 из №3:



В Таблице 1.6 приведены значения энергии Гиббса реакций №1-3, а также расчет значения $\Delta G_{r,298}^o(3) - \Delta G_{r,298}^o(2)$ для исследуемых в данной статье бинарных соединений.

Таблица 1.6 – Энергия Гиббса ($\Delta G_{r,298}^{\circ}$) для реакций №1-3, а также значение $\Delta G_{r,298}^{\circ}(3) - \Delta G_{r,298}^{\circ}(2)$

	Sb_2Te_3	Bi_2Te_3	Bi_2Se_3
$\Delta G_{r,298}^{\circ}(1)$, кДж/моль	-152	-137	-95
$\Delta G_{r,298}^{\circ}(2)$, кДж/моль	-125	-123	-59
$\Delta G_{r,298}^{\circ}(3)$, кДж/моль	-185	-141	-115
$\Delta G_{r,298}^{\circ}(3) - \Delta G_{r,298}^{\circ}(2)$	-60	-18	-56

Из Таблицы 1.6 видно, что для всех исследуемых в данной работе соединений ожидается преимущественное взаимодействие кислорода с катионом по сравнению с анионом, так как значение $\Delta G_{r,298}^{\circ}(3) - \Delta G_{r,298}^{\circ}(2) < 0$, и реакция (68) идет слева направо. При этом важно отметить, что разница в энергии Гиббса реакции №1 полного окисления, и энергии Гиббса реакции №3 неполного окисления с образованием элементарного теллура является достаточно маленькой для случая окисления теллурида висмута (-137 и -141 кДж/моль, соответственно). Можно предположить, что на ход реакции окисления теллурида висмута будет в большей степени влиять состояние поверхности и кинетические факторы. Отдельно можно провести расчеты энергии Гиббса образования оксидов, нормированной на моль O^{2-} ($\Delta G_{f,298}^{\circ}/\text{O}^{2-}$) для таких элементов, исследуемых в данной работе, как сурьма, висмут, селен и теллур (Таблица 1.7). Указанные в таблице оксиды являются термодинамически стабильными при комнатной температуре и имеют давление паров менее, чем 10^{-24} , кроме $\text{SeO}_2 \approx 10^{-9.6}$ (температура сублимации 315°C) [92].

Таблица 1.7 – Энергия Гиббса образования оксидов ($\Delta G_{f,298}^{\circ}$) и энергия Гиббса образования оксидов, нормированная на моль O^{2-} ($\Delta G_{f,298}^{\circ}/\text{O}^{2-}$)

	Sb_2O_3	Bi_2O_3	SeO_2	TeO_2
$\Delta G_{f,298}^{\circ}$ (кДж/моль)	-618	-498	-168	-271
$\Delta G_{f,298}^{\circ}$ (кДж/моль)/моль O^{2-}	-206	-166	-84	-136

Обобщая результаты Таблиц 1.6 и 1.7, можно составить следующий ряд элементов по уменьшению их сродства к кислороду: $\text{Sb} > \text{Bi} > \text{Te} > \text{Se}$. Таким образом, можно предположить, что для исследуемых в данной работе бинарных тетрадимитов преимущественно будет образовываться связь с кислородом атомы металла/полуметалла (Bi, Sb) по сравнению с атомами халькогена (Te, Se). Для теллурида висмута возможно как преимущественное окисление висмута, так и однородное окисление обоих компонент, как упоминалось ранее в работе [85].

Глава 2 Пробоподготовка и методики исследования

2.1 Синтез монокристаллов

Монокристаллы Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Sb_2Te_3 были синтезировали методом Бриджмена-Стокбаргера по методике, аналогичной описанной в работе [93]. Принципиальная схема установки показана на Рисунке 2.1. Установка представляет собой двухзонную печь, внутри которой перемещается кварцевая ампула из области с более высокой температурой в область с более низкой температурой. Температура измеряется с помощью термопары. Процесс кристаллизации начинается с узкого носика ампулы.

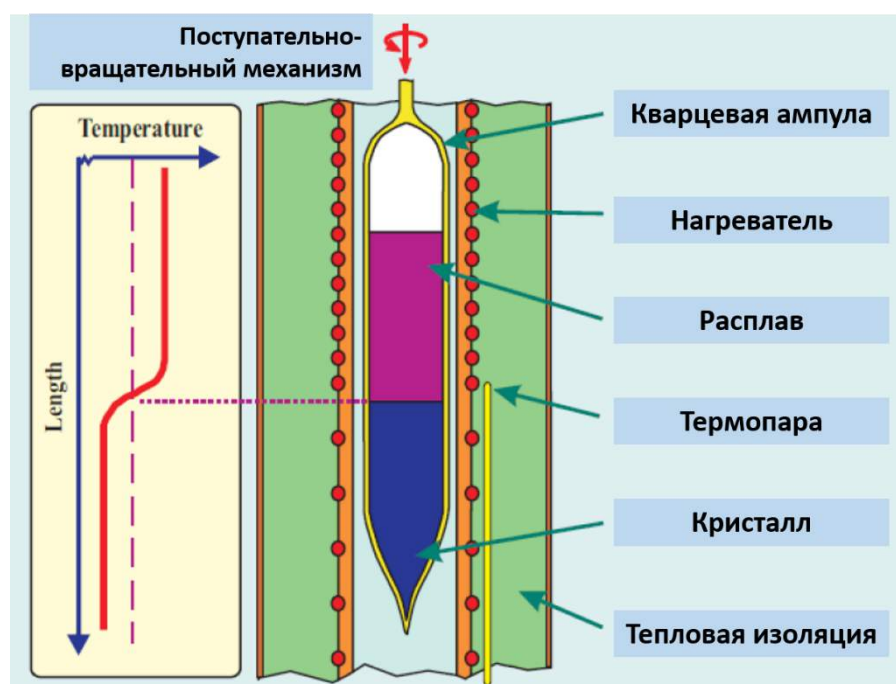


Рисунок 2.1 - Схема установки выращивания кристаллов по методу Бриджмена-Стокбаргера [94].

В качестве исходных компонентов использовались металлы и халькогены с содержанием основного компонента не менее 99.998 мас.%. Компоненты шихты взвешивали с точностью $\pm 0,001$ г, общая масса навески составляла около 15 г. Рост проводился в кварцевых ампулах, предварительно промытых $\text{HNO}_3:\text{HF}$ и многократно дистиллированной водой, и дегазированных нагреванием в динамическом вакууме. Исходную шихту загружали в ампулы и вакуумировали до остаточного давления 10^{-3} мбар.

Выращивание производили в вертикальных двухзонных/четырёхзонных трубчатых печах (Рисунок 2.1). Температурный профиль печи подбирали таким образом, чтобы обеспечить требуемый температурный режим роста данного кристалла: в горячей

зоне температура была постоянна, при этом на 20-30°C выше температуры плавления образца, а в нижней зоне градиент температур составлял в среднем 9-13°C/см. Распределение температуры по длине печи предварительно измеряли при помощи Pt-Pt/Rh термопары. Синтез вещества проводили непосредственно в ампуле для роста. Температура начала кристаллизации подбиралась каждый раз экспериментально. Затем ампула перемещалась в область печи на несколько градусов выше температуры плавления. В стартовом положении ампулу выдерживали 1-2 дня, после чего включали механизм протяжки. Рост осуществляли со скоростью 0,25 или 0,11 мм/час, что соответствовало охлаждению со скоростью $\sim 2-5$ °C/сутки. По окончании процесса ампулу с выросшим кристаллом вынимали и охлаждали на воздухе.

Образцы монокристаллов были выращены сотрудниками лаборатории полупроводниковых и сенсорных материалов химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова доцентом, к.х.н. М.Е. Тамм и Н.В. Владимировой.

2.2 Методика получения атомарно-чистой поверхности

Для исследования взаимодействия монокристаллов с кислородом и водой принципиально важно получить атомарно-чистую поверхность, так как поверхность образцов после контакта с воздухом может иметь как оксидный слой, так и слой углеродных загрязнений. Таким образом, изучение процессов, происходящих на поверхности монокристаллов, должно начинаться с подготовки атомарно-чистой поверхности. Благодаря слоистой структуре за счет наличия Ван-дер-Ваальсовой щели атомарно-чистая поверхность монокристаллов может быть получена путем простого отслаивания монокристалла с помощью скотча (Рисунок 2.2а-в). Для этого сначала от исходного большого кристалла (Рисунок 2.2а) с помощью скальпеля или лезвия отслаивают тонкие пластины вдоль плоскости (111). Затем пластину наклеивают на держатель так, чтобы плоскость скола была параллельно плоскости держателя, при помощи проводящего серебряного эпоксидного клея или медного двустороннего скотча. Поверхность кристалла, полученная таким способом, является ровной и зеркальной (Рисунок 2.2б). Далее на поверхность образца наклеивается односторонний скотч для предварительной очистки, а затем отслаивается несколько раз (Рисунок 2.2в). После этого на поверхность образца наклеивался медный скотч точно по его размеру, к скотчу крепилась петля из тонкой проволоки. Затем образец загружался в камеру РФЭС-

спектрометра и откачивался до давления $\sim 10^{-10}$ мбар. Для получения атомарно-чистой поверхности проводилось отслаивание кристалла с помощью манипулятора, которым тянули за петлю.

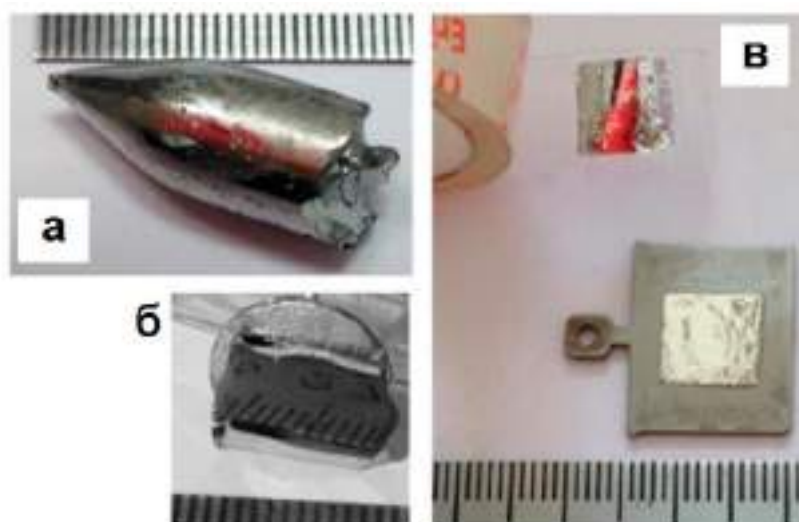


Рисунок 2.2 - (а) Фотографии монокристалла Sb_2Te_3 , (б) – образец закреплён вертикально, наличие зеркального отражения подтверждает высокое качество подготовленной поверхности, (в) - иллюстрация пробоподготовки поверхности с помощью скотча.

Получение атомарно-чистой поверхности для пленки Bi_2Se_3 , осажденной методом молекулярно-лучевой эпитаксией, реализовывалось с помощью следующей методики:

- 1) Проведение *in situ* маскирования пленки Bi_2Se_3 слоем Te в камере для эпитаксии;
- 2) Перенос пленки через атмосферу в камеру спектрометра;
- 3) В камере спектрометра происходило удаление слоя теллура путем кратковременного отжига пленки при $200^\circ C$ в течение 30 мин.

2.3 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) является уникальным методом исследования поверхности твердого тела, позволяющим определить химическое состояние атомов на поверхности и их распределение по глубине, используя соответствующие методики. Именно поэтому метод РФЭС был выбран в данной работе основным для решения задач по установлению механизма реакции окисления поверхности и оценки кинетики данной реакции. Метод РФЭС может быть реализован в двух вариантах: лабораторный и синхротронный. В первом варианте в качестве рентгеновского источника, обеспечивающего первичное излучение, используется отпаянная рентгеновская трубка чаще всего с алюминиевым или медным анодом. Во

втором же случае рентгеновское излучения получают из сплошного спектра синхротронного излучения (СИ). Преимущества и недостатки каждого метода приведены в Таблице 2.1.

Таблица 2.1 - Преимущества и недостатки лабораторной и синхротронной реализации РФЭС

	Лабораторная РФЭС	Синхротронная РФЭС
Преимущества	<ul style="list-style-type: none"> • Доступный • Подходит для рутинных исследований 	<ul style="list-style-type: none"> • Высокое энергетическое разрешение • Возможность выбора длины волны рентгеновского излучения • Варьируемая поверхностная чувствительность вплоть до 1 монослоя • Латеральное разрешение до 50 нм • Временное разрешение • Возможность съемки в газовой среде
Недостатки	<ul style="list-style-type: none"> • Выбор из не более 3-х длин волн • Невысокое энергетическое разрешение • Невысокая интенсивность, особенно монохроматизированного излучения 	<ul style="list-style-type: none"> • Дорогой и малодоступный • Ограниченное время исследования (не подходит для рутинных исследований) • Трудность исследования изолирующих образцов

Исходя из преимуществ и недостатков вариантов реализации для проведения основного массива исследования окисления поверхности бинарных теллуридов на воздухе при различной влажности, в котором содержатся помимо основных компонентов еще и углеводороды, была выбрана лабораторная РФЭС, тогда как синхротронная РФЭС была применена для более подробных и прецизионных исследований, а именно для разделения влияния кислорода и воды и исключения влияния углеводородов (Таблица 2.2.). Ниже будут подробнее приведены параметры исследования для каждого варианта реализации исследования.

Таблица 2.2 - Структура использования метода РФЭС в данной работе

Лабораторная РФЭС	Синхротронная РФЭС
Исследование процесса окисления поверхности на воздухе при различной влажности (образцы взаимодействовали в эксикаторах при атмосферном давлении)	<i>Ex situ</i> исследования взаимодействия с кислородом при пониженном давлении (200 мбар)
	<i>In situ</i> исследования при давлении до 0,5мбар: 1) Атмосфера кислорода 2) Атмосфера воды

Лабораторные измерения проводились на РФЭ-спектрометре Kratos Axis Ultra DLD (Kratos Analytical). Анализируемая площадь на поверхности образца составляла 700×300 мкм. В качестве источника монохроматизированного рентгеновского излучения использовалась отпаянная рентгеновская трубка с алюминиевым анодом $Al\ K\alpha$ ($E=1486.6$ эВ) с торроидальным монохроматором, установленным на кругу Роуланда 500 мм. Оба спектрометра имеют камеру анализа и камеру быстрого ввода. Остаточное давление в камере анализа не превышало 3×10^{-9} мбар. Развертка по энергии фотоэлектронов производилась в режиме постоянной энергии пропускания (от 5 до 20 эВ). Запись спектров осуществлялась с шагом 0.02 эВ для спектров остовных уровней и 0.5 эВ для обзорных спектров. Число сканов для каждого региона варьировалось для достижения необходимого отношения сигнала к шуму.

Синхротронная РФЭС для *ex situ* измерений проводили на экспериментальной установке RGBL Берлинского синхротронного центра BESSY II (Рисунок 2.3).

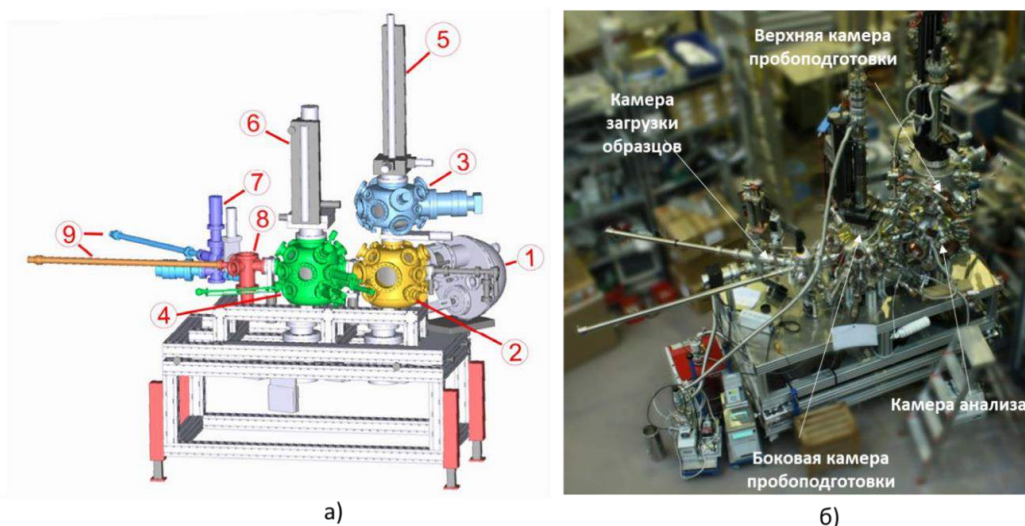


Рисунок 2.3 - Экспериментальная установка RGBL: а) схема, 1 – полусферический анализатор электронов, 2 – камера анализа, 3 – верхняя камера проподготовки, 4 – боковая камера пробоподготовки, 5,6 – манипуляторы с координатными столиками, 7 – камера загрузки образцов, 8 – камера хранения образцов, 9 – линейные манипуляторы для переноса образцов б) фотография с обозначением основных вакуумных камер [95].

В качестве возбуждающего излучения использовалось монохроматическое линейно поляризованное излучение канала RGBL с энергией фотонов от 75 до 1200 эВ, с разрешением 20-100 мэВ в зависимости от энергии. Размер анализируемой области определяется размером пучка и составляет 100×30 мкм. Для регистрации спектров использовался анализатор Specs Phoibos 150. Для исследования были выбраны близкие к валентной зоне уровни $Se\ 3d$, $Te\ 4d$, $Sb\ 4d$, $Bi\ 5d$, поскольку они имеют наименьшую

естественная ширину линий, обусловленную большим временем жизни основной дырки. Энергия фотонов для каждого уровня выбиралась с учетом оптимизации следующих параметров: наибольшее сечение фотоионизации для данного уровня, наибольшая интенсивности СИ для данного монохроматора, а также необходимой поверхностной чувствительности. Для определения состава поверхности РФЭС-спектры всех элементов регистрировали с одинаковой кинетической энергией. Для проведения анализа химических состояний по глубине спектры основных уровней записывали при различных кинетических энергиях фотоэлектронов: 50, 75, 100, 125, 200 эВ. Воспроизводимость шкалы энергии фотонов, связанная с механическим перемещением узлов монохроматора, была не хуже, чем 0.5 эВ. Для определения точного значения энергии фотонов использовалось отражение второго порядка от дифракционной решетки. Энергия пропускания анализатора составляла $PE=2-5$ эВ, шаг по шкале энергии был равен 0.02 эВ, количество сканирований выбиралось из условия достижения оптимального соотношения сигнал/шум. Обзорные спектры записывали с энергией фотонов $h\nu = 1000$ эВ и $PE=50$ эВ с шагом 0.5 эВ. Угол детектирования был близок к условиям нормальной эмиссии ($\theta \sim 90^\circ$), если не указано иное дополнительно. Изучение процесса окисления *ex-situ* проводилось путем экспозиции чистой поверхности в кислороде в камере пробоподготовки станции RGBL. Чистота используемого кислорода была не ниже 99.9998%, его давление поддерживалось на уровне 200 ± 1 мбар.

Для *in situ* исследований реакций на поверхности соединений использовался РФЭС-спектрометр высокого давления с использованием синхротронного излучения (линия ISISS, синхротрон BESSY II, Берлин, Германия). Схема станции ISISS представлена на Рисунок 2.4(а). Станция РФЭС высокого давления имеет следующие особенности из-за необходимости работать при давлениях, близких к атмосферному. Во-первых, канал рентгеновского излучения отделен от камеры анализа спектрометра нитрид кремниевой мембраной толщиной 50 нм, которая предотвращает ухудшение давления в синхротронной линии, при этом являясь достаточно тонкой и с низкой плотностью, чтобы минимально поглощать рентгеновское излучение. Во-вторых, для анализа образцов при высоком давлении газов используется система дифференциальной откачки электронного энергоанализатора (полусферический анализатор SPECS Phoibos 150), позволяющая регистрировать фотоэмиссионные спектры при давлении в камере анализа до 15 мбар (оптимально до 0,75 мбар). Длина свободного пробега эмитированных фотоэлектронов

при таком высоком давлении достаточно мала, поэтому для сохранения интенсивности входная щель анализатора находится рядом с образцом на расстоянии в 1-2 мм (Рисунок 2.4б). Размер анализируемой области на образце составляет 150 x 80 мкм².

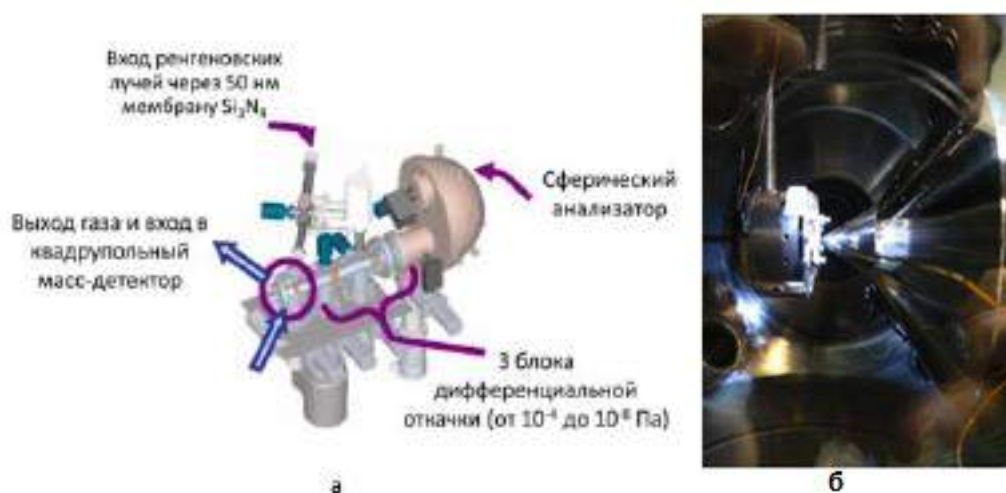


Рисунок 2.4 - (а) Схема станции РФЭС высокого давления ISSS, (б) фотография входной щели анализатора относительно образца [96].

Давление кислорода или воды в камере анализа варьировалось в диапазоне 0,0275-0,5 мбар. Фотоэлектронные спектры в основном регистрировали при кинетической энергии фотоэлектронов 200 эВ. Для *in situ* исследований использовались уровни Sb 3*d*, Se 3*d*, Te 3*d*_{5/2}, O 1*s*, Bi 4*f* как имеющие наибольшую интенсивность (при *KE*=200), которая позволяла осуществлять быструю съемку. Энергия пропускания анализатора составляла 10 эВ.

Обработку фотоэлектронных спектров проводили при помощи программного обеспечения UNIFIT 2014. Пики аппроксимировались сверткой функций Гаусса и Лоренца с одновременной оптимизацией параметров фона. Для описания асимметрии спектров Bi 5*d* использовалась функцию Дониаха-Сунджика. Оптимизация параметров осуществлялась по алгоритму Маквардта-Левенберга. Для проверки отсутствия систематической погрешности использовали критерий χ^2 и критерий Аббэ, характеризующие наличие корреляции остатков систематической ошибки на различных участках спектра.

Соотношение концентраций элементов оценивали по формуле:

$$x_i = \frac{I_i}{\sum_{i \in R} I_i} \quad (69)$$

где I_i – интегральная интенсивность соответствующей компоненты пика, R_i – произведение сечения фотоионизации и интенсивности потока фотонов для данной энергии.

Сечение фотоионизации были взяты из литературы [97], а интенсивность потока фотонов измерялась экспериментально. Для этого были сняты спектры поглощения в режиме полного электронного выхода во всём диапазоне энергий фотонов на золотой фольге, предварительно очищенной от поверхностных загрязнений с помощью травления ионами Ag^+ при ускоряющем напряжении 1 кВ. Полученные спектры поглощения нормировали на полный квантовый выход золота, рассчитанный теоретически [98].

2.4 Фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением (ФЭС УР, ARPES)

Используя фотоэлектронную спектроскопию с угловым разрешением, возможно получать информацию о дисперсии заполненных энергетических состояний электронов в пространстве k -вектора. Задача определения дисперсии сводится к нахождению распределения энергии связи электронов от их волнового вектора. Для этого используют данные по угловой зависимости кинетической энергии фотоэлектронов. Полный волновой вектор $\mathbf{k}=\mathbf{p}/\hbar$ фотоэлектрона массой m_e с кинетической энергией $E_{кин}$ и модулем $\sqrt{2m_e E_{кин}}$ можно представить в виде суммы компонент волновых векторов перпендикулярной (\mathbf{k}_\perp) и параллельной (\mathbf{k}_\parallel) поверхности твёрдого тела. При переходе фотоэлектрона через поверхность на преодоление потенциального барьера он тратит некоторую часть своей кинетической энергии, и, следовательно, сохраняется лишь параллельная компонента волнового вектора. Таким образом, для параллельной компоненты волнового вектора в вакууме, в случае двумерных систем можно записать:

$$k_{\parallel} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_e E_{кин}} \sin \theta, \quad (70)$$

где θ – угол между нормалью к поверхности образца и вектором эмитированных фотоэлектронов. Если энергии заданы в единицах эВ, а волновой вектор в обратных ангстремах \AA^{-1} , то возможно записать уравнение в упрощённом виде:

$$k_{\parallel} = 0,512 \sqrt{E_{кин}} \sin \theta \quad (71)$$

Следовательно, измеряя распределение кинетической энергии фотоэлектронов по углам и используя выражение (71), можно получить дисперсию энергетических состояний $E_B(k_{\parallel})$. Так как метод ФЭС УР используется для получения дисперсии

энергетических состояний вблизи уровня Ферми, для улучшения соотношения сигнал/шум спектры снимают в области максимального значения фотоионизации валентных электронов. Для этого применяют синхротронные или лабораторные источники фотонов с низкой энергией, не превышающей 50 – 60 эВ, что соответствует УФ-диапазону длин волн. Исследования методом ФЭС УР проводились на источнике СИ BESSY II на станции ультравысокого разрешения ARPES One-Square (1^2 ARPES), оборудованной полусферическим анализатором Scienta R8000 и 6-осевым криогенным манипулятором, обеспечивающим возможность съемки от температуры жидкого гелия (4.2 К) до комнатной температуры. Энергетическое и угловое разрешение составляли 6 мэВ и 0.3° соответственно. Перед измерениями, образцы скалывались в сверхвысоком вакууме при помощи вакуумного манипулятора с целью получения атомарно чистой поверхности.

Для исследование электронной структуры незаполненных уровней может быть реализована комбинация метода ФЭС УР и лазера накачки. Такая методика была применена для исследования кристаллов Sb_2Te_3 , так как конус Дирака для данного кристалла находится выше уровня Ферми (*p*-тип). Так, с помощью фотонов с энергией 1,5 эВ было реализовано заполнение уровней и затем происходило детектирование возбуждённые электроны, используя фотоны с энергией 6 эВ.

2.5 Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ ВР)

Образцы монокристаллов для исследований методом ПЭМ готовили путем вырезания тонкой пластины (ламели) перпендикулярно поверхности естественного скола при помощи сфокусированного пучка ионов (FEI Helios Nanolab 650). Картины электронной дифракции, темнопольной сканирующей ПЭМ с регистрацией электронов, рассеянных на большие углы (БУТП СПЭМ) и карты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) получали при помощи микроскопа FEI Titan G3 с коррекцией сферических aberrаций, который оборудован спектрометром Super-X EDX. Энергия первичного пучка электронов составляла 300 кВ. Съемка проведена сотрудницей университета Антверпена К. Каллаэрт.

2.6 Рентгеновская фотоэлектронная дифракция и рентгеновская фотоэлектронная голография [99]

Рентгеновская фотоэлектронная дифракция (РФД) основана на эффекте рассеяния фотоэлектронов или Оже-электронов на монокристаллических поверхностях. Количество эмитированных фотоэлектронов измеряется как функция от угла выхода фотоэлектронов или как функция от энергии возбуждающего излучения $h\nu$. Так как атомы эмиттера рассеиваются на ближайшем окружении, то наиболее ярко дифракционные эффекты проявляются в системах с упорядоченным расположением атомов-эмиттеров и атомов-рассеивателей, к примеру: поверхности монокристаллов, ультратонкие эпитаксиальные пленки, адсорбированные слои на монокристаллах и др. Структуру поверхности из картин дифракции получают как правило путем решения обратной задачи. Сначала предполагают строение поверхности исходя из структуры объемной фазы и квантово-механических расчетов, а затем рассчитывают теоретическую картину дифракции для заданной модели. Теоретическую картину сравнивают с экспериментальной и рассчитывают R -фактор, являющийся критерием совпадения картин дифракции. Геометрические параметры оптимизируются в результате R -факторного анализа. На Рисунке 2.5а представлен пример экспериментального скана РФД-картины для $Vi\ 4f\ (111)$. Далее с помощью трансформирования получена стереографическая проекция для экспериментальных

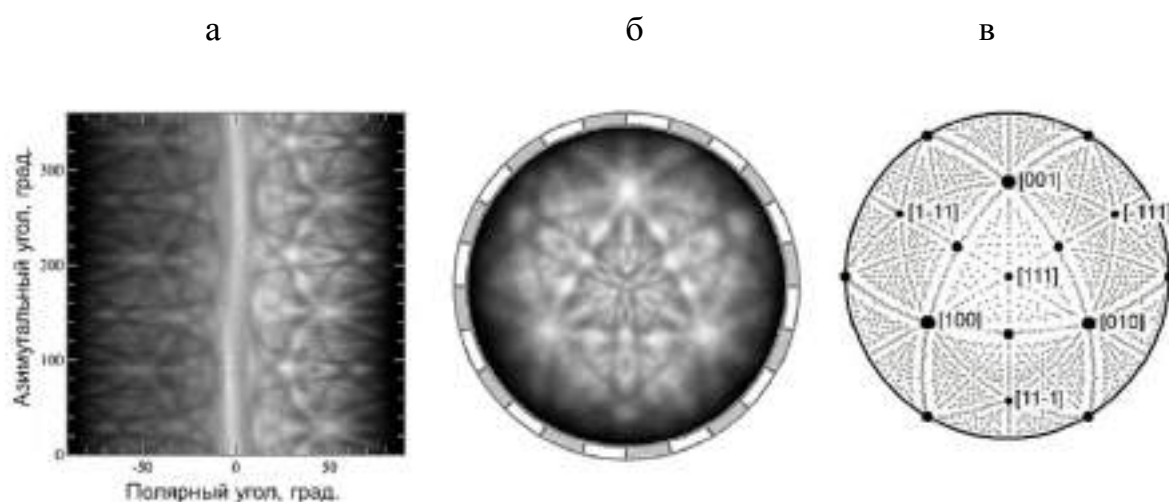


Рисунок 2.5 - (а) Экспериментальный скан РФД-картины $Vi\ 4f$ поверхности $(111)\ Bi_2Te_3$, полученный на тороидальном анализаторе на синхротронном центре BESSY II и (б) созданная на его основе стереографическая проекция РФД $Vi\ 4f\ (111)\ Bi_2Te_3$, кинетическая энергия фотоэлектронов 742 эВ; (в) стереографическая проекция для плоскости $(111)\ Bi_2Te_3$ [99].

данных (Рисунок 2.5б) и сравнение с рассчитанной стереографической проекций для (111) Bi_2Te_3 (Рисунок 2.5в).

В последние годы получил распространение иной подход обработки данных, основанный на том, что картина дифракции рассматривается как голограмма – рентгеновская фотоэлектронная голография (РФГ). Используя развитые алгоритмы, удается из голограммы восстановить 3D модель поверхности кристалла. Пример голографической реконструкции и соответствующее моделирование атомной структуры на основе данных РФГ представлен на Рисунке 2.6.

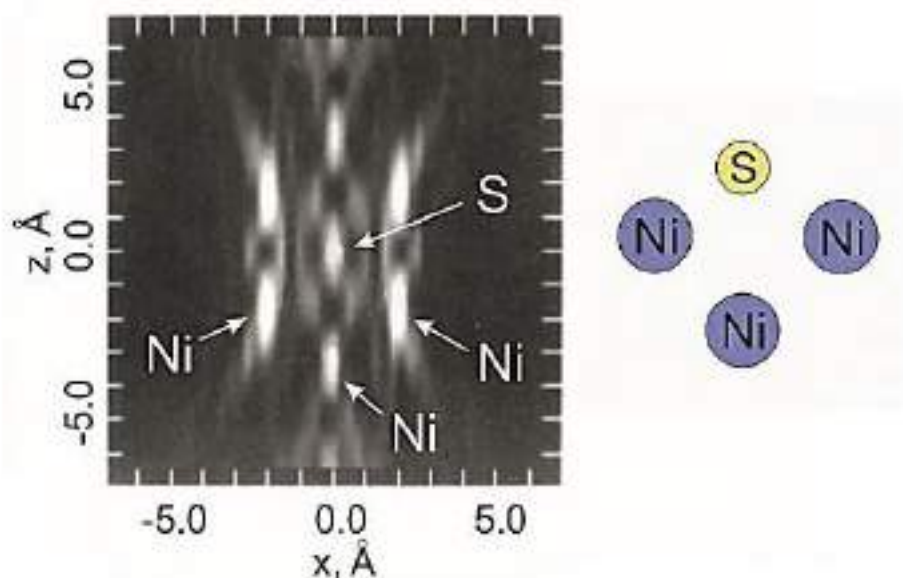


Рисунок 2.6 – Сечение голографической реконструкции, полученной из теоретической фотоэлектронной голограммы для уровня $S\ 1s$ на поверхности $c(2\times 2)\text{S}/\text{Ni}(001)$ в плоскости, перпендикулярной поверхности и проходящей через эмиттер (слева), и заданный в расчетах модельный кластер, представленный в том же масштабе (справа) [100].

Дифракционные картины для поверхностей (111) кристаллов теллурида и селенида висмута получены с использованием синхротронного излучения на накопительном кольце BESSY II в Германии. Измерения проведены на линии U49-2 PGM1 с применением p -поляризованного излучения, падающего на поверхность образца под углом 40° . Энергетическая разрешенность монохроматора составляет ≈ 200 мэВ. Для проведения измерений по фотоэлектронной голографии и дифракции на линии U49-2 PGM1 установлен оригинальный электронный спектрометр с анализатором тороидального типа (разработка университета La Trobe, Австралия). Особенностью тороидального анализатора является одновременная регистрация фотоэлектронов в фиксированном диапазоне кинетических энергий при полярных углах $\pm 90^\circ$

относительно нормали к поверхности образца с разрешением 0.5° . Изменение азимутального угла достигается за счет вращения образца вокруг нормали к его поверхности с шагом в 1° в диапазоне не менее 180° . Участок кинетических энергий ограничен 50-ью каналами, т.е. при шаге сканирования 0.1 эВ он составляет 5 эВ. Приведенный подход позволяет существенно уменьшить время измерений и получать полные 2π -картины с высоким угловым разрешением. Управление спектрометром и отображение поступающих данных осуществляется с помощью оригинальных программ, работающих в среде LabView. В процессе эксперимента формируется массив из ~ 36000 фотоэлектронных спектров, каждый спектр отвечает одному полярному и одному азимутальному углу. Распределение интенсивности фотоэмиссии по углам θ и φ дает дифракционную картину (голограмму). Для их интерпретации проводятся теоретические расчеты. Для моделирования фотоэлектронных дифракционных картин для Bi_2X_3 использовался программный код EDAC (Electron Diffraction in Atomic Clusters). Данная программа основывается на подходе многократного рассеяния, где поверхность представлена достаточно большим количеством атомов вокруг атома-эмиттера. Моделирование выполнялось с кластерами, содержащими $\sim 1500 - 1900$ атомов висмута и халькогена с радиусом 30\AA . Для каждого эмиттера создавался кластер с эмиттером в центре. Во всех расчетах рассматривались эмиттеры, находящиеся в двух самых верхних пентаслоях. Многократное рассеяние фотоэлектронов по пути к поверхности моделировалось с использованием стабильного метода итераций до достижения сходимости. Расчеты были выполнены для температуры $T=300\text{ K}$ и тепловые колебания введены посредством ненулевой температуры Дебая для атомов висмута и халькогена: θ_d^{Bi} , θ_d^{Se} , and θ_d^{Te} . Наилучшее соответствие между экспериментом и теорией получено посредством оптимизации радиуса кластера, температуры Дебая, порядка рассеяния, длины свободного пробега электрона, количества эмиттеров и других параметров. Обработка результатов РФД проводилась сотрудником УрФУ И.И. Огородниковым.

2.7 Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

Для количественного анализа водных растворов после пребывания в них порошка теллурида сурьмы использовали метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Метод ИСП-МС позволяет определять элементы от Li до U. Пределы обнаружения элементов находятся в диапазоне концентраций от 10^{-9} до 10^{-12} г/мл. Анализ

проводили на приборе ELAN DRC-II (Perkin-Elmer). Общая концентрация растворенных веществ в пробе не должна превышать 2–3 г/л, так как исследование растворов с большей концентрацией осложнен значительным матричным влиянием, приводящим к подавлению сигнала аналитического раствора, что в свою очередь приводит к ухудшению воспроизводимости и чувствительности анализа. В качестве исходных веществ для приготовления растворов сравнения использовали SbCl_3 и TeO_2 , растворенные в воде и разбавленной соляной кислоте соответственно. Концентрация полученных растворов для сурьмы составляла 2.9, 5.7, 28,6 мг/л, для теллура 3.2, 6.3, 31.6 мг/л.

Пробоподготовка и исследование методом ИСП МС были проведены дипломником кафедры неорганической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова Е.А. Гербером.

2.8 Атомно-силовая микроскопия

В данной работе метод атомно-силовой микроскопии (АСМ) использовался в полуконтактном режиме, который позволяет минимизировать механическую деградацию поверхности образца зондом АСМ. Исследования методом АСМ проводились на приборе с использованием системы подавления акустических шумов, в паре с активной системой виброизоляции. Регистрация изображений проводилась на воздухе. В качестве зонда использовались кантилеверы, имеющие треугольную форму с углом раствора $\leq 22^\circ$, радиусом закругления 10 нм.

2.9 Дифракция медленных электронов

В основе метода дифракции медленных электронов (ДМЭ) лежит дифракция электронной волны на периодической атомной структуре поверхности. Условие для конструктивной интерференции электронной волны, падающей перпендикулярно к поверхности, определяется уравнением Вульфа-Брэгга:

$$a \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (72)$$

где a – период решетки поверхности, θ – угол рассеяния, λ – длина электронной волны, а n – порядок дифракции (целое число).

Длина волны де-Бройля составляет для электрона:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e E}} \approx \sqrt{\frac{150.4}{E(\text{эВ})}} \text{ (Å)} \quad (73)$$

где m_e – масса электрона, а E – его кинетическая энергия. В диапазоне энергий 30 – 200 эВ длина волны равна $\sim 1 - 2 \text{ Å}$, т.е. соизмерима с межатомными расстояниями. Из

выражения (72-73) следует, что при увеличении длины волны углы рассеяния θ будут увеличиваться, тем самым появляется возможность разделять рефлексы от плоскостей с большим параметром решетки a . Помимо этого, глубина проникновения электронов с такими энергиями в образец не превышает 10\AA (длина свободного пробега электрона), поэтому в картину дифракции вносят вклад преимущественно один или несколько верхних атомных слоев. Благодаря использованию первичных электронов с низкой энергией (не более 200 эВ), метод дифракции медленных электронов является важным методом определения кристаллической структуры поверхности.

В данной работе метод ДМЭ использовался для подтверждения структурного совершенства чистой поверхности монокристаллов, полученных путем скола в сверхвысоком вакууме, а также для исследования явлений реконструкции и релаксации на поверхности монокристаллов. Дифракционные картины медленных электронов были получены на приборе Omicron LEED, установленном в камере пробоподготовки установки RGBL (синхротрон BESSY II). Для обеспечения лучшей поверхностной чувствительности значение энергии первичных электронов выбирали в диапазоне от 60 до 100 эВ.

2.10 Рентгеновская дифракция

Для определения фазового состава выращенных кристаллов бинарных тетрадимитов был проведен анализ методом рентгеновской дифракции. Съемка дифрактограмм проводилась в режиме сканирования по углу $2\theta-\omega$ с использованием излучения $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.540605 \text{\AA}$) при параметрах рентгеновского источника 45 кВ и 40 мА. Исходные кристаллы были сняты с применением гибридного 4-кристалльного монохроматора Ge(220) на первичном пучке с щелью расходимости $1/2^\circ$. Двумерный полупроводниковый детектор работал в режиме 0D. Кривые качания записаны при условиях ω -сканирования. Для определения фазового состава и параметров решетки была реализована геометрия Брега-Брентано. Щель расходимости установлена $1/2^\circ$, противорассеивающая щель - 1° , щель Соллера - $0,04$ рад, дополнительно были установлены β -фильтр и противорассеивающий нож. Для съемки использовался двумерный полупроводниковый детектор в режиме работы 1D. Для порошковой дифракции образцы были отдельно подготовлены: образец кристалла растирался в агатовой ступке под слоем гептана с последующим отжигом в вакууме при 300°C в

течении суток для снятия механических напряжений. В качестве внутреннего стандарта использовался германий.

2.11 Квантово-механический расчет в рамках теории функционала плотности

Теоретическое моделирование структур, возникающих при адсорбции и химической реакции, проводилось квантово-механическим моделированием в рамках теории функционала плотности (ТФП) с применением метода присоединённых плоских волн в приближении обобщённого градиента электронной плотности PW-GGA (программный пакет VASP). Для всех элементов основные электроны описывались стандартными псевдопотенциалами для метода присоединённых плоских волн с использованием проекционных функций (PAW). Рассматривалось от 1 до 5 пентаслоев, разделённых слоями вакуума толщиной около 10 Å. Параметр a элементарной ячейки гексагональной решетки был зафиксирован и равен расчетному объемному значению, тогда как координаты всех атомов варьировались. Химический сдвиг основных уровней рассчитывался в приближении начального состояния как расчётное изменение электростатических потенциалов, создаваемых остальными ядрами и электронами, на атомных центрах. Все расчеты для данной работы проведены к.х.н. Волыховым А.А.

Глава 3 Строение и электронная структура атомарно-чистых поверхностей

Для исследования взаимодействия атомарно-чистой поверхности с кислородом и водой необходимо знать состав и кристаллическую структуру поверхности, включая возможное наличие реконструкции и релаксации верхнего атомного слоя, его состав (терминирование), а также реальную структуру (микрорельеф). Вышеприведенные особенности могут в существенной степени влиять на скорость взаимодействия молекул реагента с поверхностью. Более того, как известно из литературных источников (см. Главу 1), качество исходного монокристалла (состав, количество и тип дефектов) может влиять на скорость и механизм реакции. Поэтому данная глава посвящена характеристике исходных кристаллов, а также строению и электронной структуре атомарно-чистых поверхностей.

3.1 Характеристики объема исходных кристаллов

3.1.1 Внешний вид исходных кристаллов

Кристалл после синтеза имеет форму ростовой ампулы, оптический снимок которого представлен на Рисунке 3.1а. Образцы для последующего анализа выделялись из исходного кристалла путем раскола на отдельные блоки с близкой кристаллографической ориентацией (если таковые имеются). Далее блоки отслаивались скальпелем вдоль направления слоев для образования кристаллов в форме параллелепипеда (Рисунок 3.1б) с латеральными размерами около 1-2 см и высотой около 0,3-0,5см.



6



Рисунок 3.1 - Оптические снимки исходных кристаллов. (а) Вид кристалла после вскрытия ростовой ампулы. (б) Вид сколотых частей кристалла, подготовленных для анализа.

Поверхность подготовленных образцов является достаточно гладкой и имеет зеркальное отражение. При этом отчетливо видно, что поверхность (111) имеет разный наклон в различных местах кристалла, что может свидетельствовать о том, что кристаллы имеют блоки, разделенные малоугловыми границами. Исследование кристаллической структуры будет проведено далее в работе.

3.1.2 Электронные свойства кристаллов

Для кристаллов теллурида и селенида висмута были проведены измерения эффекта Холла для определения концентрации носителей заряда и их подвижности. Результаты измерений для исследуемых в данной работе соединений представлены в Таблице 3.1.

Таблица 3.1 - Концентрация носителей заряда (n) и подвижность носителей заряда (μ) для исследуемых кристаллов

Материал	$n \cdot 10^{-19}, \text{см}^{-3}$ ($T=4.2 \text{ К}$)	$\mu, \text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ ($T=4.2 \text{ К}$)
Bi_2Se_3	3.5	1220
Bi_2Te_3	0.8	1100

3.1.3 Структурное совершенство кристаллов

Исходя из проведенного литературного обзора (см. Главу 1) наличие побочных фаз в исследуемых соединениях может существенно повлиять на реакционную способность поверхности кристалла. Поэтому исследуемые кристаллы были проанализированы методом рентгеновской дифракции. Для всех трех исследуемых бинарных соединений была проведена съемка симметричного рефлекса (111) при сканировании в координатах $2\theta-\omega$ (Рисунок 3.2-3.4). Так, на дифрактограммах (Рисунок 3.2-3.4) для всех соединений, кроме теллурида сурьмы, видны лишь пики, отвечающие различным порядкам

дифракции от плоскости (111), что подтверждает основную кристаллографическую ориентацию образцов (111) в ромбоэдрическом представлении. На дифрактограмме теллурида сурьмы присутствует малоинтенсивный пик при $2\theta \approx 50,5^\circ$. Данное отражение могло появиться в связи с наличием сильных изгибов поверхности из-за пластичности образца.

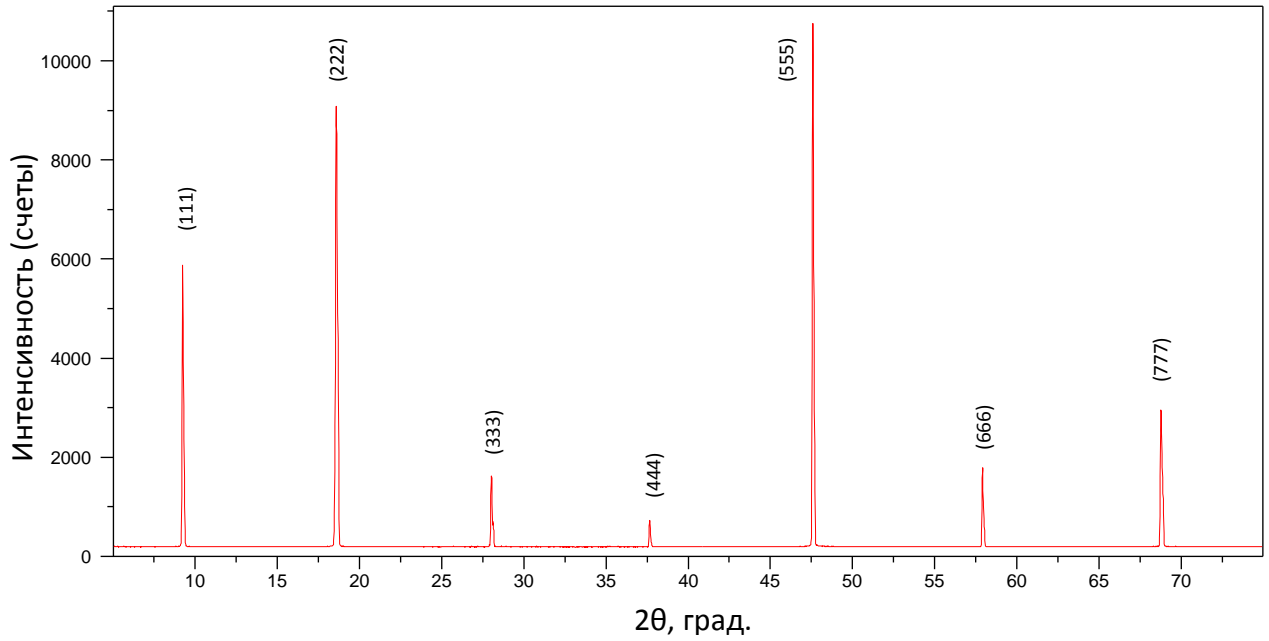


Рисунок 3.2 - Рентгеновская дифрактограмма для кристалла Bi₂Se₃ (111) для симметричного рефлекса (111).

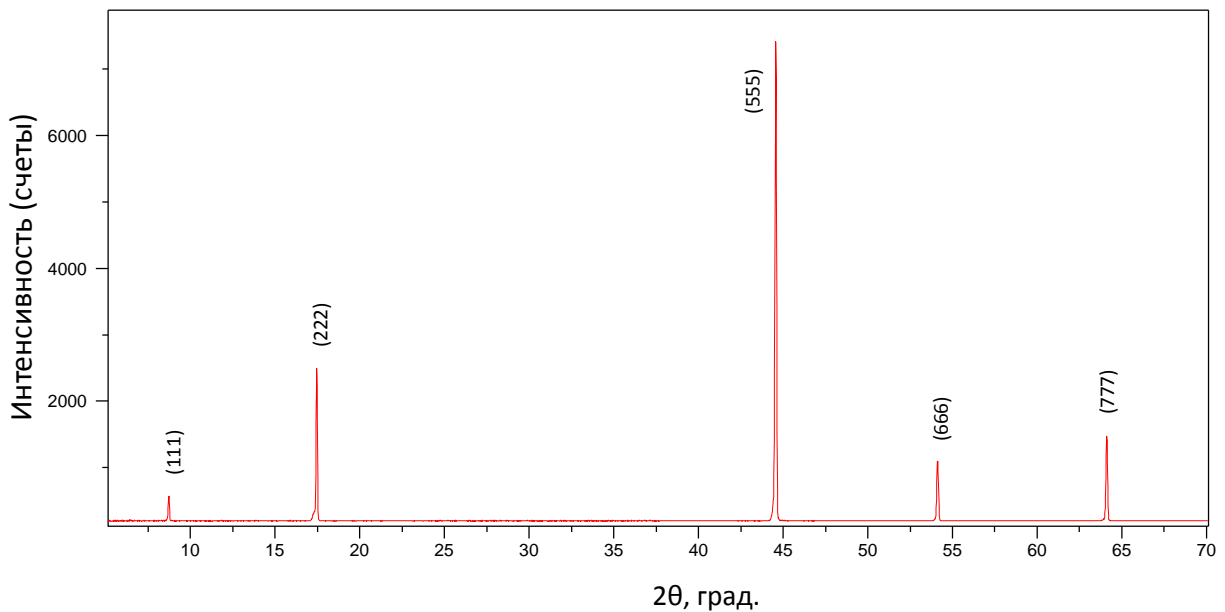


Рисунок 3.3 - Рентгеновская дифрактограмма для кристалла Bi₂Te₃ (111) для симметричного рефлекса (111).

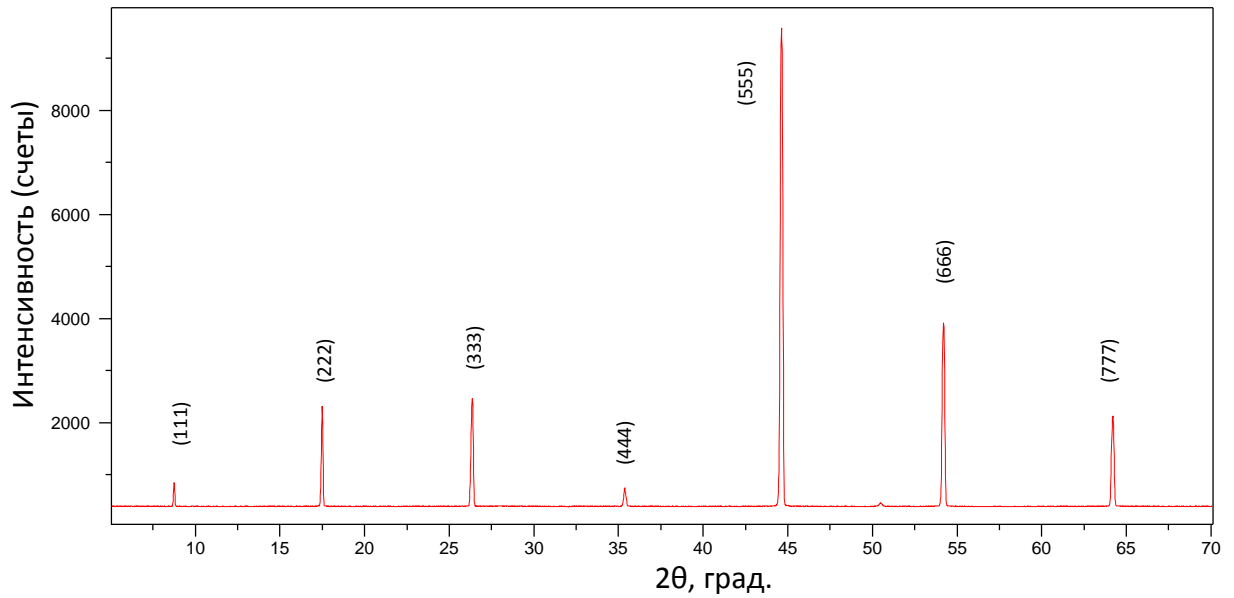
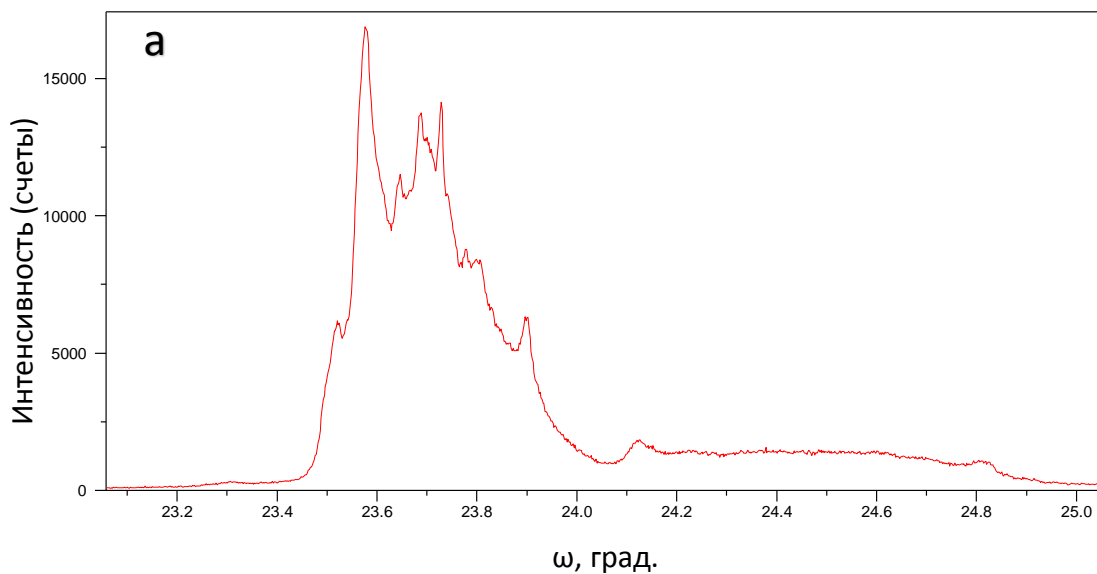


Рисунок 3.4 - Рентгеновская дифрактограмма для кристалла Sb_2Te_3 (111) для симметричного рефлекса (111).

Для оценки монокристалличности были получены кривые качания для всех образцов для симметричного рефлекса (555). Размер области анализа составлял $\approx 100\text{мкм} \times 10\text{мм}$. Кривые качания при сканировании по углу ω представлены на Рисунке 3.5(а-в). Исследуемые образцы имеют в своей структуре монокристаллические блоки, слегка разориентированные по меньшей мере вдоль оси c гексагональной ячейки друг относительно друга не более чем на 5 градусов (для Bi_2Se_3 не более 1,5 град.).



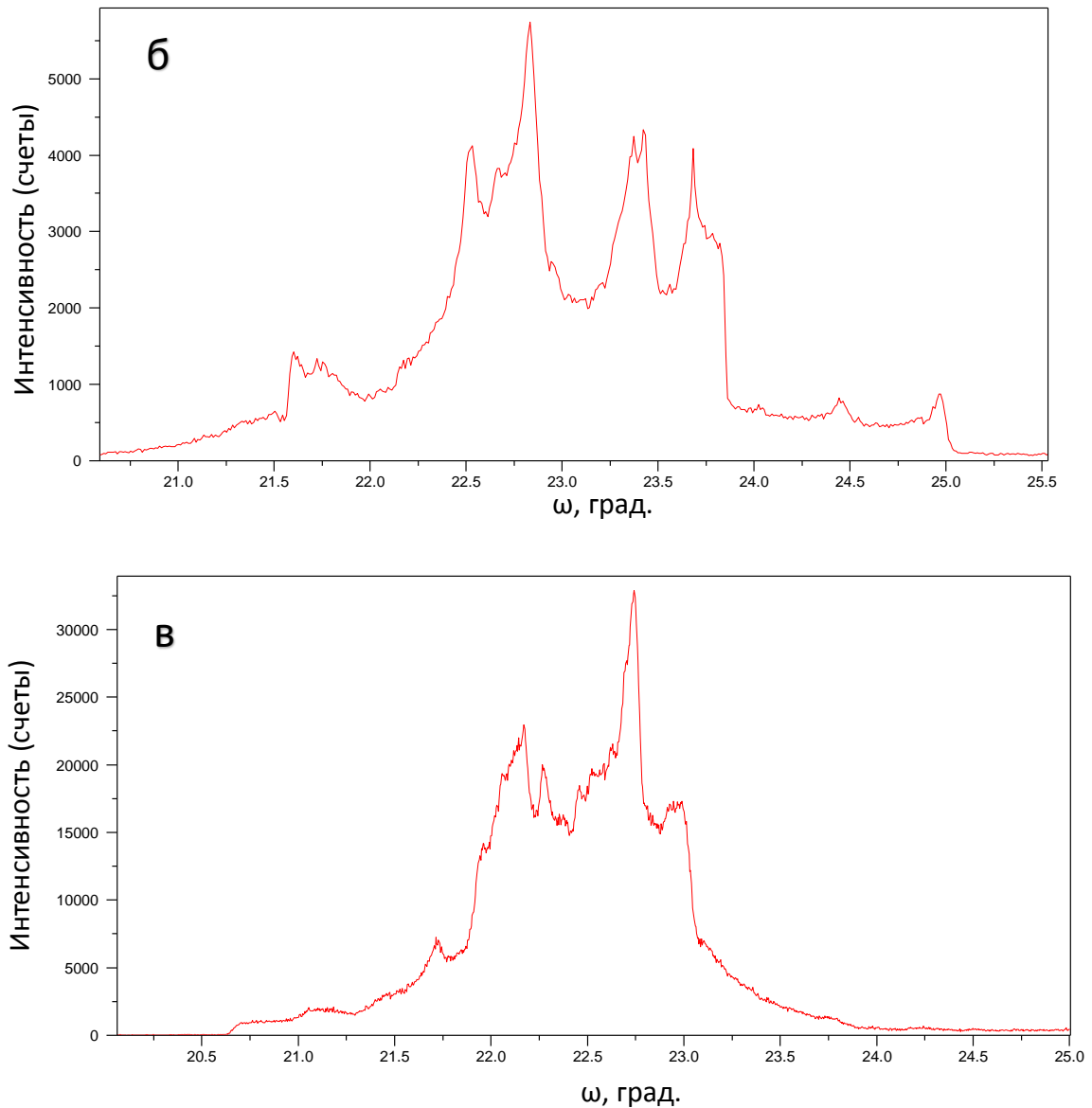


Рисунок 3.5 – Кривые качания (ω -сканирование) для симметричного рефлекса (555) для кристалла (а) $\text{Bi}_2\text{Se}_3(111)$, (б) $\text{Bi}_2\text{Te}_3(111)$, (в) $\text{Sb}_2\text{Te}_3(111)$.

Стоит отметить, что по механическим свойствам данные кристаллы достаточно мягкие, и для большинства образцов толщина не достаточна для создания жесткой структуры, вследствие чего образец имеет волнистый рельеф с малым радиусом кривизны, что вносит свой вклад в уширение кривой качания. Таким образом, в виду наложения пиков от различных блоков, а также существенного вклада от кривизны поверхности определение полуширины пика и последующий анализ плотности дислокаций затруднен. Тем не менее на основании полученных данных можно сделать вывод, что кристаллы соединений имеют блочную структуру с малоугловыми границами.

Для определения фазового состава (возможного наличия микровключений) и параметров решетки исследуемых соединений была проведена дополнительная

подготовка образцов, заключающаяся в помоле исходного кристалла и последующего отжига. Отжиг проводился для снятия внутренних напряжений и релаксации образовавшихся в процессе помола дефектов. В качестве внутреннего стандарта выбран порошок германия. Более подробная методика представлена в Главе 2. Порошковые дифрактограммы для Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 представлены на Рисунках 3.6-3.8 с наложением на пики карточек от соответствующих им соединений.

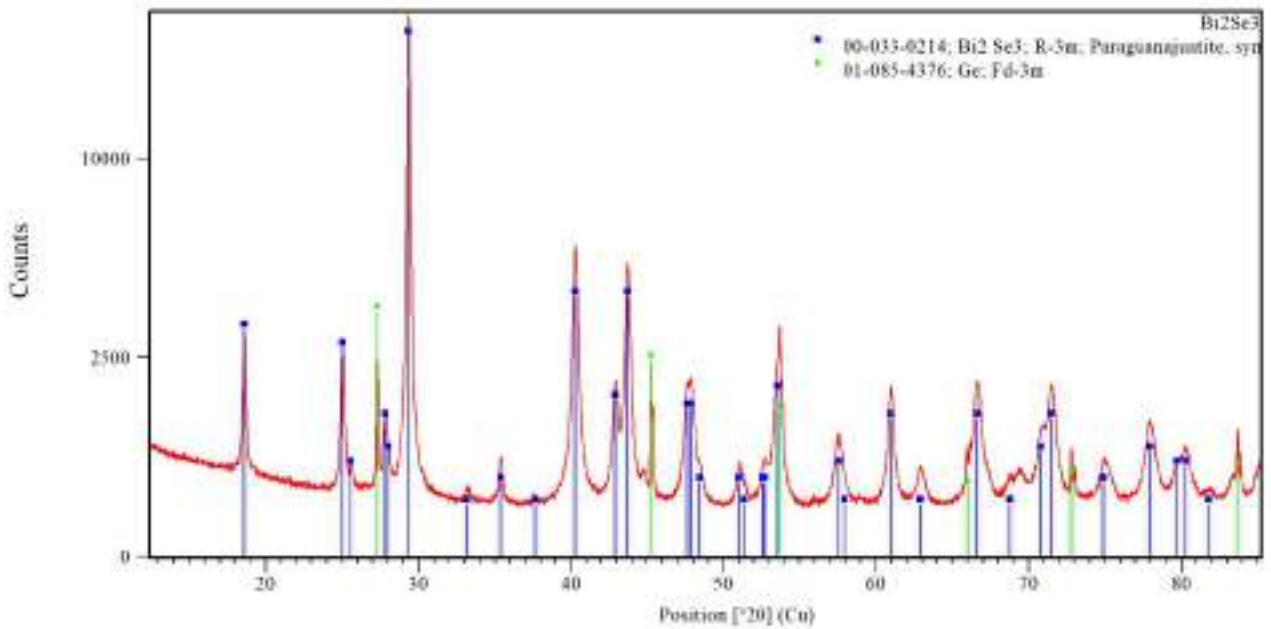


Рисунок 3.6 - Рентгеновская порошковая дифрактограмма для Bi_2Se_3 (помол + отжиг) + Ge (внутренний стандарт).

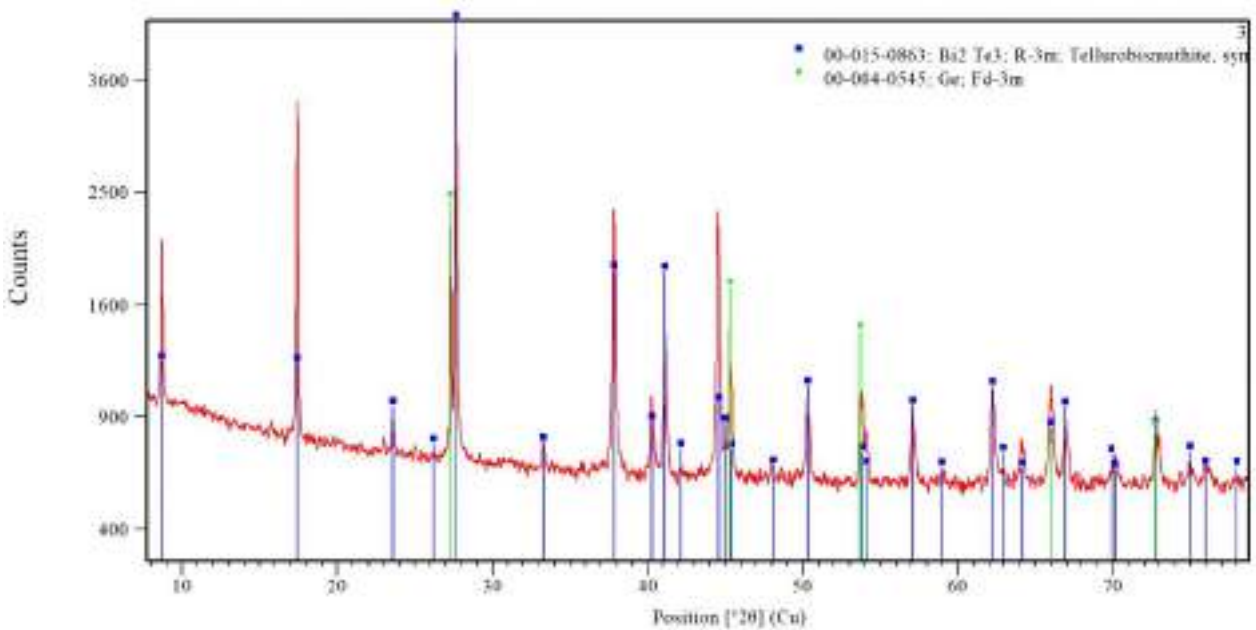


Рисунок 3.7 - Рентгеновская порошковая дифрактограмма для Bi_2Te_3 (помол + отжиг) + Ge (внутренний стандарт).

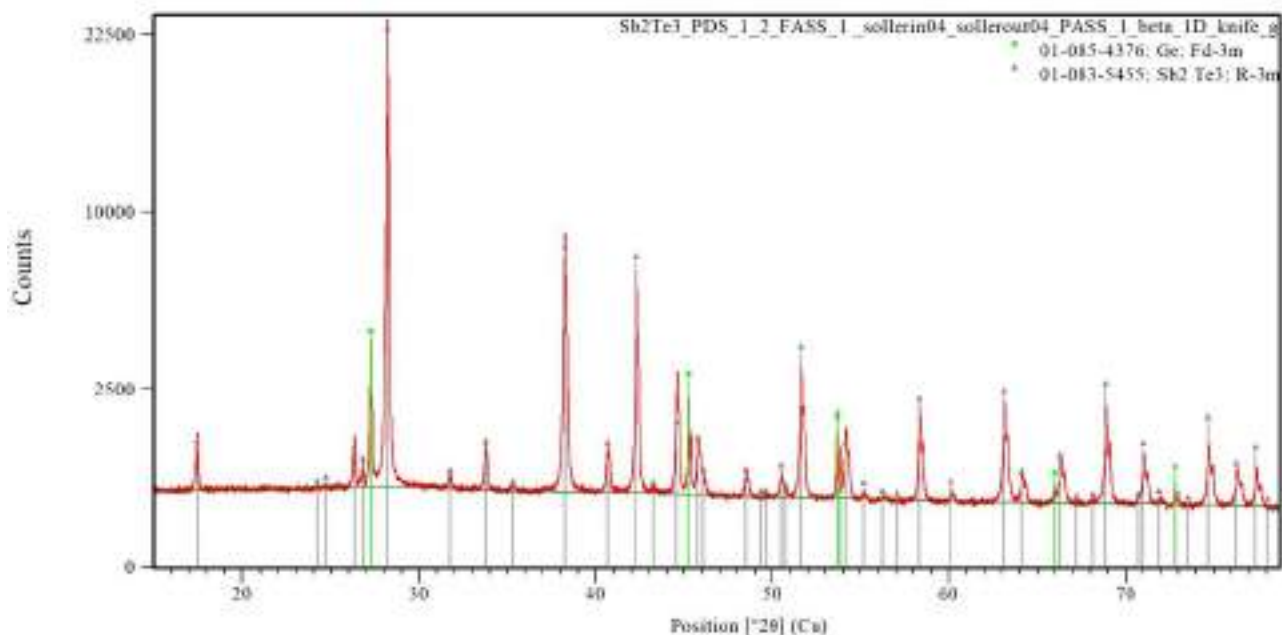


Рисунок 3.8 - Рентгеновская порошковая дифрактограмма для Sb_2Te_3 (помол + отжиг) + Ge (внутренний стандарт).

Все рефлексы на дифрактограммах описываются одной фазой бинарного тетрадимита стехиометрии A_2B_3 ромбоэдрической сингонии и кубической фазой германия (внутренний стандарт). Рефлексов примесных фаз не обнаружено. Параметры решетки для каждого соединения представлены в Таблице 3.2.

Таблица 3.2 - Параметры элементарной ячейки исследуемых бинарных соединений. В скобках указаны значения для карточки из базы данных PDF2 для каждого соединения

Соединение (номер карточки из базы данных PDF2)	Параметр $a=b$, Å	Параметр c , Å
Sb_2Te_3 (PDF №01-083-5993)	4,267 (4,2674(4))	30,441 (30,450(3))
Bi_2Te_3 (PDF №01-080-6959)	4,388 (4,3896(2))	30,504 (30,5019(10))
Bi_2Se_3 (PDF №00-033-0214)	4,138 (4,1396(4))	28,632 (28,636(4))

Полученные значения параметров решетки хорошо согласуются с литературными данными.

3.2 Характеристики поверхностей сколов кристаллов

Атомная структура поверхности скола кристаллов халькогенидов висмута и сурьмы остается до конца не изученной. В литературе имеются противоположные данные о том, атомами какого вида терминирована поверхность (111). Так исследования методом спектроскопии рассеяния медленных ионов (СРМИ), которое является одним из немногих методов, позволяющих измерить элементный состав самого верхнего атомного слоя, позволяет заключить о терминировании поверхности атомами Bi [101]. Однако

данные дифракции медленных электронов (ДМЭ) и рентгеновской дифракции в скользящем падении пучка (РДСПП) полностью согласуются со структурными моделями, полученными из объемной структуры в результате скола вдоль Ван-дер-Ваальсовой щели, предполагающее терминирование атомами селена [102]. Аналогичным образом сообщалось о терминировании атомами теллура поверхности Bi_2Te_3 (111) [103]. Для выяснения этого вопроса и прецизионного определения атомной структуры поверхности в данной работе применялся метод рентгеновской фотоэлектронной дифракции (РФД), который имеет ряд преимуществ. Метод РФД сочетает в себе элементную специфичность метода СРМИ и поверхностную чувствительность метода ДМЭ со структурной точностью ДМЭ и РДСПП. Таким образом, метод РФД, объединяя в себе преимущества, лишен недостатков, присущих методам СРМИ и ДМЭ: возможное повреждение поверхности в методе СРМИ и отсутствие элементной чувствительности и, следовательно, более сильная зависимость от исходного предположения о структуре поверхности в случае использования ДМЭ. Интерпретация результатов осуществлялась в том числе с помощью рентгеновской фотоэлектронной голографии (РФГ), что дает возможность не использовать начальное предположение о структуре поверхности. Дифракция медленных электронов также применялась в данной работе для проверки качества скола. Дополнительную информацию о наличии реконструкции поверхности может предоставить метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС) с высоким энергетическим разрешением. Кроме того, не менее важным является изучение морфологии чистой поверхности, исследование которой проводилось с помощью метода атомно-силовой микроскопии (АСМ). В заключении будут приведены данные электронной структуры поверхности, полученные с помощью метода РФЭС с угловым разрешением (РФЭС УР), которые будут необходимы в качестве исходной точки для изучения влияния адсорбции кислорода и воды на электронную структуру поверхности.

3.2.1 Результаты исследования морфологии поверхности монокристаллов Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Sb_2Te_3 методом атомно-силовой микроскопии

Морфологию скола изучаемых монокристаллов исследовали при помощи атомно-силовой микроскопии. Поверхность образцов имеет террасы высотой кратной толщине пентаслоя (≈ 1 нм). Пример изображения рельефа поверхности приведен на Рисунке 3.9а для теллурида висмута, голубой стрелкой отмечено направление профиля сканирования,

представленного ниже. Отчетливо видно, что области вне ступеней являются атомарно гладкими. На профиле по линии видно два типа перепада высот около 1 и 2 нм, что соответствует 1 и 2 пентаслоям. При сколе внешний пентаслой образовал структуру из линий и направленных удлиненных треугольников, что предположительно может быть связано с наличием собственных или созданных при сколе дефектов в кристалле. При этом важно отметить, что плотность ступеней может отличаться от скола к сколу. Данное различие продемонстрировано на Рисунке 3.9а и 3.9б, на котором представлена типичная поверхность для двух разных сколов. Поэтому далее будут представлены изображения рельефа поверхности для наиболее типичных поверхностей каждого соединения.

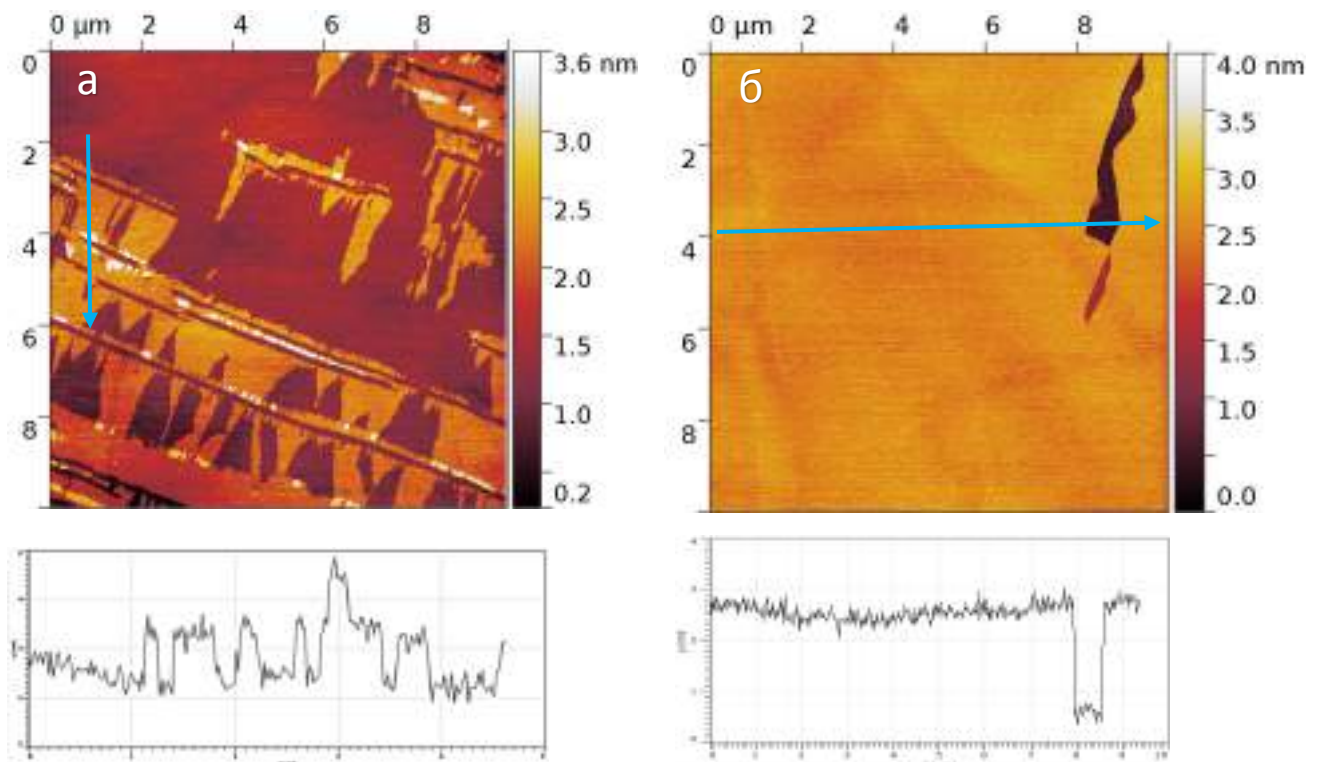


Рисунок 3.9 - Различия в морфологии поверхности Bi_2Te_3 в зависимости от скола/области (а) – скол №1, (б) – скол №2. Размер области сканирования $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. Изображения приведены с линейным профилем сканирования, обозначенным голубой стрелкой. Высота около 1 нм соответствует одному пентаслою

Из изображений на Рисунке 3.10 видно, что поверхность селенида висмута имеет минимальное количество ступеней по сравнению с остальными соединениями. При этом поверхность пленки Bi_2Se_3 более развитая, покрытая пирамидальными островками с эшелонами ступеней в связи особенностями процесса роста пленки.

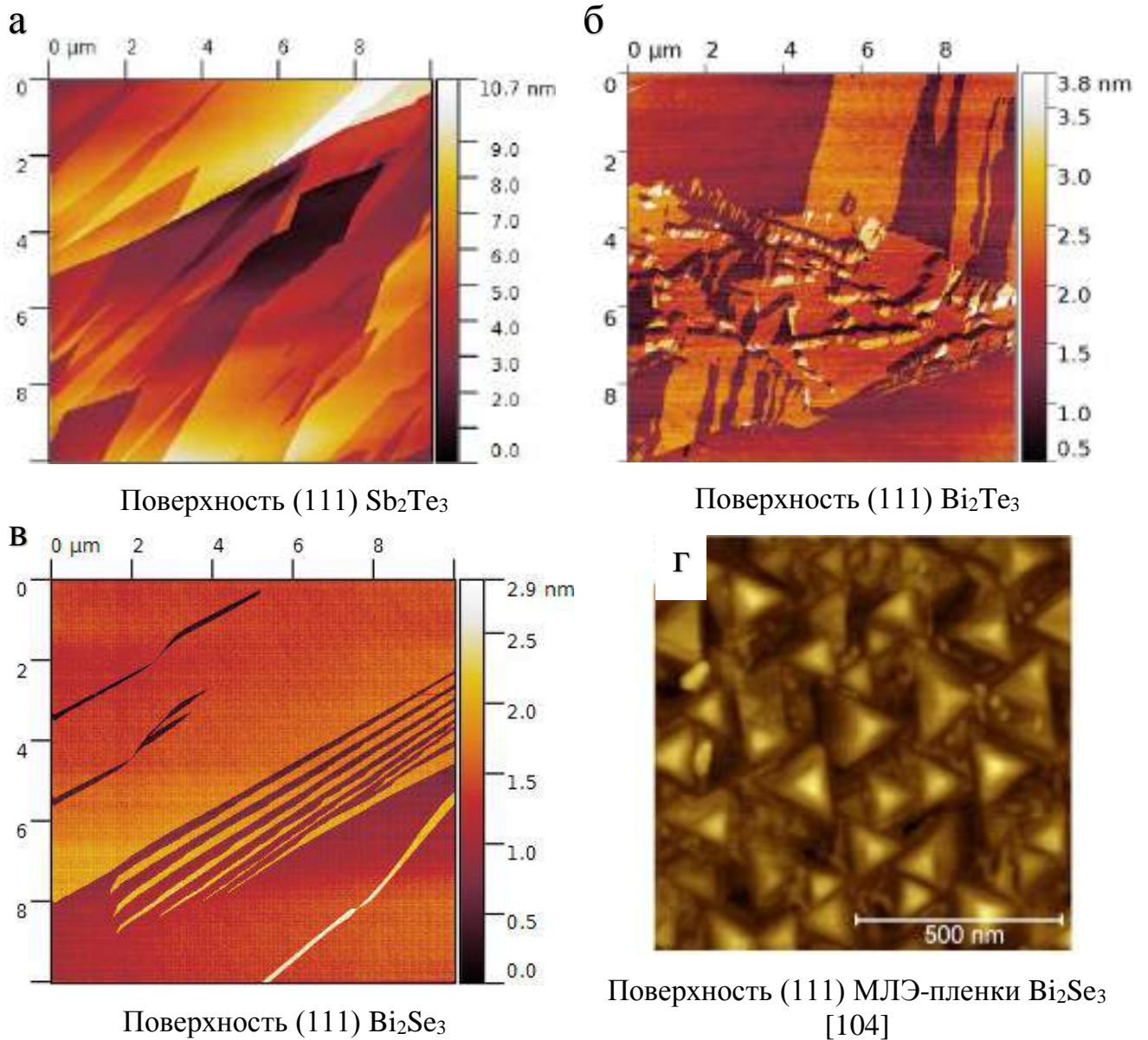


Рисунок 3.10 - АСМ-изображения поверхностей (111) монокристаллов (а) Sb_2Te_3 , (б) Bi_2Te_3 , (в) Bi_2Se_3 , а также МЛЭ-пленки Bi_2Se_3 (г)

Для поверхности теллурида сурьмы наиболее характерно образование участков вытянутой треугольной формы, направленных в одну сторону. При этом разброс количества пентаслоев на участке в $10 \times 10 \text{ мкм}^2$ составляет около 4-5 пентаслоев, что отличает теллурид сурьмы от теллурида и селенида висмута, для которых типично 2-3 пентаслоя. Более того, по оценке среднее количество ступеней для теллурида сурьмы больше, чем для теллурида и селенида висмута. Возможно, такое различие в морфологии поверхности для теллурида сурьмы связано с наличием в большем количестве антиструктурных дефектов, что способствует разрыву слоев в направлении, перпендикулярном поверхности.

3.2.2 Результаты исследования поверхностей методом дифракции медленных электронов

Характерный пример картины электронной дифракции для атомарно-чистой поверхности Bi_2Te_3 (111) представлен на Рисунке 3.11а. На электронограмме видно наличие рефлексов в виде шестиугольника, соответствующего оси зоны (111) (Рисунок 3.11б). Рефлексы являются четкими и единичными, что свидетельствует о монокристалличности поверхности в области зондирования и ее чистоте. Аналогичные картины получали для всех исследуемых образцов в каждом эксперименте в целях проверки качества и чистоты исходных поверхностей.

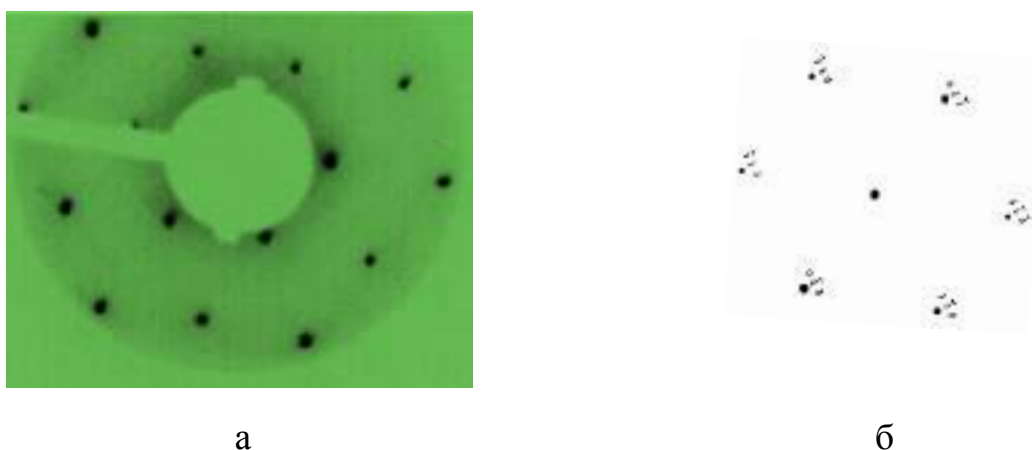


Рисунок 3.11 - (а) Картина дифракции медленных электронов для Bi_2Te_3 (111) при энергии электронов равной 55 эВ; (б) Фрагмент обратной решетки для оси зоны (111) кристаллографической группы $R\bar{3}m$

3.2.3 Химическое состояние атомов на поверхности

Химическое состояние атомов на поверхности кристаллов (111) определялось методом РФЭС. Обзорные РФЭ-спектры для исследуемых соединений представлены на Рисунках 3.12-3.14. Помимо основных элементов исследуемых соединений на обзорных спектрах присутствует слабый пик $\text{C}1s$ от поверхностных загрязнений, так как скол осуществлялся на воздухе. РФЭ-спектры для Sb_2Te_3 (Sb 4d, Te 4d), Bi_2Se_3 (Bi 5d, Se 3d), Bi_2Te_3 (Bi 5d, Te 4d) представлены на Рисунках 3.15-3.17, соответственно. РФЭ-пик для основного уровня Bi 5d имеет асимметрию. Асимметрия линий спектров Bi высокого разрешения описывается с высокой точностью функцией Дониаха–Сунджика [105]. Спектры основных уровней были получены с высоким энергетическим разрешением на синхротронном источнике. Энергия пропускания анализатора составляла 2 эВ. Энергия фотонов была выбрана 125 эВ для обеспечения наибольшей поверхностной

чувствительности, которая составила $\approx 1,5$ нм. На РФЭ-спектрах черными точками представлены экспериментальные данные, рассчитанные спектры как свертка функций Гаусса и Лоренца обозначены красной линией, синяя линия – смоделированная линия фона по методу Ширли [106].

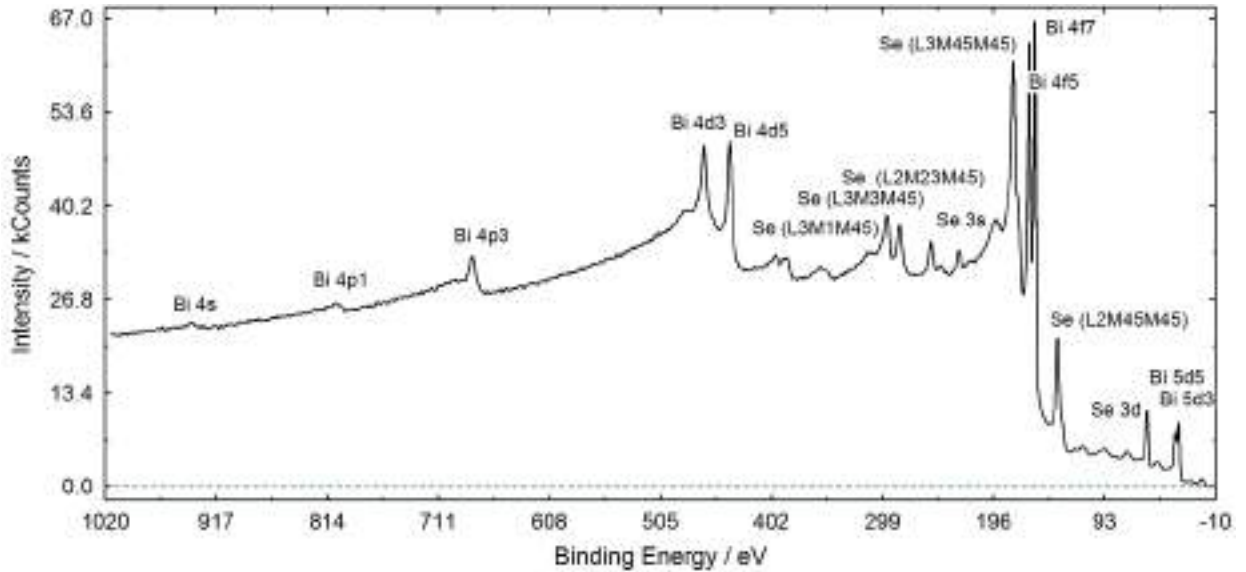


Рисунок 3.12 - Обзорный РФЭ-спектр для Bi_2Se_3 .

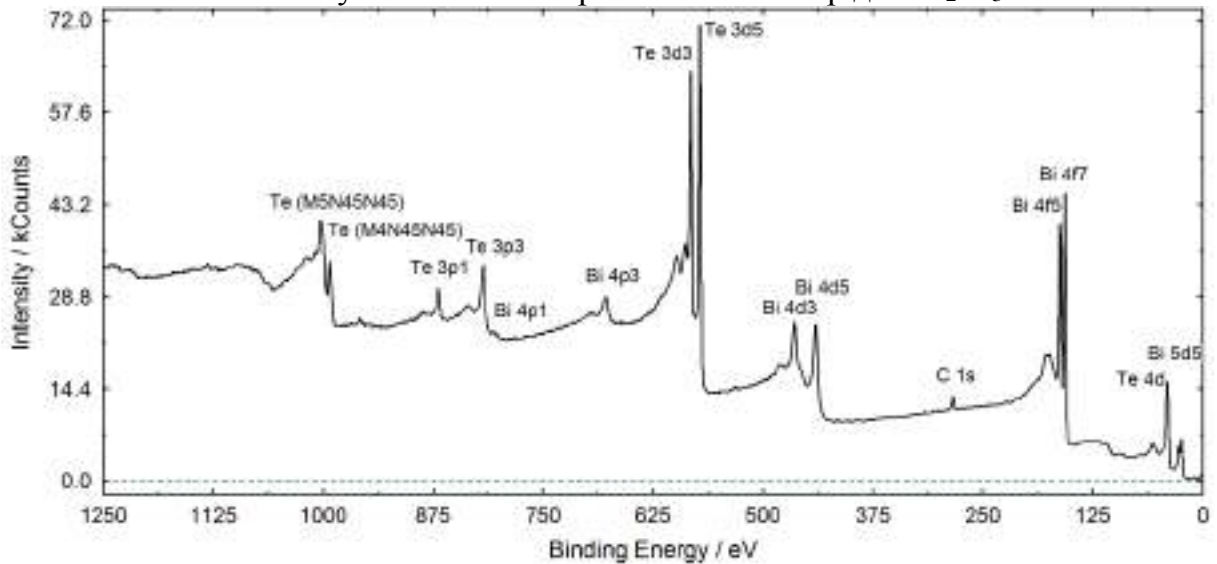


Рисунок 3.13 - Обзорный РФЭ-спектр для Bi_2Te_3 .

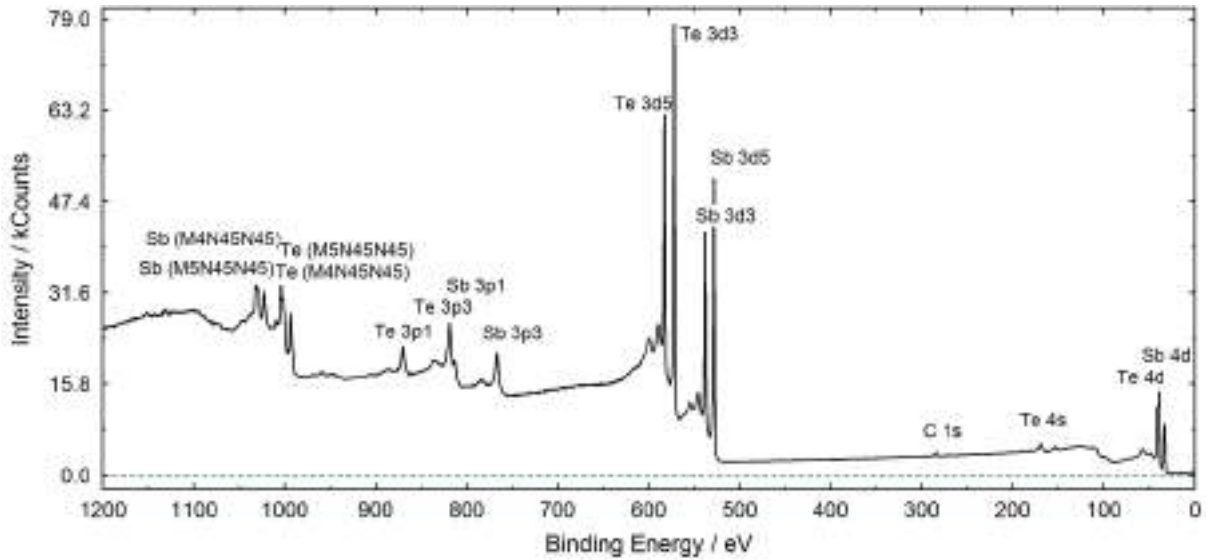


Рисунок 3.14 - Обзорный РФЭ-спектр для Sb_2Te_3 .

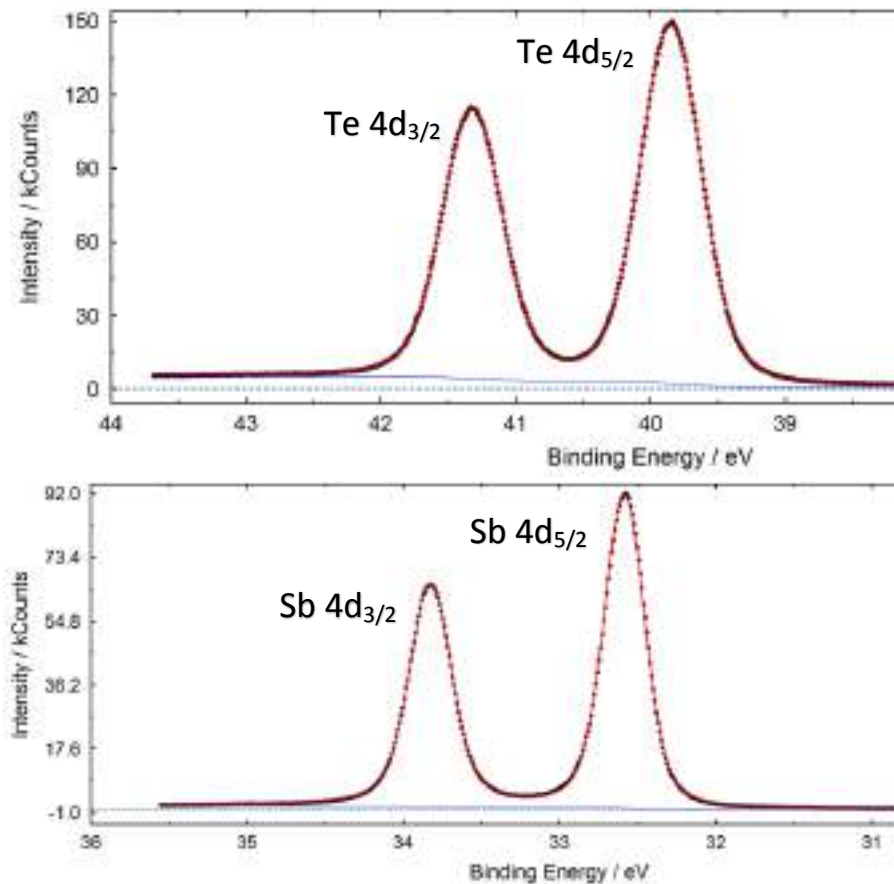


Рисунок 3.15 - РФЭ-спектр чистой поверхности для основных уровней Sb 4d и Te 4d монокристалла Sb_2Te_3 (111).

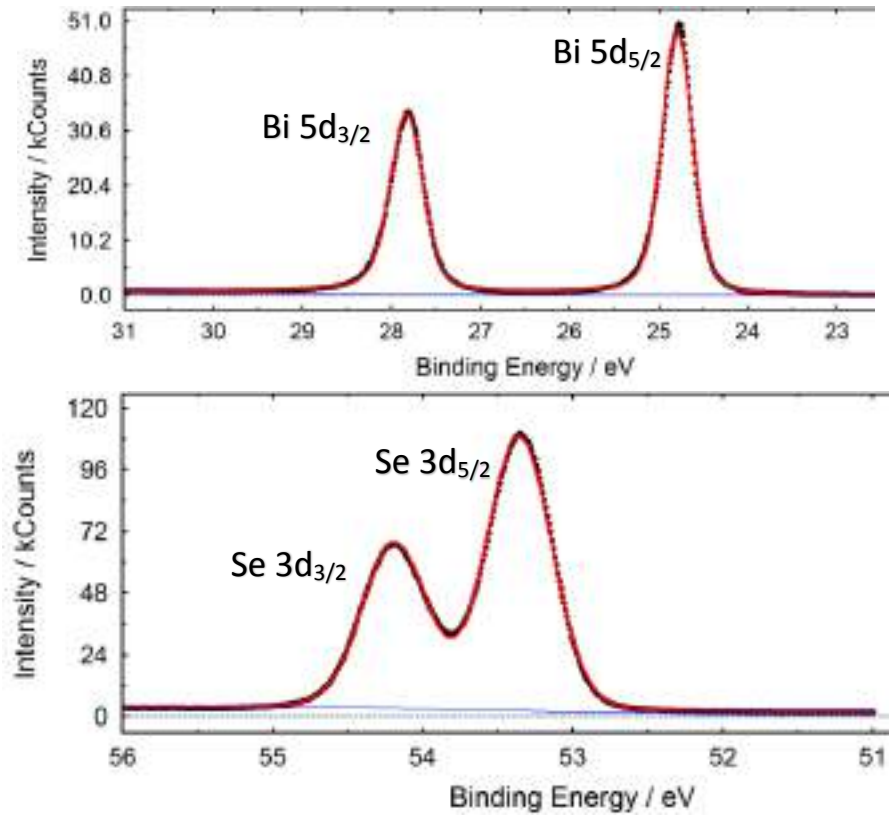


Рисунок 3.16 – РФЭ-спектр чистой поверхности для остовных уровней Se 3d и Bi 5d монокристалла Bi₂Se₃ (111).

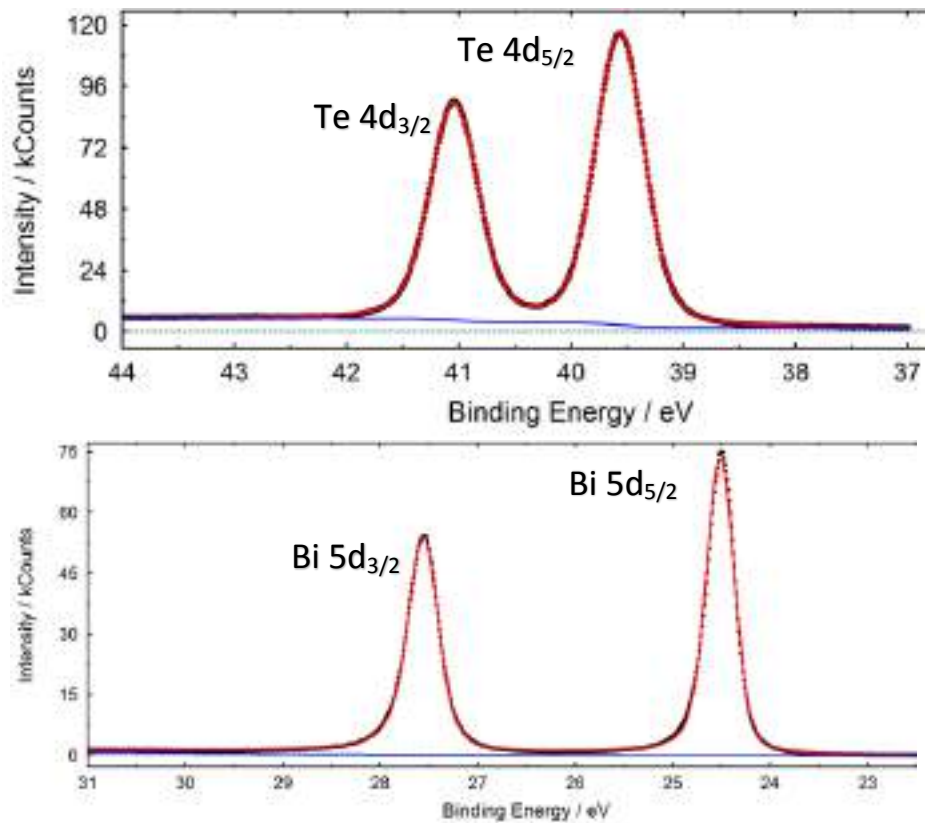


Рисунок 3.17 – РФЭ-спектр чистой поверхности для остовных уровней Te 4d и Bi 5d монокристалла Bi₂Te₃ (111).

РФЭ-спектры каждого основного уровня представляют собой один дублет, что соответствует единственному химическому состоянию атомов при заданном приборном разрешении и ПШПВ для каждого пика. Таким образом, можно предположить, что нет значимого различия в химическом состоянии атомов на поверхности и атомов в приповерхностном слое, что в свою очередь означает отсутствие реконструкции поверхности. Отсутствие реконструкции можно объяснить тем, что образование поверхности происходит за счет разрыва очень слабых Ван-дер-Ваальсовых связей, тем самым не происходит значимого увеличения в поверхностной энергии, а значит не создается предпосылок для реконструкции поверхности.

Значения энергий связи и ПШПВ для компонент Гауссиана и Лоренциана для каждого соединения, а также электроотрицательность и рассчитанная ионность связи представлены в Таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Параметры РФЭ-спектров, значение электроотрицательности и ионности связи

Соединение	Уровень энергии	ПШПВ, эВ Гаусс./Лоренц.	Общая ПШПВ	Энергия связи, эВ*	ЭО**	Ионность связи***
Bi ₂ Se ₃	Bi5d	0,3/0,13	0,43	24,81	1,9	0,35
	Se3d	0,49/0,05	0,54	53,37	2,55	
Bi ₂ Te ₃	Bi5d	0,28/0,1	0,38	24,51	1,9	0,11
	Te4d	0,44/0,14	0,58	39,57	2,1	
Sb ₂ Te ₃	Sb4d	0,25/0,12	0,37	32,60	2,05	0,03
	Te4d	0,45/0,15	0,60	39,86	2,1	

*Погрешность определения энергии связи составляет $\pm 0,05$ эВ.

**Электроотрицательность по Л. Поллингу [107].

*** $\delta = (\Delta X_{AB} / \Delta X_{CsF}) \delta_{CsF}$, где ΔX_{CsF} — разность электроотрицательностей в соединении CsF, степень ионности связи которого принимается за 1.

В значение ПШПВ функции Гаусса входит приборное уширение, которое для используемых параметров съемки (постоянная фокуса $C_{ff}=2,25$, дифракционная решётка с 1200 линиями/мм, энергия фотонов 125 эВ, энергия пропускания анализатора 2 эВ) составляет не более 50 мэВ [95], [108]. Таким образом, при экспериментально наблюдаемой ПШПВ более 370 мэВ вкладом приборного уширения в общую ПШПВ можно пренебречь. Тогда ПШПВ для компоненты функции Гаусса отвечает фоновому уширению, а ПШПВ компоненты функции Лоренца – времени жизни основной дырки. Сравнивая значения ПШПВ, можно увидеть, что фоновое уширение для катионов меньше, чем для анионов. При этом значение времени жизни основной дырки одинаково с учетом погрешности для всех указанных уровней энергии электронов за исключением

уровня Se 3d, для которого ПШПВ компоненты Лоренциана меньше, чем для других уровней, что соответствует большему времени жизни дырки для Se 3d.

На экспериментально определяемую энергию связи электрона влияет два эффекта: эффект начального состояния и эффект конечного состояния. В эффекте начального состояния основную роль играет изменение электростатического потенциала при образовании химической связи относительно простого вещества. Из Таблицы 3.3 видно, что ионность связи уменьшается в ряду $\text{Bi}_2\text{Se}_3 > \text{Bi}_2\text{Te}_3 > \text{Sb}_2\text{Te}_3$, а самым электроотрицательным (ЭО) атомом является селен, при этом наименьшее значение ЭО имеет висмут. Таким образом, можно предположить, что наибольшая энергия связи будет у электронов на уровне Te 4d в теллуриде сурьмы, а у электронов на уровне Bi 5d в селениде висмута. Но для определения эффекта начального состояния из экспериментальной энергии связи нужно вычислить изменение энергии связи, вносимое эффектом конечного состояния. Данный эффект связан с влиянием дополнительного потенциала, возникающего за счет образования дырки на основном уровне, на вылетающий фотоэлектрон. Данный эффект можно вычислить, используя так называемый Оже-параметр (α) [109]:

$$\alpha = E_b(C'') + E_k(CC'C'') = \text{const} + 2R_{ea} \quad (74)$$

где $E_b(C'')$ – энергия связи основного электрона на уровне C'' , $E_k(CC'C'')$ – кинетическая энергия Оже-электрона, образовавшегося при Оже-переходе $CC'C''$, R_{ea} – энергия межатомной релаксации.

Для определения вклада эффекта конечного состояния в полученную энергию связи необходимо рассчитать изменение половины Оже-параметра ($d\alpha/2$) для простого вещества и его соединения. Расчет Оже-параметра можно произвести только для теллура и сурьмы для спектров, полученных на лабораторном РФЭ-спектрометре. Для сравнения эффекта начального состояния возможно использовать только расчет для теллура, так как данный атом представлен хотя бы в двух исследуемых соединениях. Энергия связи в начальном состоянии рассчитывается как разность экспериментальной энергии связи и значения $d\alpha/2$. Результаты расчетов приведены в Таблице 3.4 для Оже-параметра, исходя из следующих уровней энергии:

$$\alpha = 3d_{5/2} - L_3M_{4,5}M_{4,5} \quad (75)$$

Таблица 3.4 – Результаты расчета Оже-параметра для теллура в теллуриде сурьмы и теллуриде висмута. Значения приведены в электрон-вольтах

Химическое состояние теллура	α (Te ⁰)	E_b (Te3d _{5/2}), в A ₂ Te ₃	E_k (L ₃ M _{4,5} M _{4,5}), в A ₂ Te ₃	α (A ₂ Te ₃)	$d\alpha/2$
Te (Sb ₂ Te ₃)	1064,9	572,4	492,7±0.3	1065,1	-0,1±0,2
Te (Bi ₂ Te ₃)	1064,9	572,1	492,5±0.3	1064,6	0,15±0,2

Проведенные расчеты (Таблица 3.4) показывают, что значения эффекта конечного состояния для теллурида висмута и теллурида сурьмы близки и достоверно не различаются в виду большой погрешности определения кинетической энергии Оже-электронов. С учетом того, что разность энергий связи уровня Te 3d (также, как и Te 4d) для Sb₂Te₃ и Bi₂Te₃ равна ≈0,3 эВ, достоверно разделить влияния эффектов начального и конечного состояния не представляется возможным.

3.2.4 Результаты исследования методом рентгеновской фотоэлектронной дифракции для поверхностей Bi₂Se₃ (111) и Bi₂Te₃ (111)

На Рисунке 3.18 показаны картины дифракции фотоэлектронов для основных уровней Bi 4f и Se 3d, полученные при использовании различных кинетических энергий электронов в диапазоне от 100 до 850 эВ для поверхности Bi₂Se₃ (111). Изменяя кинетическую энергию, можно изменять глубину зондирования. Однако следует учитывать то, что при больших энергиях преобладает прямое рассеяние, а при малых – существенен вклад обратного рассеяния, которое сложнее моделировать. Кроме того, при малых кинетических энергиях вклад многократного рассеяния возрастает [110].

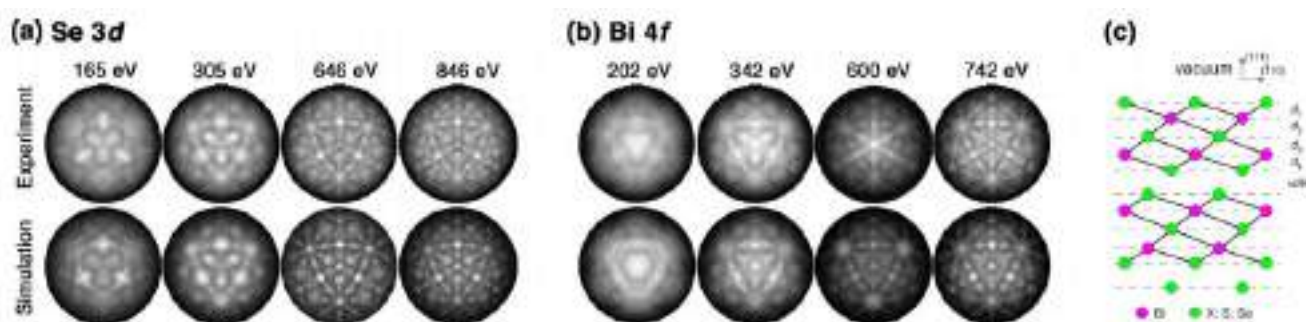


Рисунок 3.18 - Экспериментальные картины дифракции фотоэлектронов и их EDAC-симуляция (для структуры (c) с параметрами для объема) для поверхности Bi₂Se₃ при различных кинетических энергиях электронов для основных уровней Se 3d (a) и Bi 4f (b). (c) Схематичный вид поперечного сечения структуры Bi₂X₃ (X=Se, Te) с обозначением структурных параметров.

На Рисунке 3.18 для сравнения также показаны теоретические дифракционные картины. В данном случае используется структурная модель поверхности, полученная

исходя из объемной структуры, как показано на Рисунке 3.18 (с). Эта структурная модель сразу дает хорошее воспроизведение экспериментально наблюдаемых дифракционных картин. Аналогичные результаты были получены для Bi_2Te_3 (111) (Рисунок 3.19).

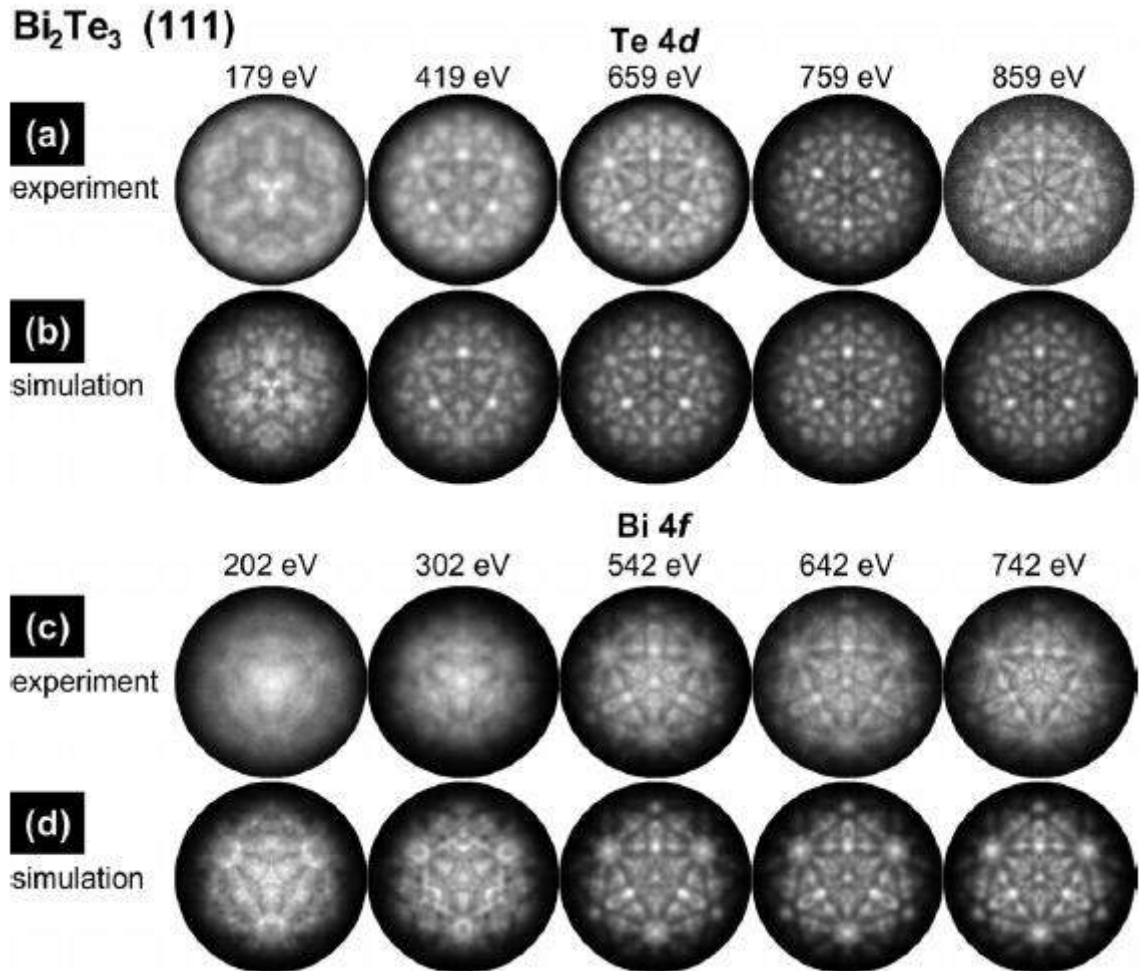


Рисунок 3.19 - Экспериментальные картины дифракции фотоэлектронов (а,с) и EDAC-симуляция (е,д) для поверхности Bi_2Te_3 при различных кинетических энергиях электронов для основных уровней Te 4d (а,б) и Bi 4f (с,д).

Чтобы отличить поверхность, терминированную слоем халькогена, от возможных альтернативных структур, был применен метод фотоэлектронной голографии. В данном методе никаких предположений о структуре априори не требуется. Следовательно, это позволяет определить последовательность слоев, сначала описав локальное окружение для каждого типа атомов. Используя фотоэлектронную голографию, трехмерное окружение фотоэлектронного эмиттера может быть непосредственно реконструировано из данных РФД. Для того, чтобы восстановить атомную структуру поверхности, был применен алгоритм выделения картины рассеяния отдельных эмиттеров совместно с методом максимальной энтропии, как описано в работе Matsushita et al. [111], [112].

На Рисунке 3.20 показан типичный пример локального окружения атома Se в поверхностном слое Bi_2Se_3 (111) с использованием голограммы. Трехмерное изображение в реальном пространстве было рассчитано на основе экспериментальной дифракционной картины, показанной на Рисунке 3.20 (a). Для подробного анализа поперечное сечение по серой плоскости на Рисунке 3.20(a) показано на Рисунке 3.20 (c) в виде изображения интенсивности в градациях серого вместе с двумя сканированными линиями вдоль A-A и B-B. На этих профилях можно наблюдать наложение атомных позиций (отмечены

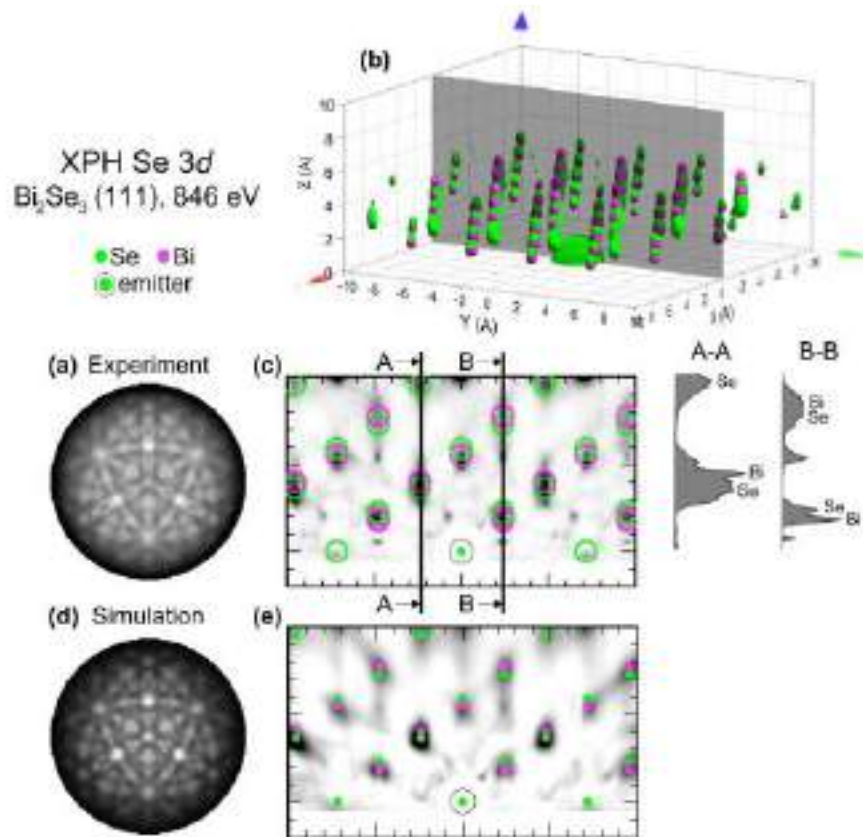


Рисунок 3.20 - Пример голографической реконструкции 3D-атомной структуры Se 3d, полученной при кинетической энергии электронов 846 эВ: картина дифракции (a), карта реального пространства (b) и его поперечное сечение (c), рассчитанная картина дифракции (d) и смоделированная карта реального пространства (e), полученная для поверхности, терминированной атомами селена.*

розовыми и зелеными кружками), что затрудняет прямую интерпретацию данных. Данная особенность возникает из-за различного положения атомов эмиттера Se в кристаллической решетке по отношению к поверхности, которое на первый взгляд неразлично на дифракционной картине. Результат комбинации различного положения атома-эмиттера проиллюстрирован в моделировании, показанном на Рисунке 3.21.

*Обработка результатов проведена И.И. Огородниковым (УрФУ им. Б.Н. Ельцина)

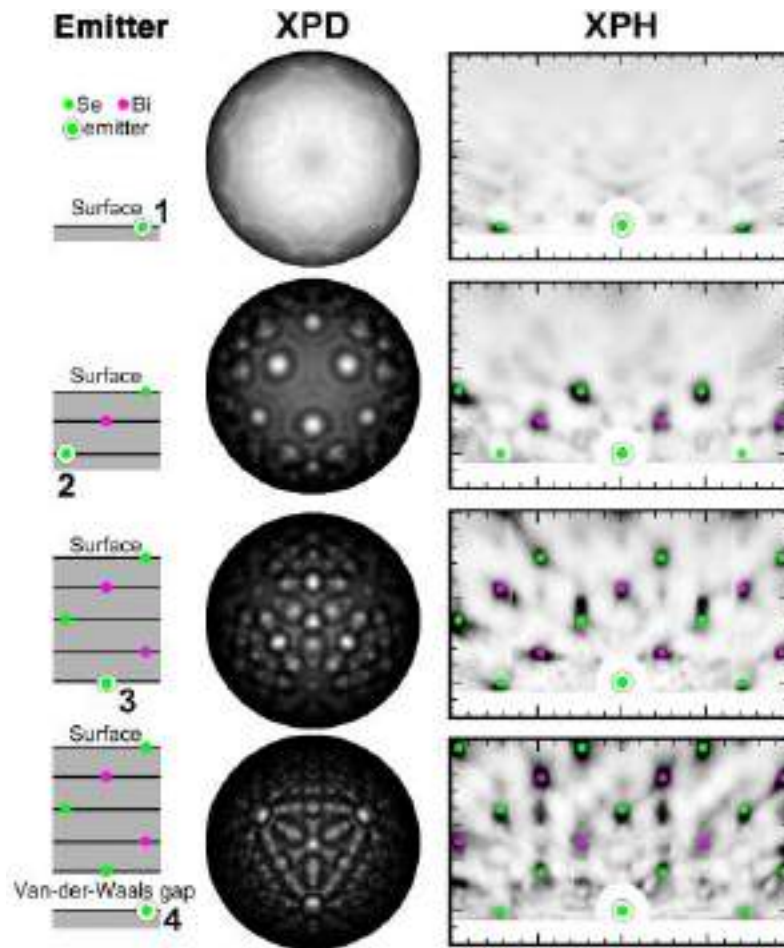


Рисунок 3.21 - Вклад различных атомных позиций эмиттера Se в картину дифракции и карту реального пространства на Рисунке 3.20 (е): левый столбец - позиция эмиттера (отмечен как атом в круге); средний столбец - рассчитанная картина дифракции для данного эмиттера; правый столбец - рассчитанная карта реального пространства для данного эмиттера.

Из строк с 1 по 4 на Рисунке 3.21 положение атома-эмиттера перемещается в более глубокий атомный слой. Соответствующий атом-эмиттер Se отмечен кружком. Дифракционная картина, рассчитанная при помощи EDAC-кода, представлена во втором столбце и, наконец, в третьем столбце приведено голографическое изображение в реальном пространстве, рассчитанное из соответствующей дифракционной картины. Чем глубже внутрь кристалла будет помещен атом-эмиттер, тем сложнее голографическое изображение. При этом с учетом более глубоких атомов дифракционная картина приближается к наблюдаемой в реальном эксперименте, показанной на Рисунке 3.20. Используя эти голографические изображения, возможно идентифицировать различные вклады атомов-эмиттера Se в экспериментальное голографическое изображение. Суперпозиция всех вкладов представлена на Рисунке 3.20(d) в сравнении с экспериментальными данными, и оба изображения хорошо согласуются друг с другом.

Результаты расчетов позволяют предположить, что структура с терминированием атомами селена, отвечающая усеченной структуре объема, хорошо описывает экспериментальные данные, а поверхность после скола терминирована Se. Все результаты хорошо согласуются с последовательностью слоев Se-Bi-Se-Bi-Se. Такой же подход был применен и для голограмм для Bi 4f. Аналогичные результаты были получены и для поверхности Bi_2Te_3 (111), т.е. поверхность терминирована Te.

Основной задачей исследования в данной части работы является выяснение характера терминирования поверхности в связи с имеющимися противоречивыми литературными данными. Структурная модель с терминированием атомами селена хорошо описывает экспериментальные данные. Однако это не означает, что другие модели будут описывать их хуже. Критерием описания служит величина *R*-фактора. В связи с этим было проведено исследование чувствительности полученных результатов к характеру терминирования поверхности. Чтобы изучить возможность терминирования поверхности бислоем Bi, сначала было проведено моделирование формы спектров основных уровней. В зависимости от образования поверхности с потерей Se или обогащением Bi можно предположить следующие альтернативные структуры (Рисунок 3.22): Bi-Bi-Se-Bi-Se-QL (структура 2a), Bi-Bi-Se-QL (структура 2b) и Bi-Bi-QL (структура 2c). Результаты моделирования в рамках ТФП представлены в Таблице 3.5, где приводятся химические сдвиги для поверхностных атомов относительно атомов объема для этих структур. Так, полученные результаты предполагают, что терминирование бислоем Bi приведет к многокомпонентному характеру спектров Bi (4f и 5d) со соответствующими хим.сдвигами в диапазоне от -0,2 до -0,9 эВ в зависимости от атомной позиции и структуры. Это закономерно, поскольку в таких структурах атомы висмута должны быть восстановлены и иметь эффективный заряд, близкий к нулю. На Рисунке 3.22 показаны теоретические спектры РФЭС. Как следует из сравнения расчетных спектров с экспериментальными, где Bi 5d представляет собой одиночный дублет, концепция терминирования бислоем Bi не согласуется с экспериментальными наблюдениями. Более того, согласно *R*-факторному анализу структуры 2a, 2b и 2c гораздо хуже описывают экспериментальную картину дифракции по сравнению со структурой 1. Эти данные приведены на Рисунке 3.22.

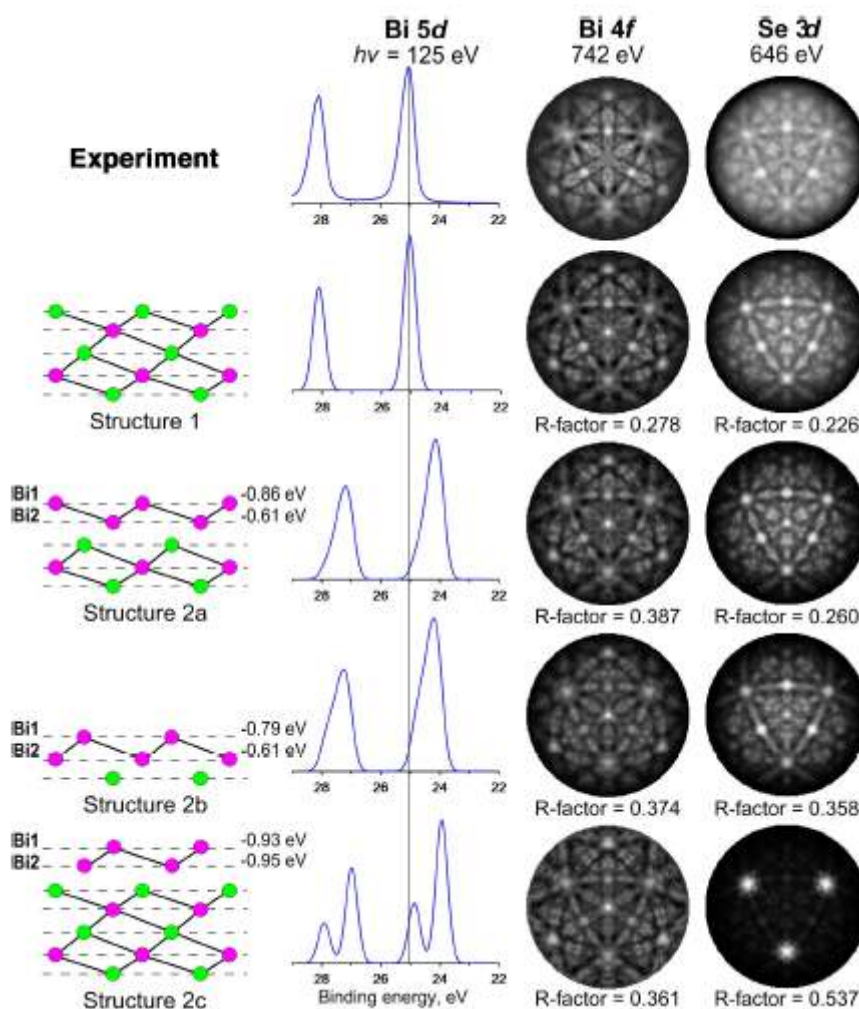


Рисунок 3.22 - Различные структуры поверхности, соответствующие им спектры Bi 5d и дифрактограммы для Bi 4f и Se 3d. Представлены значения R -фактора, описывающие корреляцию с экспериментальными данными. Приведены расчетные химические сдвиги для некоторых атомных слоев относительно объема.

Таким образом, данные анализа формы спектральных линий и результаты расчетов R -фактора для дифракционных картин однозначно указывают на терминирование поверхностей атомами халькогена. Возможной причиной противоречия в литературных данных является воздействие ионного пучка на саму поверхность в случае ионной спектроскопии.

Таблица 3.5 - Рассчитанный хим. сдвиг основного уровня Bi 5d (эВ) для поверхности Bi₂Se₃/Bi₂Te₃ (111), терминированной висмутом

Тип структуры	Bi ₂ Se ₃		Bi ₂ Te ₃	
	Bi ₁	Bi ₂	Bi ₁	Bi ₂
Структура 2a	-0.89	-0.61	-0.94	-0.68
Структура 2b	-0.79	-0.51	-0.9	-0.64
Структура 2c	-0.93	-0.95	-1.12	-1.05

Для моделирования возможного изменения поверхности образца пучком ионов было проведено облучение поверхности Bi_2Te_3 (111) ионами Ar^+ с энергией 500 эВ. После этого на спектрах $\text{Bi } 4f$, $\text{Bi } 5d$ появляется компонента с более низкой энергией связи, как и ожидалось для терминирования Bi . Наши результаты подтверждают, что терминирование Bi , наблюдаемое в эксперименте с применением метода СРМИ [101], вызвано радиационным повреждением поверхности. Данное повреждение поверхности не происходит при использовании зондировании рентгеновским пучком в фотоэмиссионных методах, которые показывают отсутствие бислоя Bi на поверхности.

Когда атомная структура поверхности ясна, возможно уточнить структурные параметры, указанные на Рисунке 3.20(с), а именно насколько они отличаются от объемных значений. Релаксация поверхности нетипична для любых слоистых кристаллов, так как при формировании поверхности разрываются только слабые Ван-дер-Ваальсовы связи. Даже в случае ионно-ковалентных соединений, таких как PbS и MgO , релаксация, которая уменьшается осцилляторно с глубиной, не превышает 3% сжатия межслоевого расстояния в первом слое [113]. Тем не менее, результаты обработки кривых зависимости интенсивности рефлекса от напряжения первичного пучка электронов в ДМЭ в рамках трехслойной модели [103] для поверхности Bi_2Te_3 (111) показывают уменьшение первого межатомного расстояния (d_1) на 1%. Проведенное квантовое моделирование также в рамках ТФП показывает релаксацию на 1% относительно значений объемного межслоевого расстояния для поверхностей как Bi_2Te_3 , так и Bi_2Se_3 (111), как показано в Таблице 3.6.

Таблица 3.6 - Суммарная таблица параметров структуры для поверхности (111) Bi_2Te_3 и Bi_2Se_3 . Атомы пентаслоя обозначены: $\text{A}^1\text{-Bi}^1\text{-A}^2\text{-Bi}^2\text{-A}^3$. Межплоскостное расстояние d обозначено: $d_1=\text{A}^1\text{-Bi}^1$, $d_2=\text{Bi}^1\text{-A}^2$, $d_3=\text{A}^2\text{-Bi}^2$, $d_4=\text{Bi}^2\text{-A}^3$; ВдВ – ширина Ван-дер-Ваальсовой щели; $\text{A}=\text{Se, Te}$

		Объем [114]	ДМЭ [102], [103]	РДСП (кристалл) [102]	РФД $\text{Se}3d/\text{Te}4d$ (± 0.02)	РФД $\text{Bi}4f$ (± 0.02)	РФГ $\text{Bi}4f$ (кристалл) (± 0.05)	РФГ $\text{Se}3d/\text{Te}4d$ (± 0.05)	РФГ $\text{Bi}4f$ (пленка) (± 0.05)	ТФП
Bi_2Se_3	d_1 (Å)	1.550	1.56 ± 0.03	1.51 ± 0.05	1.62	-	1.60	1.60	1.60	1.56
	d_2 (Å)	1.931	1.96 ± 0.03	1.94 ± 0.06	1.91	-	1.8 ± 0.1	1.90	2.00	1.96
	d_3 (Å)	1.931	2.01 ± 0.04	1.91 ± 0.05	-	-	2.00	2.00	2.00	1.94
	d_4 (Å)	1.50	1.53 ± 0.05	1.72 ± 0.04	-	-	-	1.8 ± 0.1	1.7 ± 0.1	1.58
	ВдВ (Å)	2.578	2.51 ± 0.08	2.50 ± 0.06	-	-	-	2.50	2.20	-
Bi_2Te_3	d_1 (Å)	1.743	1.68 ± 0.02	-	1.71	1.69	1.8 ± 0.1	1.70	-	1.72
	d_2 (Å)	2.033	2.03 ± 0.02	-	2.03	2.05	2.00	2.00	-	2.06
	d_3 (Å)	2.033	2.02 ± 0.02	-	-	-	2.00	2.00	-	2.04
	d_4 (Å)	1.743	1.71 ± 0.03	-	-	-	-	1.70	-	1.74
	ВдВ (Å)	2.612	2.57 ± 0.02	-	2.59	2.59	-	2.60	-	-

Однако, такое небольшое отклонение в межатомном расстоянии от объемного значения находится ниже предела точности моделирования. Это означает, что в случае, если релаксация действительно происходит для исследуемых поверхностей, она определенно не превышает 1%.

Чтобы убедиться в отсутствии артефактов в результате подготовки поверхности путем скола, проведено измерение картин дифракции для чистой поверхности пленки Bi_2Se_3 (111), выращенной методом МЛЭ. В данном случае чистая поверхность была получена *in situ* за счет испарения защитного аморфного слоя Se. Сравнение данных в Таблице 3.6 демонстрирует полностью идентичные результаты в пределах точности, несмотря на различную процедуру подготовки образцов.

Таким образом, данные, полученные из анализа R -фактора, и в рамках метода РФГ, хорошо согласуются с данными, полученными методом ДМЭ как для Bi_2Se_3 , так и для Bi_2Te_3 . Сравнение R -фактора для межслоевых расстояний для Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 представлено на Рисунке 3.23(а) и 3.23(б) соответственно. R -фактор представлен в виде диаграммы, полученной как функция двух оптимизированных структурных параметров, описывающих релаксацию первого ($\Delta d_1/d_1^{\text{bulk}}$) и второго ($\Delta d_2/d_2^{\text{bulk}}$) межатомных расстояний. На этом графике окружности соответствуют доверительному интервалу. В

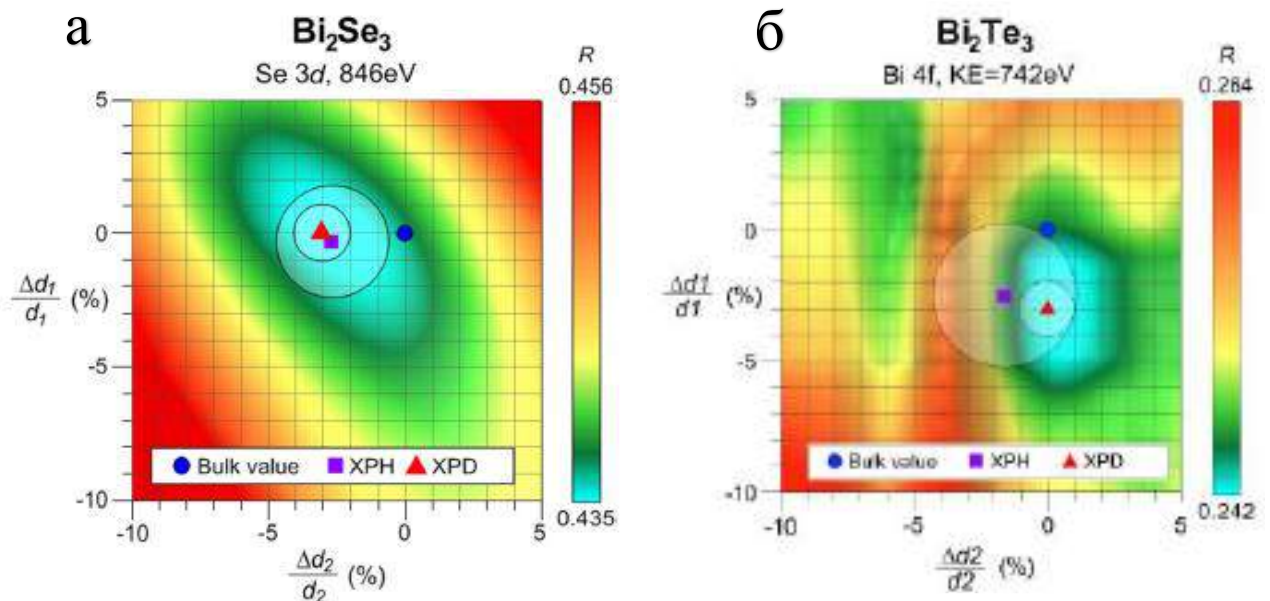


Рисунок 3.23 - Пример графика R -фактора для межатомных расстояний d_1 и d_2 , оптимизированных для дифрактограммы: (а) Se 3d при энергии электронов 846 эВ для монокристалла Bi_2Se_3 ; (б) Bi 4f при энергии электронов 742 эВ для монокристалла Bi_2Te_3 .

пределах этого предела точности данные РФД, РФГ, ДМЭ и ТФП согласуются друг с другом.

Подводя итог, в результате использования комбинированного подхода, сочетающего рентгеновскую фотоэлектронную дифракцию, голографию и спектроскопию, можно сделать однозначный вывод о том, что последовательность слоев на поверхности (111) скола объемных кристаллов Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , а также МЛЭ-пленки Bi_2Se_3 , соответствует последовательности слоев объемного пятислойного пакета, терминированного халькогеном.

3.2.5 Электронное строение Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Sb_2Te_3

На Рисунке 3.24 изображены 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, соответствующему пути в обратном пространстве между противоположными точками, инвариантными к операции обращения времени. Обе картины демонстрируют наличие состояний, имеющих близкий к линейному закон дисперсии (TSS), имеющих вид конуса Дирака.

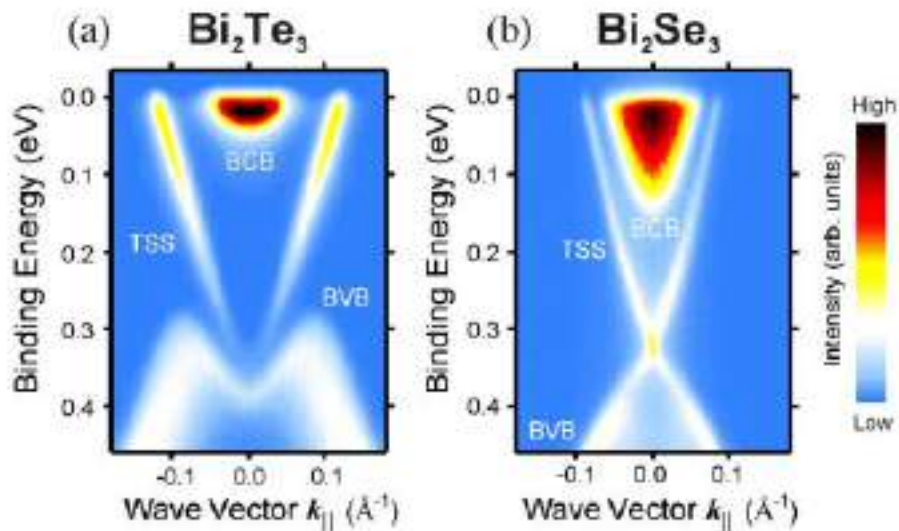


Рисунок 3.24 - Дисперсия электронных состояний высокого разрешения для поверхностного топологического состояния (TSS), объемной зоны проводимости (BCB), объемной валентной зоны (BVB) для Bi_2Te_3 (a) и Bi_2Se_3 (b), полученные для энергии фотонов 21 эВ и температуры 30К.

Групповая скорость квазичастиц, составляющих конус, в случае селенида висмута выше ($\approx 4,4$ эВ*Å), чем в случае теллурида висмута ($\approx 3,2$ эВ*Å). Относительная погрешность определения групповой скорости составляет 10%. Кроме состояний поверхности, на картине дисперсий присутствуют состояния как потолка валентной зоны

(BVB), так и дна зоны проводимости (BCB), следовательно, оба образца демонстрируют электронный тип проводимости. Точка Дирака в поверхностном состоянии теллурида висмута расположена примерно на ~ 80 мэВ ниже потолка валентной зоны, в то время как в случае селенида висмута её положение находится внутри фундаментальной запрещённой зоны.

Из-за сильного p -допирования кристалла Sb_2Te_3 , топологическое поверхностное состояние располагается выше уровня Ферми, поэтому его невозможно наблюдать, используя классический метод ФЭС УР. Для зондирования плотности состояний в области конуса Дирака была использована комбинация метода ФЭС УР и лазера накачки, чтобы возбудить электроны выше уровня Ферми с помощью фотонов с энергией 1,5 эВ и детектировать возбуждённые электроны, используя фотоны с энергией 6 эВ. Такая схема позволяет наблюдать за электронной зонной структурой выше уровня Ферми. В результате была получена дисперсия энергии-импульса топологического поверхностного состояния вблизи Γ -точки поверхности зоны Бриллюэна, изображенная на Рисунок 3.25.

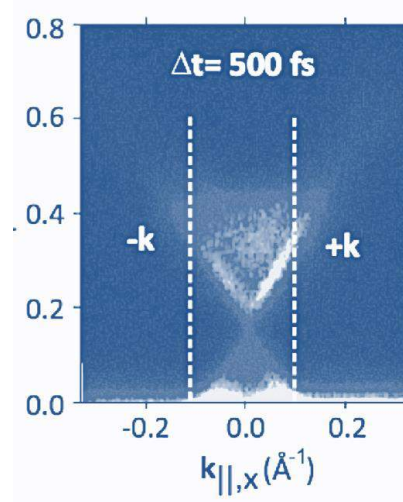


Рисунок 3.25 - Дисперсия энергия и импульса топологического поверхностного состояния для Sb_2Te_3 выше уровня Ферми (E_f), полученная вблизи Γ -точки поверхности зоны Бриллюэна с помощью метода ФЭС УР с лазерным возбуждением.

Глава 4 Результаты исследования реакционной способности кристаллов Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Sb_2Te_3 по отношению к кислороду и воде

Взаимодействие кристаллов тетрадимитных ТИ с кислородом и водой является сложным многостадийным процессом, в зависимости от абсолютного значения парциального давления паров воды и кислорода, а также от их соотношения скорость и механизм реакции может различаться. Более того взаимодействие поверхности кристаллов с газообразной водой и водой в жидком состоянии имеет существенные различия, так как в случае с жидкой водой дополнительное влияние на путь химической реакции могут оказывать процессы сольватации, которые в случае с газообразной водой пренебрежимо малы, видимо, из-за малой толщины адсорбционного слоя. Таким образом, для понимания процессов взаимодействия поверхности кристаллов с кислородом и водой необходимо рассмотреть следующие случаи:

- 1) Реакции с кислородом для давлений меньше атмосферного,
- 2) Реакции с газообразной и жидкой водой,
- 3) Реакции с воздухом при различной влажности.

В данной главе будут представлены результаты исследований для пунктов 1-3.

Экспозиция рассчитывалась в Ленгмюрах как $10^6 \times (\text{давление газа в Торр}) \times (\text{время экспозиции в сек.})$. 1 Ленгмюр соответствует образованию одного монослоя адсорбата при коэффициенте прилипания равном 1, происходящего в течение 1 секунды при давлении 10^{-6} Торр.

4.1 Взаимодействие поверхностей (111) кристаллов халькогенидов сурьмы и висмута с кислородом

Для более полного понимания процессов взаимодействия поверхности кристаллов с кислородом были проведены исследования для различных парциальных давлений кислорода, начиная с 10^{-5} мбар. С помощью *in situ* РФЭС при давлении кислорода, близкому к атмосферному, удалось сделать предположения о механизме реакции. Особое внимание в данном разделе уделено артефактам в РФЭ-спектрах, возникающих при *in situ* исследованиях.

4.1.1 Данные *in situ* РФЭС о взаимодействии поверхностей (111) кристаллов с кислородом при малых экспозициях

Изучение взаимодействия кислорода с поверхностью кристаллов необходимо начинать с малых экспозиций, чтобы более детально изучить процессы, происходящие при адсорбции молекул кислорода на поверхность (111) кристаллов.

Согласно результатам моделирования, полученным в рамках ТФП, наиболее стабильное положение молекул кислорода на поверхности Bi_2Se_3 отличается от on-top геометрии, ранее предложенной для Bi_2Se_3 [115], где связи O–O перпендикулярны поверхности. В оптимизированной структуре связь O–O почти параллельна поверхности и располагается в атомных пустотах над атомом теллура третьего атомного слоя. Для этой геометрии положение уровня Ферми ниже, чем для чистой поверхности, на ~ 0.08 эВ (для покрытия одного атома O на 1 поверхностный атом Te, см. Таблицу 4.1). Таким образом, адсорбция кислорода на поверхность (111) селенида висмута должна приводить к акцепторному легированию.

Таблица 4.1 - Результаты моделирования для физической адсорбции O_2 на поверхность Bi_2Se_3 (111)

Структура	Относительная энергия адсорбции изомеров, эВ	Расчитанный сдвиг уровня Ферми относительно объема, эВ
Положение O_2 в атомных пустотах, связь O–O параллельна поверхности	0*	-0,08
Положение O_2 сверху атома селена, связь O–O перпендикулярна поверхности	0,07	-0,40

*Значение 0 эВ соответствует самому стабильному изомеру.

Дисперсии заполненных электронных состояний, полученные методом ФЭС УР, для системы $\text{O}_2/\text{Bi}_2\text{Te}_3$, при 30 К и давлении 10^{-5} мбар показаны на Рисунке 4.1(а-г). Очевидно, что молекулы кислорода вызывают акцепторное легирование поверхности, как это наблюдалось для многих поверхностей полупроводников. Зависимость от экспозиции в кислороде, представленная на Рисунке 4.1б, показывает, что уровень Ферми снижается на 0,26 эВ. Другими словами, точка Дирака смещается с 0,36 до 0,08 эВ относительно уровня Ферми. Несмотря на это сильное легирующее действие кислорода, не наблюдается никаких изменений в спектральных компонентах остовных уровней Bi 5f и Te 4d. Остовный уровень Bi 5d показан на Рисунке 4.1в для чистой поверхности (черный цвет)

и для поверхности после экспозиции 0,8Л (красный цвет). При адсорбции происходит значительное смещение положения пиков, что связано со смещением уровня Ферми, от которого отсчитывается энергия связи. При этом в виду асимметрии пика Bi 5d нельзя

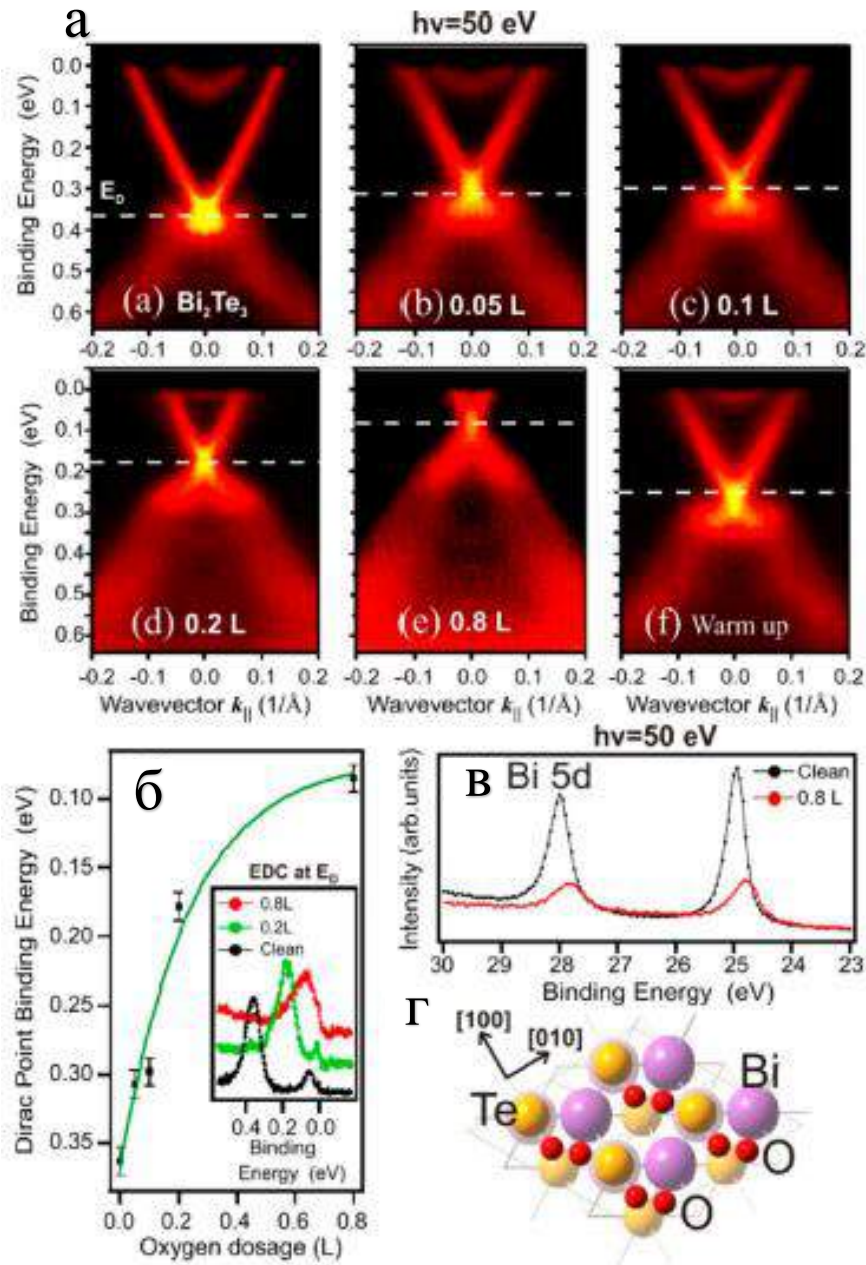


Рисунок 4.1 - (а) Влияние экспозиции Bi_2Te_3 в молекулярном кислороде при 30К и 10^{-5} мбар (энергия связи отсчитана от уровня Ферми): дисперсии $E(k)$ по результатам ФЭС УР высокого разрешения для топологического поверхностного состояния, измеренные для кристалла Bi_2Te_3 (111) при энергии фотонов 50 эВ. (б) Зависимость энергии связи для точки Дирака от дозы кислорода. Вставка: кривые дисперсий энергии для нулевого момента. (в) Основной уровень Bi 5d до и после экспозиции 0,8 Л кислорода. (г) Результаты моделирования в рамках ТФП, визуализирующие оптимизированную структуру Bi_2Te_3 с молекулой кислорода на поверхности в самой стабильной конфигурации.

исключать появление новых малоинтенсивных пиков, имеющих небольшое смещение по энергии связи относительно основного. Таким образом, можно заключить, что кислород преимущественно адсорбируется молекулярно. Практически обратимая адсорбция подтверждается соответствующим возвращением уровня Ферми во время последующего нагрева образца к первоначальному уровню (Рисунок 4.1(af)).

Результаты моделирования в рамках ТФП для поверхности (111) теллурида висмута близки к полученным расчетам для селенида висмута. Так, наиболее стабильным положением молекул кислорода на поверхности Bi_2Te_3 (111) является структура, в которой связь O–O почти параллельна поверхности (Рисунок 1г) и располагается в атомных пустотах над атомом теллура третьего атомного слоя, что отвечает минимуму энергии адсорбции (Таблица 4.2). Акцепторное легирование при адсорбции молекулярного кислорода также подтверждается расчетами, выполненными в рамках ТФП, проведенными для теллурида висмута (111) (Таблица 4.2). Рассчитанный сдвиг уровня Ферми (-0,29эВ) очень близок к экспериментальным значениям (-0,26эВ). При этом для теллурида висмута различие в энергии адсорбции между двумя изомерами значительно больше (0,34), чем для случая селенида висмута (0,07). Тогда как рассчитанные сдвиги уровня Ферми относительно объема для двух изомеров в селениде и теллуриде висмута очень близки.

Таблица 4.2 - Результаты моделирования для физической адсорбции O_2 на поверхность Bi_2Te_3 (111)

Структура	Относительная энергия адсорбции изомеров, эВ	Рассчитанный сдвиг уровня Ферми относительно объема, эВ
Положение O_2 в атомных пустотах, связь O-O параллельна поверхности	0*	-0,29
Положение O_2 сверху атома теллура, связь O-O перпендикулярна поверхности	0,34	-0,61

*Значение 0 эВ соответствует самому стабильному изомеру.

4.1.2 Химические реакции взаимодействия Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Sb_2Te_3 с кислородом

Для более подробного изучения реакций твердого тела с газом были проведены *in situ* измерения РФЭ-спектров при давлении кислорода 0,5 мбар. Для окисленной поверхности Bi_2Te_3 спектры Bi 4f аппроксимируются двумя основными компонентами:

Bi I и Bi III и один малоинтенсивный промежуточный компонент Bi II. РФЭ-спектры основного уровня Te 3d описываются четырьмя компонентами, соответствующими исходному теллуриду висмута Te^{2-} (Te I), нуль-валентному теллуру Te^0 (Te II), слабо окисленному состоянию (Te III) и Te^{4+} (Te IV). Отнесение компонент к химическим состояниям теллура производится на основе соответствия химических сдвигов формальным степеням окисления, ранее установленного для PbTe в работе [59], где благодаря сопоставлению экспериментальных химических сдвигов с рассчитанными химическими сдвигами, выполненными в рамках ТФП, получена корреляция химических сдвигов для атома теллура с числом атомов кислорода, присоединенных к теллуру, и со степенью окисления теллура в различных соединениях с кислородом (Рисунок 4.2). Таким образом, в Таблице 4.3 представлены энергии связи и соответствующие им химические состояния компонент основных уровней Te $3d_{5/2}$ и Bi $4f_{7/2}$.

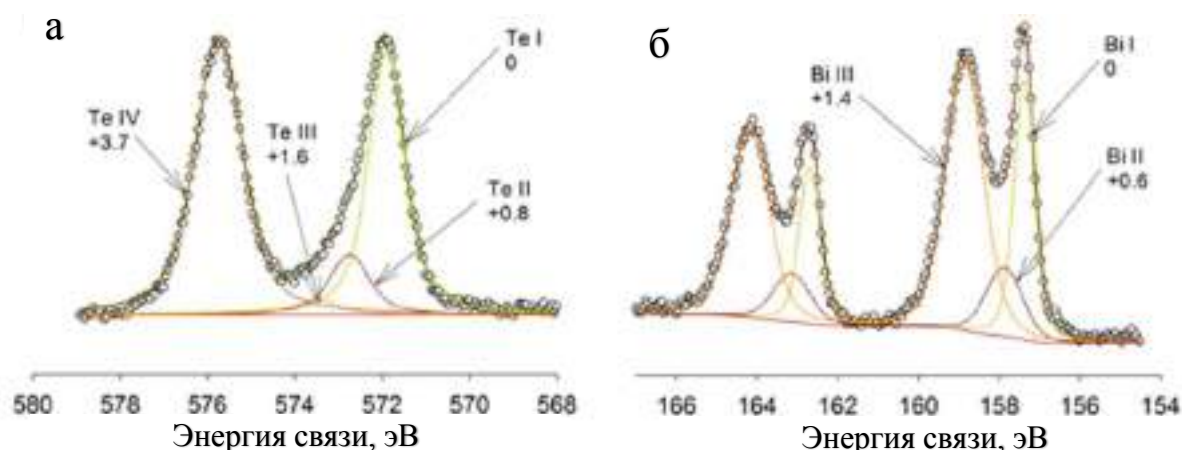


Рисунок 4.2 - РФЭ-спектр для чистой и окисленной поверхностей для Bi_2Te_3 для основных уровней (а) Te $3d_{5/2}$ и (б) Bi $4f_{7/2}$. На спектрах отмечены компоненты и соответствующие им химические сдвиги в электрон-вольтах.

Таблица 4.3 - Энергия связи и соответствующее химическое состояние для компонент кристалла Bi_2Te_3 (111)

	Энергия связи*, эВ	Химическое состояние
Bi $4f_{7/2}$ (I)	158.0	Bi_2Te_3
Bi $4f_{7/2}$ (II)	158.6	Te-Bi-O (неполное окисление)
Bi $4f_{7/2}$ (III)	159.4	Bi_2O_3
Te $3d_{5/2}$ (I)	572.5	Bi_2Te_3
Te $3d_{5/2}$ (II)	573.3	Te^0 , Bi-Te-Bi-O
Te $3d_{5/2}$ (III)	574.1	Bi-Te-O (неполное окисление)
Te $3d_{5/2}$ (IV)	576.2	TeO_2

*Энергия связи нормирована по $\text{C } 1s = 285.0$ эВ

На Рисунке 4.3 представлены данные о кинетике реакции на поверхности Bi_2Te_3 (111) при парциальном давлении кислорода равном 0,5 мбар. На Рисунке 4.3а приведено изменение отношения интенсивности атомов висмута к теллуру для поверхностного слоя толщиной около 3,5 нм от времени окисления. Видно, что сначала происходит конгруэнтное окисление (то есть без изменения соотношения висмута к теллуру) верхнего пентаслоя, что обозначено как стадия I на Рисунке 4.3а. Далее по мере окисления поверхностный слой начинает обогащаться атомами Bi (стадия II).

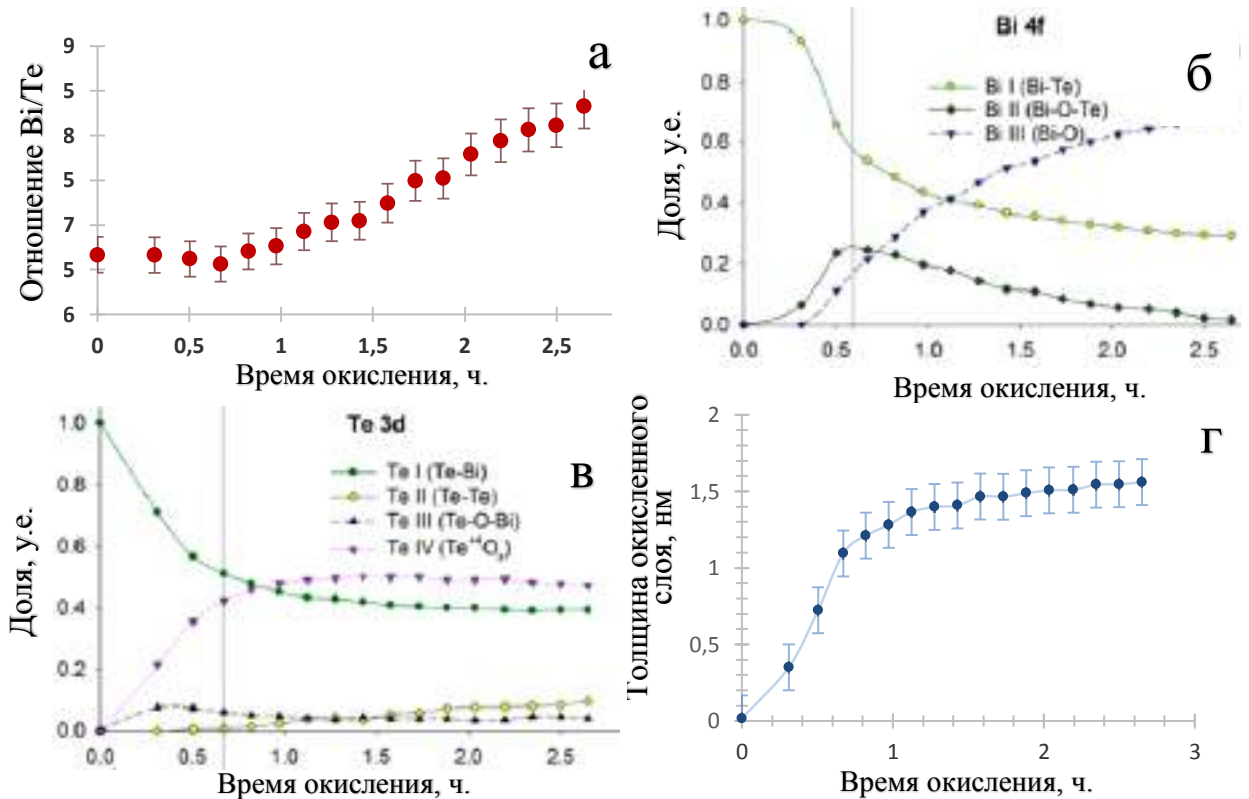


Рисунок 4.3 - Кинетика окисления Bi_2Te_3 при парциальном давлении кислорода 0,5 мбар, $T=298\text{K}$: (а) зависимость соотношения Bi/Te в поверхностном слое ($\approx 3,5$ нм, кинетическая энергия электронов 200 эВ) от времени экспозиции; изменение спектральных компонент для основных уровней Bi 4f (б) и Te 3d (в); (г) изменение толщины окисленного слоя.

Примечательно, что на стадии I содержание компоненты Te^{4+} (Te IV) сильно увеличивается пропорционально компонентам Bi II и Bi III. На стадии II появляется компонента Te^0 (Te II), и ее относительная интенсивность увеличивается со временем. По мере окисления снижается содержание Bi II и Te III, что может свидетельствовать как об их соответствии промежуточным соединениям (интермедиятам), так и о приповерхностном расположении в анализируемом слое. Изменение толщины окисленного слоя от времени представлено на Рисунке 4.3г. Полученный график можно

разделить на два участка, каждый из которых можно обработать как линейной зависимостью, так и логарифмической.

Аналогичный эксперимент был проведен для Sb_2Te_3 (111) при парциальном давлении кислорода 0,5 мбар. На Рисунке 4.4 представлены РФЭ-спектры для окисленной поверхности Sb_2Te_3 (111), полученные для малых времен окисления и после 100 мин с целью показать все компоненты, детектируемые в спектрах по ходу окисления поверхности. Спектры Te 3d для окисленной поверхности описываются, как и в случае теллурида висмута, четырьмя компонентами, соответствующими исходному теллуриду сурьмы Te^{2-} (Te I), нуль-валентному теллуру Te^0 (Te II), слабо окисленному состоянию (Te III) и Te^{4+} (Te IV). Соотнесение компонент проводилось по аналогии с Bi_2Te_3 , приведенного выше. Следует отметить, что спектр $\text{Sb } 3d_{5/2}$ перекрывается со спектром O 1s, который имеет довольно сложную структуру. Тем не менее, в спектрах $\text{Sb } 3d_{3/2}$ для окисленной поверхности можно уверенно выделить две хорошо разрешимые компоненты.

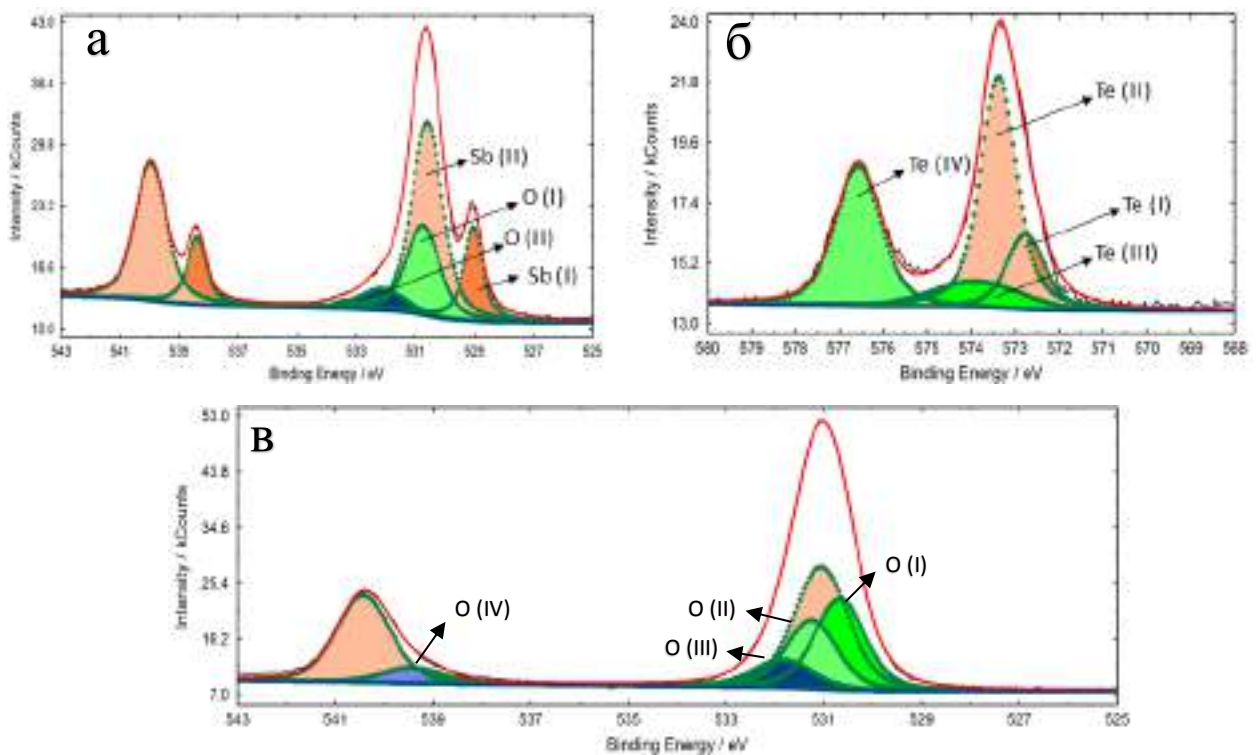


Рисунок 4.4 - РФЭ-спектры при давлении кислорода 0,5 мбар для начального времени окисления для $\text{Sb } 3d+\text{O } 1s$ (а) и $\text{Te } 3d_{5/2}$ (б) и для большого времени окисления (100 мин) для $\text{Sb } 3d+\text{O } 1s$ (в). На спектрах отмечены все найденные компоненты спектров $\text{Sb } 3d$, $\text{Te } 3d_{5/2}$, $\text{O } 1s$.

Однозначно интерпретировать химические состояния для компонент основного уровня $\text{O } 1s$ является достаточно сложной задачей, так как сурьма и теллур могут образовывать как индивидуальные оксиды, так и смешанные, а энергия связи $\text{O } 1s$ для

индивидуальных оксидов различается незначительно. Более того в процессе окисления образуются промежуточные соединения. Поэтому в Таблице 4.4 представлены энергии связи для компонент остовных уровней Sb $3d_{5/2}$, Te $3d_{5/2}$, O $1s$ с указанием наиболее вероятного химического состояния атома для данной энергии связи.

Таблица 4.4 - Энергия связи и соответствующее химическое состояние для компонент кристалла Sb_2Te_3 (111)

Компоненты	Энергия связи*, эВ	Химическое состояние
Sb (I)	529.0	Sb_2Te_3
Sb (II)	530.4	Sb_2O_3
Te (I)	572.5	Sb_2Te_3
Te (II)	573.3	Te^0 , Sb-Te-Sb-O
Te (III)	574.1	Sb-Te-O (неполное окисление)
Te (IV)	576.2	TeO_2
O (I)	530.6	Sb_2O_3 [116], TeO_x [117], Sb-O-Te [118]
O (II)	531.4	TeO_x [117], Sb-O-Te [118], Sb-O-H, Te-O-H [119], $C_xO_yH_z$
O (III)	532.4	H_2O (поверхность), O_2^{2-} , $C_xO_yH_z$
O (IV)	539.3	O_2 в газовой среде (без заземления)

*Погрешность в положении энергии связи ± 0.1 эВ.

Зависимость интенсивности компоненты O $1s$ от времени окисления представлена на Рисунке 4.5. Из рисунка отчетливо видно, как компоненты O (I) и O (II), отвечающие оксидным связям с атомами Sb и Te, увеличиваются по мере экспозиции. При этом видно, что сначала быстро растет компонента O(I), а после $\approx 0,25$ ч. ее доля выходит на плато. Рост компоненты O(II) более медленный и выходит на постоянную концентрацию после

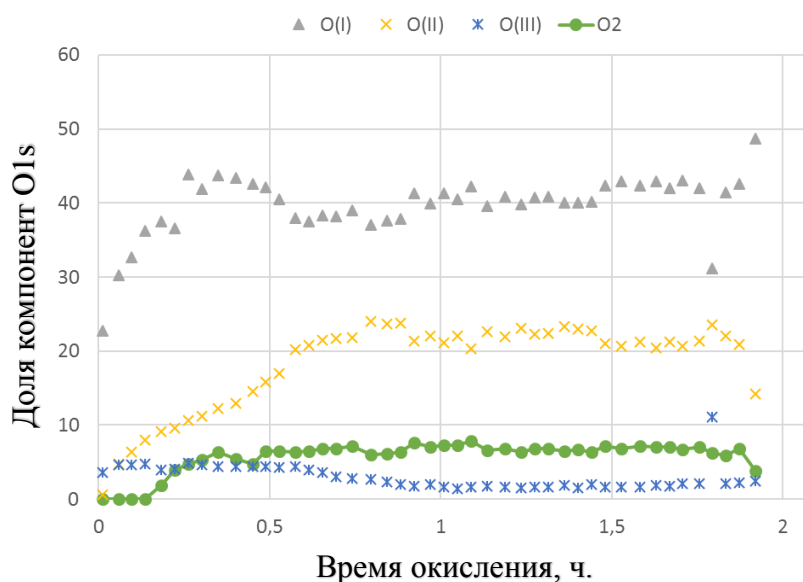


Рисунок 4.5 - График изменения доли компонент спектра O $1s$ от времени окисления при парциальном давлении кислорода равном 0,5 мбар.

≈0,5 ч. Малоинтенсивная компонента О (III) начинает уменьшаться после 0,5 ч. Компонента О (III) может отвечать кислороду на поверхности кристалла, к примеру, адсорбированной воде или углеродным загрязнениям. Стоит отметить, что погрешность разделения компонент может быть большой в виду наличия артефактов при обработке, так как происходит одновременное наложение региона О 1s на регион Sb 3d_{5/2} и основного уровня О 1s для газообразного кислорода на регион Sb 3d_{3/2}.

На Рисунке 4.6а представлено изменение отношения интенсивности пиков сурьмы и теллура для поверхностного слоя толщиной около 3,5 нм (кинетическая энергия электронов 200 эВ) в процессе окисления.

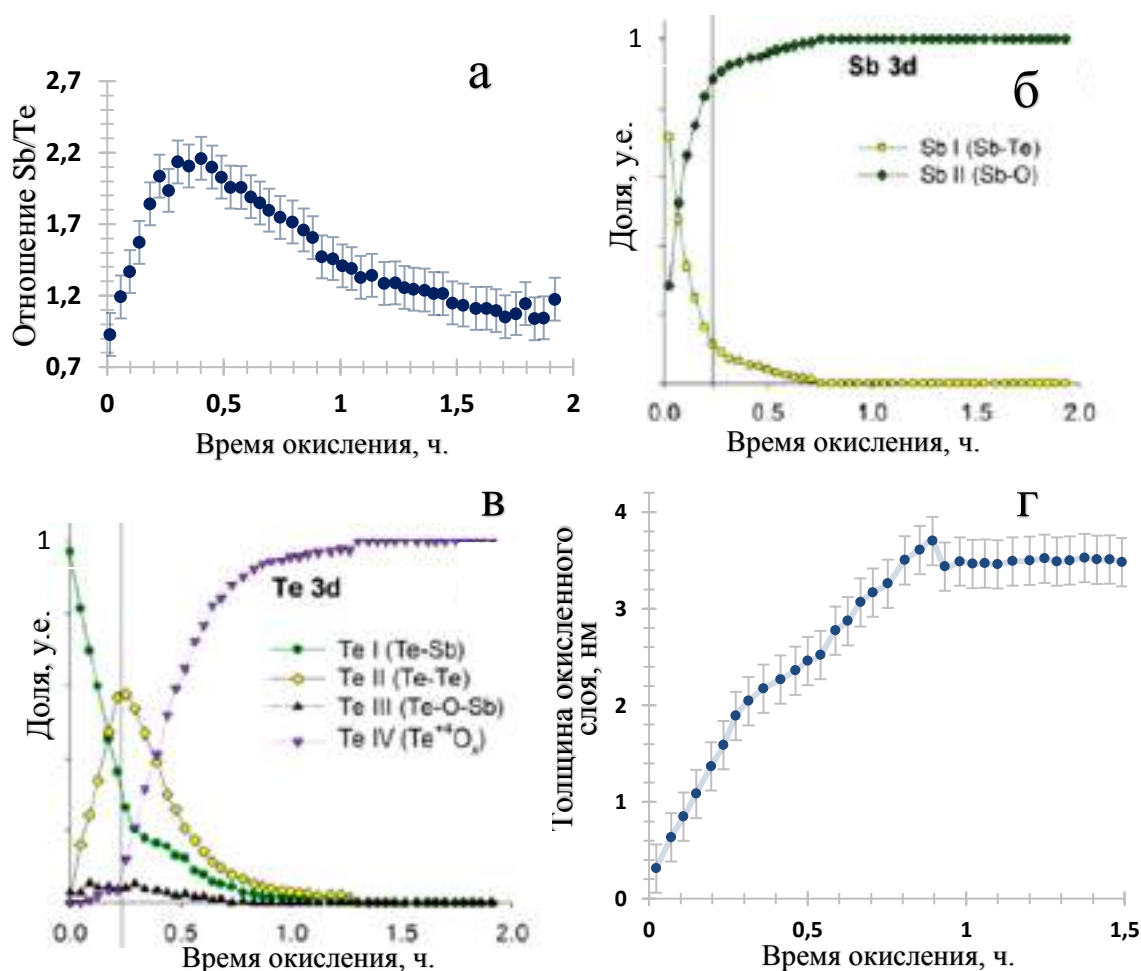


Рисунок 4.6 - Кинетика окисления Sb_2Te_3 при парциальном давлении кислорода 0,5 мбар. (а) Зависимость соотношения Sb/Te в поверхностном слое (≈3,5 нм) от времени экспозиции; изменение спектральных компонент для основных уровней Sb 3d (б) и Te 3d (в); (г) изменение толщины окисленного слоя.

Для Sb_2Te_3 наблюдается постепенное обогащение оксидного слоя атомами Sb. По мере того, как продолжается окисление, отношение Sb/Te на Рисунке 4.6а достигает максимума при ≈ 0,3 ч, а затем начинает уменьшаться (этап III). На стадии II появляется

компонента Te^0 (Te II), и ее относительная интенсивность увеличивается. По мере окисления снижается содержание Te III, что может свидетельствовать как о его промежуточном характере, так и о его расположении в верхних слоях поверхности. В конце этапа II все атомы Sb окисляются в исследуемом поверхностном слое. На стадии III содержание Te^{4+} начинает расти за счет уменьшения содержания Te^0 , что означает дальнейшее окисление теллура. Для более полного понимания состава реакционной зоны проведено исследование доли компонент Sb 3d и Te 3d для различной глубины анализа. Глубина анализа варьировалась путем изменения энергии рентгеновского излучения, что приводит к изменению кинетической энергии фотоэлектронов, а, следовательно, к изменению длины свободного пробега и глубины анализа. Исходя из зависимости доли компонент теллура от глубины анализа (Рисунок 4.7а), можно сделать вывод, что компонента Te^{4+} , отвечающая TeO_2 , находится ближе всего к поверхности. Остальные компоненты Te 3d находятся глубже Te^{4+} . Компонента Sb 3d, отвечающая оксиду, располагается на поверхности, как и ожидается (Рисунок 4.7б).

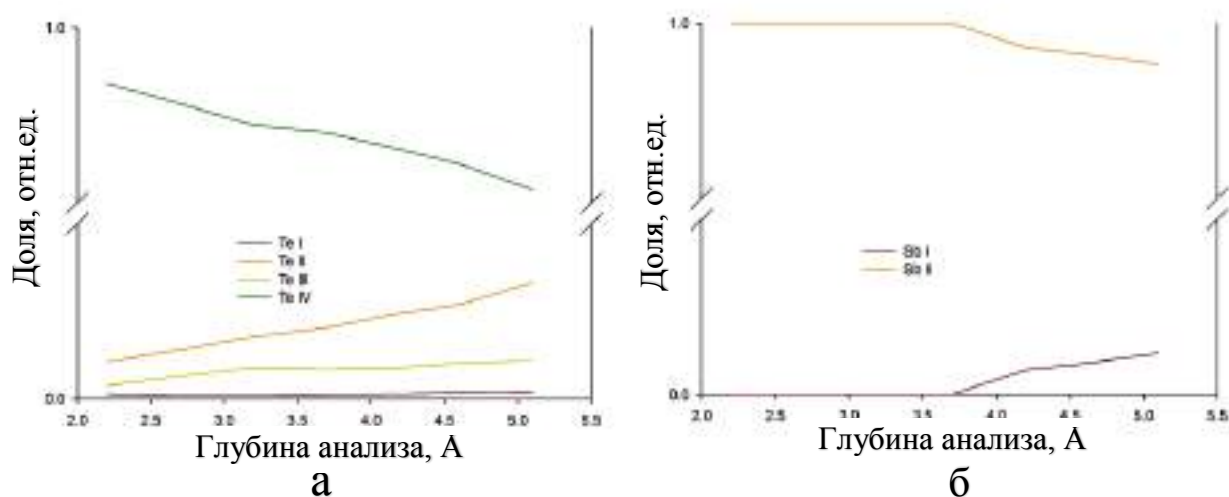


Рисунок 4.7 - Изменение доли компонент спектров Te 3d (а) и Sb 3d (б) в зависимости от глубины анализа.

Таким образом, на последнем этапе окисления, определяемом в данной работе, можно предположить, что помимо диффузии ионов теллура на поверхность через слой оксида сурьмы к кислороду, возможна диффузия ионов кислорода вглубь оксидного слоя. Так как оксидный слой представляет собой Sb_2O_3 нельзя предположить однозначно скорость какого из двух выше приведенных процессов будет больше. Также важно отметить, что на Рисунке 4.6 б, в выход доли окисленных компонент на насыщение связан с глубиной анализа: глубина анализа меньше, чем толщина окисленного слоя.

Кинетическую кривую (Рисунок 4.6г) можно обработать двумя вариантами с близким коэффициентом корреляции ($R^2=0,97$):

- 1) Линейная зависимость толщины окисленного слоя от времени окисления на этапе II, что соответствует теории быстрого начального роста. На этапе III отношение $1/d$ (где d – средняя толщина оксидного слоя) подчиняется логарифмическому закону, что согласуется с теорией Кабреры-Мотта: скорость лимитирующая стадия представляет собой диффузию катионов в постоянном потенциале.
- 2) Линейная зависимость толщины окисленного слоя (d) от квадратного корня из времени окисления (\sqrt{t}) для всего диапазона времен окисления. Данная зависимость выполнялась ранее для теллурида висмута в работе [85]. Данная зависимость может отвечать двум теориям: теории Вагнера и теории Дила-Гроува.

В связи с данными по составу окисленного слоя о наличии преимущественного окисления компонентов, а также в связи с тем, что толщины исследуемых окисленных слоев менее 10 нм, правильнее предположить механизм реакции в рамках теории Кабреры-Мотта. Но в виду того, что на этапе III глубина анализа меньше толщины окисленного слоя, описывать кривую скорости окисления на этапе III не корректно.

4.1.3 Механизм реакции взаимодействия кислорода с поверхностью (111) кристаллов Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3

На основании вышеприведённых данных *in situ* исследований процесса окисления кристаллов Bi_2Te_3 (111) и Sb_2Te_3 (111) можно предположить следующий механизм реакции на основании теории Кабреры-Мотта. Так, окисление Sb_2Te_3 (111) начинается с образования связи $\text{Sb}-\text{O}$, так как значение $\Delta G_f / \text{O}^{2-}$ для Sb_2O_3 составляет -206 кДж/моль по сравнению с -136 кДж/моль для TeO_2 , что и определяет начало реакции (см. Главу 1). Можно предположить, что реакционными центрами являются антиструктурные дефекты, т.е. атомы Sb в самом поверхностном слое Te . Моделирование в рамках ТФП показывает, что кислород преимущественно реагирует с дефектами, что в свою очередь может способствовать дальнейшему окислению. Расчеты показывают, что диссоциативное присоединение молекулы кислорода к дефекту для Sb_2Te_3 на 1,45 эВ более выгодно (структура окисленного слоя с антиструктурными дефектами и без представлена на Рисунке 4.8 а,б). Для Bi_2Te_3 формируются аналогичные структуры (Рисунок 4.8в,г). При этом на оптимизированных структурах с дефектами отчетливо видно, что кислород соединяется именно с атомами металла. Однако, стоит отметить, что вероятность

появления антиструктурных дефектов на поверхности Bi_2Te_3 (111) гораздо меньше, чем для Sb_2Te_3 (111). Кроме того, разница в энергии хемосорбции для дефектной и идеальной поверхности Bi_2Te_3 несколько ниже, чем у Sb_2Te_3 , как следует из расчетов, представленных на Рисунке 4.8д.

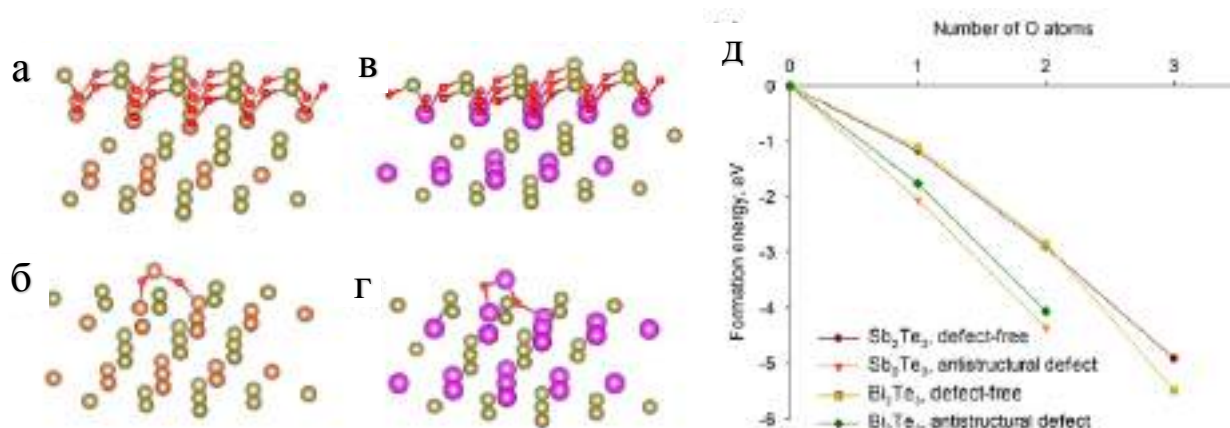


Рисунок 4.8 - Оптимизированная геометрия структуры, моделирующая начальную стадию окисления для идеальной поверхности Sb_2Te_3 (111) (а) и для Bi_2Te_3 (111) (в) и для поверхности, содержащей антиструктурные дефекты (б, г). Красные атомы – O, коричневые атомы – Sb, темно-зеленые атомы – Te, фиолетовые атомы – Bi.

(д) Значение энергии хемосорбции для идеальной поверхности и с антиструктурными дефектами от количества хемосорбированных атомов кислорода.

Для кристалла Bi_2Te_3 значение $\Delta G_f/\text{O}^{2-}$ для оксида металла (Bi_2O_3) также меньше, чем для оксида неметалла (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 и только на второй стадии начинается преимущественное окисление атомов висмута и их диффузия на поверхность. Как было представлено в Главе 1, разница в энергии Гиббса реакции полного окисления теллурида висмута, для которой конечными продуктами является оксид металла и оксид неметалла, и энергии Гиббса реакции с образованием элементарного теллура и оксида висмута является достаточно маленькой для случая окисления теллурида висмута (-137 и -141 кДж/моль, соответственно). Таким образом, можно предположить, что на первом этапе имеются кинетические ограничения к преимущественной диффузии висмута на поверхность, которые приводят к тому, что окисление происходит посредством диффузии кислорода вглубь материала с последующим образованием мостикового кислорода Bi-O-Te, что и обуславливает конгруэнтное окисление. Далее механизм окисления переключается на типичный для стадии II, когда происходит диффузия катионов, образование Bi_2O_3 и слоя элементарного Te. Возможно, переход от стадии I к стадии II

происходит из-за образования окисленного слоя, в котором скорость диффузии кислорода стала меньше, чем скорость диффузии висмута. Схематично модель представлена на Рисунке 4.9. Далее элементарный теллур постепенно превращается в Te^{4+} , где Te связан с атомами кислорода (компонента Te IV), образуя смешанный оксид $\text{Sb}_n\text{Te}_m\text{O}_x$, который 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, по оценке кинетической энергии электронов 200 эВ.

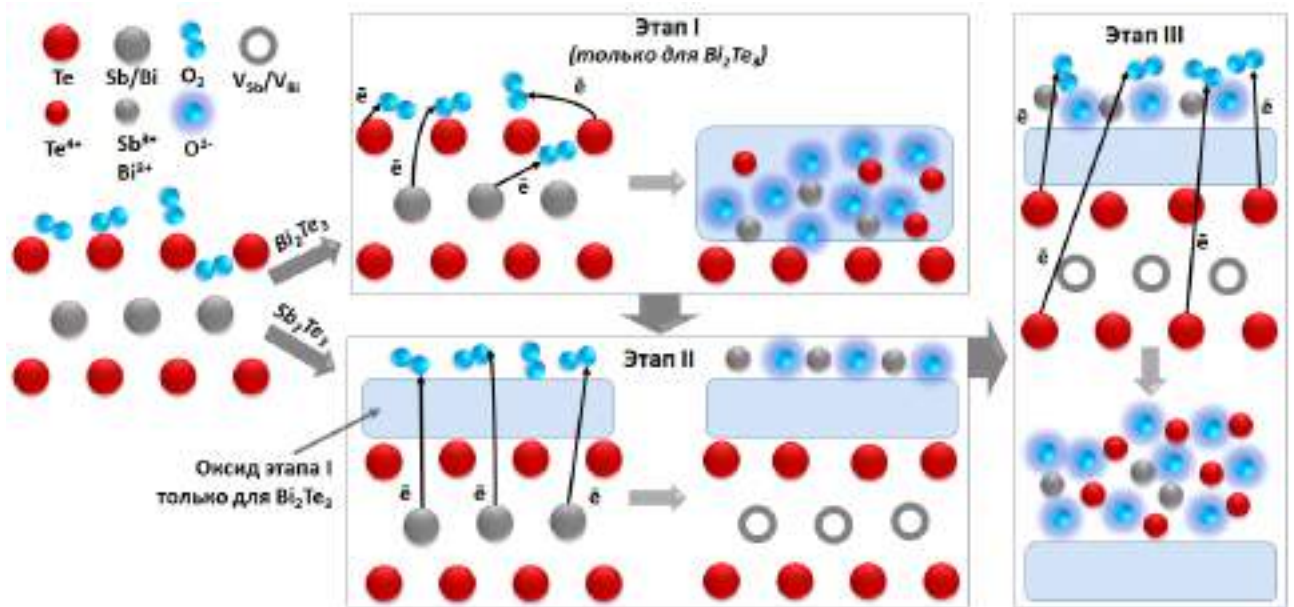


Рисунок 4.9 - Схема механизма окисления поверхности Sb_2Te_3 (111) и Bi_2Te_3 (111).

Как отмечалось ранее, профилирование по глубине, выполненное путем изменения кинетической энергии электронов, показывает, что действительно слой Te^{4+} расположен ближе к поверхности, чем Te^0 . Также при времени окисления равном 2 ч зона реакции имеет толщину около 4,2 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 .

Для подтверждения вышеприведенной модели окисления, полученной из *in situ* данных, был проведен анализ 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. После проведения окисления образцов на их поверхность был напылен слой углерода, чтобы, во-первых, защитить

поверхность от повреждений во время изготовления ламели с помощью сфокусированного ионного пучка, и во-вторых, создать контраст относительно тяжелых атомов в составе Sb_2Te_3 . Далее для защиты поверхности был нанесен слой платины сначала недеструктивным способом с помощью электронного пучка, а затем с помощью ионного пучка. На Рисунке 4.10 показаны поперечные сечения и увеличенные изображения БУТП СПЭМ оксидных слоев и приповерхностной области Bi_2Te_3 (a, b). 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 Bi_2Te_3 (синий). Примечательно, что оксидный слой Bi_2Te_3 (111) является планарным, что согласуется с однородным окислением поверхности на первом этапе. Кроме того, в верхней части структуры Bi_2Te_3 имеются дефекты в виде семислойных пакетов в относительно толстом приповерхностном слое (~20 нм). На Рисунке 4.10с показано скачкообразное смещение слоев (желтые стрелки) в Bi_2Te_3 по глубине материала, что согласуется с ранее обнаруженными 7-слойными пакетами в работе Jiang et al. [120]. На Рисунке 4.10с пятислойные участки отмечены красными стрелками. Семислойные области имеют более высокое отношение катионов к анионам в атомных позициях (Bi_3Te_4). Природа образования 7-слойных пакетов не очевидна.

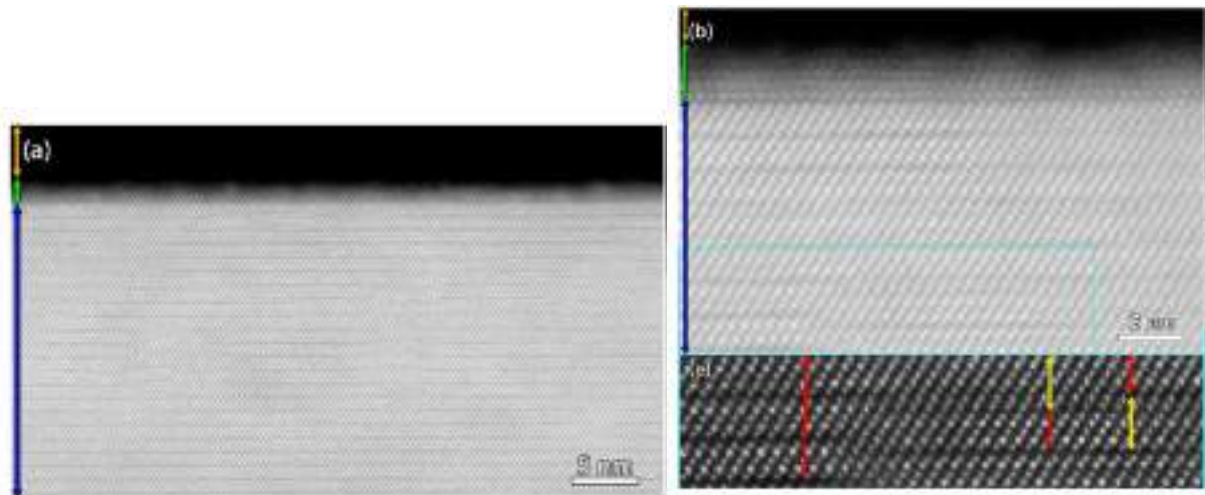


Рисунок 4.10 - Снимки БУТП СПЭМ общего плана (a) и увеличенная область (b) для оксидного слоя и приповерхностной области для Bi_2Te_3 . Область в голубом прямоугольнике (b) увеличена и показана с улучшенным контрастом (c). Красные стрелки – пятислойные пакеты, желтые стрелки – семислойные пакеты.

Распределение атомов перпендикулярно поверхности представлено на ЭДС-картах высокого разрешения (Рисунок 4.11). Исходя из них следует, что верхний оксидный слой обогащен висмутом, тогда как приповерхностный слой обогащен теллуром, что согласуется со стадией II предложенного механизма реакции окисления.

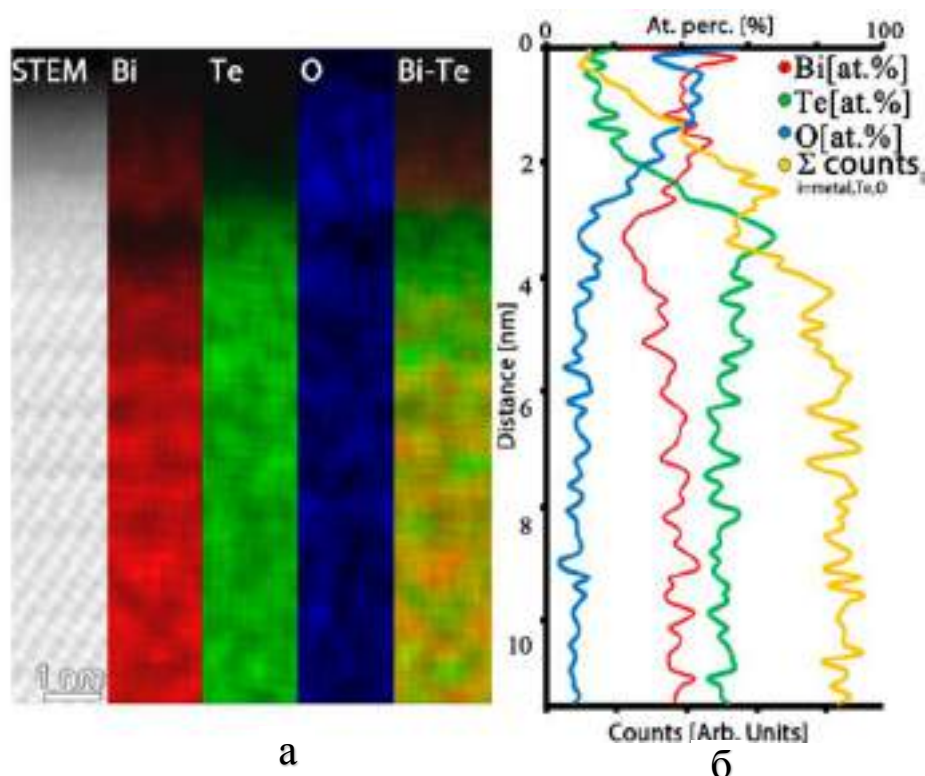


Рисунок 4.11 –Карты ЭДС высокого разрешения для реакционной зоны Bi_2Te_3 (а) и соответствующий профиль по линии в относительных единицах (б).

Аналогичные исследования были проведены для кристалла Sb_2Te_3 (111). На Рисунке 4.12 показаны поперечные сечения и увеличенные изображения БУТП СПЭМ оксидных слоев и приповерхностной области Sb_2Te_3 (d, e) после 7 дней экспозиции на воздухе. Сверху вниз виден защитный слой С (оранжевый), за которым следует аморфный слой, смешанный с искаженным кристаллическим слоем (зеленый), затем видна исходная структура Sb_2Te_3 (синий). Примечательно, что оксидный слой Sb_2Te_3 является более неоднородным по сравнению с Bi_2Te_3 . На Рисунке 4.12f показана искаженная кристаллическая структура на поверхности Sb_2Te_3 . Островки оксидного слоя находятся на среднем расстоянии друг от друга около 12 нм, что соответствует плотности поверхностных антиструктурных дефектов для кристалла с типичным избытком Sb в ≈ 1 ат.% и может подтверждать ранее заявленное предположение, что окисление Sb_2Te_3 начинается с данных дефектов. Возможно также, что за счет большей скорости окисления Sb_2Te_3 по сравнению с Bi_2Te_3 мы видим следующий этап окисления (этап III), когда

образовавшийся на втором этапе элементарный теллур начинает окисляться. При этом окисление элементарного теллура происходит уже неоднородно.

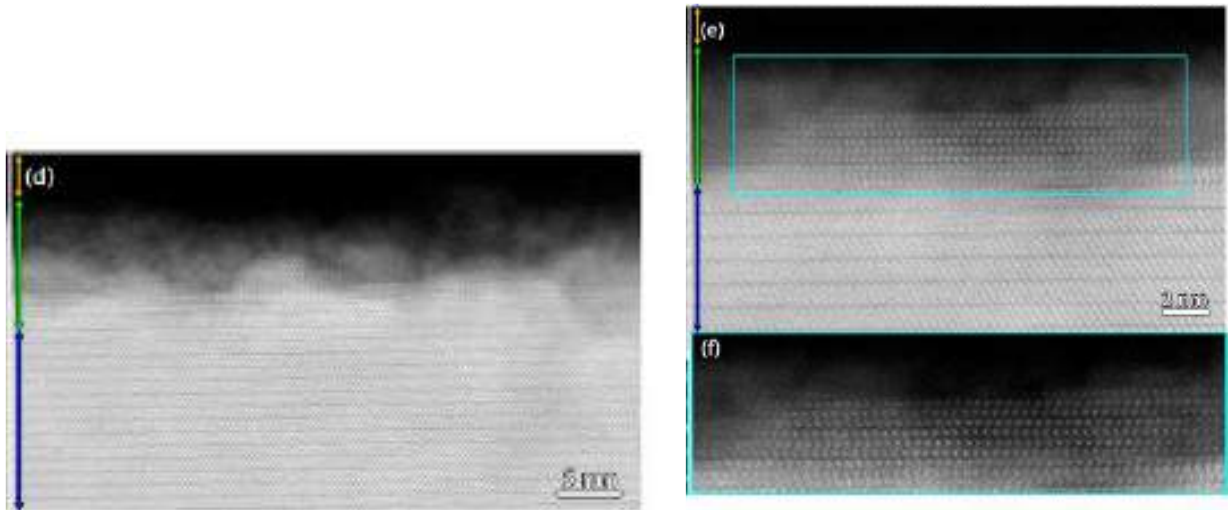


Рисунок 4.12 - Снимки БУТП СПЭМ общего плана (d) и увеличенная область (e) для оксидного слоя и приповерхностной области для Sb_2Te_3 . Область в голубом прямоугольнике (e) увеличена и показана с улучшенным контрастом (f).

Карта ЭДС с высоким разрешением показывает изменение состава в поверхностном слое на атомном масштабе. Данные представлены на Рисунке 4.13. Как ясно следует из интегральных интенсивностей, оксидный слой для Sb_2Te_3 сильно

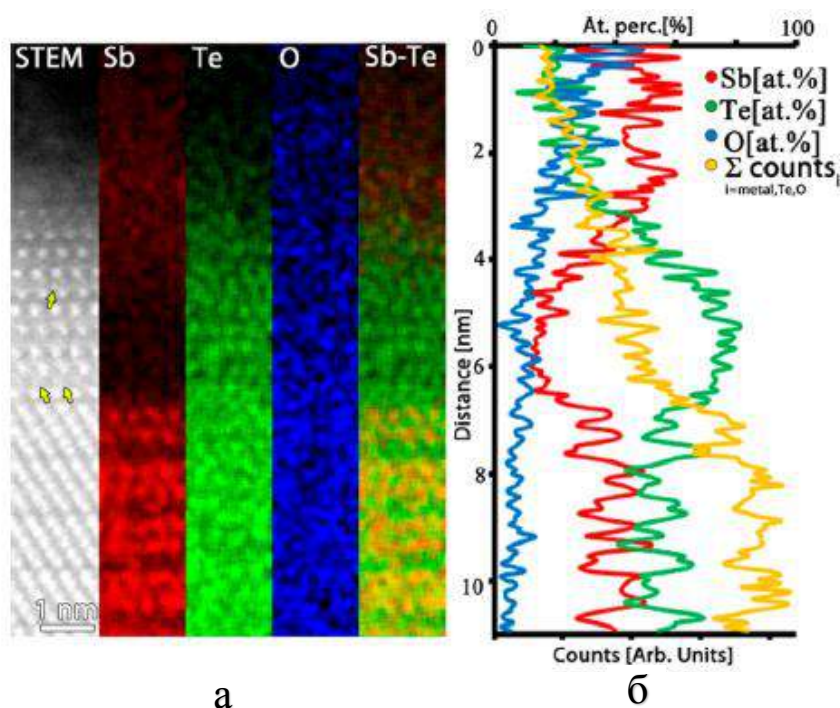


Рисунок 4.13 - Карты ЭДС высокого разрешения для реакционной зоны Sb_2Te_3 (111) и соответствующий профиль по линии в относительных единицах. Линии кислорода и теллура на картах накладываются. На снимках БУТП СПЭМ желтыми стрелками показаны атомные колонки между слоями теллура.

обогащен Sb, тогда как поверхность кристалла под оксидным слоем обеднена Sb, поэтому образуется слой теллура, почти полностью свободный от атомов Sb.

Слой теллура включает в себя до трех пентаслоев, и его можно четко увидеть на карте ЭДС на Рисунке 4.13а. Важно отметить, что отчетливо видимые атомы теллура достаточно хорошо сохраняют свои начальные позиции, которые они занимали в решетке Sb_2Te_3 , а соответствующие большие межатомные расстояния Te–Te предполагают, что между ними нет связи. Однако, исходя из общих соображений очевидно, что атомы должны быть связаны друг с другом прочными ковалентными связями. Поэтому одно из возможных объяснений, полученных данных, состоит в том, что такие атомы теллура связаны с некоторыми атомами, случайно расположенными между упорядоченными слоями Te. Кроме того, в определенных позициях на изображении БУТП СПЭМ карты ЭДС на Рисунке 4.13а некие атомы присутствуют между слоями теллура. Данные ЭДС не дают четкого ответа на вопрос о том, какие это атомы.

Следует отметить, что структура кристаллов элементарного теллура имеет сходство с таковой для теллурида сурьмы. Сравнение представлено на Рисунке 4.14. Видно, что структура элементарного теллура включает цепочки атомов. Расстояние между атомами теллура в Sb_2Te_3 и удвоенное расстояние между атомами теллура в элементарном теллуре достаточно близки ($3,784\text{ \AA}$ и $3,952\text{ \AA}$, соответственно).

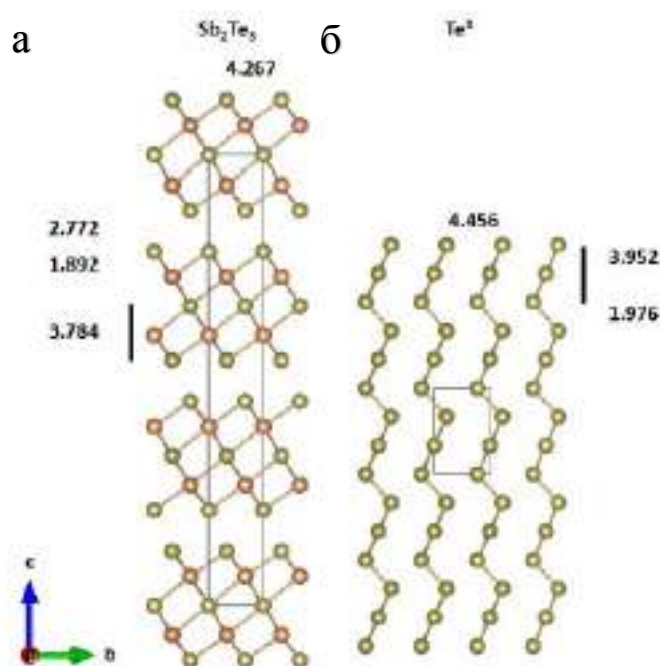


Рисунок 4.14 - Сравнение структур Sb_2Te_3 (а) и Te (б). Атомы сурьмы – коричневого цвета, атомы теллура – темно-зеленого цвета. На рисунке отмечены межплоскостные расстояния для различных плоскостей в ангстремах.

Чтобы выяснить возможность образования элементарного теллура на поверхности проводилось моделирование в рамках ТФП с полной оптимизацией атомных позиций. Для оптимизированной структуры (Рисунок 4.15), соответствующей определенному локальному минимуму, рассчитанный химический сдвиг составляет 1,4 эВ относительно объема кристалла, что соответствует наблюдаемому для Te III и не соответствует более интенсивному Te II. Однако межслоевые расстояния в таких структурах (1,77 Å для Sb_2Te_3) при оптимизации становятся существенно меньшими по сравнению с экспериментально наблюдаемыми ($\sim 3,65$ Å). Это очевидный результат, поскольку атомы Te должны химически связываться друг с другом. Следовательно, такая модель не описывает экспериментальные результаты.

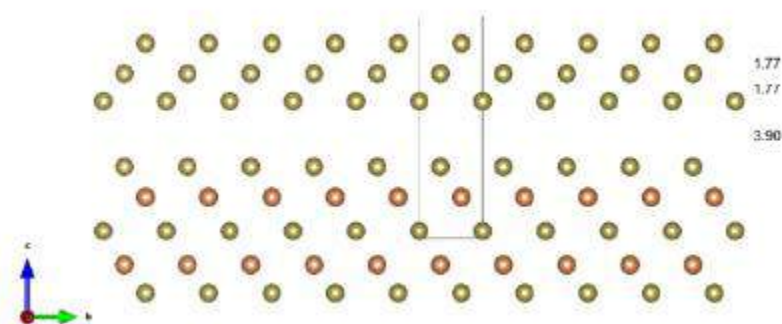
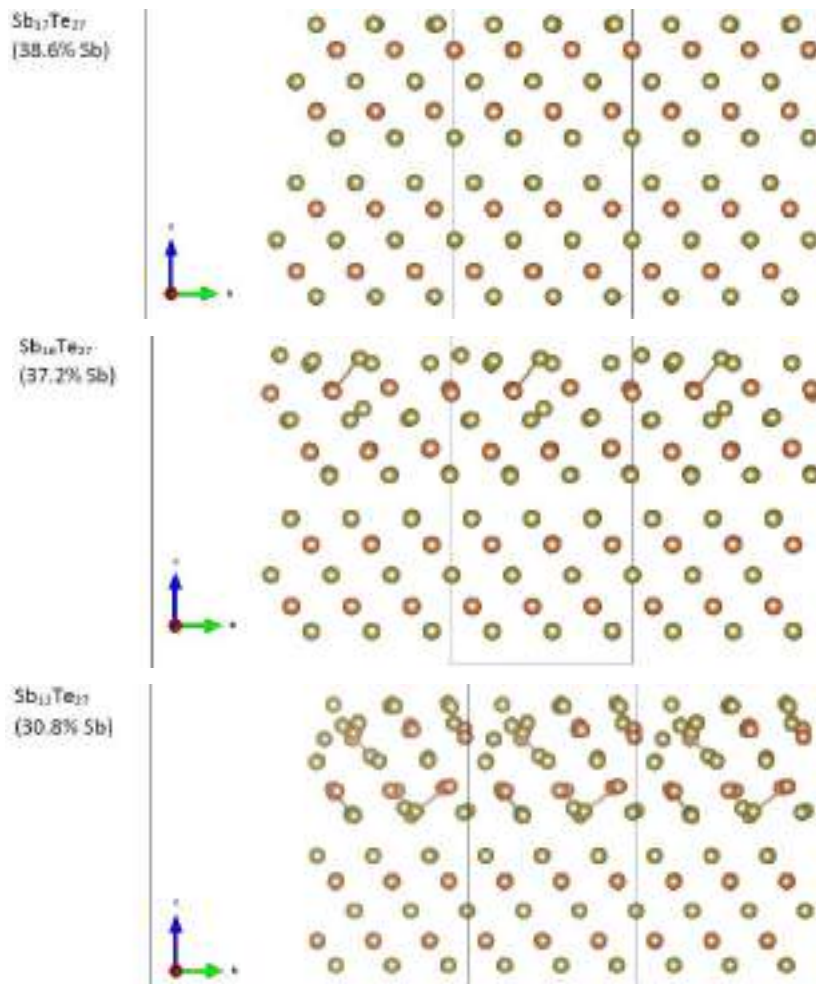


Рисунок 4.15 - Оптимизированная структура слоя элементарного теллура над поверхностью Sb_2Te_3 .

Второе возможное объяснение состоит в том, что часть атомов между атомами теллура занимают неупорядоченные или случайные позиции, как отмечалось выше. Это может быть реализовано путем введения цепочек Te, типичных для элементарного Te, между упорядоченными слоями Te, видимыми на изображениях СПЭМ/ЭДС. Действительно, есть некоторое сходство между кристаллическими решетками Sb_2Te_3 и Te (пространственная группа $R\bar{3}_121$), как ясно видно на Рисунке 4.14. Вдоль направления c обе структуры можно представить, как комбинацию гексагональных слоев с параметром решетки $a = 4,267$ и $4,456$ Å соответственно. Однако, в случае Sb_2Te_3 слои Sb и Ван-дер-Ваальсовая щель находятся между этими гексагональными слоями Te. Следовательно, структура Te может быть получена из структуры Sb_2Te_3 путем замены всех атомов Sb на Te. Таким образом, наблюдаемая на СПЭМ структура может быть объяснена как структура типа Te, полученная путем замены атомов Sb/Bi на Te и последующего образования цепочек $(-\text{Te}-\text{Te}-\text{Te}-)_n$ между упорядоченными слоями Te. Атомы Te между гексагональными слоями и в бывшей Ван-дер-Ваальсовой щели не упорядочены, что

согласуется с данными СПЭМ/ЭДС. К сожалению, такие структуры трудно моделировать с помощью расчетов в рамках ТФП.

В качестве альтернативного объяснения можно предположить, что неупорядоченные слои между упорядоченными слоями Те состоят из атомов Sb и О. Для проверки данной гипотезы сначала моделировались 18 структур с разным количеством металлических вакансий с помощью сверхрешетки 3×3 . Некоторые из рассчитанных структур приведены на Рисунке 4.16. При введении в модель вакансий сурьмы до 1,4% относительно всех атомов в структуре, что соответствует 38,6% атомам сурьмы вместо 40%, не происходит значимого изменения в структуре верхнего пентаслоя. Тогда как при увеличении количества вакансий сурьмы до 2,8% (37,2% Sb) происходит смещение



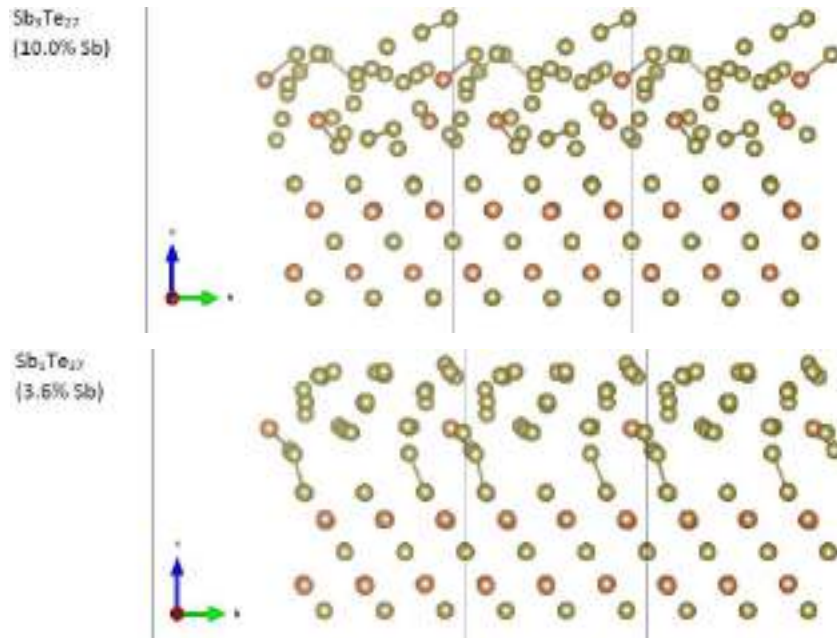


Рисунок 4.16 - Оптимизированные структуры с вакансиями сурьмы в верхнем пентаслое на немодифицированном пентаслое. В расчете рассматривалась сверхрешетка 3×3 . Коричневые атомы – сурьма, темно-зеленые атомы – теллур.

позиций теллура. Последующее увеличение количества вакансий приводит к полностью неупорядоченной структуре. При этом энергия образования структуры постепенно увеличивается при удалении атома металла (Рисунок 4.17).

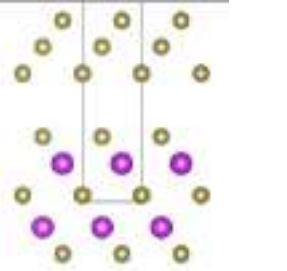
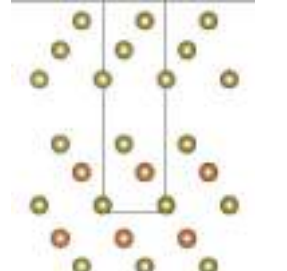
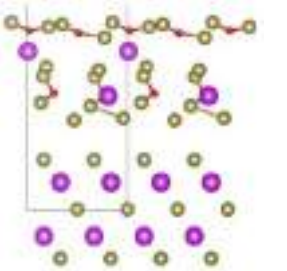
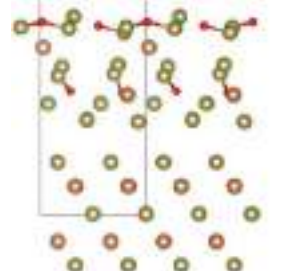
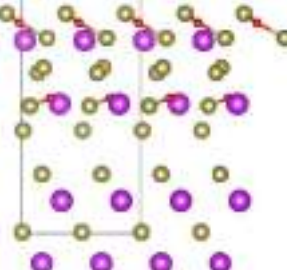
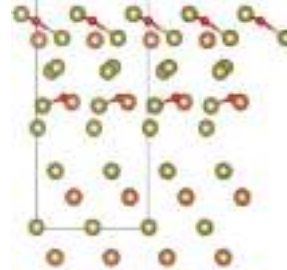
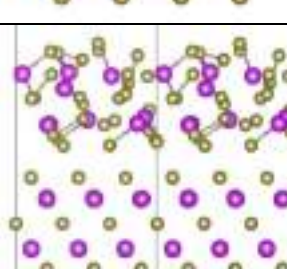
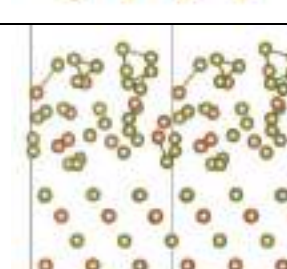


Рисунок 4.17 - Рассчитанная в рамках ТФП энергия системы как функция от количества вакансий сурьмы в верхнем пентаслое. Для расчета использовалась сверхрешетка 3×3 .

Полученные результаты расчета согласуются с общими представлениями: большое количество вакансий не выгодно для системы. Чтобы уменьшить общую энергию системы, начинают реализовываться процессы релаксации и реконструкции структуры, а при повышенном содержании вакансий появляется вероятность агрегации вакансий с образованием пор. Данные процессы для начальных условий модели проводят к

образованию неструктурированного материала. Таким образом, предположение о наличии только лишь вакансий сурьмы, не описывает экспериментальные данные. Далее можно предположить, что помимо вакансий сурьмы в структуре присутствуют атомы кислорода, которые могут стабилизировать систему. Так, для определенной комбинации количества вакансий Sb и атомов O (4O, 2 металла на 8 позиций и 4O, 4 металла на 8 позиций в верхнем пентаслое) можно промоделировать определенное упорядочение атомов Te (Таблица 4.5). Соответствующий состав не противоречит данным ЭДС и дает близкие к эксперименту значения рассчитанного химического сдвига для Te 3d.

Таблица 4.5 - Сравнение оптимизированных структур, рассчитанных в рамках ТФП, для Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , с вакансией металла и кислородом. Красные атомы – кислород, коричневые атомы – сурьма, фиолетовые атомы – висмут

Структура	Bi_2Te_3	Sb_2Te_3
3 слоя Te (в верхнем QL на всех позициях металла вакансии)		
4 O, 2 металла (на 8 позиций в верхнем QL)		
4 O, 4 металла (на 8 позиций в верхнем QL)		
9 атомов металла на 18 позиций в верхнем QL		

Напротив, заполнение вакансий только кислородом приводит к химическим сдвигам Te 3d на 1.0–1.5 эВ, что выше экспериментального значения для компоненты Te II (0.8 эВ). Таким образом, можно предположить, что этот слой состоит из Te с частичным заполнением межслоевого пространства атомами Sb и O, что приводит к получению «слабоокисленного» теллура. Данное предположение согласуется с результатами ЭДС и РФЭС. Появление кислорода в приповерхностном слое, обогащенном теллуrom, может быть объяснено диффузией кислорода вглубь пленки и последующим взаимодействием с атомами теллура вблизи вакансии. При этом первая версия о слое элементарного теллура, где упорядоченные слои Te случайным образом связаны цепочками Te, так же описывает все экспериментальные наблюдения, хотя подробный механизм его образования остается неясным.

Особое внимание при рассмотрении механизма низкотемпературного окисления необходимо уделить начальному моменту окисления. На первых этапах окисления могут быть образованы различные кислородные структуры, которые в дальнейшем могут определять кинетику реакции, толщину и состав оксидного слоя. Так в данной работе было проведено моделирование структур в рамках ТФП различных оксидных структур, представленных на Рисунках 4.18-4.20.

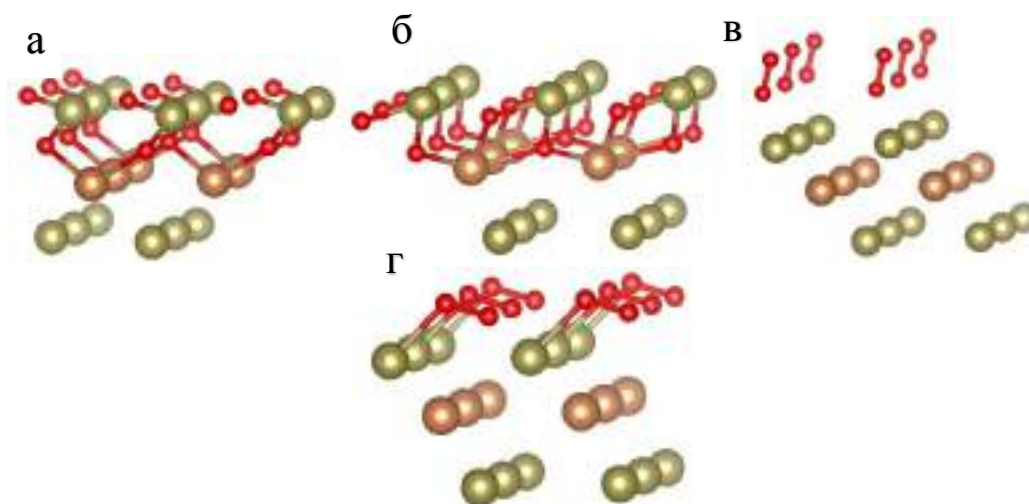


Рисунок 4.18 - Оптимизированные структуры хемосорбции молекулы O₂. (а) Структура Sb₂Te₃+O₂_1; (б) Структура Sb₂Te₃+O₂_2; (в) Структура Sb₂Te₃+O₂_3; (г) Структура Sb₂Te₃+O₂_4.

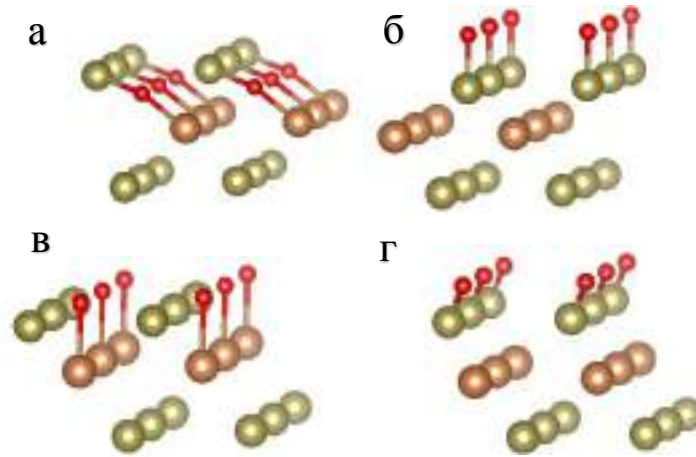


Рисунок 4.19 - Оптимизированная структура с одним атомом кислорода. (а) Мостиковый кислород (Структура $\text{Sb}_2\text{Te}_3+1\text{O}_1$). (б) Кислород над атомом теллура (Структура $\text{Sb}_2\text{Te}_3+1\text{O}_2$); (в) Кислород над атомом сурьмы (Структура $\text{Sb}_2\text{Te}_3+1\text{O}_3$); (г) Промежуточная структура (наклон кислорода) (Структура $\text{Sb}_2\text{Te}_3+1\text{O}_4$).

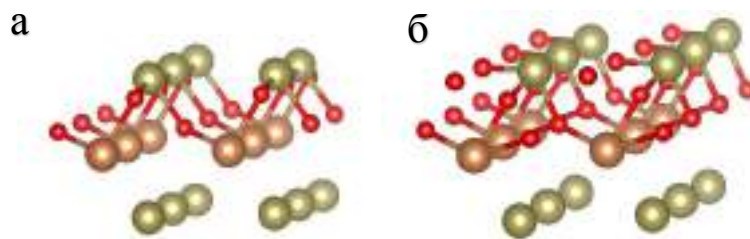


Рисунок 4.20 - Оптимизированные структуры с двумя (а) и тремя атомами кислорода (б), структура $\text{Sb}_2\text{Te}_3+2\text{O}$ и структура $\text{Sb}_2\text{Te}_3+3\text{O}$, соответственно.

В Таблице 4.6 приведены следующие результаты моделирования в рамках ТФП для вышеописанных структур:

- Энтальпия, эВ - энтальпия реакции образования приведенной структуры
- Работа выхода, эВ - разность уровня вакуума и уровня Ферми.
- Электростатический потенциал кислорода (по модулю) – значение потенциала, создаваемый электронами самого атома и всеми остальными окружающими атомами, в центре ядра.
- Химический сдвиг спектральных линий Te/Sb, эВ - разность электростатических потенциалов в модели с кислородом и в модели без кислорода. Учитывается изменение электростатического потенциала в валентных электронах.
- Относительный химический сдвиг спектральных линий Te/Sb - разность электростатических потенциалов на атоме теллура, который взаимодействует с кислородом (верхний атом) и не взаимодействует (нижний атом) для конкретной модели.

Таблица 4.6 - Результаты моделирования в рамках ТФП структур в системе Sb_2Te_3 – кислород

Структура	Энтальпия, эВ	Изменение работы выхода, эВ	Хим. сдвиг Te, эВ	Хим. сдвиг Sb, эВ	Электро-статический потенциал O, эВ	Отн. хим. сдвиг Te, эВ	Отн. хим. сдвиг Sb, эВ
$Sb_2Te_3+1O_1$	-23,97	-0,06	0,62	0,10	80,81	0,72	0,21
$Sb_2Te_3+1O_2$	-22,75	0,88	1,73	0,56	80,26	0,98	-0,21
$Sb_2Te_3+1O_3$	-22,16	0,60	1,24	0,35	80,56	0,99	0,27
$Sb_2Te_3+1O_4$	-22,61	0,54	1,29	0,37	80,00	0,55	-0,24
Sb_2Te_3+2O	-30,23	-0,25	1,31	0,14	80,84 80,65	1,65	0,19
Sb_2Te_3+3O	-	-0,04	2,06	0,41	80,87 80,39 79,87	2,42	0,60
Sb_2Te_3+4O	-	0,79	3,65	1,33	82,14 81,59 81,69 81,26	3,13	0,85
$Sb_2Te_3+O_2_1$	-30,66	-0,33	1,47	0,15	81,06 80,78	1,81	0,50
$Sb_2Te_3+O_2_2$	-30,21	-0,38	1,27	-0,05	80,81 80,55	1,47	0,25
$Sb_2Te_3+O_2_3$	-27,31	0,47	0,60	0,36	83,20 82,73	0,15	-0,07
$Sb_2Te_3+O_2_4$	-27,02	0,54	0,43	0,21	83,29 82,99	-0,15	-0,34
$Sb_2Te_3+O_2_5$	-27,19	0,55	1,12	0,13	82,38 82,63	0,59	-0,41

При моделировании были рассмотрены четыре возможные стартовые геометрии для диссоциации молекулы кислорода на поверхности. В двух случаях оптимизация приводит к диссоциации O_2 и образованию связи Sb-O-Te, как показано на Рисунке 4.21 слева (структура $Sb_2Te_3+O_2_3$). Оптимизированные структуры и их относительные энергии представлены на Рисунке 4.21: структура $Sb_2Te_3+O_2_3$ молекулярной адсорбции (слева), интермедиат структура $Sb_2Te_3+O_2_4$ (сверху), структура оксида $Sb_2Te_3+O_2_2$ (снизу справа). Соответствующая энергия образования оксида составляет -3 эВ, что ниже, чем у структур, моделирующих молекулярную адсорбцию. На основании оптимизированной геометрии оценена энергия активации диссоциативной адсорбции кислорода, которая составляет -0,24 эВ. Данная энергия активации может быть преодолена за счет ионизирующего излучения, что может способствовать увеличению скорости реакции в *in situ* условиях.

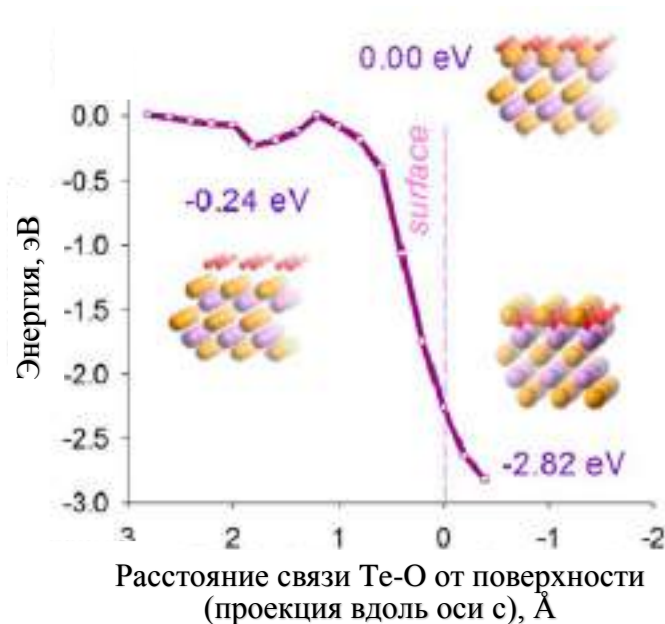


Рисунок 4.21 - Активационный барьер для диссоциативной адсорбции с соответствующими оптимизированными структурами и их относительными энергиями – структура молекулярной адсорбции (слева), интермедиат (сверху), структура оксида (снизу справа). На оси абсцисс отложено расстояние между молекулой O_2 и поверхностью, нулевое расстояние соответствует первому атомному слою теллура.

4.1.4 Влияние остаточных газов камеры анализа РФЭС ДБА на экспериментальные данные

Еще один важный вопрос, который следует учитывать при *in situ* исследованиях методом РФЭС – это возможное влияние наличия и концентрации примесей в газе на кинетику реакций. Системы РФЭС ДБА обычно далеки от идеальной чистоты и большинство из них даже не подлежит отжигу. Данные, приведенные на Рисунке 4.22, наглядно демонстрируют, что для изучаемых в данной работе образцов, исследованных при комнатной температуре и базовом давлении 10^{-8} мбар, условие приемлемой чистоты атмосферы справедливо только для давлений газа (кислорода), превышающих 0,1 мбар. В частности, при более низких давлениях компоненты O 1s (O III и O IV) (Рисунок 4.22в), соответствующие адсорбированной воде, накапливаются на поверхности, и реакция окисления останавливается примерно через 1 час при $P = 0,1$ мбар.

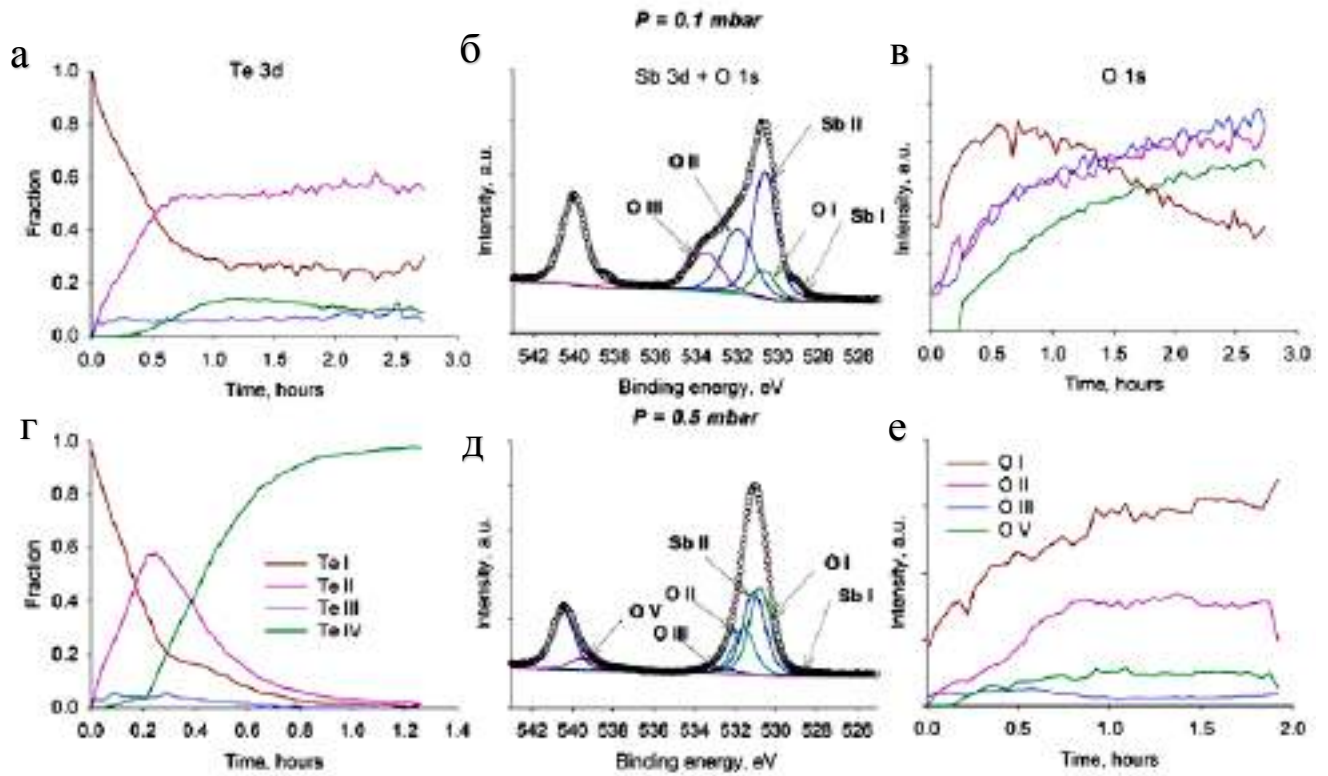


Рисунок 4.22 - Кинетика окисления Sb_2Te_3 (111) в молекулярном кислороде при $P=0,1$ мбар (а-в) и при $P=0,5$ мбар (г-е). (а, г) График изменения доли компоненты $Te\ 3d$. Представлены соответствующие каждому давлению спектральные компоненты $Sb\ 3d$ и $O\ 1s$ (б, д) и график изменения компоненты $O\ 1s$ (в, е).

Также при 0,1 мбар происходит линейное увеличение интенсивности $C\ 1s$ (Рисунок 4.23). Тогда как при давлении 0,5 мбар интенсивность пика $C\ 1s$ даже уменьшается во время эксперимента, что вероятно связано с покрытием поверхности с адсорбированными загрязнениями оксидным слоем.

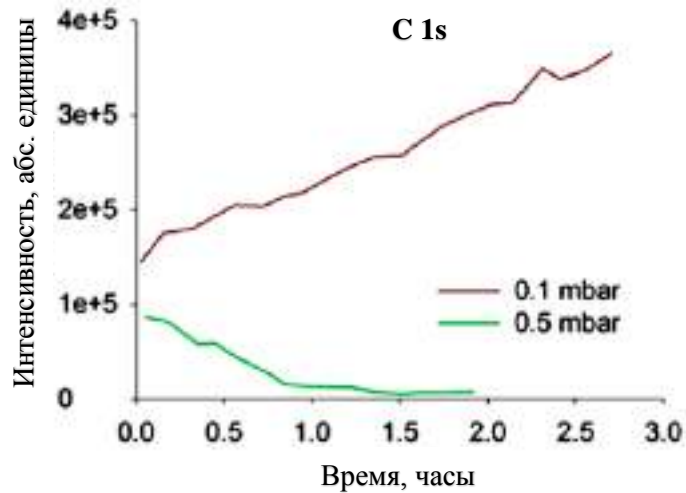


Рисунок 4.23 - Зависимость интенсивности РФЭ-пика $C\ 1s$ от времени для давления кислорода $P=0,1$ мбар и $P=0,5$ мбар.

Для более полного понимания влияния остаточных газов камеры на результаты *in situ* измерений приведено сравнение спектров Sb 3d+O 1s для давления 0,1 мбар, снятых *in situ* и *ex situ* на различных РФЭС спектрометрах после 30 минут окисления (Рисунок 4.24). На спектрах в области O 1s для *in situ* эксперимента отчетливо видно наличие компонент кислорода (OIII, OIV), тогда как в *ex situ* экспериментах данные компоненты отсутствуют.

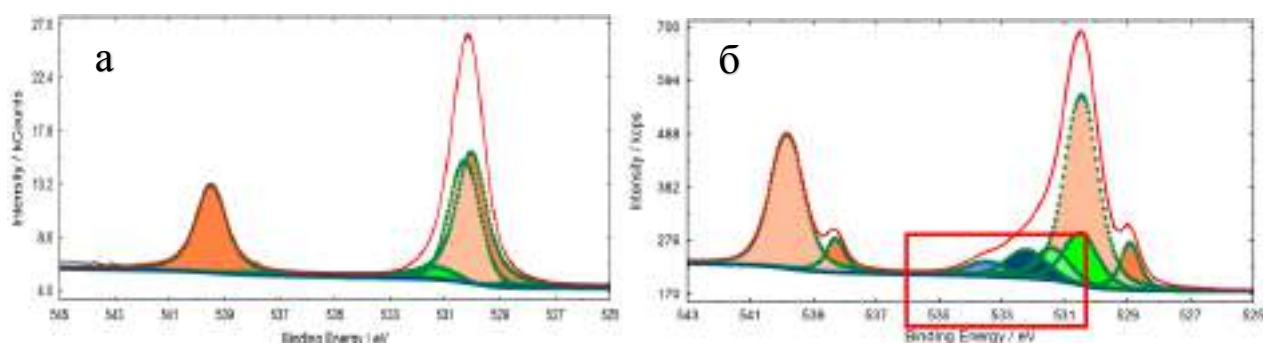


Рисунок 4.24 - Сравнение *ex situ* (а) и *in situ* (б) спектров Sb 3d+O 1s для парциального давления кислорода равного 0,1 мбар и времени окисления 30 мин.

На основании вышеприведенных исследований можно сделать вывод, что эффект загрязнения при *in situ* измерениях на данной установке РФЭС ДБА для давления 0,5 мбар является незначительным. Тогда как при давлении 0,1 мбар и меньше загрязнения камеры играют существенную роль в химической реакции и не позволяют делать выводы о кинетике и механизме реакции.

4.1.5 Результаты *ex situ* исследований реакционной способности кристаллов Sb₂Te₃ (111) по отношению к молекулярному кислороду

Для *ex situ* исследований взаимодействия поверхности Sb₂Te₃ (111) с молекулярным кислородом в камере подготовки РФЭ-спектрометра создавалось необходимое давление кислорода, в котором выдерживалась заданное время атомарно-чистая поверхность теллурида сурьмы. Типичный спектр окисленной поверхности для остовных уровней Sb 3d и O 1s представлен на Рисунке 4.25. На спектре видно наличие двух компонент для кислорода: O(I) и малоинтенсивной компоненты O(II), что согласуется с *in situ* исследованиями для давления кислорода 0,5 мбар.

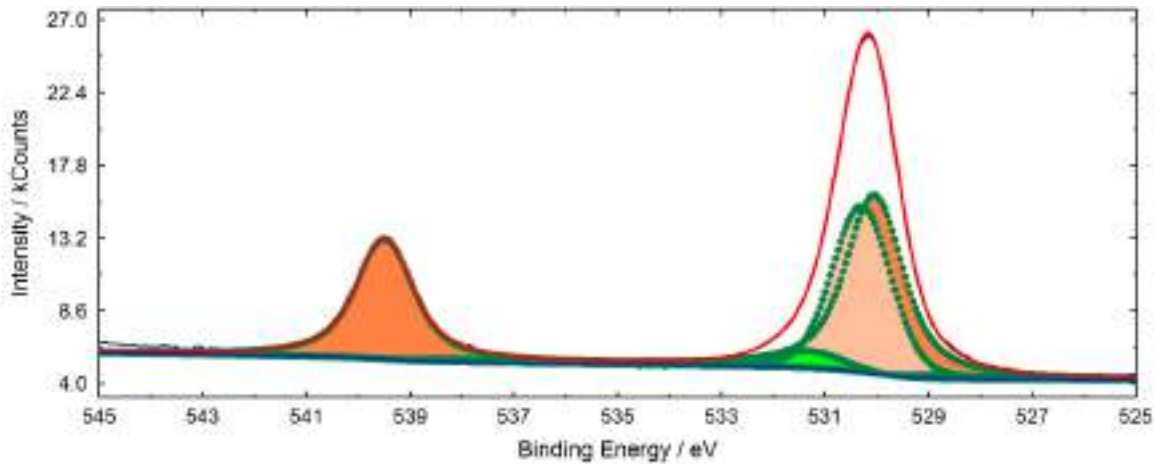


Рисунок 4.25 – РФЭ-спектр в *ex situ* условиях для основного уровня Sb 3d и O 1s после окисления поверхности Sb_2Te_3 при парциальном давлении кислорода равном 0,1 мбар. Время окисления составляло 30 мин.

Стоит отметить, что РФЭ-спектры основного уровня O 1s, полученные в условиях *ex situ*, почти не содержат компоненты с большой энергией связи (ОШ), что подтверждает предположение о том, что данная компонента отвечает преимущественно поверхностям загрязнения. РФЭ-спектр Te 4d окисленной поверхности (Рисунок 4.26) для *ex situ* измерений имеет выраженные 4 компоненты, что полностью согласуется с *in situ* измерениями.

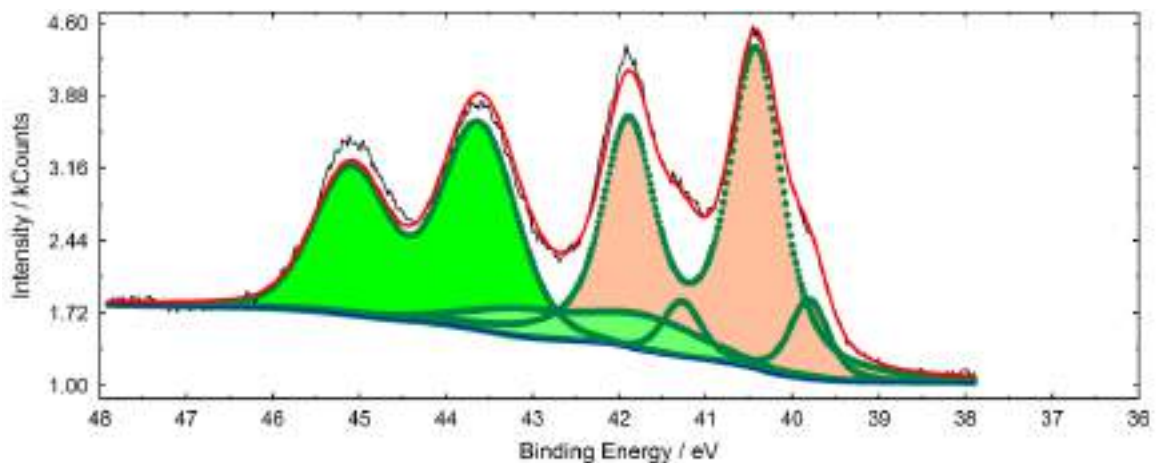


Рисунок 4.26 – РФЭ-спектр в *ex situ* условиях для основного уровня Te 4d после окисления поверхности Sb_2Te_3 при парциальном давлении кислорода равном 0,1 мбар. Время окисления составляло 30 мин.

Важно отметить, что данные *ex situ* исследований для Sb_2Te_3 не воспроизводятся и имеют случайную зависимость от давления кислорода в диапазоне 0,1–250 мбар (Рисунок 4.27). Эта невоспроизводимость не связана ни с содержанием воды, ни с качеством скола образца (микроструктурой поверхности). Вероятнее всего различия в доле окисленных компонент как для Te 4d, так и для Sb 4d при одинаковом времени

окисления связаны с длительным индукционным периодом, который имеет статистическую природу, из-за относительно большой энергии активации для самой первой стадии реакции.

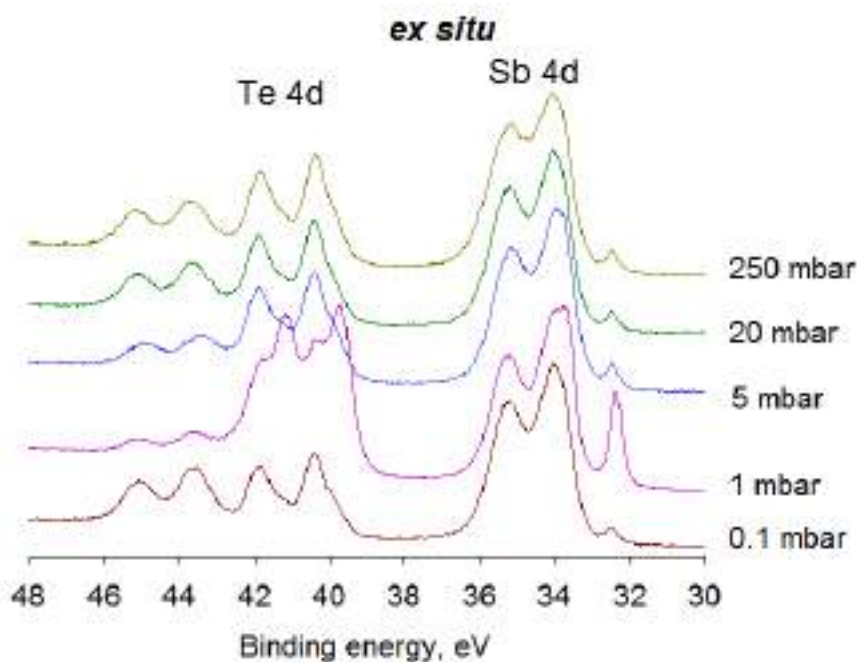


Рисунок 4.27 – РФЭ-спектры для *ex situ* условий для окисления поверхности Sb_2Te_3 при различных парциальных давлениях кислорода в диапазоне от 0,1 до 250 мбар. Время окисления составляло 15 мин.

Важно отметить, что согласно расчетам для Sb_2Te_3 , выполненным ранее в рамках ТФП, адсорбция молекулы O_2 может приводить к ее диссоциации даже без воздействия ионизирующего излучения, как в случае с *in situ* данными (энергия активации процесса диссоциации составляет около -0,24 эВ).

4.1.6 Сравнение *ex situ* и *in situ* данных. Влияние рентгеновского излучения на скорость и механизм реакции

Отдельное внимание стоит уделить сравнению двух подходов к исследованию реакций на поверхности твердого тела: *in situ* и *ex situ*. Они имеют свои достоинства и недостатки. С одной стороны, кинетические данные, полученные *ex situ*, предполагают, что реакция «замораживается» после удаления газа и вакуумирования образца. При этом следует учитывать, что хранение образцов в вакууме может изменить состав поверхности. Кроме того, таким способом невозможно детектировать короткоживущие частицы, например, надпероксидные радикалы. С другой стороны, на измерения *in situ* может влиять рентгеновское излучение. Такое влияние может приводить, например, к активации

молекул газа рентгеновскими лучами или эмитированными электронами, что подробно рассматривается в Главе 1.

Преодолеть активационный барьер для химической реакции возможно с помощью рентгеновского излучения. Чтобы более точно проследить влияние рентгеновского излучения на химическую реакцию, были измерены одни и те же РФЭ-спектры в разных точках поверхности образца: до и после облучения рентгеновским излучением. Кинетика окисления была подробно исследована в одной точке поверхности образца, имеющую диаметр около 100 мкм, в течение ~ 2 ч. Затем положение рентгеновского пучка было смещено на несколько миллиметров, то есть намного дальше, чем размер зонда. Соответствующие спектры сравниваются на Рисунке 4.28. Из него видно, что необлученная область менее окислена: в регионе Sb 3d присутствует компонента, отвечающей исходной поверхности Sb_2Te_3 , а в регионе Te 3d_{5/2} почти полностью отсутствует компонента Te⁴⁺. Влияние рентгеновского излучения на скорость реакции окисления в количественном виде можно представить, как время, за которое окислится 93% атомов сурьмы при давлении 0,5 мбар. Так, время для необлучаемой поверхности составляет 2,9 часа, а для облучаемой - 0,31 часа. Таким образом, скорость окисления в выбранном интервале времен увеличивается почти в 10 раз при облучении поверхности рентгеновским излучением.

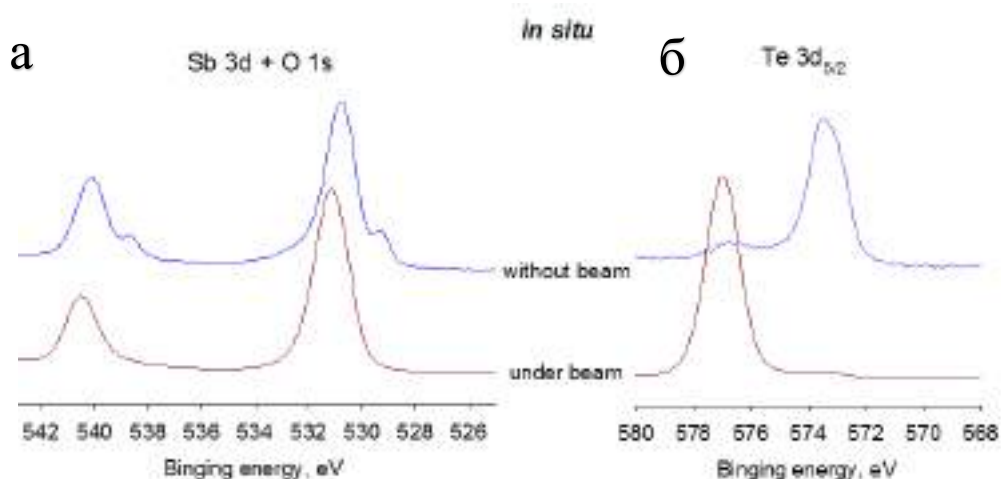


Рисунок 4.28 - Сравнение РФЭ-спектров уровней Sb 3d+O 1s (а) и Te 3d_{5/2} (б) для Sb_2Te_3 (111), полученных после 2 ч. облучения рентгеновским излучением и спектров для необлученной поверхности для *in situ* экспериментов.

Отчетливо видно, что рентгеновское излучение ускоряет процесс окисления Sb_2Te_3 (111). То же самое верно и для Bi_2Te_3 , для которого наблюдаемые спектральные изменения в среде чистого кислорода при *in situ* исследованиях полностью связаны с реакцией, индуцированной рентгеновским излучением.

Тем не менее, РФЭ-спектры в обоих рассматриваемых случаях (полученные до и после смещения области анализа) могут быть обработаны одним и тем же набором спектральных компонентов. Более того, положения по энергии связи для спектральных компонент для *in situ* исследований такие же, как и для экспериментов *ex situ*. Следовательно, можно заключить, что химические состояния, связанные с окислением, схожи для *in situ* и *ex situ* исследований. Таким образом, можно сделать вывод, что механизм реакции не изменяется в значительной степени при облучении рентгеновским излучением, но при этом уменьшается индукционный период, предположительно, за счет активации молекул кислорода.

4.2 Взаимодействие поверхностей бинарных соединений с водой

Исследование взаимодействия кристаллов теллуридов сурьмы и висмута с водой можно разделить на три случая: взаимодействие с парами воды при малых парциальных давлениях, взаимодействие с парами воды при давлениях, близких к атмосферному, и взаимодействие с жидкой водой. Далее в разделе последовательно будут рассмотрены три случая для исследуемых кристаллов. Так как при малых экспозициях поверхности кристалла в атмосфере паров воды может происходить физическая адсорбция со сдвигом уровня Ферми, то для исследования данного взаимодействия использовался метод ФЭС УР в *in situ* условиях.

4.2.1 Результаты *in situ* исследования взаимодействия паров воды с поверхностью кристаллов теллуридов сурьмы и висмута при малых экспозициях

4.2.1.1 *In situ* исследование взаимодействия Bi_2Se_3 (111) с парами воды

Последовательность дисперсий энергетических состояний, полученные для тонкой пленки Bi_2Se_3 при адсорбции воды при экспозиции до 500 Л при комнатной температуре при давлении паров воды 10^{-6} мбар, показана на Рисунке 4.29а. Отчетливо видно очень слабое акцепторное легирование поверхности: происходит сдвиг точки Дирака вверх к уровню вакуума при выравнивании дисперсий по уровню Ферми, что аналогично понижению уровня Ферми. Зависимость энергии связи для точки Дирака от экспозиции представлено на Рисунке 4.29б. Из рисунка видно, как по мере увеличения экспозиции энергия связи для точки Дирака уменьшается с $\approx 0,32$ до 0,295 эВ. На вставке Рисунка 4.29б изображены кривые энергетической дисперсии зон в диапазоне 0,45 –

0,2 эВ для направления $k=0$ для исходной поверхности и поверхности после экспозиции, равной 500 Л. На данной вставке более отчетливо видно изменение максимума положения точки Дирака. Важно отметить, что на спектрах остовных уровней Bi 5d и Se 3d отсутствуют систематические изменения спектральной формы, т.е. уширения и появления новых компонент (Рисунок 4.29в,г). Сдвиг РФЭ-спектров в сторону меньших энергий связи обусловлен сдвигом уровня Ферми в связи с тем, что энергия связи отсчитывается от уровня Ферми. Таким образом, можно сделать вывод, что образование химических связей между молекулами воды и поверхностью Bi_2Se_3 при давлении 10^{-6} мбар не происходит.

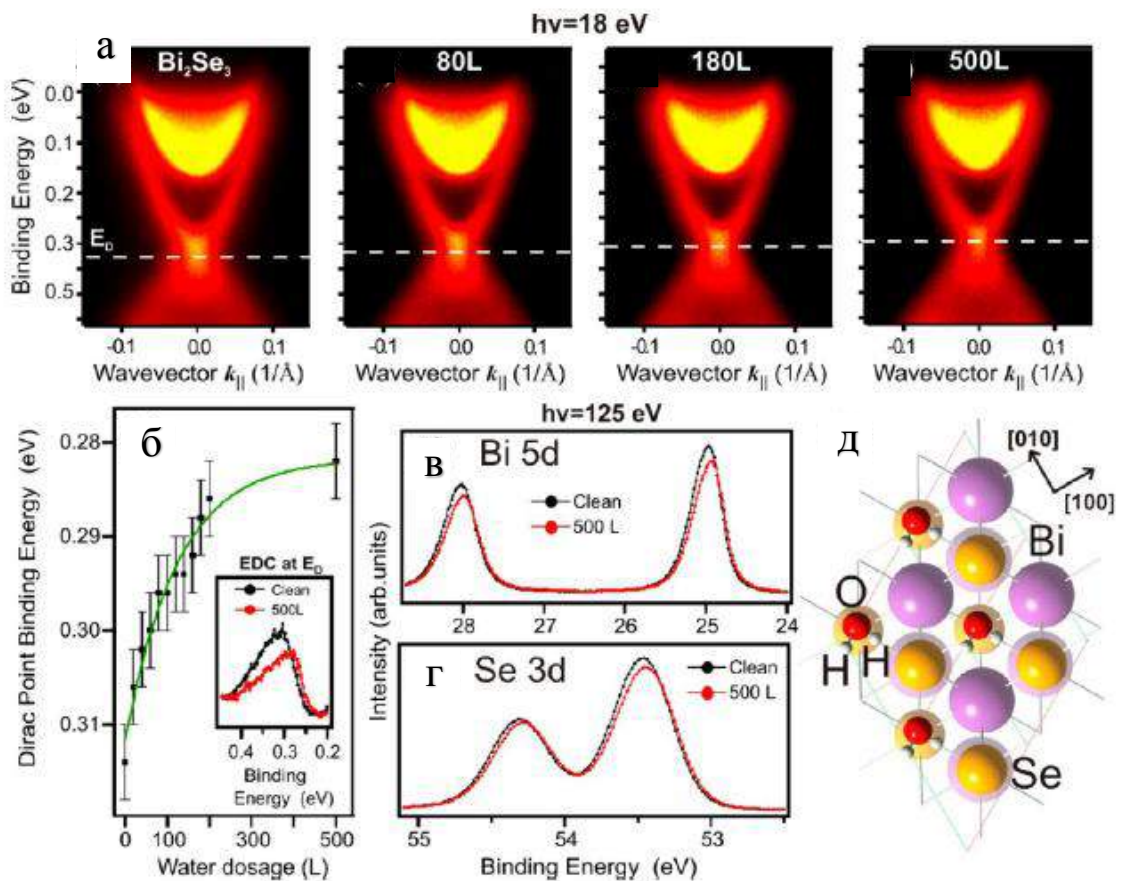


Рисунок 4.29 - (а) Экспозиция Bi_2Se_3 в парах воды (10^{-6} мбар) при комнатной температуре: дисперсии электронных состояний по результатам ФЭС УР высокого разрешения для топологического поверхностного состояния, измеренные для тонкой пленки Bi_2Se_3 при энергии фотонов 18 эВ. (б) Зависимость энергии связи для точки Дирака от экспозиции в воде. Вставка: кривая дисперсии энергии для нулевого момента. (в) Bi 5d и (г) Se 3d остовные уровни при энергии фотонов 125 эВ до и после экспозиции в воде с дозой 500 Л. (д) Результаты моделирования в рамках ТФП, визуализирующие оптимизированную структуру Bi_2Se_3 с молекулой воды на поверхности в самой стабильной конфигурации.

В таблице 4.7 представлены результаты моделирования физической адсорбции H_2O на поверхность Bi_2Se_3 (111) в рамках ТФП. Из таблицы видно, что наиболее стабильная конфигурация соответствует положению молекулы воды в атомных пустотах над атомом теллура третьего атомного слоя, сдвиг уровня Ферми относительно объемного Bi_2Se_3 составляет $-0,13$ эВ. При этом различие в энергии адсорбции со второй структурой (молекула воды над атомом селена первого атомного слоя) достаточно малое ($0,03$ эВ). Отрицательный сдвиг уровня Ферми говорит об акцепторном влиянии молекулы воды при физической адсорбции на поверхности кристалла, что подтверждает экспериментальные данные. Геометрия оптимизированной структуры с адсорбированной молекулой воды представлена на Рисунке 4.29д.

Таблица 4.7 - Относительная энергия адсорбции изомеров и уровень Ферми для различных адсорбционных структур с молекулами воды на поверхности Bi_2Se_3 (111)

Структура	Относительная энергия адсорбции изомеров, эВ	Расчитанный сдвиг уровня Ферми относительно объема, эВ
Позиция H_2O в атомных пустотах	0	-0,13
Положение H_2O сверху атома селена первого атомного слоя	0,03	-0,21

*Значение 0 эВ соответствует самому стабильному изомеру.

4.2.1.2 Результаты *in situ* исследования взаимодействия Bi_2Te_3 (111) с парами воды

Эксперимент по *in situ* исследованию взаимодействия поверхности с парами воды при малых экспозициях был повторен для Bi_2Te_3 (111) (298К, давление паров воды 10^{-6} мбар). Результаты исследований для Bi_2Te_3 (111) представлены на Рисунке 4.30. Влияние паров воды на электронную структуру полностью совпадает со случаем селенида висмута. Также видно (Рисунок 4.30а) очень слабое акцепторное легирование топологического поверхностного состояния аналогично предыдущим результатам для Bi_2Se_3 (111): происходит сдвиг точки Дирака с $\approx 0,235$ до $0,202$ эВ (Рисунок 4.30б). На РФЭ-спектрах остовных уровней Bi 5d и Te 4d также отсутствуют систематические изменения спектральной формы, т.е. уширения и появления новых компонентов (Рисунок 4.30 в,г). Таким образом, взаимодействие поверхности Bi_2Te_3 с молекулами воды при давлении 10^{-6} мбар не происходит, аналогично поведению Bi_2Se_3 .

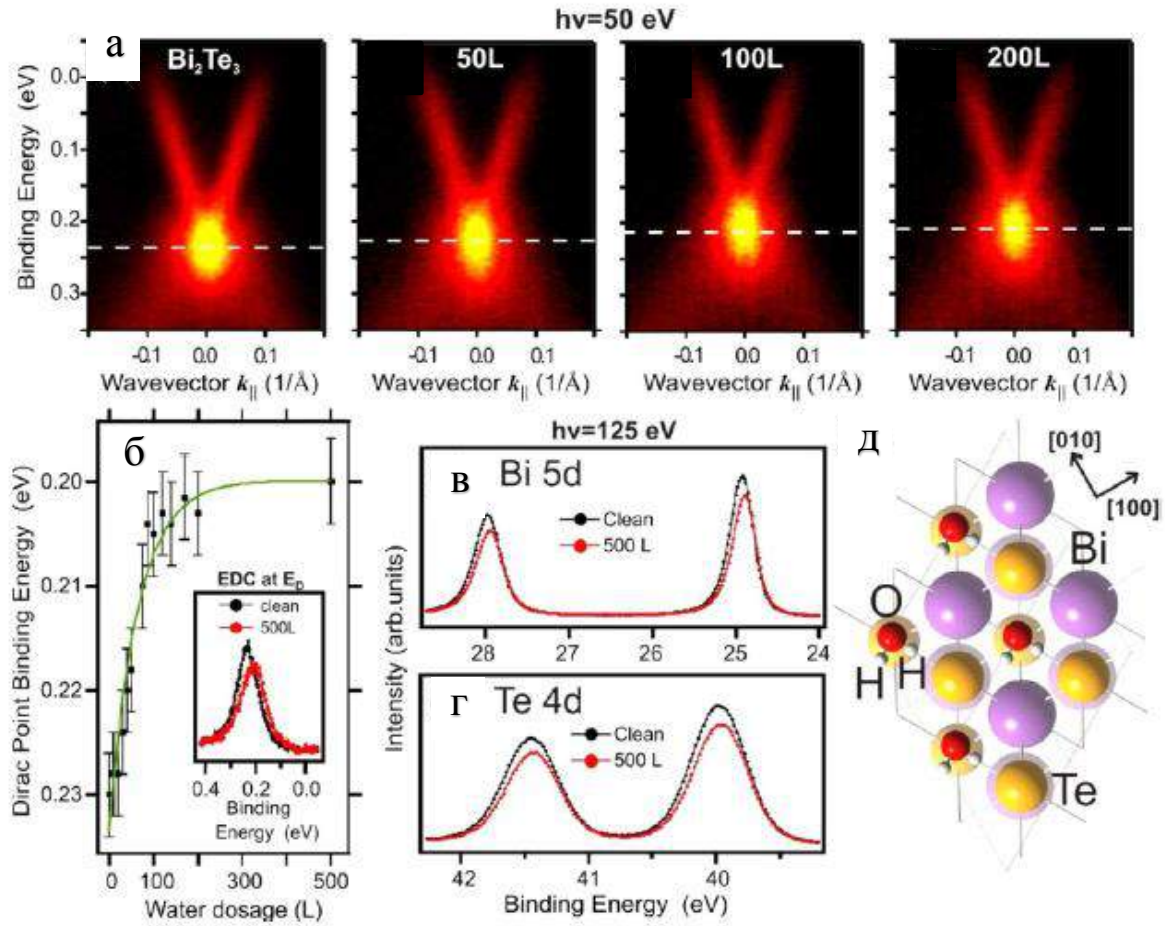


Рисунок 4.30 - (а) Влияние экспозиции Bi_2Te_3 в парах воды (10^{-6} мбар) при комнатной температуре: дисперсии $E(k)$ по результатам ФЭС УР высокого разрешения для топологического поверхностного состояния, измеренные для Bi_2Te_3 при энергии фотонов 50 эВ. (б) Зависимость энергии связи для точки Дирака от экспозиции. Вставка: кривая дисперсии энергии для нулевого момента. (в) Bi 5d и (г) Te 3d остовные уровни при энергии фотонов 125 эВ до и после экспозиции в воде при 500 Л. (д) Оптимизированная структура Bi_2Te_3 с молекулой воды на поверхности в самой стабильной конфигурации.

Проведённые расчеты в рамках ТФП подтверждают эффект акцепторного легирования (сдвиг уровня Ферми на -0.15 эВ) для системы $\text{H}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ (см. Таблицу 4.8). Из таблицы 4.8 видно, что наиболее стабильная конфигурация соответствует положению молекулы воды в атомных пустотах, что аналогично случаю физической адсорбции для Bi_2Se_3 (111), рассмотренной ранее. Геометрия оптимизированной структуры с адсорбированной молекулой воды представлена на Рисунке 4.30д.

Важно отметить, что расчетный сдвиг уровня Ферми при адсорбции воды как на поверхности селенида висмута, так и теллурида висмута по модулю больше, чем экспериментально наблюдаемый. Возможное объяснение состоит в том, что в отличие от

Таблица 4.8 - Относительная энергия адсорбции изомеров и уровень Ферми для различных адсорбционных структур с молекулами воды на поверхности Bi_2Te_3 (111)

Структура	Относительная энергия адсорбции изомеров, эВ	Расчитанный сдвиг уровня Ферми относительно объема, эВ
Позиция H_2O в атомных пустотах	0*	-0,15
Положение H_2O сверху атома теллура в первом атомном слое	0,06	-0,23

*0 – самая стабильная структура из двух изомеров

теоретической модели, в реальных условиях может наблюдаться изменение положения молекул воды на поверхности, а разные адсорбционные структуры приводят к разным уровням легирования, как это следует из проведенных расчетных данных. Более того в расчетах используется идеальный кристалл без дефектов, тогда как реальный образец кристалла имеет отклонение от стехиометрии, что безусловно влияет на положение уровня Ферми. В совокупности данные факторы могут влиять на сдвиг уровня Ферми при образовании адсорбционных структур.

4.2.2 *In situ* исследование взаимодействия паров воды с поверхностью кристаллов при больших экспозициях

4.2.2.1 *In situ* исследование взаимодействия Bi_2Te_3 (111) с парами воды при давлении, близком к атмосферному

Для изучения взаимодействия поверхности Bi_2Te_3 (111) с газообразной водой при больших экспозициях был применен метод РФЭС ДБА. Парциальное давление воды составляло $\approx 0,10$ мбар. Поскольку вода образует поверхностный слой, и его толщина постепенно увеличивается со временем, особое внимание было уделено отслеживанию границы раздела $\text{H}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{Te}_3$. В эксперименте проводилось увеличение глубины зондирования за счет использования высокой энергии фотонов (до 1400 эВ) для возбуждения фотоэлектронов с кинетической энергией до 800 эВ. Расчет толщины адсорбционного слоя воды проводился по уравнению Хилла:

$$d = L_o \ln\left(1 + \frac{a I_o S_s L_s}{I_s S_o L_o}\right) \quad (76)$$

где L_o , L_s – длина свободного пробега (IMFP) для воды (L_o) и для Bi_2Te_3 (L_s), рассчитанная с использованием алгоритма Танума, Пауэлл и Пэнна (TRP2m формула); a – коэффициент стехиометрии ($a=1.8=0.6/0.33=([\text{Te}] \text{ в } \text{Bi}_2\text{Te}_3)/([\text{O}] \text{ в } \text{H}_2\text{O})$); I_o – интенсивность O1s; I_s – интенсивность Te 3d_{5/2}*1,67; S_s , S_o – расчетные сечения фотоионизации Yeh-Lindau [121] для Te 3d и O 1s, соответственно, умноженные на поток рентгеновского излучения для данной энергии фотонов.

Для расчета длины свободного пробега по формуле TRP2m были использованы следующие параметры, представленные в Таблице 4.9.

Таблица 4.9 - Параметры для расчета длины свободного пробега по формуле TRP2m

Соединение	Плотность, г/см ³	Количество валентных электронов на молекулу	Молекулярная масса, г/моль	Ширина запрещенной зоны, эВ
H ₂ O	1	6	18	6,9
Bi ₂ Te ₃	7,86	18	800,76	0,13

Временная зависимость рассчитанной по уравнению 76 толщины адсорбционного слоя воды от времени экспозиции представлена на Рисунке 4.31г. Из графика видно, что после толщины слоя 4 нм зависимость постепенно выходит на насыщение, что приблизительно соответствует глубине анализа. Как правило, эксперимент продолжался до тех пор, пока толщина адсорбированного слоя воды не достигала ≈ 4 нм. РФЭ-спектры основных уровней Te 3d, O 1s, Bi 4f для кинетической энергии фотоэлектронов равной 300, 500, 800 эВ представлены на Рисунке 4.31(а-в). Никакой модификации формы пиков основных уровней Bi 4f и Te 3d, таких как уширение и сдвиг, не наблюдалось. РФЭ-спектр основного уровня O 1s можно рассматривать как один широкий пик с энергией связи $\sim 532,6$ эВ, которая соответствует воде. Таким образом, можно сделать вывод, что в условиях проведенного эксперимента вода не реагирует с поверхностью Bi_2Te_3 (111) даже при высоких экспозициях вплоть до $3,6 \times 10^9$ Л. Стоит подчеркнуть, что расчеты, выполненные в рамках ТФП, показывают, что вода не диссоциирует на поверхности Bi_2Te_3 . Даже в случае использования стартовой геометрии, отвечающей –Н и –ОН на поверхности молекула воды снова образуется. Из чего следует, что вода является

энергетически более выгодной, чем протон и гидроксильная группа, связанные с поверхностью теллурида висмута.

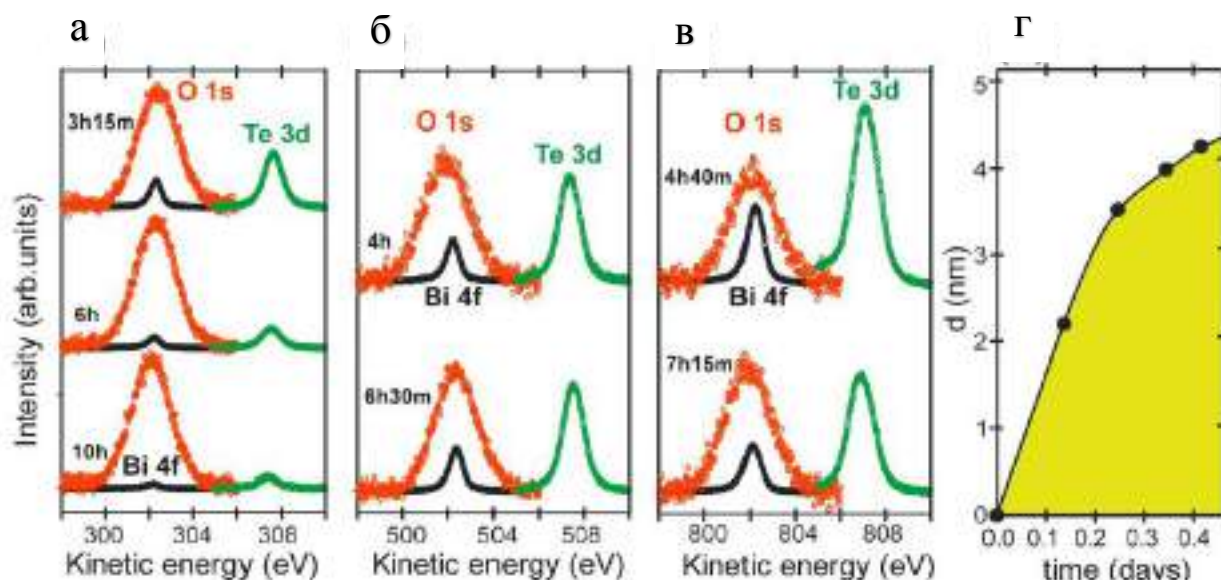


Рисунок 4.31 – РФЭ-спектры основных уровней для поверхности Bi_2Te_3 (111) после экспозиции при 0,1 мбар H_2O , полученные *in situ* для различных времен экспозиции и различных кинетических энергий: 300 эВ (а), 500 эВ (б), 800 эВ (в), соответствующие увеличению глубины анализа. (г) – Временная зависимость толщины слоя воды, рассчитанного по уравнению Хилла.

При этом стоит отметить, что в расчетах, выполненных в рамках ТФП, не учитывается сольватация, которая может являться движущей силой процесса гидролиза соединений.

Таким образом, можно сделать вывод, что *in situ* эксперименты даже при высоком парциальном давлении паров воды не выявляют химических изменений на поверхности Bi_2Te_3 . Предположительно связано это с низкой реакционной способностью Bi_2Te_3 при комнатной температуре и короткого времени экспозиции по сравнению с периодом индукции, который составляет обычно долгое время из-за малой вероятности элементарной химической реакции.

4.2.2.2 *In situ* исследование взаимодействия Sb_2Te_3 (111) с парами воды при давлении, близком к атмосферному

Чтобы получить более полное представление о взаимодействии Sb_2Te_3 (111) с молекулами воды на начальном этапе проведено *in situ* исследование адсорбции воды с помощью РФЭС при давлении близком к атмосферному (РФЭС ДБА). Эксперимент был

проведен при парциальном давлении воды $P(\text{H}_2\text{O}) = 0,10$ мбар в течение 10 часов, аналогично эксперименту с Bi_2Te_3 .

Следует подчеркнуть, что поверхность Sb_2Te_3 (111) хорошо смачивается водой ($\theta=54^\circ$), следовательно, образование крупных капель на поверхности во время *in situ* экспериментов исключено, а это означает, что проведено исследование именно границы раздела вода-кристалл. Толщина слоя воды в предположении планарного слоя определялась из уравнения (4.1), аналогично случаю с Bi_2Te_3 . В Таблице 4.10 приведены параметры для расчета длины свободного пробега для различных веществ в изучаемой системе.

Таблица 4.10 - Таблица с параметрами расчета длины свободного пробега электрона по формуле $\text{TPP}2m$

Вещество	Плотность, г/см ³	Кол-во валентных электронов	Молярная масса	Энергия запрещенной зоны, эВ
Sb_2Te_3	6,5	18	626,32	0,2
Sb_2O_3	5,25	28	291,49	3,7
TeO_2	5,78	18	159,59	2,9
H_2O	1	6	18	9

В течение всего периода измерений толщина слоя воды на поверхности интенсивно увеличивается до 5 нм, при этом изменения формы спектров Sb 3d и Te 3d не наблюдаются (Рисунок 4.32). Данные результаты указывают на то, что поверхность Sb_2Te_3 не реагирует напрямую с водой в данных экспериментальных условиях.

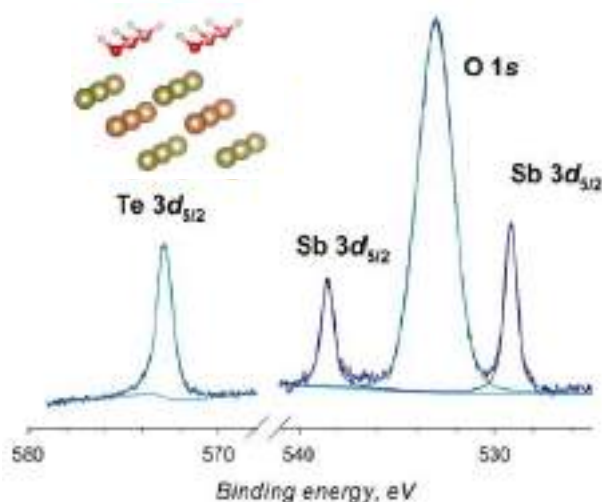


Рисунок 4.32 - РФЭ-спектры регионов Te 3d, Sb 3d и O 1s. Вставка демонстрирует наиболее вероятную структуру молекулярной адсорбции воды. Зеленый, коричневый, красный и серый цвета соответствуют атомам Te, Sb, O и H, соответственно. Давление паров воды 0,1 мбар, температура $298 \pm 2\text{K}$. Кинетическая энергия фотоэлектронов равна 200 эВ.

РФЭ-спектр O 1s можно рассматривать как единый широкий пик, имеющий энергию связи, слегка увеличивающуюся со временем от 532,8 до 533,2 эВ, которая измерена относительно Sb $3d_{5/2}$, что соответствует физически адсорбированной воде. Этот незначительный эффект изменения энергии связи можно объяснить образованием водородных связей, сопровождающимся конденсацией паров воды на поверхности. Следовательно, можно сделать вывод, что вода не вступает в химическую реакцию с поверхностью Sb_2Te_3 (111) при $p(H_2O) = 0,10$ мбар по крайней мере в течение 10 часов.

Теоретическое исследование физической адсорбции молекул воды на поверхность Sb_2Te_3 (111) показывает, что on-top геометрия расположения молекулы воды (молекула воды располагается над атомом теллура верхнего атомного слоя) при адсорбции имеет меньшую энергию (-32,55 эВ), чем адсорбция на атомных пустотах почти на 2 эВ (-30,57 эВ). Данные результаты отличаются от ранее полученных для теллурида и селенида висмута, для которых наиболее стабильной структурой является позиция воды в атомных пустотах. Наиболее устойчивая структура изображена на Рисунке 4.32 в виде вставки. Для on-top структуры характерны незначительные химические сдвиги спектров основных уровней Sb 3d и Te 3d. Для всех рассмотренных структур химические связи между Sb_2Te_3 и H_2O отсутствуют. Чтобы рассмотреть этот вопрос с другой стороны, были промоделированы диссоциативные адсорбционные структуры со связями Sb-H и Te-OH и, наоборот, со связями Sb-OH и Te-H. Однако все эти структуры оказались менее стабильными, чем структуры для молекулярной адсорбции. Таким образом, экспериментальные данные и теоретическое моделирование свидетельствуют об устойчивости поверхности Sb_2Te_3 (111) к химической реакции с водой. Стоит отметить, что в данных расчетах не учитывается энергия сольватации, которая может играть решающую роль в направлении реакции.

Сравнивая кинетику адсорбции воды для Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 (Рисунок 4.33), можно заметить, что слой воды на поверхности Sb_2Te_3 (111) растет быстрее, чем на поверхности Bi_2Te_3 (111). В обоих случаях химической реакции не наблюдается. Такое поведение коррелирует с тем фактом, что энтальпия адсорбции, оцененная в рамках ТФП, для Sb_2Te_3 (-0,08 эВ) в 2 раза ниже, чем для Bi_2Te_3 (-0,04 эВ), что свидетельствует о несколько более сильном взаимодействии воды с поверхностью Sb_2Te_3 .

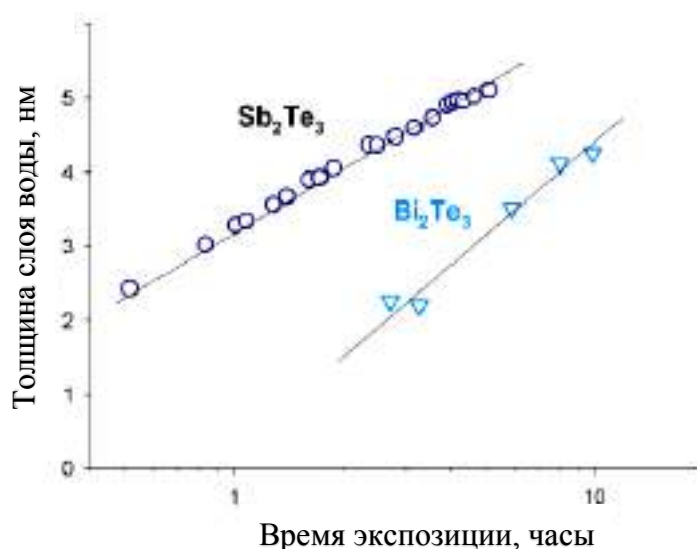


Рисунок 4.33 – Кинетическая кривая роста слоев воды для Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 по оценочным расчетам из уравнения Хилла. Давление паров воды 0,1 мбар, температура $298 \pm 2\text{K}$, кинетическая энергия фотоэлектронов равна 200 эВ.

4.2.3 Результаты *ex situ* исследований взаимодействия поверхности кристаллов с жидкой водой

Для проведения экспериментов по взаимодействию поверхности кристаллов с жидкой водой были использованы стеклянные стерильные бюксы с тефлоновой прокладкой, плотно закрывающиеся крышкой (Рисунок 4.34). Эксперименты проводились для воды с воздуха (вода, насыщенная кислородом) и для воды после кипячения в течение ≈ 5 минут (дегазированная вода с меньшим содержанием кислорода). Дело в том, что процесс взаимодействия воды с бинарными тетрадимитами может



Рисунок 4.34 – Снимок образцов в бюксах, наполненных водой для проведения эксперимента по выдержке образцов в жидкой дегазированной и недегазированной воде.

происходить без изменения степени окисления по реакции гидролиза, тогда как наличие растворенного кислорода может способствовать окислению поверхности и образующихся продуктов реакции. Для экспериментов была взята умягченная вода после прохождения через фильтры и мембрану обратного осмоса. Чистота воды по критерию количества адсорбированных частиц была проверена путем помещения в воду чистой монокристаллической кремниевой пластины и последующего анализа поверхности методом АСМ. Шероховатость поверхности пластины не изменилась, также, как и не изменилась форма рельефа. Таким образом, можно предположить, что изменение рельефа, которое будет наблюдаться для поверхности кристаллов изучаемых соединений связано именно со взаимодействием поверхности с водой, а не с адсорбцией загрязнений, содержащихся в воде.

4.2.3.1 *Ex situ* исследование взаимодействия Bi_2Se_3 (111) с жидкой водой

Экспозиция кристалла Bi_2Se_3 в жидкой воде без дегазации в течение 2 часов может приводить к появлению наноструктурированных островков высотой до 2,5 нм (Рисунок 4.35). 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.

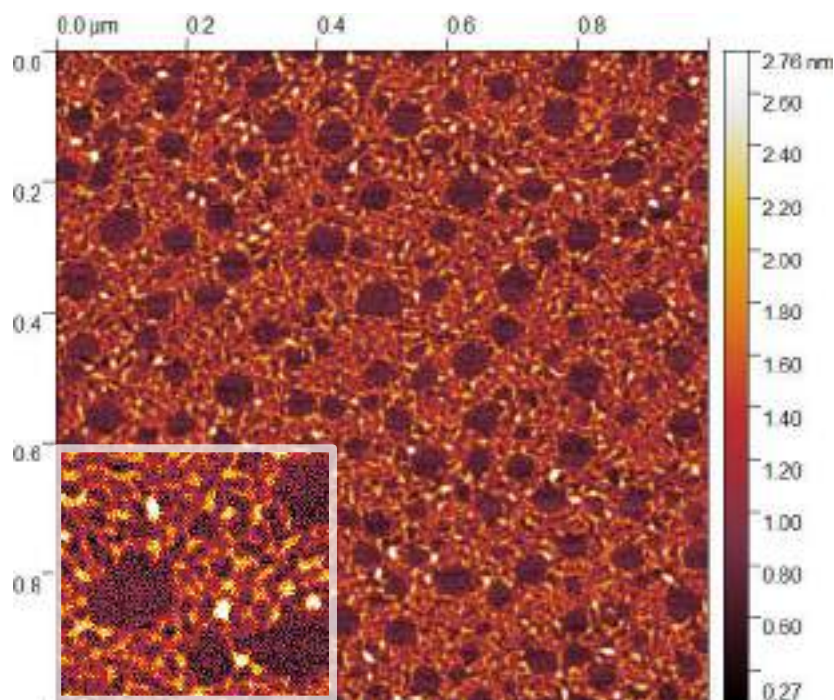


Рисунок 4.35 - Изображение АСМ для поверхности (111) Bi_2Se_3 после пребывания в течение 2 часов в воде без дегазации.

В связи с отсутствием воспроизводимости данных в эксперименте по взаимодействию селенида висмута с жидкой водой дальнейшие исследования не производились. При этом важно отметить, что образование островков на поверхности селенида висмута наблюдали ранее в работе [82], но при выдержке на воздухе. Высота островков была существенно меньше и составляла около $3,2\text{Å}$, что авторы связывали с образованием бислоев висмута. Таким образом, применить выводы работы [82] на наш случай не представляется возможным. Процесс образования островков при выдержке поверхности селенида висмута в воде остается не ясным и требует дальнейшего изучения.

4.2.3.2 *Ex situ* исследование взаимодействия Bi_2Te_3 (111) с жидкой водой

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 Bi_2Te_3 в жидкой воде уже после 15 минут образуются островки (Рисунок 4.36а), 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.

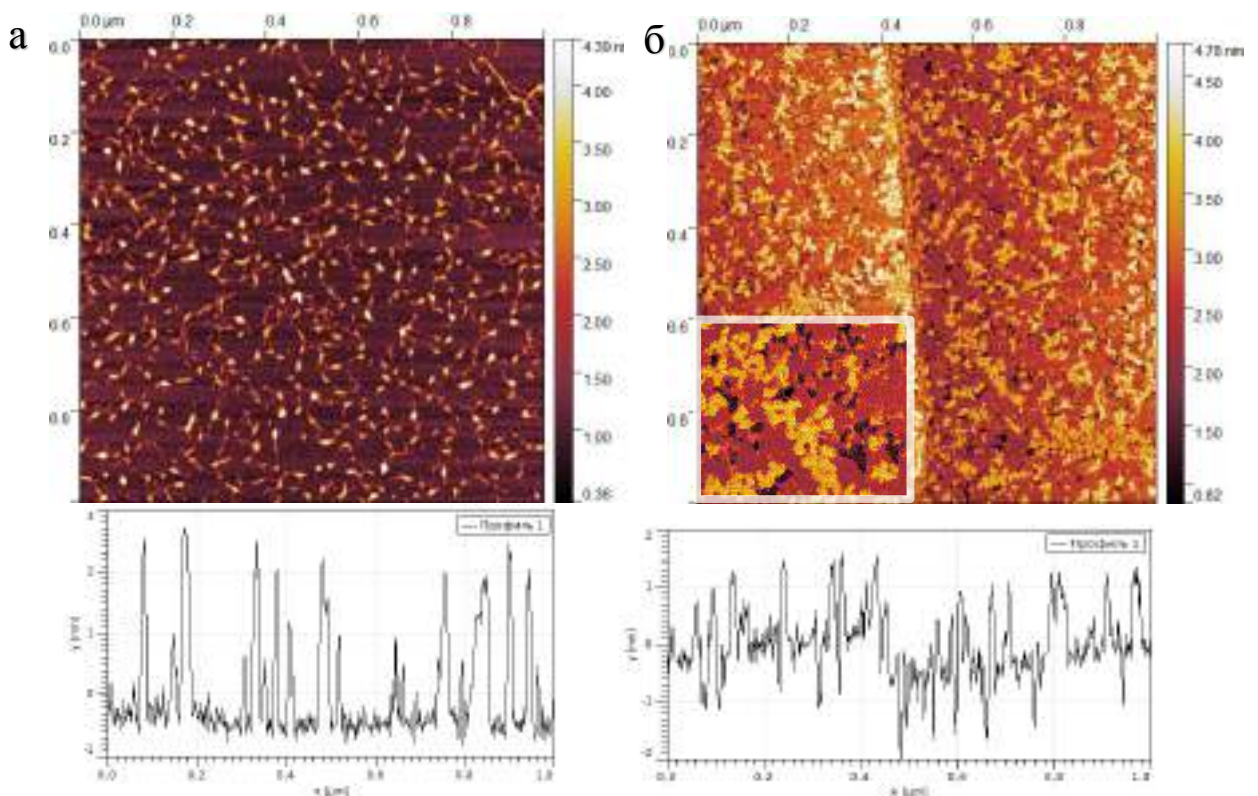


Рисунок 4.36 – Изображения АСМ для поверхности (111) Bi_2Te_3 после пребывания в течение 15 минут (а) и 2 часов (б) в воде без дегазации, снизу слева вставлено увеличенное изображение поверхности. Под картами представлен профиль по линии.

Уже после 2-ух часов пребывания в воде (Рисунок 4.36б) на поверхности теллурида висмута образуются ямки глубиной около 1 нм. Островки при этом уменьшаются и их высота не превышает 1,5 нм. Увеличение времени экспозиции до 24 часов приводит к образованию более развитого рельефа без ярко выраженных островков и углублений (Рисунок 4.37а). При этом средний перепад высоты остается таким же (около 2 нм). Использование дегазированной воды приводит к образованию более глубоких ямок, видимых на снимках АСМ (Рисунок 4.37б). Ямки настолько большие, что их отчетливо видно в оптическом микроскопе при увеличении в $\times 40$ (Рисунок 4.37в).

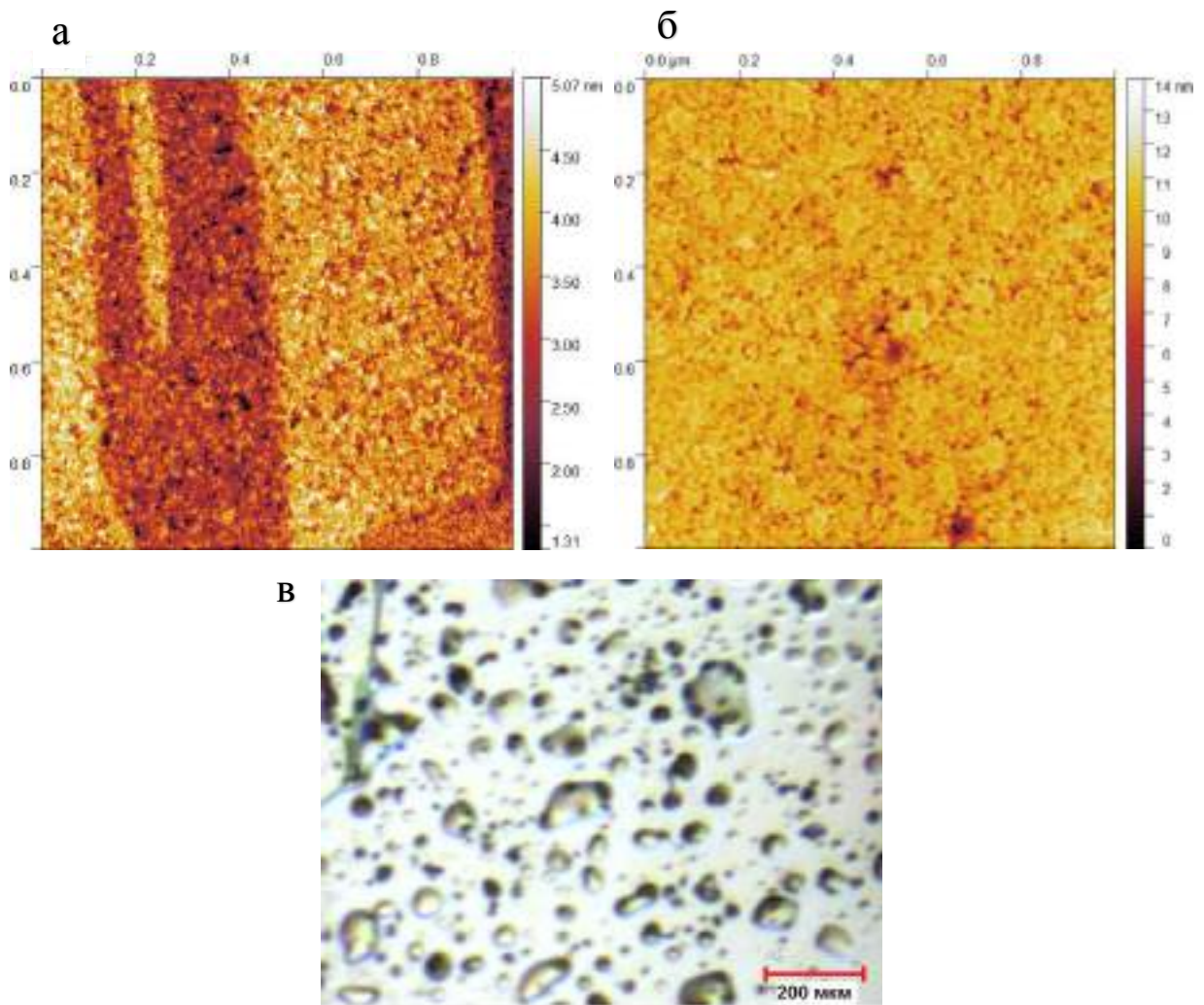


Рисунок 4.37 - Изображения АСМ для поверхности (111) Bi_2Te_3 после пребывания в течение 24 часов в воде без дегазации (а) и в дегазированной воде (б). (в) Оптический снимок поверхности после пребывания в дегазированной воде в течение 24 часов.

Образование ямок и островков на поверхности теллурида висмута (111) при взаимодействии с водой наблюдали ранее в работе [87]. Авторы использовали в качестве реактанта пары воды, экспозицию проводили до 12 000Л. Перепад высоты составлял до 1 нм, ямки имели треугольную форму, что соответствует кристаллографической

ориентации (111) тригональной сингонии. Можно предположить, что после пребывания в воде более 2 часов мы видим уже более позднюю стадию реакции, где треугольные ямки начали объединяться и увеличиваться в размерах, что в конечном счете привело к образованию глубоких впадин, видимых в оптическом микроскопе.

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 4.38) с использованием синхротронного излучения при энергии фотонов 125 эВ, что позволило достичь высокой поверхностной чувствительности анализа.

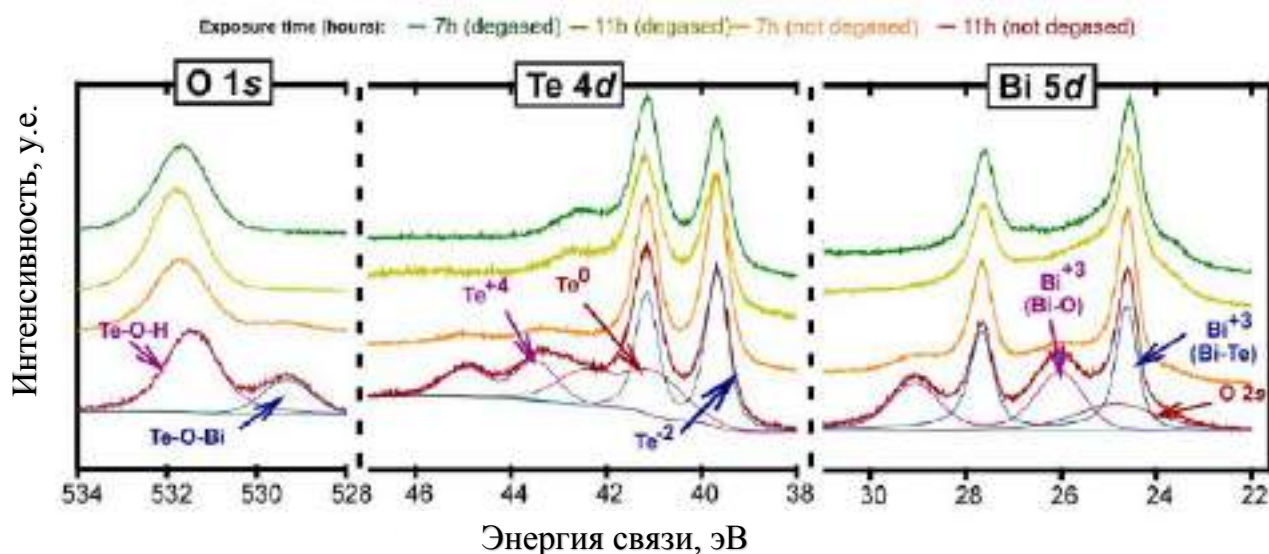


Рисунок 4.38 - Серия РФЭС-спектров O 1s, Te 4d, Bi 5d для поверхности Bi_2Te_3 (111) после экспозиции в дегазированной и недегазированной воде при $23 \pm 2^\circ\text{C}$ для 7 часов (темно-зеленый и оранжевый график, соответс.) и 11 часов (светло-зеленый и бордовый график, соответс.) пребывания. Энергия фотонов 125 эВ.

При экспозиции теллурида висмута в дегазированной воде уже после 7 часов экспозиции 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^0 , которая предположительная соответствует как раз структуре Bi-Te-(OH)_2 , что подтверждается проведенными расчетами в рамках ТФП (Таблица 4.11).

Таблица 4.11 - Результаты моделирования в рамках ТФП для хемосорбции молекул воды на поверхности Bi_2Te_3 (111)

Структура	Расчитанный сдвиг Te 4d, эВ	Расчитанный сдвиг Bi 5d, эВ	Эксперимент. сдвиг Te 4d, эВ	Эксперимент. сдвиг Bi 5d, эВ
$\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{OH}$	0,50	-0,31	-	-
$\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{OH})_2$	0,95	-0,75	1,3	-1
$\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{OH})_3$	1,89	-0,85	-	-

Также стоит отметить наличие на спектре региона Bi 5d компоненты, сдвинутой в область меньших энергий связи относительно Bi_2Te_3 . Данный химический сдвиг также согласуется с проведенными расчетами и подтверждает образование структуры $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{OH})_2$, оптимизированная геометрия которой представлена на Рисунке 4.39. При этом нельзя исключать образование в процессе химической реакции бислоев висмута, компоненты которых также будут присутствовать на спектрах со стороны меньших энергий связи.

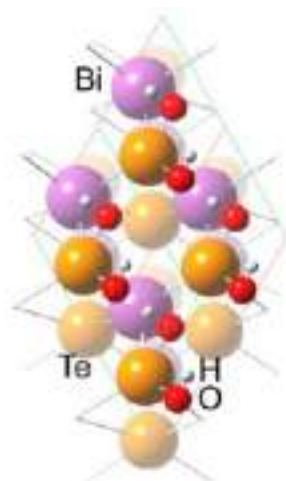


Рисунок 4.39 - Оптимизированная атомная геометрия для структуры $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{OH})_2$.

Для случая с недегазированной водой при тех же временах экспозиции происходит окисление поверхности растворенным в воде кислородом с образованием компонент Te^{4+} и Bi-O, что отчетливо видно на Рисунке 4.38. Дальнейшее окисление может быть связано с образованием мостикового кислорода Bi-O-Te на поверхности Bi_2Te_3 .

4.2.3.3 *Ex situ* исследование взаимодействия Sb_2Te_3 (111) с жидкой водой

Реакция взаимодействия поверхности кристалла Sb_2Te_3 (111) с жидкой водой 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 4.40). Данные структуры образуются как после пребывания в дегазированной воде, так и в воде без дегазации (Рисунок 4.40б и г, соответственно). Морфология поверхности на снимках СЭМ во вторичных электронах (Рисунке 4.40а) совпадает с картой АСМ поверхности (Рисунок 4.40б), при этом на снимке СЭМ можно заметить, что плотность фигур травления различна и может изменяться для разных блоков, что схоже со случаем селенида висмута.

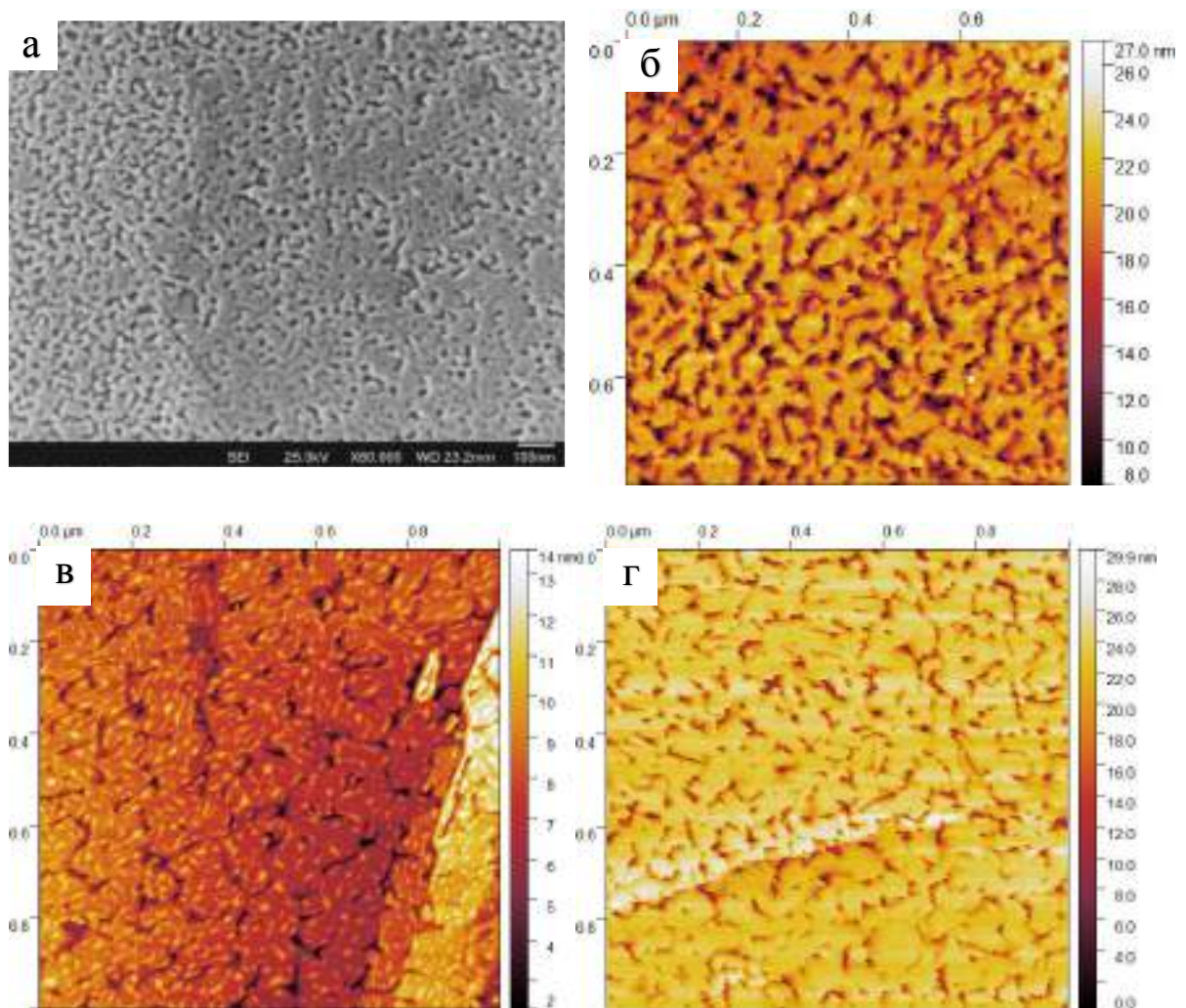


Рисунок 4.40 - Изображение поверхности Sb_2Te_3 (111) после экспозиции в дегазированной воде в течение 22 часов во вторичных электронах (а) и АСМ-изображение (б). Экспозиция в недегазированной воде в течение 2 ч. (в) и 24 ч. (г).

На карте АСМ после 2-ух часов в недегазированной воде помимо углублений на поверхности также видны островки высотой до 2-ух нанометров. Такая морфология поверхности очень схожа со случаем теллурида висмута при экспозиции в тех же условиях.

Таким образом, можно заключить, что гидролиз Sb_2Te_3 (111) происходит неоднородно по поверхности и предположительно начинается в местах дефектов поверхности, к примеру, в местах антиструктурных дефектов.

Для более подробного исследования взаимодействия теллурида сурьмы с жидкой водой был применен метод РФЭС. После обработки поверхности Sb_2Te_3 (111) жидкой водой на спектрах Te 4d высокого разрешения появляется новая компонента, смещенная на 0,72 эВ в сторону большей энергии связи (Рисунок 4.41). Данная энергия связи соответствует теллуру в формальной степени окисления Te° .

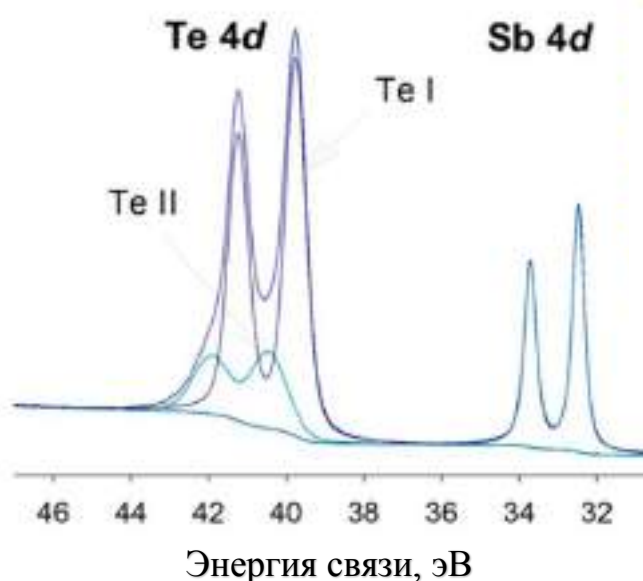


Рисунок 4.41 – РФЭС-спектры высокого разрешения для поверхности Sb_2Te_3 (111) после выдержки в жидкой дегазированной воде в течение 6,3 ч. при $298 \pm 2\text{K}$; энергия фотонов равна 125 эВ.

Для получения количественных результатов был проведен эксперимент с порошком Sb_2Te_3 , промытым дегазированной водой, в связи с тем, что у порошка большая площадь поверхности и количество прореагировавшего вещества за одно и тоже время будет больше, чем для объемного кристалла. После 6,3 часов пребывания порошка теллурида сурьмы в воде, порошок был отфильтрован, а выделенная вода была проанализирована с помощью масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

(ИСП-МС). По результатам ИСП-МС выявлено присутствие сурьмы в количествах, пропорциональных времени реакции (Рисунок 4.42). При этом концентрация сурьмы в

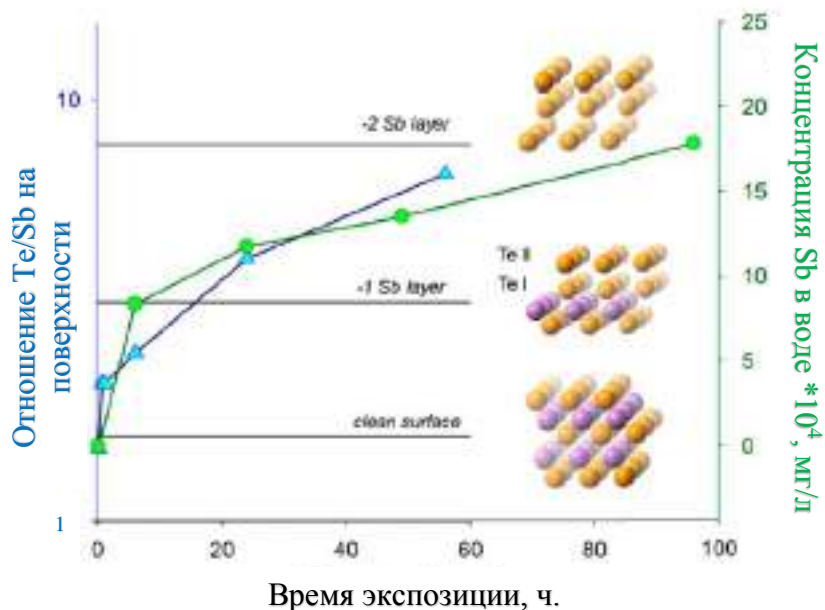


Рисунок 4.42 - Временная зависимость для поверхности Sb_2Te_3 (111) состава (левая шкала, треугольники) и концентрации сурьмы в воде (правая шкала, круги). Вставка: структура, соответствующая чистой поверхности (нижняя структура); поверхность с 1-им удаленным слоем Sb (средняя структура); поверхность с 2-мя удаленными слоями Sb (верхняя структура). Желтый и фиолетовый цвета изображают атомы теллура и сурьмы, соответственно.

насыщенном растворе, рассчитанная с использованием произведения растворимости Sb_2Te_3 , много меньше определяемых экспериментально концентраций. Таким образом, можно сделать вывод, что сурьма вымывается с поверхности теллурида сурьмы. Изменение состава поверхности во времени представлено на Рисунке 4.42 (синий график). Можно провести моделирование структуры при условии однородного вымывания сурьмы. Так, по расчетам за ~ 10 ч происходит вымывание первого слоя сурьмы, что приводит к модельной структуре Te-Te-Sb-Te вместо Te-Sb-Te-Sb-Te для первого пентаслоя. Моделирование, проведенное в рамках ТФП для данной структуры, подтвердило, что расчетный химический сдвиг Te 4d относительно объема (+0,45 эВ) близок к экспериментальному (0,72эВ). Следует отметить, что при взаимодействии воды с воздухом (недегазированная вода) с поверхностью Sb_2Te_3 (111) реакция начинается уже через считанные минуты и после 20 минут доля компоненты Te^0 составляет уже 50% (Рисунок 4.43). При этом на спектре Sb 3d новых компонент не появляется. Отношение Sb/Te в процессе окисления уменьшается. Используя ранее полученную информацию, можно предположить, что образуемые при гидролизе гидроксиды сурьмы растворяются

в воде, тогда как элементарный теллур остается на поверхности. Дальнейшее окисление поверхности происходит уже через 8 ч с образованием компоненты Te^{4+} и Sb-O .

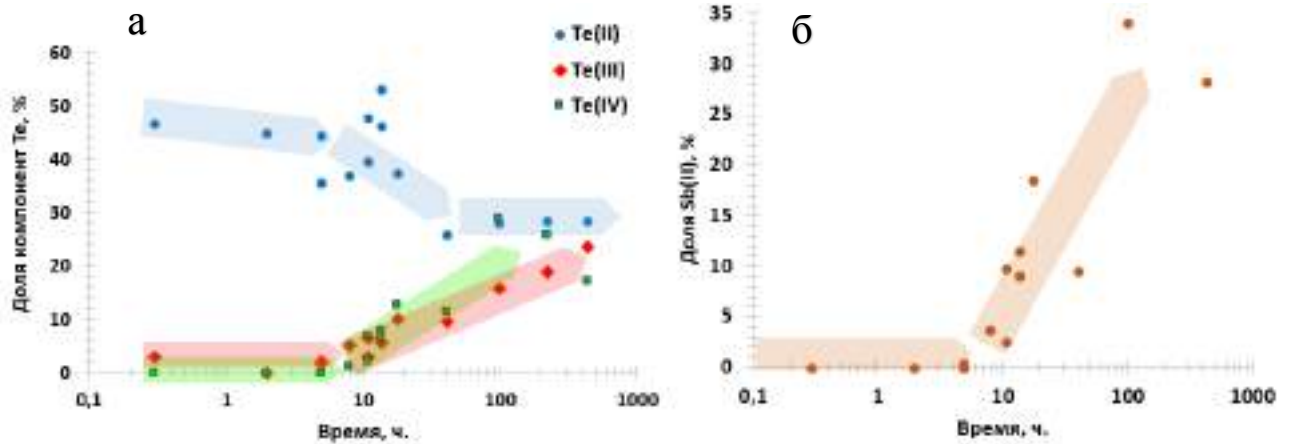
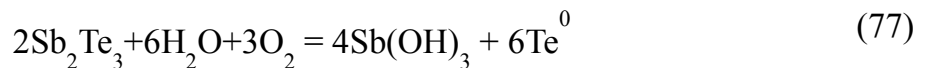


Рисунок 4.43 - Зависимость доли окисленных компонент для теллура (а) и сурьмы (б) на поверхности Sb_2Te_3 (111) от времени пребывания в воде в присутствии остаточного воздуха (данные с лабораторного РФЭ-спектрометра, излучение Al K_α). Стрелками обозначено направление изменения доли компонент.

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 Sb(II) появляется компонента пика $\text{O } 1s$ при 530.5 эВ, отвечающая связи кислороду в оксидах. Из чего можно сделать вывод, что сначала происходит гидролиз соединения и только после ≈ 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 неравномерно: измерения в разных точках образца часто дают различные результаты, что сходится с данными СЭМ (Рисунок 4.40а).

В итоге, объединив данные РФЭС и ИСП МС можно предположить следующее уравнение реакции гидролиза с одновременным окислением поверхности остаточным кислородом в воде:



Таким образом, установлено, что поверхность Sb_2Te_3 (111) подвергается гидролизу. В результате реакции гидролиза с одновременным окислением растворенным кислородом в воде находятся гидроксиды (гидроксокомплексы) сурьмы, а на поверхности остается элементарный теллур. При этом Te^0 может присутствовать на поверхности не

только в структуре поверхностных слоев теллурида сурьмы, но и в качестве отдельных частиц на поверхности. Реакция гидролиза может начинаться с дефектов на поверхности, образуя ямки (фигуры) травления.

Сравнивая результаты *in situ* и *ex situ* исследований по взаимодействию H_2O с Sb_2Te_3 (111), можно сделать вывод, что реакция с газообразной водой не является энергетически выгодной. Можно предположить, что движущей силой взаимодействия Sb_2Te_3 (111) с жидкой H_2O является энергия сольватации иона Sb^{3+} . Сольватация маловероятна в тонком слое воды, образовавшемся в результате адсорбции паров во время *in situ* экспериментов, описанных выше. Таким образом, реакция Sb_2Te_3 (111) с H_2O возможна только в случае адсорбции на поверхности слоя воды, достаточного для сольватации ионов Sb^{3+} или же для случая воды в жидком состоянии.

Вышеприведенные выводы по взаимодействию Sb_2Te_3 (111) с жидкой водой справедливы и для случая поверхности Bi_2Te_3 (111). Теллурид сурьмы и теллурид висмута ведут себя похожим образом по отношению к жидкой воде: формирование островков и ямок на поверхности, а также появление компоненты Te^0 в РФЭ-спектрах.

4.3 Исследование длительной кинетики окисления поверхности (111) кристаллов бинарных тетрадимитов на воздухе

После изучения процессов взаимодействия поверхности (111) кристаллов с молекулярным кислородом при малых экспозициях и изучения реакции с газообразной и жидкой водой, необходимо перейти к изучению кинетики длительного окисления кислородом и механизма реакции при одновременной экспозиции кристаллов в газообразной воде и кислороде. Данную задачу можно решить, проведя эксперимент с экспозицией кристаллов в воздухе с различной влажностью. Для проведения данного эксперимента в эксикатор помещалась емкость с насыщенным раствором соли, давление паров над которым соответствовало необходимой влажности. Для этого в трех эксикаторах была создана влажность 84%, 44% и 10% с помощью следующих насыщенных растворов солей: KBr , K_2CO_3 , ZnCl_2 соответственно. В четвертый эксикатор был помещен силикагель для создания атмосферы сухого воздуха. Скалывание кристаллов для приготовления чистой поверхности проходило на воздухе, что неизбежно вносит свои особенности в исследование: наличие в воздухе таких соединений, как углекислый газ и углеводороды могут адсорбироваться на поверхности, тем самым влияя

на скорость реакции окисления. Поэтому при исследовании процессов окисления на воздухе особое внимание было уделено спектрам С 1s.

4.3.1 Результаты *ex situ* исследования реакционной способности кристалла Bi_2Se_3 (111) по отношению к кислороду и воде

Результаты исследования поверхности селенида висмута после экспозиции на воздухе при различной влажности представлены на Рисунке 4.44. Важно отметить, что пик Se 3p_{3/2} накладывается на область окисленного висмута для уровня Bi 4f_{7/2}. Чтобы избежать неверной интерпретации результатов деконволюция спектров висмута проводилась по Bi 5d, в котором отсутствует наложение пиков от других основных уровней. Из формы РФЭ-спектров Bi 4f_{7/2}, Se 3d, Bi 5d можно сделать вывод, что химическая реакция на поверхности кристалла Bi_2Se_3 (111) в сухом воздухе не происходит даже через 2 года, а при влажности 84% до 1 года, таким образом, можно заключить, что поверхность объемного кристалла Bi_2Se_3 не подвергается окислению в сухом воздухе или на воздухе при умеренной влажности в течение длительного времени. Следует отметить, что после более чем 1 года при влажности 84% наблюдается незначительное окисление поверхности (111) Bi_2Se_3 , что соответствует незначительной поверхностной реакционной способности селенида висмута.

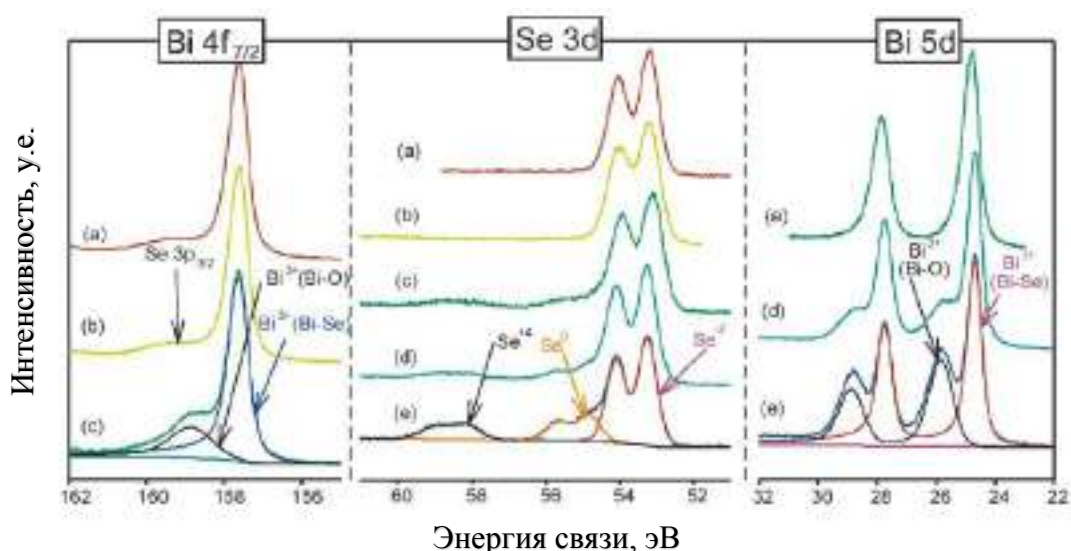


Рисунок 4.44 – РФЭ-спектры основных уровней Bi 4f_{7/2} (слева), Se 3d (в центре) и Bi 5d (справа) для поверхности кристалла Bi_2Se_3 (111) и эпитаксиальной пленки после экспозиции в сухом и влажном воздухе в течение продолжительного периода. (а) чистая поверхность кристалла; (б) поверхность кристалла после 259 дней в сухом воздухе; (в) поверхность кристалла после 378 дней при 84% влажности; (д) поверхность пленки, полученной методом МЛЭ, после 30 дней при 44% влажности; (е) поверхность МЛЭ-пленки после 140 дней при 44% влажности.

Для того, чтобы понять причину столь высокой стабильности поверхности (111) кристалла Bi_2Se_3 на воздухе и попытаться обнаружить этапы окисления селенида висмута, был проведен дополнительный эксперимент с образцом пленки, полученной методом МЛЭ. Результаты исследования после экспозиции пленки в эксикаторе с влажностью 44% в течение 30 и 140 дней представлены на Рисунке 4.44d,e. Из РФЭ-спектров следует, что эпитаксиальные слои, выращенные методом МЛЭ, обладают более высокой реакционной способностью: заметное окисление пленки наблюдается уже через месяц пребывания на воздухе. Компоненты спектров Se 3d и Bi 5d аналогичны компонентам для случая окисления теллурида сурьмы и теллурида висмута в кислороде: Se^0 , Se^{4+} , Bi-O. Принимая во внимание литературные данные о быстром окислении нанолент [76] и поведении поверхности объемного кристалла после ионного распыления, т.е. появления перемешанного слоя [74], можно предположить, что различие в реакционной способности между поверхностью скола объемного кристалла и пленки, вероятнее всего, связано с другой структурой поверхности и другим, возможно, иным характером терминирования в результате различных процедур подготовки поверхности, а также за счет наличия большего количества поверхностных дефектов в пленке, в том числе атомных ступеней.

4.3.2 Результаты *ex situ* исследования реакционной способности кристалла Bi_2Te_3 (111) по отношению к кислороду и воде

Далее было проведено исследование реакционной способности поверхности (111) Bi_2Te_3 по отношению к воздуху с различной влажностью. Для обеспечения максимальной чувствительности поверхности и спектрального разрешения спектры Bi 5d и Te 4d регистрировались при энергии фотонов равной 125 эВ. Полученные РФЭ-спектры для различных времен окисления представлены на Рисунке 4.45 а,в. Важно заметить, что на регион Bi 5d накладывается пик O 2s, что также отмечено на Рисунке 4.45в. Из РФЭ-спектров видно, что компоненты, отвечающие окисленным состояниям, идентичны для случая окисления в молекулярном кислороде за исключением компоненты Bi^{2+} .

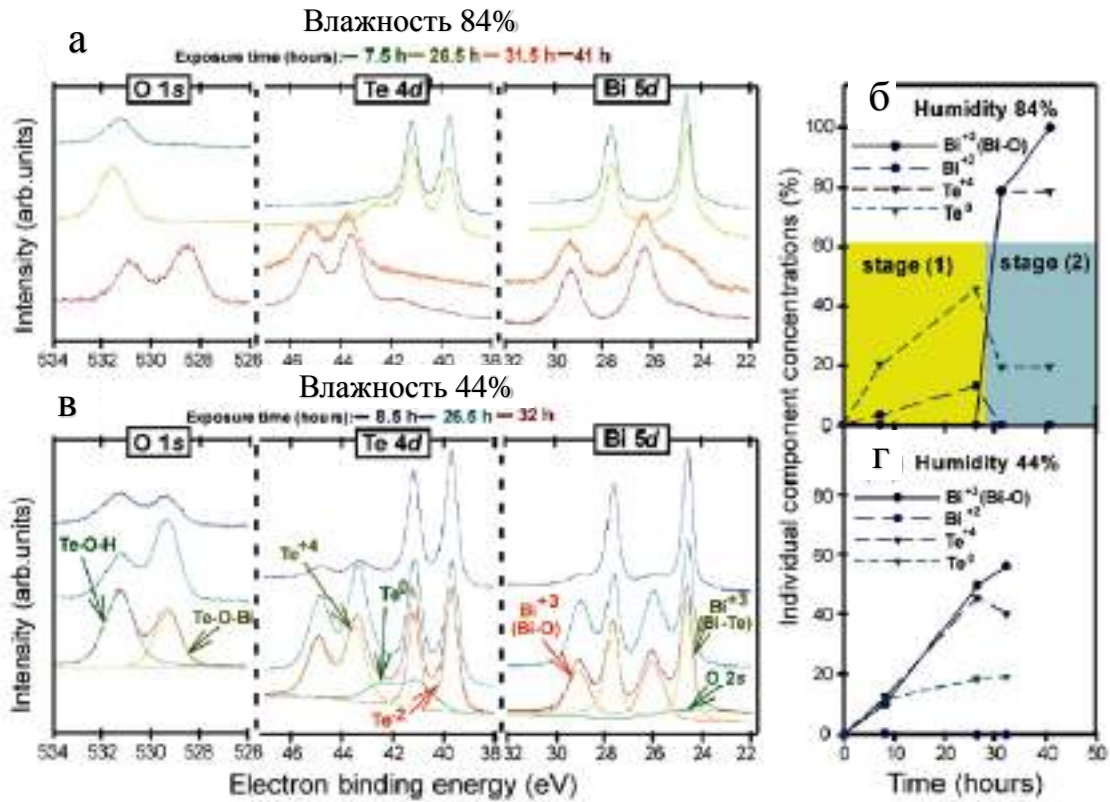


Рисунок 4.45 - Серия РФЭ-спектров основных уровней O 1s, Te 4d, Bi 5d для поверхности Bi_2Te_3 (111) для различных времен экспозиции на воздухе при $23 \pm 2^\circ\text{C}$ и влажности 84% (а) и 44% (в). Изменение интенсивности индивидуальных спектральных компонент от времени для 84% и 44% представлены на графике (б) и (г) соответственно. Энергия фотонов 125 эВ.

На РФЭ-спектре Bi 5d на начальном этапе окисления при влажности воздуха 84%, появляется компонента при меньшей энергии связи, аналогично случаю экспозиции Bi_2Te_3 в дегазированной воде, которой соответствует формальная степень окисления 2+. Распределение компонент для висмута и теллура от времени окисления представлены на Рисунке 4.45б,г. Концентрация компонент Bi^{2+} и Te^0 проходит через максимум, что может говорить, как об их промежуточном характере, так и о неоднородности состава по глубине. В таблице 4.12 представлены энергии связи компонент и соответствующее им возможное химическое состояние.

Таблица 4.12 - Энергия связи и соответствующее химическое состояние для компонент кристалла Bi_2Te_3 (111) при окислении во влажном воздухе

	Энергия связи*, эВ	Химическое состояние
Bi 5d _{5/2} (I)	24.5	Bi_2Te_3
Bi 5d _{5/2} (II)	23.6	Bi^{2+} (Te-Bi-Te-OH, Bi-Bi-),
Bi 5d _{5/2} (III)	25.9	Bi_2O_3
Te 4d _{5/2} (I)	39.7	Bi_2Te_3
Te 4d _{5/2} (II)	40.4-41.0	Te^0 , Bi-Te-OH
Te 4d _{5/2} (III)	43.5	TeO_2
O 1s (I)	529.4-530.2	Te-O-Bi, Bi-O
O 1s (II)	531.4-532	Te-OH

*Энергия связи при $C 1s = 285.0$ эВ

Для экспозиции кристалла при высокой влажности воздуха начальный продукт реакции является одинаковым с точки зрения спектральных компонент со случаем жидкой дегазированной воды. После 1 дня воздействия ($\sim 10^{14}$ Л) продукт окисления включает в себя слабо окисленный теллур с химическим сдвигом +1,3 эВ (соответствует Te^0) и восстановленные атомы Bi с химическим сдвигом -1,0 эВ (соответствует Bi^{+2} , с возможными химическими состояниями как Bi-Bi-, так и Te-Bi-Te-OH). Энергия связи O 1s составляет 531,5 эВ, который может быть отнесен к поверхностным гидроксильным группам, поскольку в условиях сверхвысокого вакуума молекулярная вода десорбируется. Результаты моделирования в рамках ТФП продуктов реакции и интермедиатов приведены в Таблице 4.13.

Таблица 4.13 - Результаты моделирования для химической адсорбции $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ на поверхность Bi_2Te_3 (111)

Структура	Расч. сдвиг Te 4d, эВ	Расч. сдвиг Bi 5d, эВ	Эксп. сдвиг Te4d, эВ	Эксп. сдвиг Bi 5d, эВ
$\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{OH}$	0.50	-0.31	-	-
$\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{OH})_2$	0.95	-0.75	1.3	-1
$\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{OH})_3$	1.89	-0.85	-	-
$\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{OH})_2\text{O}$	1.00	-0.17	-	-
$\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{OH})_2\text{O}_2$	2.37	0.48	-	-
$\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{OH})_2\text{O}$	2.97	1.11	3.8	1.38

Основываясь на сравнении экспериментально наблюдаемых химических сдвигов с рассчитанными в рамках ТФП, начальная поверхностная реакция приводит к структуре с

двумя гидроксильными группами, связанными с соседними атомами теллура, изображенной на Рисунке 4.46а.

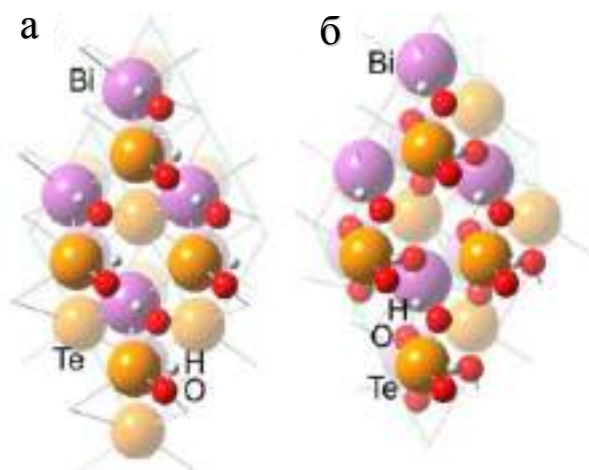
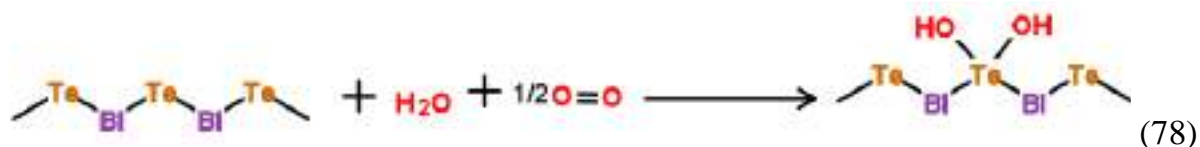
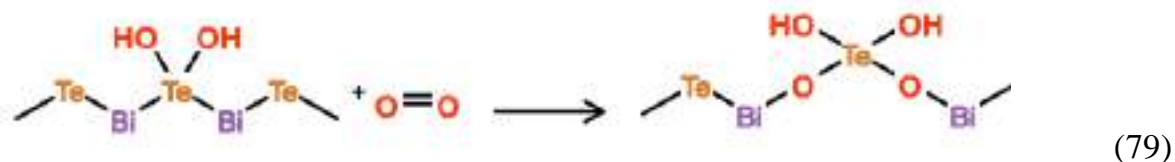


Рисунок 4.46 - Оптимизированная атомная геометрия для структуры $\text{Bi}_2\text{Te}_3-(\text{OH})_2$ (а) и $\text{Bi}_2\text{Te}_3-(\text{OH})_2\text{O}_3$ (б).

Эта стабильная структура образуется в присутствии кислорода и воды в результате следующей реакции:



Уравнение 78 описывает первую стадию окисления на воздухе. Когда поверхность уже полностью терминирована OH-группами, дальнейшее окисление приводит к появлению новых компонент как в спектрах Te 4d, так и в спектрах Bi 5d. Компонента, смещенная на +3,80 эВ в спектре Te 5d, соответствует формальной степени окисления +4; эта ситуация соответствует образованию связи Bi–O–Te. В спектре Bi 5d компонента, сдвинутая от начального пика на +1,38 эВ, соответствует образованию более ионных связей Bi–O во фрагменте Bi–O–Te с той же формальной степенью окисления Bi (+3). В спектре O 1s появляется компонента 529,6 эВ, что соответствует образованию связей металл-оксидного типа. Соответствующая оптимизированная структура представлена на Рисунке 4.46б. Ниже представлено уравнение реакции для второй стадии окисления:



Следует отметить, что при влажности воздуха 84% переход от первой стадии ко второй происходит примерно через 24 ч воздействия, как это отчетливо видно на Рисунке 4.45б. Поверхностный слой полностью окисляется примерно через 30 часов.

При умеренной влажности 44%, что близко к условиям окружающей среды, реакция начинается раньше (через 8 часов, т.е. 2×10^{13} Л), первая стадия окисления не выражена и обычно более медленная (Рисунок 4.45г). Интенсивности компонент, отвечающих связям Vi-O , Te^0 и Te^{+4} , постепенно увеличиваются со временем экспозиции. В спектрах $\text{O } 1s$ присутствуют две компоненты, относящиеся к гидроксидным и оксидным структурам. Для определения относительного расположения компонент спектра по глубине было проведено измерение относительных интенсивностей для различных спектральных компонент от угла детектирования, что отвечает различной глубине анализа. Результаты, представленные на Рисунке 4.47, показывают, что связи Te^0 , Vi-O , Vi^{2+} находятся ближе к поверхности, чем другие химические состояния.

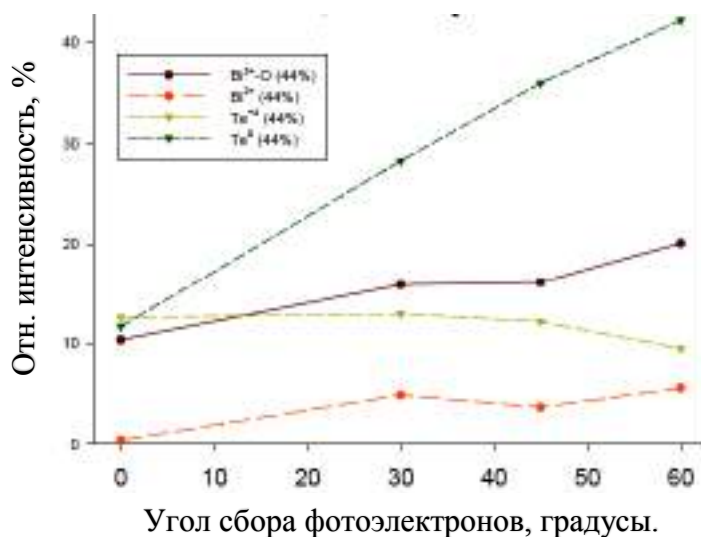


Рисунок 4.47 – Зависимость относительной интенсивности индивидуальных компонент в спектрах $\text{Te } 4d$ и $\text{Bi } 5d$ для поверхности Bi_2Te_3 (111) от угла сбора фотоэлектронов, отсчитанного от перпендикуляра к поверхности. Экспозиция проходила на воздухе с влажностью 44% в течение 8,5 часов.

Следует отметить, что еще один компонент воздуха, а именно CO_2 , может играть существенную роль в деградации поверхности. Однако, в проведенных экспериментах не было обнаружено карбонатных групп на поверхности, подвергшейся воздействию воздуха. Таким образом, можно сделать вывод, что CO_2 не вносит вклад в деградацию поверхности.

Такие же условия окружающей среды применялись и к Bi_2Se_3 . Однако не было обнаружено изменений в спектрах, полученных при предельно высокой чувствительности поверхности.

Для исследования кинетики окисления поверхности (111) кристаллов Bi_2Te_3 необходимо определить состав продуктов реакции и толщину оксидного слоя, вычисленную из РФЭ-спектров с помощью уравнения (4.1) с учетом всех компонент, относящихся к окисленному слою. Временная зависимость толщины оксидного слоя для поверхности $\text{Bi}_2\text{Te}_3(111)$ представлена на Рисунке 4.48 для сухого и влажного воздуха. Видно, что окисление в сухом воздухе начинается намного позднее, чем во влажном, что доказывает тот факт, что молекулы воды ускоряют окисления поверхности теллурида

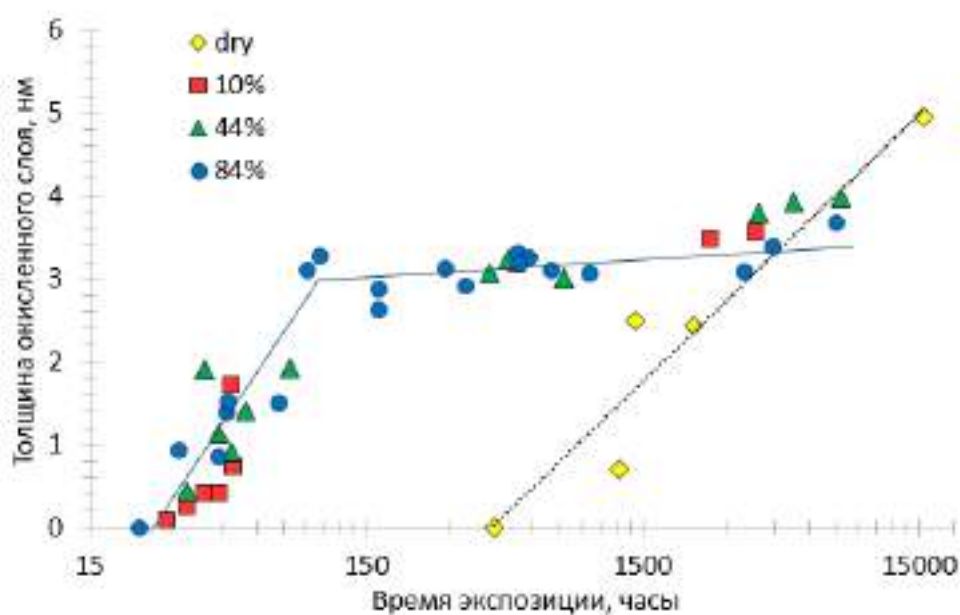


Рисунок 4.48 – Кинетические кривые окисления поверхности $\text{Bi}_2\text{Te}_3(111)$ при $23\pm 2^\circ\text{C}$: временная зависимость толщины окисленного слоя для реакции в сухом воздухе и во влажном воздухе при 10, 44 и 84%. Спектры получены с использованием монохроматизированного источника $\text{AlK}\alpha$.

висмута, принимая участие в химических превращениях. Основная причина разброса экспериментальных точек для каждого значения влажности, вероятно, связана со статистической природой начала химической реакции при относительно высоких периодах индукции (каждая точка соответствует отдельному образцу). Важно отметить, что в течение всего периода окисления образующиеся продукты реакции для различной влажности воздуха очень схожи: отдельные спектральные компоненты Bi-O и Te^{+4} , а при малых экспозициях – как особенности, связанные с Te^0 . Кроме того, спектры $\text{O } 1s$ имеют

двухкомпонентную структуру: одна из этих компонент соответствует поверхностным гидроксильным группам, а другая имеет оксидную природу. В частности, состав оксидного слоя соответствует формальной стехиометрии $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{O}_7(\text{OH})_4$. Стоит отметить, что анализ химического состава с различных областей анализа, проведенный для каждого времени воздействия, показал очень высокую однородность оксидного слоя в пределах латерального масштаба 1–100 мкм.

Существенного отличия в скорости окисления для разного значения влажности воздуха (84%, 44%, 10%) с учетом разброса данных не обнаружено. Важно отметить, что по результатам АСМ-исследования чистых и окисленных поверхностей, подвергавшихся воздействию в течение периодов времени более 100 дней, не было обнаружено никаких изменений в морфологии поверхности в пределах типичного уровня шума 0,1 нм. На картах АСМ наблюдается очень низкая плотность ступеней, соответствующая вариациям толщины в пределах 1 QL/мкм², следовательно, оксидный слой является относительно плоским и однородным, что подтверждается проведенным ПЭМ-исследованием кросс-секции окисленного образца, представленного ранее в работе (Рисунок 4.10). Кроме того, нет различий между поверхностями, окисленными при разной влажности.

Таким образом, систематические исследования методом РФЭС в широком диапазоне экспериментальных условий, а также расчеты, выполненные в рамках ТФП, показывают, что одновременная адсорбция воды и кислорода при воздействии $\sim 5 \times 10^{12}$ Л O_2 приводит к поверхностной реакции в случае Bi_2Te_3 . Из полученных данных можно предположить, что водяной пар играет ключевую роль в окислении поверхности и приводит к ускорению процесса окисления. Данная реакция включает в себя два этапа: (1) терминирование поверхности гидроксильными группами, присоединенными к атомам Te, и (2) образование мостикового кислорода, связанного как с атомами Bi, так и с атомами Te. Для влажного воздуха происходит непрерывное окисление с точкой перегиба, соответствующей образованию ≈ 3 нм окисленного слоя ($\sim 10^{14}$ Л). При этом для кристаллов Bi_2Se_3 наблюдается высокая устойчивость к окислению, поверхность скола не реагирует с кислородом даже через 2 года в сухом воздухе и до 1 года при относительной влажности 84%.

4.3.3 Результаты *ex situ* исследования реакционной способности кристалла Sb_2Te_3 (111) по отношению к кислороду и воде

Типичные РФЭ-спектры для региона $\text{Sb } 3d_{5/2} + \text{O } 1s$ после окисления поверхности Sb_2Te_3 (111) во влажном воздухе представлены на Рисунке 4.49. Сложность в обработке данного региона состоит в том, что компоненты, отвечающие $\text{O } 1s$ полностью накладываются на регион $\text{Sb } 3d_{5/2}$. При этом за счет известного соотношения интенсивностей для $\text{Sb } 3d_{5/2}$ и $\text{Sb } 3d_{3/2}$ можно выделить одну компоненту $\text{O } 1s$ при энергии связи 530,5, отвечающую смешанному оксиду, обогащенного сурьмой.

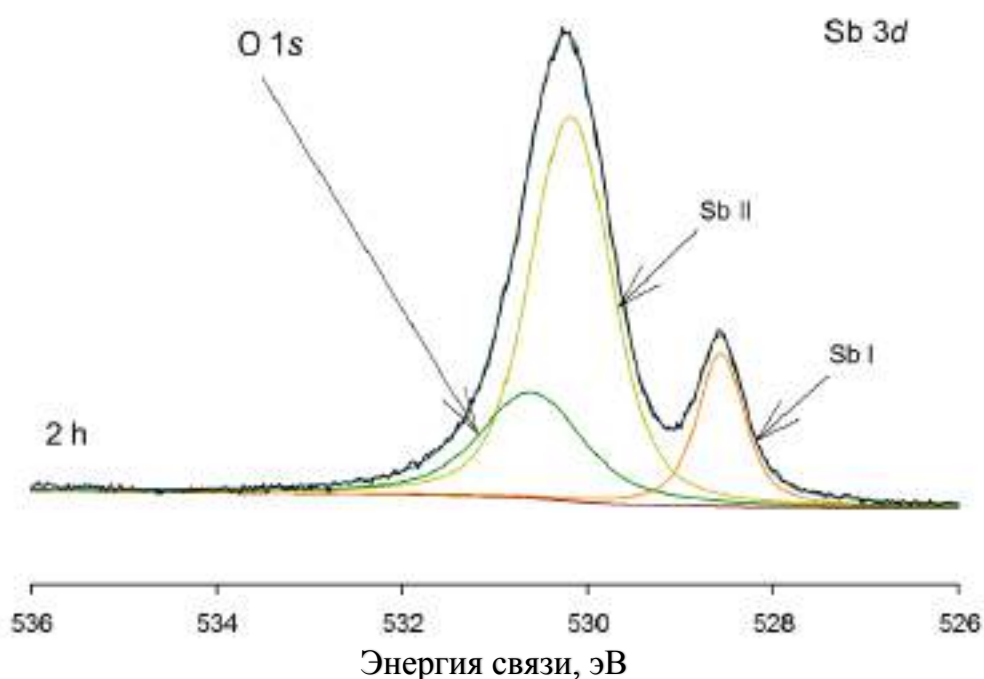


Рисунок 4.49 - РФЭ-спектр $\text{Sb } 3d_{5/2}$ и $\text{O } 1s$ после 2-ух часов окисления во влажном воздухе, кинетическая энергия электронов равна 100 эВ.

РФЭ-спектр основного уровня $\text{Te } 4d$ представлен на Рисунке 4.50. На РФЭ-спектре отмечены 4-е компоненты теллура, которые выделяются в явном виде при деконволюции. Химические сдвиги в спектрах $\text{Sb } 3d$ и $\text{Te } 4d$ для атомов, располагающихся на поверхности, хорошо согласуются с ранее приведенными значениями для *in situ* окисления. Угловая зависимость для различных спектральных компонент теллура, представленная на Рисунке 4.51, показывает, что компонента Te III соответствует состоянию на самой поверхности.

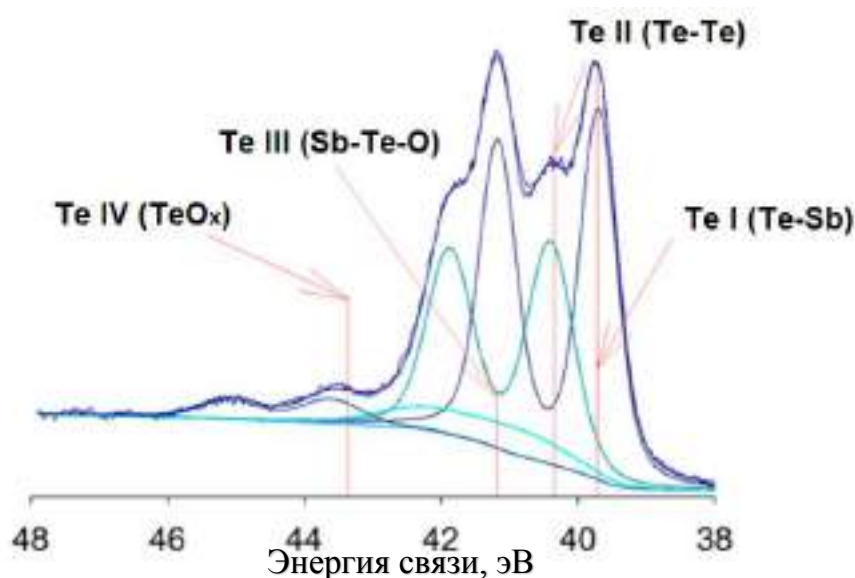


Рисунок 4.50 - РФЭ-спектр региона Te 4d с обозначенными компонентами.

Исходя из ранее приведенных данных ПЭМ для Sb_2Te_3 (111) после 7 дней пребывания на воздухе оксидный слой образуется неоднородно в отличие от случая окисления поверхности теллурида висмута. При этом аналогично случаю теллурида висмута для окисленной поверхности на РФЭ-спектрах C 1s не было обнаружено компонент, отвечающих карбонатам.

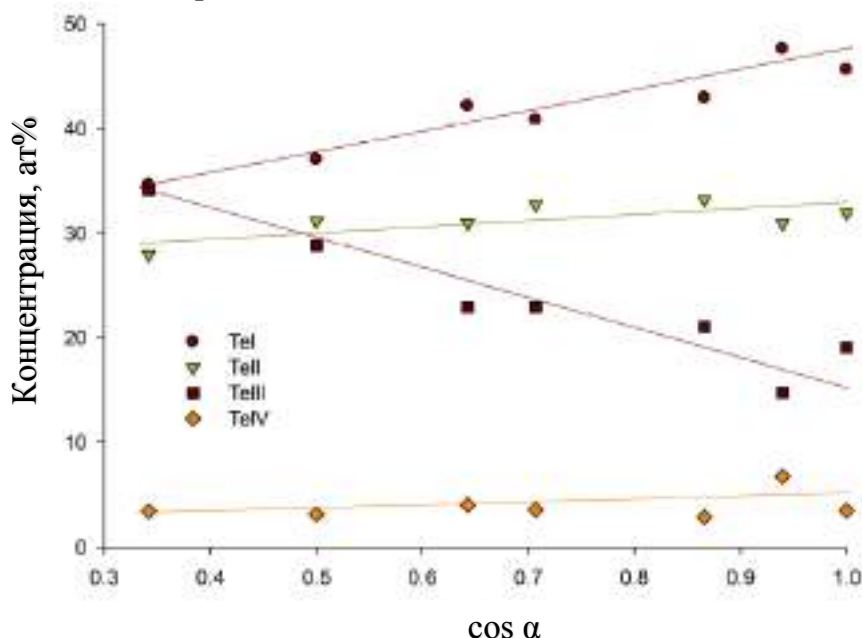


Рисунок 4.51 - Угловая зависимость распределения компонент Te 4d для Sb_2Te_3 (111) после экспозиции во влажном воздухе в течение 1,6 ч.

Для различных времен окисления Sb_2Te_3 в атмосфере сухого воздуха и в воздухе с влажностью 44% и 84% рассчитана толщина окисленных слоев. Расчет проводился из спектров уровня Te 3d с учетом концентрации всех окисленных компонент с

использованием уравнения 76 (данные для расчетов приведены в Таблице 4.10). Из кинетических кривых (Рисунок 4.52а) видно, что для поверхности Sb_2Te_3 (111) при окислении в сухом воздухе и в воздухе с влажностью 44% толщина окисленного слоя увеличивается пропорционально логарифму времени (шкала времени представлена в логарифмическом масштабе). Следует также отметить, что окисленный слой, обогащен сурьмой, атомное отношение Sb к Te составляет примерно 1:1 и не изменяется при дальнейшем окислении (Рисунок 4.52б). Важно отметить, что отношение Sb/Te в окисленном слое для *in situ* окисления в кислороде стремится к значению 1:1 и после 1,5 часов окисления составляет 1,1 (Рисунок 4.6а).

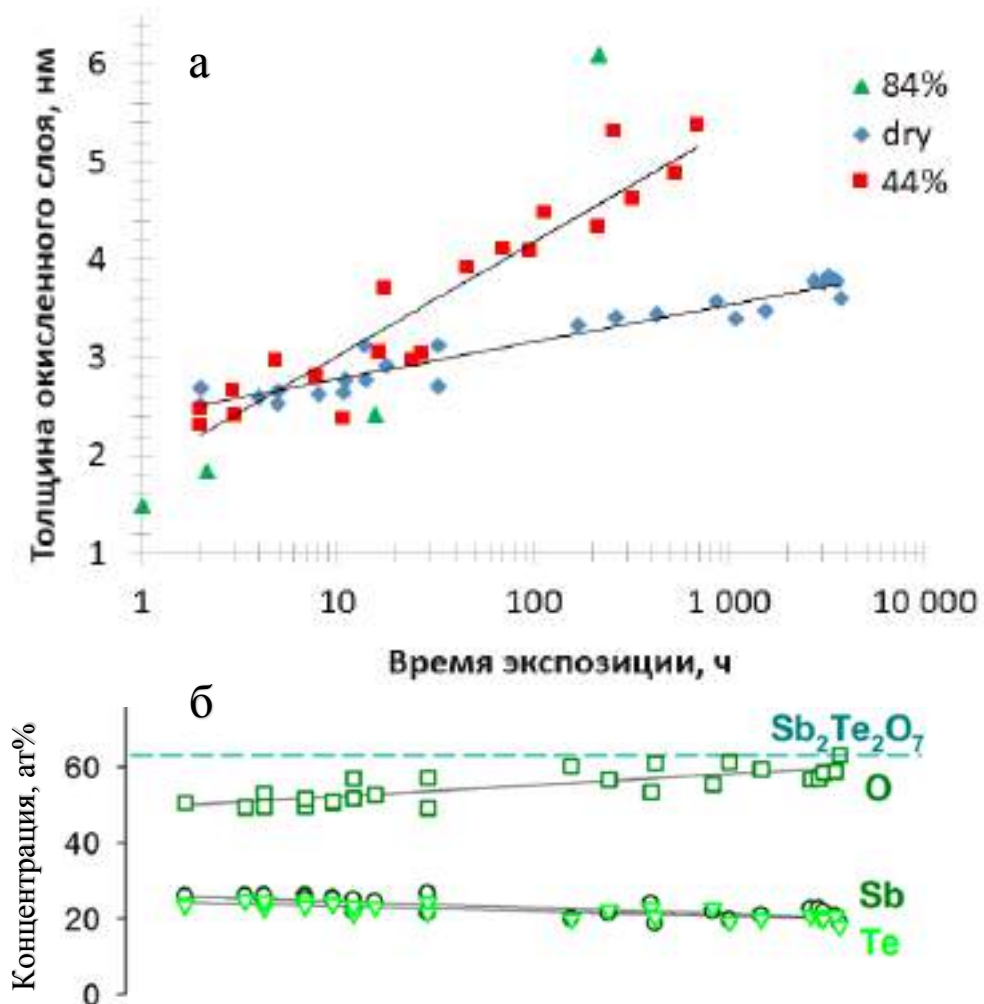


Рисунок 4.52 - Экспозиция Sb_2Te_3 на воздухе при $298 \pm 2\text{K}$: (а) Кинетические кривые окисления поверхности Sb_2Te_3 (111): временная зависимость толщины окисленного слоя для окисления в сухом (dry) воздухе и в воздухе с влажностью 44% и 84%. Спектры записаны с использованием монохроматического Al K α -излучения. (б) Временная зависимость состава окисленного слоя для окисления в сухом воздухе.

В процессе окисления содержание кислорода постоянно увеличивается. Предельная стехиометрия оксидного слоя отвечает $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{O}_7$, 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

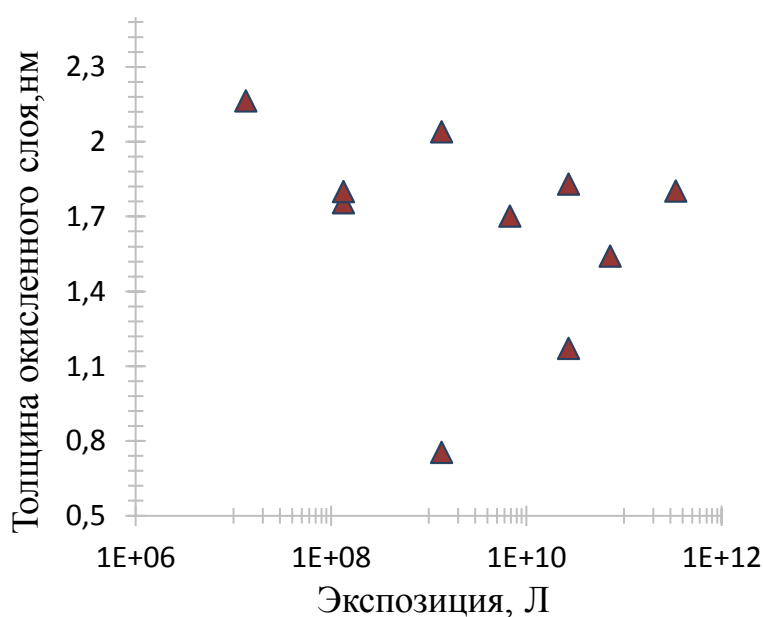


Рисунок 4.53 - Толщина окисленного слоя, полученная для различной экспозиции поверхности Sb_2Te_3 (111) в молекулярном кислороде *ex situ* при пониженном давлении.

влажностью. При этом для влажности 84% толщина окисленного слоя статистически ниже, по сравнению с более низкой влажностью. Скорее всего, это связано с тем, что при высокой влажности воздуха вода образует на поверхности слой, уменьшающий скорость дальнейшего окисления из-за ограниченной диффузии кислорода к поверхности. Кинетика роста оксидного слоя для Sb_2Te_3 оказывается иной для влажного воздуха. 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 100 ч имеется достаточно существенный разброс данных. Дополнительно проводились *ex situ* измерения выдержки в кислороде при пониженном давлении для получения данных о начале окисления (Рисунок 4.53). Полученные результаты для малых экспозиций подтверждают разброс данных толщины окисленного слоя для значений менее ≈ 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 ≈ 14 ч.

4.4 Сравнительная реакционная способность ТИ со структурой тетрадимита по отношению к кислороду и воде

Для сравнения реакционной способности поверхностей (111) соединений Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 по отношению к кислороду и воде на Рисунке 4.54 представлено наложение кинетических кривых для теллурида сурьмы и теллурида висмута для сухого воздуха (dry), воздуха с 44% и 84% влажности на один график. 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. На графике бежевым цветом отмечена область для теллурида сурьмы, голубым – для теллурида висмута, красным – для селенида висмута. 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 Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , отчетливо видно, что скорость окисления для теллурида сурьмы больше, чем для теллурида висмута по крайней мере на промежутке до ≈ 2000 часов (≈ 83 дня) для сухого воздуха и до ≈ 8000 часов (≈ 333 дня) для влажного воздуха.

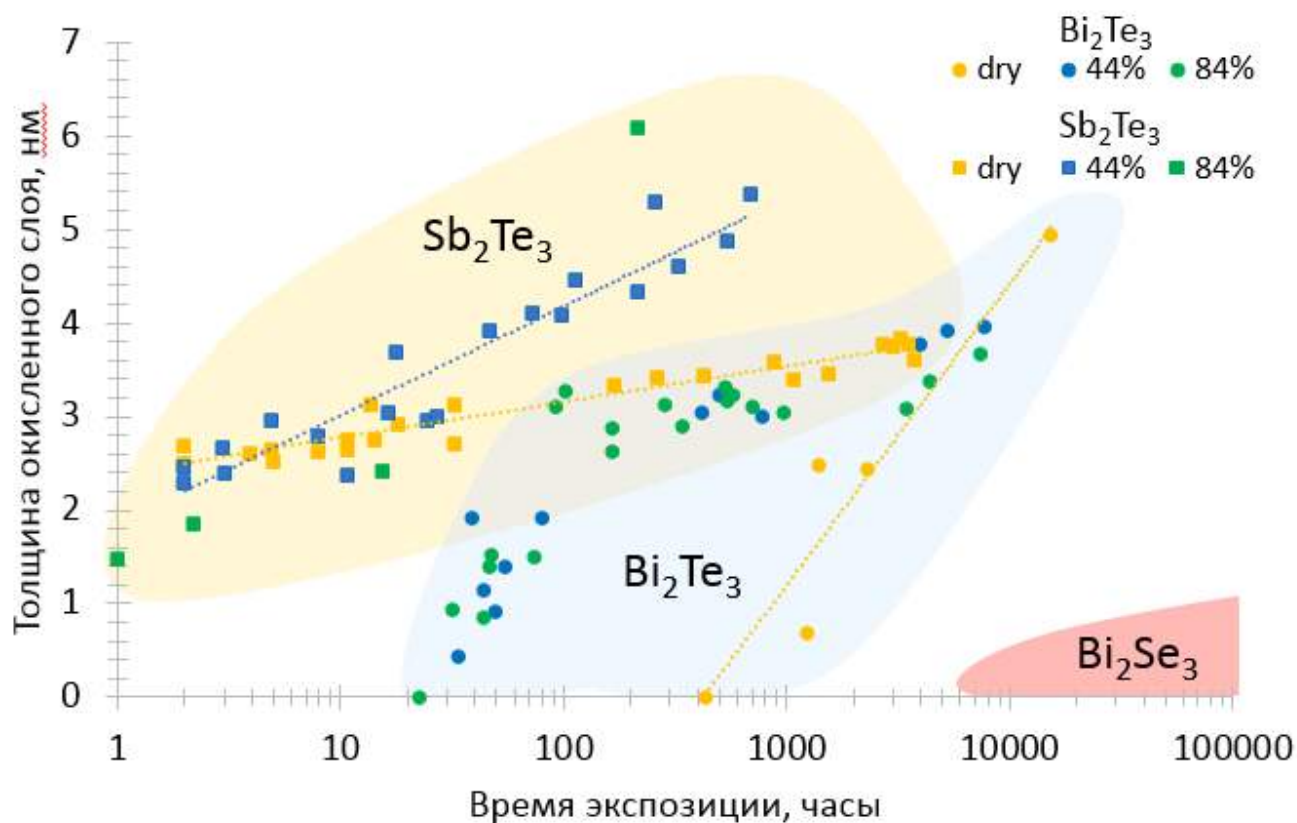


Рисунок 4.54 - Сравнительная реакционная способность поверхностей (111) бинарных тетрадимитов по отношению к кислороду и воде: временная зависимость толщины окисленного слоя для реакции в сухом воздухе и воздухе с влажностью 44% и 84%. Спектры записаны с использованием монохроматического Al K α -излучения.

Для определения сравнительной реакционной способности по отношению к кислороду были выбраны только два соединения: Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , так как из вышеприведенных результатов окисления в воздухе следует, что селенид висмута не вступает в химическую реакцию в течение длительного времени. Сравнение реакционной способности по отношению к кислороду представлено на Рисунке 4.55 как зависимость доли всех окисленных компонент для атомов металла (Sb/Bi) и неметалла (Se/Te) от времени экспозиции. Результаты получены при *in situ* исследованиях, кинетическая энергия фотоэлектронов была одинакова и составляла 200 эВ (глубина анализа $\approx 3,5$ нм). В виду образования неоднородного по плотности окисленного слоя расчет толщины окисленного слоя не проводилось. Сравнение доли окисленных компонент является правомерным, так как длина свободного пробега электронов в Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 отличается незначительно (менее 30%), при этом немного большая длина свободного пробега электронов в теллуриде сурьмы, что может только уменьшать долю окисленной компоненты по сравнению с Bi_2Te_3 .

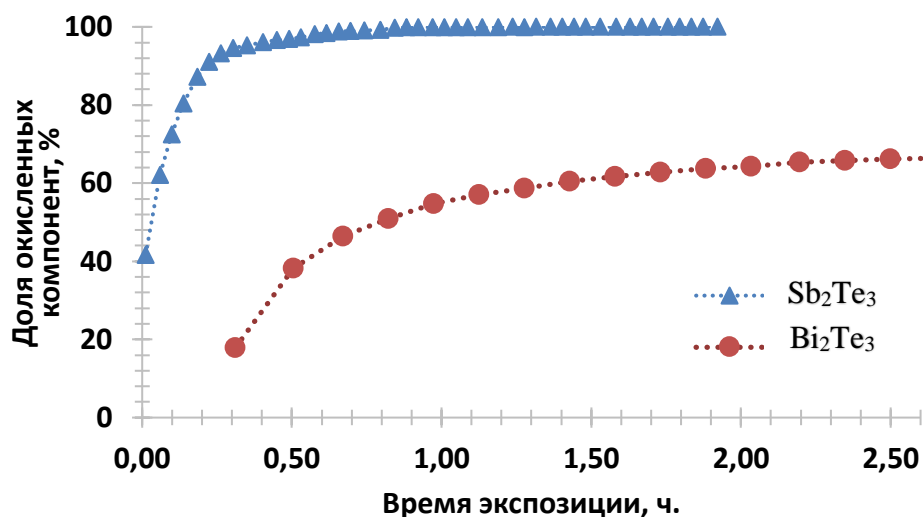
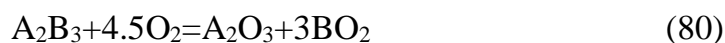


Рисунок 4.55 - Сравнительная реакционная способность по отношению к кислороду для Sb_2Te_3 (111) и Bi_2Te_3 (111). Эксперимент *in situ*, кинетическая энергия электронов 200эВ. Глубина анализа $\approx 3,5$ нм.

Исходя из кинетических кривых следует, что окисление теллурида сурьмы происходит намного быстрее, чем теллурида висмута. Уже через 15 минут окисления доля окисленных компонент для Sb_2Te_3 (111) составляет почти 90%, тогда как для случая Bi_2Te_3 (111) значение доли окисленных компонент не превышает 67% после 2,5 часов. Важно отметить, что окисления в условиях *in situ* происходит быстрее за счет влияния ионизирующего излучения. Таким образом, окисление поверхностей (111) в чистом кислороде повторяет закономерности для воздуха: поверхности Sb_2Te_3 (111) имеет большую скорость окисления, чем Bi_2Te_3 (111).

Далее важно сравнить реакционную способность Bi_2Te_3 (111), Sb_2Te_3 (111) по отношению к парам воды. Кинетические кривые для экспозиции в парах воды при 0,1 мбар представлены ранее на Рисунке 4.33. 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: $Bi_2Se_3 < Bi_2Te_3 < Sb_2Te_3$. Как известно, скорость окисления зависит от двух факторов: термодинамического и кинетического. Для выявления корреляции с термодинамическими параметрами было рассчитано изменение стандартной энергии Гиббса для реакции окисления соединений A_2B_3 , где $A=Bi/Sb$, $B=Se/Te$ молекулярным кислородом:



Значения для энергии Гиббса образования исходных соединений A_2B_3 , а также стабильных оксидов (для BO_2 указана утроенная энергия Гиббса образования в соответствии с уравнением 4.5) отложены на графике на Рисунке 4.56. Также на графике указаны значения стандартной энергии Гиббса реакции окисления.

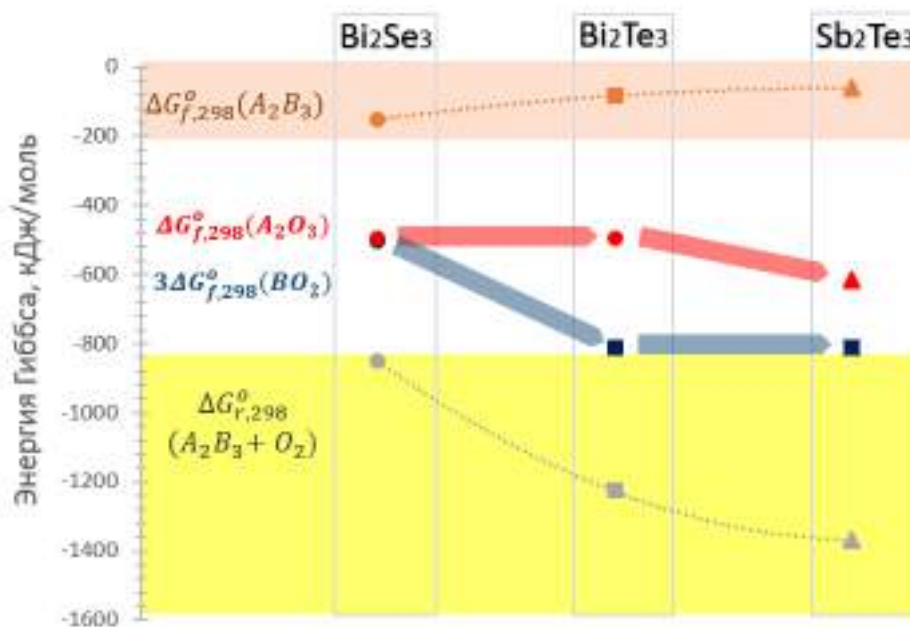


Рисунок 4.56 – Термодинамические данные для системы $A_2B_3 + O_2$, где $A = Bi/Sb$, $B = Se/Te$.

Исходя из термодинамических данных следует, что значения стандартной энергии Гиббса для реакции окисления бинарных тетрадимитов коррелирует с выявленной в данной работе зависимостью реакционной способности поверхностей (111) по отношению к кислороду, а именно $\Delta G_{r,298}^{\circ}$ для реакции окисления уменьшается в ряду: $Bi_2Se_3 > Bi_2Te_3 > Sb_2Te_3$. 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_2 (Глава 1, Таблица 1.7). 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

энергия Гиббса реакции полного окисления (продукты V_2O_3 и TeO_2), и для реакции неполного окисления (продукты V_2O_3 и Te) близки (Глава 1, Таблица 1.6).

Кинетический фактор для исследуемой реакции окисления оценить довольно сложно, так как образуется неоднородный по плотности ультратонкий окисленный слой. Достоверно определить скорость диффузии ионов в данном слое не представляется возможным.

Подводя итоги, можно утверждать, что выявленная закономерность в изменении реакционной способности поверхности (111) кристаллов бинарных тетрадимитов типа $\text{A}_2^{\text{V}}\text{B}_3^{\text{VI}}$, подтверждает ранее выявленную взаимосвязь реакционной способности по отношению к кислороду от положения катиона и аниона в таблице Д.И. Менделеева для полупроводников $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ [62]. Реакционная способность по отношению к кислороду (воздуху) увеличивается для катионов при переходе вверх по группе, а для анионов – вниз по группе в таблице Д.И. Менделеева.

Заключение

На основании проведенных исследований сделаны следующие выводы по результатам работы:

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 Bi_2Se_3 , Bi_2Te_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 Bi_2Te_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 Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 молекулярным кислородом являются: 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 $\text{Sb}_n\text{Te}_m\text{O}_x$.

4. При помощи РФЭС и микроскопии установлено, что поверхности (111) Sb_2Te_3 , Bi_2Te_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 Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 и возрастает в присутствии паров воды.

6. Выявлены основные стадии процесса окисления Sb_2Te_3 , Bi_2Te_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 литературы

1. Moore J. E. The birth of topological insulators //Nature. – 2010. – Т. 464. – №. 7286. – С. 194-198.
2. Kane C. L., Mele E. J. Z₂ topological order and the quantum spin Hall effect //Physical review letters. – 2005. – Т. 95. – №. 14. – С. 146802.
3. Hasan M. Z., Kane C. L. Colloquium: topological insulators //Reviews of modern physics. – 2010. – Т. 82. – №. 4. – С. 3045.
4. Fu L. Topological crystalline insulators //Physical Review Letters. – 2011. – Т. 106. – №. 10. – С. 106802.
5. Zhang H. et al. Topological insulators in Bi₂Se₃, Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ with a single Dirac cone on the surface //Nature physics. – 2009. – Т. 5. – №. 6. – С. 438-442.
6. Souma S. et al. Topological surface states in lead-based ternary telluride Pb(Bi_{1-x}Sb_x)₂Te₄ //Physical review letters. – 2012. – Т. 108. – №. 11. – С. 116801.
7. Kuroda K. et al. Experimental realization of a three-dimensional topological insulator phase in ternary chalcogenide TlBiSe₂ //Physical review letters. – 2010. – Т. 105. – №. 14. – С. 146801.
8. Han W., Otani Y. C., Maekawa S. Quantum materials for spin and charge conversion //npj Quantum Materials. – 2018. – Т. 3. – №. 1. – С. 1-16.
9. Zhang S. Topological states of quantum matter //Physics. – 2008. – Т. 1. – С. 6.
10. He M., Sun H., He Q. L. Topological insulator: Spintronics and quantum computations //Frontiers of Physics. – 2019. – Т. 14. – №. 4. – С. 43401.
11. Wray L. A. et al. Observation of topological order in a superconducting doped topological insulator //Nature Physics. – 2010. – Т. 6. – №. 11. – С. 855-859.
12. Caputo M. et al. Manipulating the topological interface by molecular adsorbates: adsorption of Co-phthalocyanine on Bi₂Se₃ //Nano letters. – 2016. – Т. 16. – №. 6. – С. 3409-3414.
13. Greenwood N. N., Earnshaw A. Chemistry of the Elements. – Elsevier, 2012. – с. 1364.
14. Новоселова А. В., Лазарев В. Б. (ред.). Физико-химические свойства полупроводниковых веществ: справочник. – Наука, 1979. – с.339.
15. Fornari C. I. et al. Structural properties of Bi₂Te₃ topological insulator thin films grown by molecular beam epitaxy on (111) BaF₂ substrates //Journal of Applied Physics. – 2016. – Т. 119. – №. 16. – С. 165303.

16. West D. et al. Native defects in second-generation topological insulators: Effect of spin-orbit interaction on Bi_2Se_3 //Physical Review B. – 2012. – Т. 86. – №. 12. – С. 121201.
17. Scanlon D. O. et al. Controlling Bulk Conductivity in Topological Insulators: Key Role of Anti-Site Defects //Advanced Materials. – 2012. – Т. 24. – №. 16. – С. 2154-2158.
18. 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.
19. Jiang Y. et al. Fermi-level tuning of epitaxial Sb_2Te_3 thin films on graphene by regulating intrinsic defects and substrate transfer doping //Physical Review Letters. – 2012. – Т. 108. – №. 6. – С. 066809.
20. Scherrer H. et al. Thermoelectric materials of p and n type from the (Bi, Sb, Te) phase diagram //Proceedings ICT2001. 20 International Conference on Thermoelectrics (Cat. No. 01TH8589). – IEEE, 2001. – С. 13-17.
21. Brebrick R. F. Homogeneity ranges and Te_2 -pressure along the three-phase curves for Bi_2Te_3 (c) and a 55–58 at.% Te, peritectic phase //Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1969. – Т. 30. – №. 3. – С. 719-731.
22. Л.В. Порецкая, И.Х. Абрикосов В.М.Г. Исследование системы Sb-Te в области соединения Sb_2Te_3 в твердом и жидком состояниях // Неорганическая химия. - 1963. - Т. 8. - № 5. - С. 1196–1198.
23. Абрикосов Н. Х. и др. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе М.: Наука. – 1975. – с.219.
24. Mooshammer F. et al. Nanoscale near-field tomography of surface states on $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ //Nano letters. – 2018. – Т. 18. – №. 12. – С. 7515-7523.
25. Drasar C., Lostak P., Uher C. Doping and defect structure of tetradymite-type crystals //Journal of electronic materials. – 2010. – Т. 39. – №. 9. – С. 2162-2164.
26. Aramberri H., Muñoz M. C. Strain effects in topological insulators: Topological order and the emergence of switchable topological interface states in $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ heterojunctions //Physical Review B. – 2017. – Т. 95. – №. 20. – С. 205422.
27. Heremans J. P., Cava R. J., Samarth N. Tetradymites as thermoelectrics and topological insulators //Nature Reviews Materials. – 2017. – Т. 2. – №. 10. – С. 1-21.
28. Chen Y. L. et al. Experimental realization of a three-dimensional topological insulator, Bi_2Te_3 //science. – 2009. – Т. 325. – №. 5937. – С. 178-181.
29. Xia Y. et al. Observation of a large-gap topological-insulator class with a single Dirac

- cone on the surface //Nature physics. – 2009. – Т. 5. – №. 6. – С. 398-402.
30. Zhu S. et al. Ultrafast electron dynamics at the Dirac node of the topological insulator Sb_2Te_3 //Scientific reports. – 2015. – Т. 5. – №. 1. – С. 1-6.
 31. Zhang Y. et al. Crossover of the three-dimensional topological insulator Bi_2Se_3 to the two-dimensional limit //Nature Physics. – 2010. – Т. 6. – №. 8. – С. 584-588.
 32. Wang G. et al. Atomically smooth ultrathin films of topological insulator Sb_2Te_3 //Nano Research. – 2010. – Т. 3. – №. 12. – С. 874-880.
 33. Shrestha K. et al. Extremely large nonsaturating magnetoresistance and ultrahigh mobility due to topological surface states in the metallic Sb_2Te_3 topological insulator //Physical Review B. – 2017. – Т. 95. – №. 19. – С. 195113.
 34. Лекции инженерного колледжа университета шт. Юта, США. Режим доступа: URL:<https://my.eng.utah.edu/~lzang/mse5034&6034.html>.
 35. Deal B. E., Grove A. S. General relationship for the thermal oxidation of silicon //Journal of applied physics. – 1965. – Т. 36. – №. 12. – С. 3770-3778.
 36. Королёв М. А., Крупкина Т. Ю., Ревелева М. А. Технология, конструкции и методы моделирования кремниевых интегральных микросхем. Ч. 1. Учебное пособие. – 2012. – С.396.
 37. Hollauer C. Modeling of thermal oxidation and stress effects : дис. – 2007.
 38. Лекции кафедры физики и астрономии университета Онтарио, Канада. Режим доступа: https://physics.uwo.ca/~lgonchar/courses/p9826/Lecture12_oxidation.pdf
 39. Материалы по параметрам окисления института микроэлектроники технического университета Вены, Австрия [Electronic resource]. URL: <https://www.iue.tuwien.ac.at/phd/hollauer/node14.html#SECTION006413000000000000>
 40. Fehlner F. P., Mott N. F. Low-temperature oxidation //Oxidation of metals. – 1970. – Т. 2. – №. 1. – С. 59-99.
 41. Йете Д. Катализ: Новые физические методы исследования. – 1964. – с.372.
 42. Peers A. M. Elovich adsorption kinetics and the heterogeneous surface //Journal of Catalysis. – 1965. – Т. 4. – №. 4. – С. 499-503.
 43. Cabrera N., Mott N. F. Theory of the oxidation of metals //Reports on progress in physics. – 1949. – Т. 12. – №. 1. – С. 163.

44. Atkinson A. Transport processes during the growth of oxide films at elevated temperature //Reviews of Modern Physics. – 1985. – Т. 57. – №. 2. – С. 437.
45. Fromhold Jr A. T., Cook E. L. Hauffe—Ilschner Transition during Thermal Oxidation //The Journal of Chemical Physics. – 1966. – Т. 44. – №. 12. – С. 4564-4566.
46. Satow T., Fukuzaki N., Mimura H. The Initial Oxidation of Manganous Oxide—Application of the Mott-Hauffe-Ilschner Mechanism //Transactions of the Japan Institute of Metals. – 1975. – Т. 16. – №. 7. – С. 373-378.
47. Cabrera N. XIV. On the oxidation of metals at low temperatures and the influence of light //The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. – 1949. – Т. 40. – №. 301. – С. 175-188.
48. Kirby R. E., Lichtman D. Electron beam induced effects on gas adsorption utilizing auger electron spectroscopy: Co and O₂ on Si: I. Adsorption studies //Surface Science. – 1974. – Т. 41. – №. 2. – С. 447-466.
49. Ranke W., Jacobi K. Electron stimulated oxidation of GaAs, studied by quantitative auger electron spectroscopy //Surface Science. – 1975. – Т. 47. – №. 2. – С. 525-542.
50. Dorn R., Lüth H., Russell G. J. Adsorption of oxygen on clean cleaved (110) gallium-arsenide surfaces //Physical Review B. – 1974. – Т. 10. – №. 12. – С. 5049.
51. Ageev V. N., Burmistrova O. P., Kuznetsov Y. A. Desorption stimulated by electronic excitations //Soviet Physics Uspekhi. – 1989. – Т. 32. – №. 7. – С. 588.
52. Агеев В. Н., Кузнецов Ю. А., Потехина Н. Д. Поперечные сечения электронно-стимулированной десорбции атомов щелочных металлов из адсорбированных слоев на поверхности окисленного вольфрама //Физика твердого тела. – 1997. – Т. 39. – №. 8. – С. 1491-1497.
53. Ашхотов О. Г., Ашхотова И. Б. Кинетика электронно-стимулированной адсорбции кислорода на поверхности свинца //Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54. – №. 8. – С. 1578.
54. Gurbán S. et al. Electron irradiation induced amorphous SiO₂ formation at metal oxide/Si interface at room temperature; electron beam writing on interfaces //Scientific reports. – 2018. – Т. 8. – №. 1. – С. 1-7.
55. Cocke D. L. et al. A Model for Oxide Film Evolution on Alloys and Prediction of Resulting Layer Structure //MRS Online Proceedings Library (OPL). – 1994. – Т. 355.

56. Schennach R. et al. Thermal Electrochemical, and Plasma Oxidation of Ti–50Zr, Cu–50Zr, Cu–50Ti, and Cu–33Ti–33Zr Alloys //Oxidation of metals. – 2001. – T. 55. – №. 5. – C. 523-541.
57. Wilmsen C. W. Oxide layers on III–V compound semiconductors //Thin solid films. – 1976. – T. 39. – C. 105-117.
58. Yashina L. V. et al. The oxidation of the PbS (001) surface with O₂ and air studied with photoelectron spectroscopy and ab initio modeling //Surface Science. – 2011. – T. 605. – №. 5-6. – C. 473-482.
59. Yashina L. V. et al. A combined photoelectron spectroscopy and ab initio study of the adsorbate system O₂/PbTe (001) and the oxide layer growth kinetics //The Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – T. 112. – №. 50. – C. 19995-20006.
60. Yashina L. V. et al. X-ray photoelectron studies of clean and oxidized α -GeTe (111) surfaces //Journal of Applied Physics. – 2008. – T. 103. – №. 9. – C. 094909.
61. Yashina L. V. et al. XPS study of fresh and oxidized GeTe and (Ge, Sn) Te surface //Solid State Ionics. – 2001. – T. 141. – C. 513-522.
62. Volykhov A. A. et al. Comparative reactivity of A^{IV}B^{VI} compounds in their reactions with dioxygen //Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2011. – T. 56. – №. 8. – C. 1284-1289.
63. Humphry-Baker S. A., Schuh C. A. Suppression of grain growth in nanocrystalline Bi₂Te₃ through oxide particle dispersions //Journal of Applied Physics. – 2014. – T. 116. – №. 17. – C. 173505.
64. Jian-Hua G. et al. Surface oxidation properties in a topological insulator Bi₂Te₃ film //Chinese Physics Letters. – 2013. – T. 30. – №. 10. – C. 106801.
65. Ngabonziza P. et al. In situ spectroscopy of intrinsic Bi₂Te₃ topological insulator thin films and impact of extrinsic defects //Physical Review B. – 2015. – T. 92. – №. 3. – C. 035405.
66. Atuchin V. V. et al. Crystal growth of Bi₂Te₃ and noble cleaved (0001) surface properties //Journal of Solid State Chemistry. – 2016. – T. 236. – C. 203-208.
67. Haneman D. Adsorption and bonding properties of cleavage surfaces of bismuth telluride //Physical Review. – 1960. – T. 119. – №. 2. – C. 567.
68. Politano A. et al. Exploring the surface chemical reactivity of single crystals of binary and ternary bismuth chalcogenides //The Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – T. 118. – №. 37. – C. 21517-21522.

69. Sakamoto K. et al. Spatial Control of Charge Doping in n-Type Topological Insulators //Nano Letters. – 2021. - T. 21. - C. 4415-4422.
70. Brahlek M. et al. Surface versus bulk state in topological insulator Bi_2Se_3 under environmental disorder //Applied Physics Letters. – 2011. – T. 99. – №. 1. – C. 012109.
71. Benia H. M. et al. Reactive chemical doping of the Bi_2Se_3 topological insulator //Physical Review Letters. – 2011. – T. 107. – №. 17. – C. 177602.
72. Chen C. et al. Robustness of topological order and formation of quantum well states in topological insulators exposed to ambient environment //Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2012. – T. 109. – №. 10. – C. 3694-3698.
73. Atuchin V. V. et al. Formation of inert Bi_2Se_3 (0001) cleaved surface //Crystal Growth & Design. – 2011. – T. 11. – №. 12. – C. 5507-5514.
74. Golyashov V. A. et al. Inertness and degradation of (0001) surface of Bi_2Se_3 topological insulator //Journal of Applied Physics. – 2012. – T. 112. – №. 11. – C. 113702.
75. Edmonds M. T. et al. Stability and surface reconstruction of topological insulator Bi_2Se_3 on exposure to atmosphere //The Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – T. 118. – №. 35. – C. 20413-20419.
76. Kong D. et al. Rapid surface oxidation as a source of surface degradation factor for Bi_2Se_3 //ACS nano. – 2011. – T. 5. – №. 6. – C. 4698-4703.
77. Sadana D. K. et al. Effect on electrical properties of segregation of implanted P^+ at defect sites in Si //Applied Physics Letters. – 1980. – T. 37. – №. 7. – C. 615-618.
78. Klie R. F. et al. Observation of oxygen vacancy ordering and segregation in Perovskite oxides //Ultramicroscopy. – 2001. – T. 86. – №. 3-4. – C. 289-302.
79. McKenna K., Shluger A. The interaction of oxygen vacancies with grain boundaries in monoclinic HfO_2 //Applied Physics Letters. – 2009. – T. 95. – №. 22. – C. 222111.
80. Lindman A., Bjørheim T. S., Wahnström G. Defect segregation to grain boundaries in BaZrO_3 from first-principles free energy calculations //Journal of Materials Chemistry A. – 2017. – T. 5. – №. 26. – C. 13421-13429.
81. Lee H. B., Prinz F. B., Cai W. Atomistic simulations of surface segregation of defects in solid oxide electrolytes //Acta Materialia. – 2010. – T. 58. – №. 6. – C. 2197-2206.
82. Green A. J. et al. Surface oxidation of the topological insulator Bi_2Se_3 //Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 2016. – T. 34. – №. 6. – C. 061403.

83. Yeh Y. C. et al. Growth of the Bi_2Se_3 Surface Oxide for Metal–Semiconductor–Metal Device Applications //The Journal of Physical Chemistry C. – 2016. – Т. 120. – №. 6. – С. 3314-3318.
84. Thomas C. R. et al. Surface oxidation of $\text{Bi}_2(\text{Te}, \text{Se})_3$ topological insulators depends on cleavage accuracy //Chemistry of Materials. – 2016. – Т. 28. – №. 1. – С. 35-39.
85. Bando H. et al. The time-dependent process of oxidation of the surface of Bi_2Te_3 studied by x-ray photoelectron spectroscopy //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2000. – Т. 12. – №. 26. – С. 5607.
86. Music D. et al. On atomic mechanisms governing the oxidation of Bi_2Te_3 //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2017. – Т. 29. – №. 48. – С. 485705.
87. Zhang K. W. et al. Real-space characterization of reactivity towards water at the Bi_2Te_3 (111) surface //Physical Review B. – 2016. – Т. 93. – №. 23. – С. 235445.
88. Teramoto I., Takayanagi S. Dislocation etch pits on bismuth telluride crystals //Journal of Applied Physics. – 1961. – Т. 32. – №. 1. – С. 119-120.
89. Somdock N. et al. Effect of real working environment/formation of oxide phase on thermoelectric properties of flexible Sb_2Te_3 films //Ceramics International. – 2019. – Т. 45. – №. 13. – С. 15860-15865.
90. Байбуз В. Ф. Термические константы веществ //Теплофизика высоких температур. – 1965. – Т. 3. – №. 3. – С. 490.
91. Katayama I., Sugimura S., Kozuka Z. Measurements of standard molar Gibbs energies of formation of Sb_2O_3 , ZnSb_2O_4 and MgSb_2O_4 by EMF method with zirconia solid electrolyte //Transactions of the Japan Institute of Metals. – 1987. – Т. 28. – №. 5. – С. 406-411.
92. Brebrick R. F. Vapor pressure of SeO_2 (s) and optical density of SeO_2 (g) //Journal of phase equilibria. – 2000. – Т. 21. – №. 3. – С. 235-240.
93. Штанов В. И. Условия образования монокристалла в методе Бриджмена //Кристаллография. – 2004. – Т. 49. – №. 2. – С. 343-349.
94. Sameed M. Review of Structure, Properties and Fabrication of Single-Crystal Beryllium.- 2010. – С.18.
95. Russian-German beamline at BESSY II - Experimental station.-Режим доступа: <http://www.bessy.de/rqlab/spmeter.html>
96. FHI - Inorganic Chemistry - Electronic Structure Group.-Режим доступа:

- <https://www.fhi-berlin.mpg.de/acnew/groups/electronicstructure/pages/methods.html>
97. J.-J. Yeh. Atomic Calculation of Photoionization Cross-Sections and Asymmetry Parameters. – Gordon & Breach Science, Publishers, 1993.
 98. Berger, M.J., Hubbel, J.H., Seltzer, S.M., Chang, J., Coursey, J.S., Sukumar, R., Zucker, D.S., Olsen K. NIST Standard Reference Database 8 // NIST. - 1998.
 99. Огородников И. И. Рентгеновская фотоэлектронная дифракция и голография поверхностей слоистых кристаллов халькогенидов титана и висмута: дис.... канд. физ.-мат. наук: 01.04. 07 : дис. – 2015.
 100. Barton J. J. Photoelectron holography //Physical review letters. – 1988. – Т. 61. – №. 12. – С. 1356.
 101. He X. et al. Surface termination of cleaved Bi_2Se_3 investigated by low energy ion scattering //Physical review letters. – 2013. – Т. 110. – №. 15. – С. 156101.
 102. Dos Reis D. D. et al. Surface structure of Bi_2Se_3 (111) determined by low-energy electron diffraction and surface x-ray diffraction //Physical Review B. – 2013. – Т. 88. – №. 4. – С. 041404.
 103. Fukui N. et al. Surface relaxation of topological insulators: Influence on the electronic structure //Physical Review B. – 2012. – Т. 85. – №. 11. – С. 115426.
 104. Collins-McIntyre L. J. et al. X-ray magnetic spectroscopy of MBE-grown Mn-doped Bi_2Se_3 thin films //AIP Advances. – 2014. – Т. 4. – №. 12. – С. 127136.
 105. Doniach S., Sunjic M. Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals //Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1970. – Т. 3. – №. 2. – С. 285.
 106. Briggs D. Practical surface analysis //Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy. – 1990. – Т. 1. – С. 152.
 107. Lide D. R. (ed.). CRC handbook of chemistry and physics. – CRC press, 2004. – Т. 85.
 108. Интернет-ресурс центра Гельмгольца, Берлин, Германия - Режим доступа: <https://www.helmholtz-berlin.de/>
 109. Moretti G. Auger parameter and Wagner plot in the characterization of chemical states by X-ray photoelectron spectroscopy: a review //Journal of electron spectroscopy and related phenomena. – 1998. – Т. 95. – №. 2-3. – С. 95-144.
 110. Kuznetsov M. V., Ogorodnikov I. I., Vorokh A. S. X-Ray photoelectron diffraction and photoelectron holography as methods for investigating the local atomic structure of the

- surface of solids //Russian Chemical Reviews. – 2014. – T. 83. – №. 1. – C. 13.
111. Matsushita T. et al. Photoelectron holography with improved image reconstruction //Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 2010. – T. 178. – C. 195-220.
 112. Matsushita T. et al. Reconstruction algorithm for atomic-resolution holography using translational symmetry //Physical Review B. – 2008. – T. 78. – №. 14. – C. 144111.
 113. Skorodumova N. V., Hermansson K., Johansson B. Structural and electronic properties of the (100) surface and bulk of alkaline-earth metal oxides //Physical Review B. – 2005. – T. 72. – №. 12. – C. 125414.
 114. Benia H. M. et al. Origin of Rashba splitting in the quantized subbands at the Bi₂Se₃ surface //Physical Review B. – 2013. – T. 88. – №. 8. – C. 081103.
 115. Wang X. et al. Fragility of surface states and robustness of topological order in Bi₂Se₃ against oxidation //Physical review letters. – 2012. – T. 108. – №. 9. – C. 096404.
 116. Wagner C. D., Zatko D. A., Raymond R. H. Use of the oxygen KLL Auger lines in identification of surface chemical states by electron spectroscopy for chemical analysis //Analytical Chemistry. – 1980. – T. 52. – №. 9. – C. 1445-1451.
 117. Chowdari B. V. R., Kumari P. P. Thermal, electrical and XPS studies of Ag₂O·TeO₂·P₂O₅ glasses //Journal of non-crystalline solids. – 1996. – T. 197. – №. 1. – C. 31-40.
 118. Bachvarova-Nedelcheva A. et al. Structure and properties of a non-traditional glass containing TeO₂, SeO₂ and MoO₃ //Optical Materials. – 2012. – T. 34. – №. 11. – C. 1781-1787.
 119. Ksila W. et al. Characterization and catalytic reactivity of xerogel catalysts based on mesoporous zirconia doped with telluric acid prepared by sol–gel method: mechanistic study of acetic acid esterification with benzyl alcohol //Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2021. – T. 99. – №. 2. – C. 376-390.
 120. Jiang Y. et al. Direct atom-by-atom chemical identification of nanostructures and defects of topological insulators //Nano letters. – 2013. – T. 13. – №. 6. – C. 2851-2856.
 121. Yeh J. J., Lindau I. Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leq Z \leq 103$ //Atomic data and nuclear data tables. – 1985. – T. 32. – №. 1. – C. 1-155.

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 RBL, 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.