

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Владимирова Надежда Владимировна

**Твёрдые растворы со структурой тетрадимита
и свойствами топологических изоляторов**

1.4.15 – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2024

Работа выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Научные руководители: **Яшина Лада Валерьевна**,
доктор химических наук

Волыхов Андрей Александрович,
кандидат химических наук

Официальные оппоненты: **Аксенов Сергей Михайлович**
доктор химических наук,
Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Федерального исследовательского центра «Кольский
научный центр Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ
РАН), Центр наноматериаловедения, зав. лабораторией
арктической минералогии и материаловедения
Кузнецов Михаил Владимирович
доктор химических наук, профессор,
Институт химии твердого тела Уральского отделения
Российской Академии Наук (ИХТТ УрО РАН), и.о. дирек-
тора, зав. лабораторией квантовой химии и спектроско-
пии им. А.Л. Ивановского
Турищев Сергей Юрьевич
доктор физико-математических наук, доцент,
Федеральное государственное бюджетное образователь-
ное учреждение высшего образования «Воронежский госу-
дарственный университет», заведующий кафедрой общей
физики

Защита состоится «22» марта 2024 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета МГУ 014.8 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д.1, строение 3, химический факультет, аудитория 446.

E-mail: dissovetinorg@gmail.com (Хасанова Н.Р., учёный секретарь диссертационного совета МГУ.014.8) feedra@mail.ru (Владимирова Н.В., соискатель).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/2869>

Автореферат разослан «22» февраля 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.014.8,
кандидат химических наук

Н.Р. Хасанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Одним из интенсивно развивающихся направлений физики и химии твердого тела является поиск и исследование новых материалов, демонстрирующих уникальные электронные свойства. Использование таких материалов в высокотехнологичных отраслях промышленности, электроники, спинтроники позволит создать приборы нового поколения, обладающие улучшенными характеристиками и гораздо меньшими размерами по сравнению с уже существующими. Одним из перспективных классов веществ, проявляющих необычные спиновые свойства, являются топологические изоляторы (ТИ), которые на границе с тривиальными изоляторами и вакуумом имеют металлическую проводимость за счет особенностей электронной структуры границы или поверхности. Существенно, что поверхностное (интерфейсное) состояние обладает спиновой текстурой. На данный момент наиболее изученными и перспективными материалами с точки зрения практического использования являются халькогениды висмута и сурьмы со структурой тетрадимита и твердые растворы на их основе [1]. По сравнению с другими ТИ эти фазы имеют достаточно широкую запрещенную зону, образуют стабильные фазы, их легко получать в виде массивных кристаллов. Однако бинарные соединения обладают высокой концентрацией собственных дефектов, для них уровень Ферми и/или точка Дирака расположены в объемных зонах, что препятствует их практическому применению из-за преобладания объемной проводимости над поверхностной. Поэтому актуальной задачей является получение кристаллов ТИ с низкой концентрацией носителей в объеме материала и положением конуса Дирака в объемной запрещенной зоне.

Использование твердых растворов варьируемой стехиометрии дает возможность тонкой подстройки как электронной структуры, так и электронных свойств системы. В связи с этим поиск перспективных систем переменного состава на основе ТИ представляет как фундаментальный, так и практический интерес. В настоящее время ещё не разработаны представления, позволяющие надежно предсказывать, является ли конкретное вещество ТИ. Такие предсказания основаны на расчете электронной структуры, однако квантово-химические расчеты точно воспроизводят зонную структуру только для ограниченного круга систем. Моделирование не идеально упорядоченных объектов, таких как кристаллы твердых растворов со статистическим распределением атомов, только начинает развиваться в настоящее время. Поэтому данная задача решается преимущественно экспериментально, и для проведения фундаментальных физических исследований в первую очередь необходим синтез материалов. Среди возможных объектов исследования твердые растворы интересны потому, что для них реализуется

плавное изменение структурных свойств (параметров решетки), электронного строения (энергетического спектра), в частности, ширины запрещённой зоны и положения точки Дирака поверхностного состояния относительно объёмной щели, а также силы спин-орбитального взаимодействия. Их воспроизводимая реализация необходима, например, для создания квантового компьютера, приборов, работающих в терагерцовых диапазонах, важных для медицины, космических исследований и использования в сенсорах.

Целью настоящей работы является разработка условий синтеза твердых растворов со структурой тетрадимита в тройных взаимных системах $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ и $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$, а также в их граничных квазибинарных системах с заданными электронной структурой и свойствами. Под этим понимается ширина запрещённой зоны, положение уровня Ферми и точки Дирака, концентрация и тип носителей заряда.

Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

- 1) Синтез монокристаллов твердых растворов, характеристика их структуры и состава;
- 2) Исследование зависимостей электронной структуры и электрофизических свойств полученных кристаллов от их состава;
- 3) Исследование стабильности полученных соединений, механизма и скорости их деградации при взаимодействии с компонентами воздуха.

Объектом исследования являются монокристаллы твердых растворов со структурой тетрадимита из тройных взаимных систем $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ и $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ и их граничных квазибинарных систем: твердых растворов с катионным замещением $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$, $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ (включая $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$), и с анионным замещением $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$, $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{S}_3$.

Исследование состава, структуры и свойств твердых растворов со свойствами топологических изоляторов проводилось комплексом современных методов анализа: рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии при давлениях, близких к атмосферному (РФЭС-ДБА), 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)), рентгеновской фотоэлектронной дифракции (ФЭД), рентгеновской дифракции высокого разрешения и рентгенофазового анализа (РФА), рентгенофлуоресцентного анализа

(РФЛА), рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП), гальваномагнитных измерений эффекта Холла.

Научная новизна

1. Для ряда систем $((\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3, \text{Bi}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3, (\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3)$ найдены условия выращивания кристаллов с низкой концентрацией носителей заряда (н.з.) вблизи p - n – перехода за счет компенсации акцепторных и донорных дефектов. Показано, что при росте кристаллов $\text{Bi}_{2+\delta}(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$ из расплава с избытком Bi по отношению к халькогену ($\delta > 0$) p - n – переход смещается в сторону меньших y . Получены высокоомные кристаллы $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$, легированные оловом, с $n = 4,06 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ при 4 К.
2. Определены условия выращивания и впервые получены кристаллы твердых растворов $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3, \text{Sb}_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3, \text{Bi}_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ со структурой тетрадимита методом химических транспортных реакций (ХТР). Кристаллы однородны по составу, обладают высоким структурным совершенством и сантиметровым размером.
3. При помощи ПЭМВР/РСМА, РДА, ФЭД показан статистический характер распределения в катионной подрешетке для твердых растворов $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$ и неравная заселенность двух позиций анионов (внешние и внутренние позиции в пентаслое) для твердых растворов $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$.
4. Определена реакционная способность по отношению к кислороду для кристаллов твердых растворов с катионным и анионным замещением $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3, \text{Sb}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$ и $\text{Bi}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$ в сравнении с таковой для бинарных соединений – компонентов соответствующих систем. Найдено, что при катионном замещении реакционная способность поверхностей (111) $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ определяется более реакционноспособным компонентом твердого раствора (Sb_2Te_3) и пропорциональна числу атомов теллура, связанных хотя бы с одним атомом сурьмы. На начальной стадии выявлен эффект быстрого окисления твердых растворов с анионным замещением в сравнении с более реакционноспособным компонентом твердого раствора.

Практическая значимость работы

1. Определены условия синтеза и получены высокоомные кристаллы $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$ с концентрацией носителей заряда меньше, чем $k \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при 4К, которые могут быть использованы в качестве материалов устройств спинтроники. Для образца $(\text{Bi}_{0,55}\text{Sb}_{0,45})_2(\text{Se}_{0,58}\text{Te}_{0,42})_3$ достигнута концентрация н.з. $n = 4,06 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

2. Результаты исследования влияния состава расплава (избыток одного из компонентов в шихте) на дефектную структуру выращенного кристалла, а значит, и электрофизические свойства получаемого соединения позволят осуществить выбор материала для изготовления Ван-дер-Ваальсовых гетероструктур на основе топологических изоляторов.
3. Установленные в работе условия выращивания крупных (~ 1 см) кристаллов твердых растворов методом ХТР позволяет получать однородный по составу материал высокого структурного совершенства, а также распространить применение данного метода для получения широкого круга других твердых растворов; особенно это актуально для тех фаз, которых невозможно вырастить из расплава.
4. Данные о реакционной способности поверхностей кристаллов твердых растворов важны для определения условий производства и эксплуатации приборов, что особенно важно для тонких образцов, которые и предполагается использовать в производстве.

Положения, выносимые на защиту

1. Подобраны условия выращивания кристаллов из систем $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$, $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$, $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ для воспроизводимого получения кристаллов с областями $p-n$ – переходов, в которых будет находиться минимум концентрации н.з. в рассматриваемых системах. Определены условия роста методом ХТР монокристаллов бинарных халькогенидов, и также впервые данным методом синтеза были получены кристаллы твердых растворов $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$, $\text{Sb}_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ и $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-y}\text{S}_y)_3$. Для системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{S}_3$ с помощью газотранспортных реакций впервые были получены кристаллы со структурой тетрадимита с параметрами элементарных ячеек, лежащими между двумя известными α - и γ - фазами (принадлежащими β - тетрадимиту).
2. Для твердых растворов с анионным замещением $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ доказано наличие значительного разупорядочения в анионной подрешетке, которое уменьшается с увеличением содержания Se в твердом растворе, как и для твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$. Исследована структура твердых растворов в системах с катионным замещением $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$ и доказано статистическое распределение металлов в кристаллической решетке, а также усиление ионности связи при обогащении твердых растворов висмутом.
3. Низкая концентрация носителей заряда в рассматриваемых системах наблюдается для составов, отвечающих $p-n$ – переходам, она находится в пределах $2,4 \cdot 10^{16} - 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Был получен кристалл состава $(\text{Bi}_{0,55}\text{Sb}_{0,45})_2(\text{Te}_{0,42}\text{Se}_{0,58})_3$ (количество Sn составляет 0,0008 ат. долей), обладающий наименьшей концентрацией н.з. в объеме ($n = 4,06 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ при 4 К),

а значит, и наилучшими характеристиками для использования его в качестве материала для устройств спинтроники. Йод для рассматриваемых систем является донорной примесью (I_{Te}^{\bullet}), а олово – акцепторной (Sn'_{Bi}).

4. Изучаемые твердые растворы со структурой тетрадимита являются топологическими изоляторами: в электронной зонной структуре кристаллов $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$, $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Se_3$, $Sb_2(Te_ySe_{1-y})_3$ и $Bi_2(Te_ySe_{1-y})_3$ имеются топологические поверхностные состояния. При изменении состава (x или y) твердого раствора наблюдается сдвиг положения точки Дирака. В рассматриваемых квазибинарных системах, где второй компонент твердого раствора не является Z_2 -топологическим изолятором (Sb_2Se_3), во всей области существования твердых растворов не наблюдается топологический фазовый переход до смены структурного типа.
5. Основные стадии процесса окисления поверхности (111) кристаллов твердых растворов $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$, $Sb_2(Te_ySe_{1-y})_3$ и $Bi_2(Te_ySe_{1-y})_3$ молекулярным кислородом совпадают с такими для наиболее реакционноспособного компонента твердого раствора. Реакционная способность кристаллов твердых растворов с катионным замещением $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ не является линейной комбинацией реакционной способности его составляющих, а близка к таковой для более реакционноспособного компонента. Для твердых растворов с анионным замещением выявлен эффект аномально высокой реакционной способности поверхности (111) даже по сравнению с наиболее реакционноспособным компонентом твердого раствора.

Достоверность и обоснованность результатов определяется использованием комплекса современных экспериментальных методов анализа 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.

Апробация работы и публикации

Материалы диссертации опубликованы в 5 работах, в том числе в 3 статьях в зарубежных научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, и в 2 тезисах докладов на международных научных конференциях в рамках устных сессий: «Ломоносов-2021» и «Ломоносов-2022» (Москва, Россия, 2021 и 2022 год).

Личный вклад автора

Основные представленные результаты получены при непосредственном участии автора. Личный вклад автора состоит в проведении синтеза образцов, исследований методами

РФЛА, РФА, подготовки образцов ко всем исследованиям, включая ФЭС УР, ФЭД, АЭС-ИСП и гальваномагнитные измерения (эффект Холла), а также в обработке полученных данных, их анализе, систематизации и в участии в подготовке публикаций.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы (глава 1), описания выращивания кристаллов и методик их исследования (глава 2), результатов и обсуждения исследования выращенных кристаллов (главы 3-6), выводов, приложения, а также списка цитируемой литературы. Работа изложена на 206 страницах машинописного текста, содержит 65 рисунков, 32 таблиц. Список цитируемой литературы включает в себя 158 работ.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, на основании чего сформулирована цель работы, а также задачи, необходимые для достижения поставленной цели. Отдельно описаны научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава представляет собой обзор литературных данных. В *разделе 1.1* изложены данные о ТИ, о возникновении топологически защищенных поверхностных состояний и классификации соединений, проявляющих топологические свойства. Также проиллюстрированы свойства ТИ, на основе которых могут быть разработаны новые устройства в спинтронике. В *разделе 1.2* описаны фазовые равновесия в тройных взаимных системах $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ и $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$. Отдельно выделены свойства Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 и Bi_2Se_3 , обладающих структурой тетрадимита и свойствами ТИ: области гомогенности, T - x диаграммы бинарных систем, содержащих в себе эти фазы. Для исследуемых твердых растворов подробно описаны фазовые диаграммы квазибинарных систем и тройных взаимных систем, а также области существования фаз со структурой тетрадимита в твердых растворах A_2B_3 . Для случаев противоречия литературных данных о виде T - x разрезов они сравнивались и детально обсуждались. В *разделе 1.3* обсуждаются кристаллические структуры халькогенидов висмута, сурьмы и индия. Отдельно рассмотрено влияние легирования магнитными и немагнитными примесями на свойства Z_2 -топологических изоляторов. Так как тип и концентрация точечных дефектов в кристаллах определяют электрофизические свойства полупроводниковых материалов, то в *разделе 1.4* рассмотрены типы дефектов для бинарных соединений и твердых растворов в тройных взаимных системах и типы дефектов, возникающих в твердых растворах на их основе, включая как экспериментальные, так и расчётные данные. Известно, что для всех бинарных халькогенидов и твердых растворов на их основе возникают следующие

типы дефектов: антиструктурные дефекты, а именно, отрицательно заряженный металл на месте халькогена во втором слое анионной подрешетки $A'_{B(II)}$ и положительно заряженный халькоген в катионной подрешетке B_A^\bullet , и дважды положительно заряженная вакансия халькогена в первом слое анионной подрешетки $V_{B(I)}^{\bullet\bullet}$ [2]. Их концентрации меняются в зависимости от отклонения от стехиометрии (т.е. соотношения металл/халькоген) и состава твердого раствора, позволяя таким образом регулировать тип проводимости и концентрацию н.з. в получаемых полупроводниках. Отдельно проанализировано изменение свойств при гетеровалентном легировании халькогенидов висмута и сурьмы со структурой тетрадимита на примере олова, встраивающегося в катионную подрешетку, и йода, внедряющегося в анионную подрешетку. В *разделе 1.5* описана реакционная способность кристаллов бинарных халькогенидов по отношению к компонентам воздуха. В *разделе 1.6* развернуто приведен обзор методов синтеза халькогенидов сурьмы и висмута, используемых в данной работе: направленная кристаллизация из расплава (метод Бриджмена) и метод химических транспортных реакций (ХТР).

Вторая глава содержит в себе сведения о методах синтеза кристаллов и используемых в данной работе методиках исследования. Синтез кристаллов проводили методом Бриджмена и методом ХТР, позволяющими получить кристаллы с большими размерами монокристаллических блоков. На основании литературных данных об особенностях дефектной структуры твердых растворов и склонности некоторых систем к переохлаждению были предложены условия проведения синтеза кристаллов твердых растворов для разных систем. Для проведения исследований методами ФЭД, РФЭС, ФЭС УР, РФЭС-ДБА подготавливалась атомарно-чистая поверхность (111) кристаллов путем скола (отслаивания) кристалла вдоль слабых ван-дер-Ваальсовых связей с помощью скотча в вакуумной камере для последующего эксперимента. Основным методом изучения состава образца являлся РФЛА для кристаллов, выращенных методом Бриджмена, и РСМА для кристаллов, выращенных методом ХТР, изучения структуры – РДА, изучения электрофизических свойств – холловские измерения четырехзондовым методом (по Ван дер Пау) и на образцах геометрии Холл-бар. Для количественного анализа содержания легирующих добавок олова в твердых растворах использовали АЭС-ИСП. Дополнительными методами для изучения структуры выступили ФЭД и ПЭМ ВР. Данные о реакционной способности поверхности кристаллов твердых растворов изучены с помощью РФЭС и РФЭС-ДБА в атмосфере кислорода. Исследования электронной зонной структуры проводили методом ФЭС УР.

В третьей главе приводятся результаты, касающиеся бинарных соединений – компонентов квазибинарных и квазитройных твердых растворов. Эти данные необходимы для понимания более сложных объектов. Области гомогенности для теллурида висмута и сурьмы довольно широки, поэтому исследовалось изменение параметров элементарной ячейки для составов, отвечающих границам области гомогенности. В данном разделе также приведены результаты уточнения кристаллической структуры кристаллов бинарных соединений методом Ритвельда по порошковым данным. Были получены значения параметров тепловых смещений атомов, используемые в качестве начальных приближений для последующих уточнений структур твердых растворов с помощью этого же метода.

Были подобраны условия выращивания кристаллов бинарных халькогенидов методом ХТР с целью дальнейшего применения данного метода для роста кристаллов твердых растворов. Оптимальный температурный режим отвечает $T_x = 560-550$ °С, $T_2 \approx 600$ °С при давлении йода около 0,3 атм. Найденные условия позволяют получать кристаллы Sb_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Bi_2S_3 .

Четвертая глава посвящена исследованию твердых растворов с катионным замещением, которые находятся на фазовых диаграммах по следующим квазибинарным разрезам: $Sb_2Te_3 - Bi_2Te_3$, $Bi_2Se_3 - Sb_2Se_3$ и $Bi_2Se_3 - In_2Se_3$. Исходя из сведений о дефектной структуре этих твердых растворов, выращивание кристаллов в данных системах стоит проводить из расплава, содержащего избыток халькогена по отношению к стехиометрии. Для системы $Sb_2Te_3 - Bi_2Te_3$ расплавы склонны к переохлаждению, в связи с чем данные кристаллы следует выращивать при очень малой скорости охлаждения, а именно не более 2,5 °С/сутки, в противном случае состав кристаллов твердых растворов слабо будет изменяться по длине (рисунок 1 а) и б)).

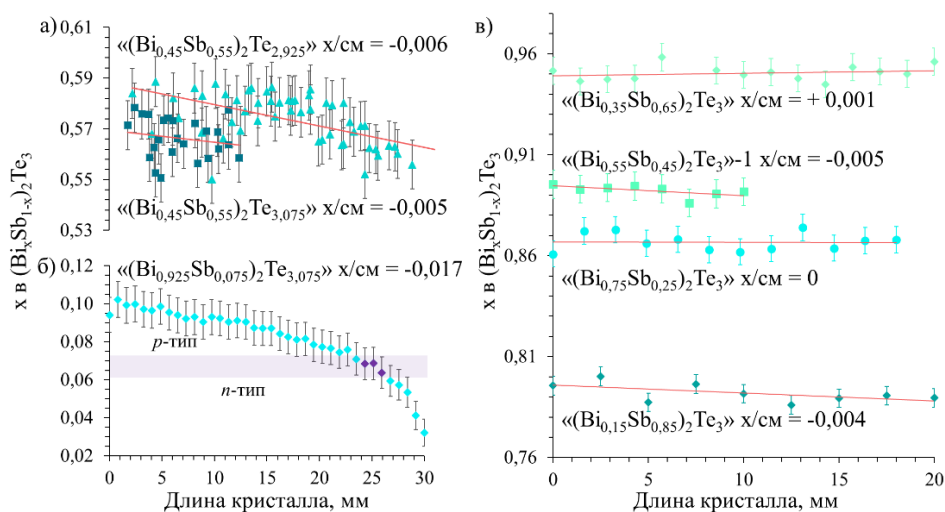


Рисунок 1. Примеры распределения компонентов по длине кристалла твердых растворов $(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$, полученных методом Бриджмена при быстрой скорости протяжки а) и при более низкой

скорости б); а также в) методом ХТР. Указаны соответствующие названия образцов (состав шихты) и градиент концентрации.

Для выращивания кристаллов твердых растворов с катионным замещением методом ХТР особый интерес представляла система $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$, в которой кристаллы обладают *p*-типом проводимости, так как йод для рассматриваемых систем является донорной примесью I_{Te} [3]. Выращенные данным методом кристаллы однородны по составу, и мольная доля Sb_2Te_3 в полученных кристаллах выше, чем в закладываемой шихте (рисунок 1в), кроме того, состав кристалла зависит главным образом от температуры кристаллизации. Концентрация йода в кристаллах низкая, ниже предела обнаружения методами РФЛА и РСМА.

В работе измерены концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки твердых растворов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$, $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$, и $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$, которые оказались линейными только для параметра *a*. Атомная структура и характер химической связи твердых растворов с катионным замещением изучались с помощью ПЭМ ВР и РФЭС на примере монокристаллов твердых растворов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$. Установлено, что разность энергий связи между пиками *Te 4d* и *Sb 4d* (и *Te 4d* и *Bi 5d*) линейно увеличивается при увеличении содержания *x* (рисунок 2 г) и д)), что указывает на закономерное уменьшение ионности связи М-Те в твердых растворах. При этом разница в положениях пиков катионов не зависит от состава твердого раствора из-за равномерного распределения положительного заряда между различными катионами (рисунок 2 е)). Такое поведение характеризует твердые растворы замещения, поведение которых близко к идеальным. Прямое доказательство статистического распределения катионов получено методом в ПЭМ ВР в сочетании с РСМА-картированием с атомным разрешением (рисунок 2 ж)).

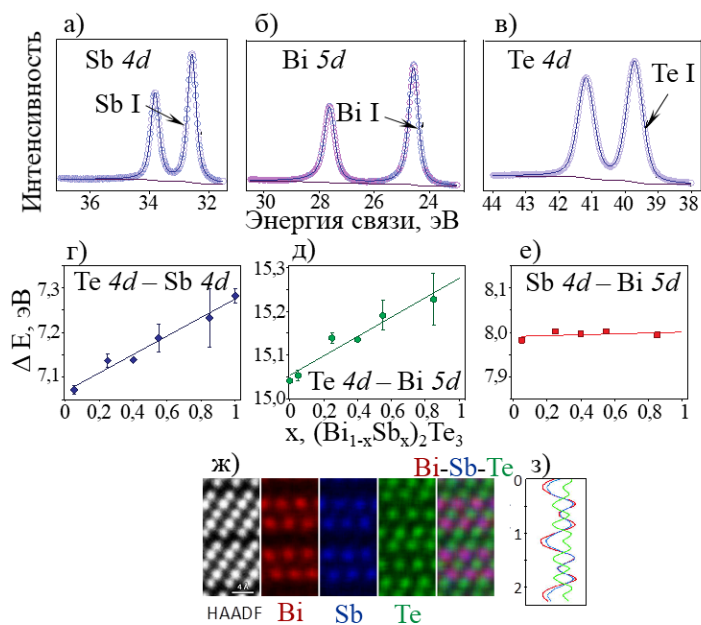


Рисунок 2. а)–в) Типичные РФЭ-спектры для чистых поверхностей (111) кристаллов твердых растворов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$. Концентрационные зависимости разности энергии пиков для г) *Te 4d* - *Sb 4d*, д) *Te 4d* - *Bi 5d* и е) *Bi 5d* - *Sb 4d*. ж) ПЭМ ВР и РСМА-картирование для кристалла ($x=0,55$) с з) соответствующим профилем глубины.

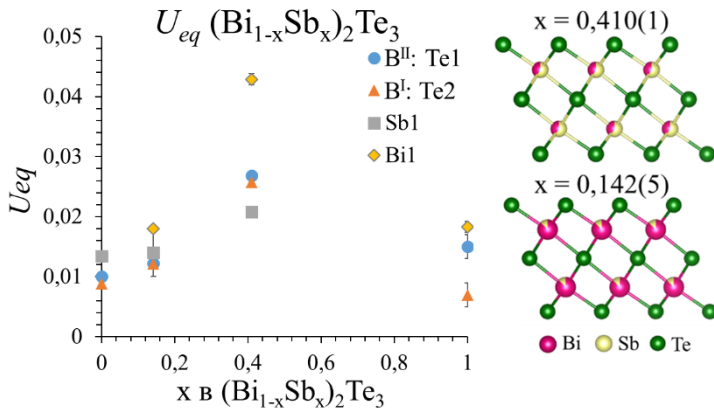


Рисунок 3. Параметры тепловых колебаний для атомов висмута, сурьмы и теллура, полученные в ходе уточнения структуры кристаллов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ методом Ритвельда для составов $x = 1; 0,41; 0,142; 0$. Справа представлены структуры пятислойных пакетов для уточняемых составов.

этом метод для изучения структуры твердых растворов с большим разупорядочением в структуре следует с осторожностью.

Среди рассматриваемых систем с катионным замещением только для $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$ удалось получить кристалл, содержащий в себе $p-n$ – переход, и он был выращен из расплава с избытком теллура $(\text{Bi}_{0,925}\text{Sb}_{0,075})_2\text{Te}_{3,075}$. Состав участка кристалла, отвечающего переходу, соответствует $x = 0,064 - 0,07$ (на рисунке 1 б)) показан фиолетовым цветом), для него $n = 4,3 \cdot 10^{17}$

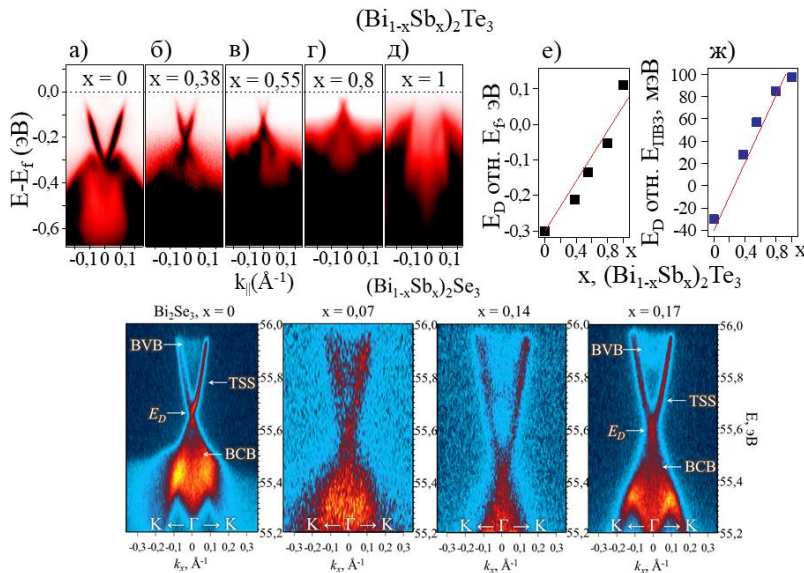


Рисунок 4. а)-д) Данные ФЭС УР для кристаллов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$, полученные при энергии фотонов 6 эВ при 298 К. Концентрационные зависимости энергетического расстояния между: е) уровнем Ферми и точкой Дирака, ж) точкой Дирака и потолком валентной зоны (ПВЗ). з) Данные ФЭС УР для кристаллов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$.

Для некоторых составов были произведены уточнения структур методом Ритвельда по порошковым данным для оценки применимости данного метода для изучения твердых растворов с большим разупорядочением в атомных позициях. Полученные в ходе уточнения параметры тепловых колебаний, представленные на рисунке 3, для кристаллов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$, показывают избыточно высокие значения для состава $(\text{Bi}_{0,59}\text{Sb}_{0,41})_2\text{Te}_3$. Поэтому применять

этот метод для изучения структуры твердых растворов с большим разупорядочением в структуре следует с осторожностью. Среди рассматриваемых систем с катионным замещением только для $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$ удалось получить кристалл, содержащий в себе $p-n$ – переход, и он был выращен из расплава с избытком теллура для взаимной компенсации дефектов $\text{A}'_{\text{Te(II)}}$ и $\text{Te}_\text{A}^\bullet$ оказался эффективным. Кристаллы, выращенные методом ХТР, обладают исключительно n -типом проводимости даже для составов, обладающих дырочной проводимостью при выращивании их методом Бриджмена, и обусловлено это

присутствием в системе однозарядного дефекта I_{Te}^{\bullet} [3].

Зонная структура поверхности (111) кристаллов твердых растворов $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ и $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Se_3$ вблизи точки Γ зоны Бриллюэна по данным ФЭС УР представлена на рисунке 4. Можно наблюдать изменение положения топологических поверхностных состояний относительно объемных зон при изменении состава x твердых растворов $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ и $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Se_3$. В системе $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Se_3$ компонент Sb_2Se_3 является тривиальным изолятором, а значит, при увеличении мольной доли Sb_2Se_3 может произойти топологический фазовый переход вследствие ослабления спин-орбитального взаимодействия. Однако наши данные показывают, что кристалл предельного состава твердого раствора $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ с $x = 0,17$ всё ещё проявляет свойства ТИ.

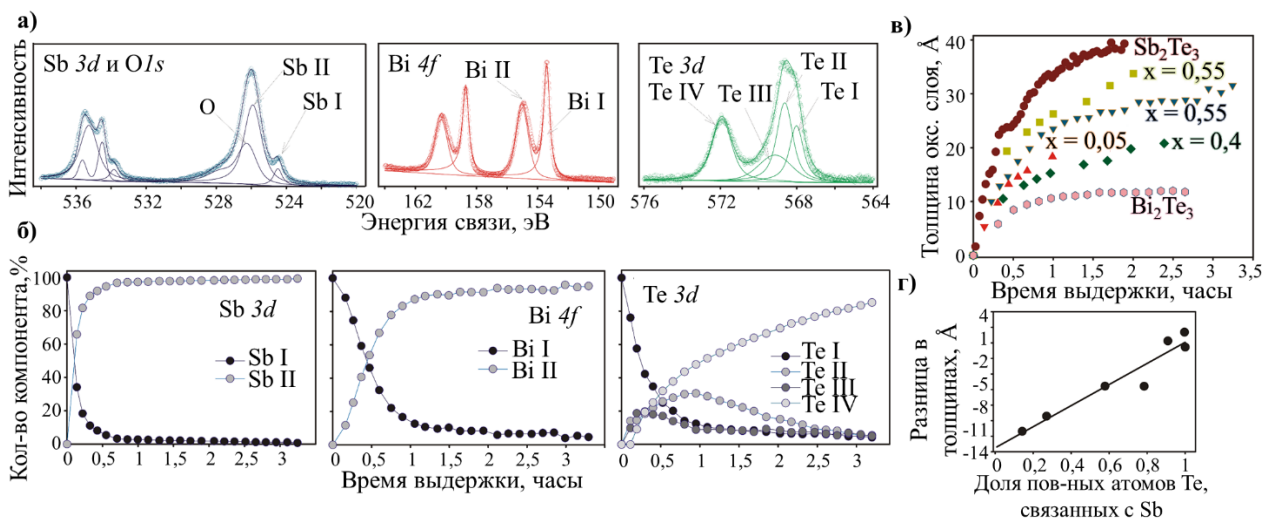


Рисунок 5. Кинетика окисления поверхности кристаллов твердых растворов с катионным замещением $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ (данные *in situ*, $T = 298$ К, $p(O_2) = 0,5$ мбар, энергия электронов 200 эВ): а) РФЭ-спектры линий $Sb\ 3d + O\ 1s$, $Te\ 3d$, $Bi\ 4f$; б) зависимости интенсивности спектральных компонент от времени окисления; в) кинетика окисления для различных составов; г) усредненная разница толщины оксидных слоев между Sb_2Te_3 и $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ в зависимости от доли поверхностных атомов Те, связанных хотя бы с одним атомом Sb.

Результаты исследования реакционной способности поверхности кристаллов $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ по отношению к компонентам воздуха показывают, что механизм реакции окисления для твердых растворов подобен таковому для бинарных халькогенидов сурьмы и висмута. По РФЭ-спектрам линий $Sb\ 3d + O\ 1s$, $Te\ 3d$, $Bi\ 4f$ (рисунок 5 а) и б)) можно проследить динамику окисления поверхности кристаллов. Процесс окисления включает в себя на начальном этапе рост плотного и аморфного слоя оксида сурьмы (Sb II) за счет диффузии атомов из первых двух пятислойных пакетов на поверхность. На этом же этапе появляется компонента на спектрах $Te\ 3d$, отвечающая состоянию А-Те-О (Те II). Во время второго этапа происходит полное

окисление поверхностных атомов висмута (Bi II) и уменьшение компоненты A-Te-O, но проходит через максимум интенсивность компоненты Te III (связи Te-Te). На третьем этапе ионы кислорода диффундируют через оксидный слой, окисляя теллур до степени окисления +4 (Te IV), пока оксидный слой не станет слишком толстым для дальнейшего туннелирования.

Реакционная способность кристаллов твердых растворов с катионным замещением $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ по отношению к компонентам воздуха не является линейной комбинацией реакционной способности его составляющих, а определяется более реакционноспособным компонентом. Реакционная способность пропорциональна числу атомов теллура на поверхности, связанных хотя бы с одним атомом сурьмы (рисунок 5 г)), и, следовательно, определяется вероятностью атаки молекулы кислорода на связь Te-Sb. При толщине оксидного слоя около 3 нм скорость роста оксидной пленки в большинстве случаев снижается (рисунок 5 в)), таким образом, для смешанных кристаллов, в отличие от Sb_2Te_3 , имеется тенденция к пассивации поверхности.

В пятой главе приведены результаты исследования твердых растворов с анионным замещением, представленные следующими квазибинарными разрезами: $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$, $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$, $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{S}_3$. Исходя из знаний о дефектной структуре этих твердых растворов, выращивание кристаллов проводили из расплава, содержащего избыток металла по отношению к стехиометрии. Для системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ кристаллы, выращенные из расплава с $\delta(\text{Bi}) = 5$ мол. % по отношению к стехиометрическому, обогащались в ходе роста теллуридом висмута. Данный факт может быть связан с неквазибинарностью данного разреза. Следует отметить, что такое поведение нехарактерно для кристалла « $\text{Bi}_{2,01}(\text{Se}_{0,4}\text{Te}_{0,6})_3$ », выращенного из расплава с малым избытком $\delta(\text{Bi}) = 0,5$ мол. % (рисунок 6 а)).

В случае роста кристаллов твердых растворов с анионным замещением методом ХТР особый интерес представляли две системы: система $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$, в которой кристаллы обладают *p*-типом проводимости, и система $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{S}_3$, в которой существует перитектоидная фаза (β -тетрадимит, 0,25-0,3 мол. долей Bi_2S_3) [4]. Здесь наблюдаются те же особенности распределения компонентов по длине выращенных кристаллов твердых растворов $\text{Sb}_2(\text{Se}_y\text{Te}_{1-y})_3$, как и для кристаллов $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ (рисунок 6 б)).

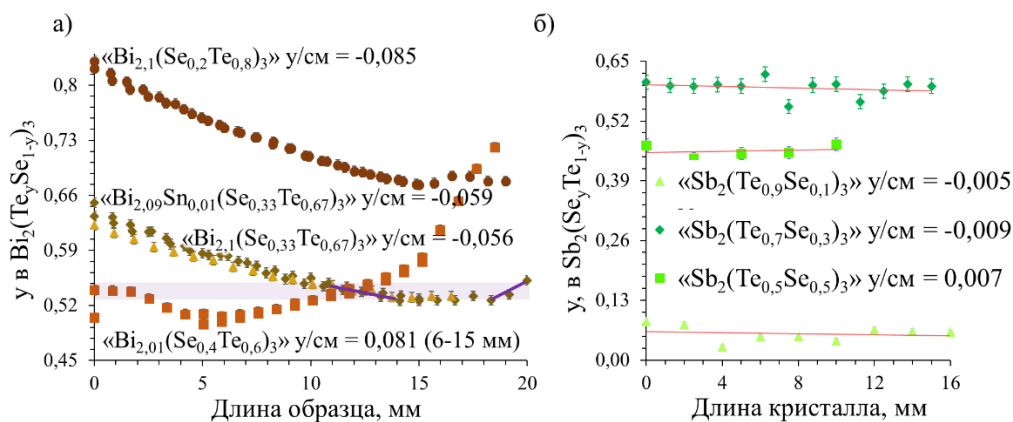


Рисунок 6. а) Распределение Те по длине кристаллов $\text{Bi}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$ (состав и область p - n – перехода выделена фиолетовым), выращенных методом Бриджмена, и б) распределение Se по длине кристаллов твердых растворов $\text{Sb}_2(\text{Se}_y\text{Te}_{1-y})_3$, выращенных методом ХТР. Около распределений подписаны названия кристаллов (состав шихты) и градиент концентрации по длине кристалла.

Таблица 1 – Параметры элементарных ячеек фаз со структурой тетрадимита на дифрактограммах порошков кристаллов твердого раствора $\text{Bi}_2(\text{Te}_y\text{S}_{1-y})_3$.

	a , Å	Состав твердого раствора, y	c , Å	Параметры a , c и область существования состава (y) для α - и γ -фазы [4]
« $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,75}\text{S}_{0,25})_3$ »				
α	4,38017(4)	0,966(1)	30,4393(4)	α -фаза ($0,95 < y < 1$) a , Å: 4,3877 – 4,384 c , Å: 30,504 – 30,45
N_1	4,2707(1)	0,677(1)	29,4169(6)	
« $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,5}\text{S}_{0,5})_3$ -1»				
N_2	4,3466(4)	0,878(2)	30,037(3)	γ -фаза ($0,5 < y < 0,66$) a , Å: 4,17 – 4,255 c , Å: 29,45 – 29,61
γ	4,2320(1)	0,575(1)	29,5436(8)	
« $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,5}\text{S}_{0,5})_3$ -2»				
N_3	4,3148(4)	0,794(1)	30,203(5)	
γ	4,2161(1)	0,534(1)	29,459(1)	

Определение состава кристаллов $\text{Bi}_2(\text{Te}_y\text{S}_{1-y})_3$, синтезированных методом ХТР, по концентрационной зависимости параметров элементарной ячейки показало возможность получения составов, которые ранее не получали другими методами. Такое исследование осложнялось тем, что каждый отдельный кристалл имел недостаточную массу для РДА, из-за чего для исследования приходилось брать несколько кристаллов, состав которых мог несколько отличаться. Результаты фазового анализа трёх образцов « $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,75}\text{S}_{0,25})_3$ », « $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,5}\text{S}_{0,5})_3$ -1» и « $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,5}\text{S}_{0,5})_3$ -2» представлены в таблице 1 (для точного определения параметров элементарной ячейки добавлялся стандарт Ge, а состав твердого раствора определялся по линейной

концентрационной зависимости параметра a для $\text{Bi}_2(\text{Te}_y\text{S}_{1-y})_3$). По параметрам элементарной ячейки на дифрактограммах идентифицировались следующие фазы: α -фаза (твердый раствор на основе Bi_2Te_3), γ -фаза (« $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ »), а также фазы, параметры которых не соответствуют ни одной фазе в данном квазибинарном разрезе. Так как бинарные соединения не растворяют в себе значительное количество BiI_3 , с образованием $\text{Bi}_2(\text{I}_{1-n}(\text{Te},\text{S})_n)_3$ [5], можно предполагать, что с помощью метода ХТР получается выращивать кристаллы между двумя известными на данном квазибинарном разрезе α - и γ -фазами.

При анализе концентрационных зависимостей параметров элементарной ячейки для твердых растворов $\text{Bi}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$ не было обнаружено никаких дополнительных пиков, указывающих на то, что в данной системе существует расслоение или выделение дополнительной полностью упорядоченной фазы « $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ ».

Разупорядочение в анионных позициях изучалось для твердых растворов $\text{Sb}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$ методами Ритвельда (на рисунке 7 представлены порошкограммы кристаллов, используемые для уточнения), ПЭМ ВР и фотоэлектронной дифракции. Наличие

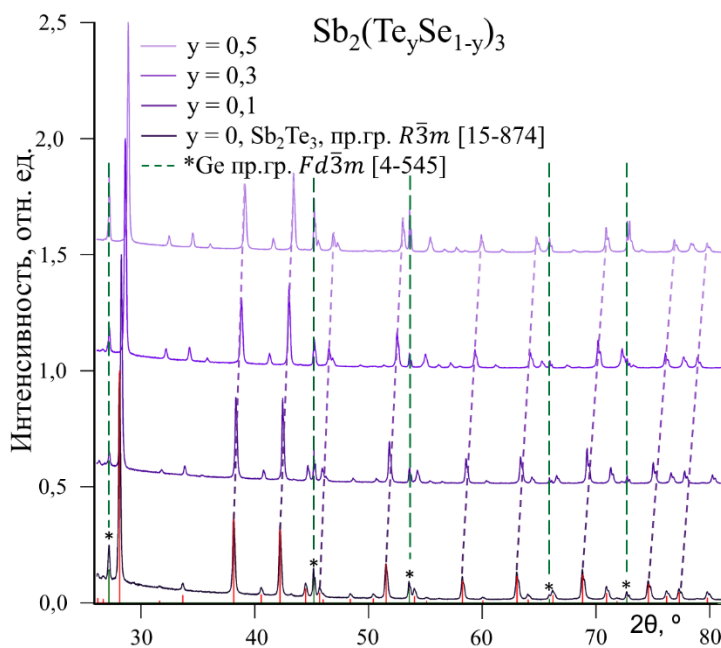


Рисунок 7. Дифрактограммы $\text{Sb}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$, $y = 1; 0,9; 0,7$ и $0,5$. Красным обозначены рефлексы для Sb_2Te_3 (PDF#2 [15-874]). Зелеными штриховыми линиями обозначены положения рефлексов фазы Ge (PDF#2 [4-545]), который добавлялся в качестве стандарта для точного определения параметров элементарной ячейки твердых растворов.

разупорядочения в анионных позициях для твердых растворов $\text{Sb}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$ было продемонстрировано впервые. Для сравнения данных, полученных разными методами, введен коэффициент – степень разупорядочения, нормированный на состав твердого раствора и показывающий, насколько структура не соответствует модели твердого раствора с полностью упорядоченной структурой ($\alpha = 1$ в случае, когда весь селен в составе твердого раствора сначала займет позицию V^{II}). Результаты приведены в таблице 2. Видно, что данные ПЭМ ВР/РСМА и ФЭД хорошо согласуются, а РДА значительно отклоняются, что объясняется неопределенностями данного подхода. А именно для определения заселенности позиций необходимо знать или определить независимо параметры тепловых смещений, что затруднительно. Но качественно

результат воспроизводится: чем больше содержание селена в твердом растворе, тем распределение анионов в структуре становится более упорядоченным, что верно и для твердых растворов $\text{Bi}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$.

Таблица 2 – Заселенность позиций V^{I} и V^{II} , полученная из данных ПЭМ ВР/РСМА, уточнения заселённости позиций из ФЭД и структуры по методу Ритвельда для кристаллов твердых растворов $\text{Sb}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$.

Образец	SbTeSe 10						SbTeSe 30						SbTeSe 50					
Состав по РСМА	$\text{Sb}_{2,07(3)}(\text{Se}_{0,09(2)}\text{Te}_{0,89(1)})_3$						$\text{Sb}_{2,01(4)}(\text{Se}_{0,33(3)}\text{Te}_{0,67(2)})_3$						$\text{Sb}_{2,05(4)}(\text{Se}_{0,52(3)}\text{Te}_{0,47(2)})_3$					
Состав по РФЛА	$\text{Sb}_2(\text{Se}_{0,089(6)}\text{Te}_{0,912(6)})_3$						$\text{Sb}_2(\text{Se}_{0,290(6)}\text{Te}_{0,710(6)})_3$						$\text{Sb}_2(\text{Se}_{0,450(6)}\text{Te}_{0,550(6)})_3$					
Состав РДА	Правило Вегарда: $\text{Sb}_2(\text{Se}_{0,0694(2)}\text{Te}_{0,9306(2)})_3$						Правило Вегарда: $\text{Sb}_2(\text{Se}_{0,2778(2)}\text{Te}_{0,7222(2)})_3$						Правило Вегарда: $\text{Sb}_2(\text{Se}_{0,4252(1)}\text{Te}_{0,5748(1)})_3$					
Метод	ПЭМ ВР/РСМА		ФЭД/ РФЛА		РДА/м, Ритвельда		ПЭМ ВР/РСМА		ФЭД/ РФЛА		РДА/м, Ритвельда		ФЭД/ РФЛА		РДА/м, Ритвельда			
Атом	Te	Se	Te	Se	Te	Se	Te	Se	Te	Se	Te	Se	Te	Se	Te	Se		
V^{I}	94,0(6)	6,0(6)	95,2	4,8	92,6(2)	7,4(2)	86(2)	14(2)	88,3	11,7	94,7(2)	5,3(2)	77,0	23,0	79,5(2)	20,7(2)		
V^{II}	81,0(2)	19,0(2)	82,9	17,1	87,7(6)	12,3(6)	30(3)	70(3)	36,5	63,5	30,0(2)	70,0(2)	11,0	89,0	6,0(4)	93,7(4)		
α	0,61		0,67		0,45		0,71		0,71		0,87		0,83		0,94			

Для твердых растворов в системе $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ были получены два кристалла с p - n – переходом, выращенные из расплавов с избытком $\delta(\text{M}) = 5$ мол. % $\text{Bi}_{2,1}(\text{Te}_{0,67}\text{Se}_{0,33})_3$ и $\text{Bi}_{2,09}\text{Sn}_{0,01}(\text{Te}_{0,67}\text{Se}_{0,33})_3$, а состав участка, отвечающего переходу, может быть записан как $\text{Bi}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$, $y(\text{Te}) = 0,53 - 0,55$. Несмотря на то, что состав кристалла $\text{BiTeSe 40-}\Delta_2$ меняется по $y(\text{Te}) = 0,5 - 0,7$ (рисунок 6 а)), он обладает только n -типом проводимости ($\delta(\text{Bi}) = 0,5$ мол. %). Чем меньше избыток металла находится в расплаве при росте кристалла, тем меньше образуется дефектов Bi'_{Bi} , которые компенсируют $\text{V}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}$ и Hal_{Bi} , и тем больше теллура нужно в составе твердого раствора для того, чтобы произошел p - n – переход. Концентрации н.з. составляют $n = 1,64 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ для $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,55}\text{Se}_{0,45})_3$ и $n = 5,69 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ для $\langle \text{Sn} \rangle \text{Bi}_2(\text{Te}_{0,55}\text{Se}_{0,45})_3$ (при комнатной температуре). Для дальнейшего уменьшения концентрации н.з. кристалл легировался оловом, являющимся акцепторной примесью, создавая дефект Sn'_{Bi} . В литературе нет данных о том, что данный состав может обладать p - n – переходом в этой системе.

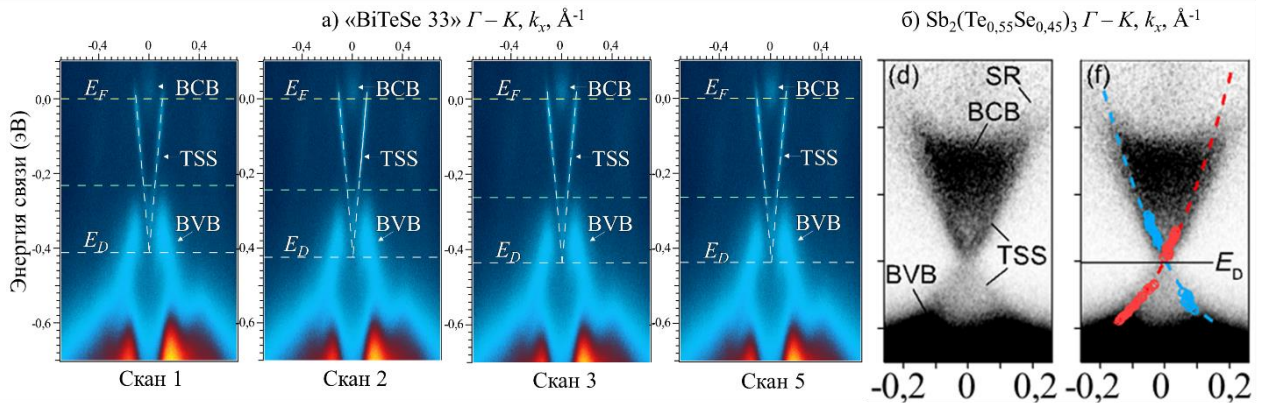


Рисунок 8. Электронная структура кристаллов твердых растворов с анионным замещением. а) Дисперсии энергия-импульс поверхностных зон Γ - K -сечения, полученные в ходе последовательного во времени сканирования одного и того же участка (скан 1 \rightarrow скан 5) поверхности (111)_R кристалла $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,55}\text{Se}_{0,45})_3$. Смещение положения уровня Ферми отчетливо наблюдается по смещению положения точки Дирака. б) Спектры выше уровня Ферми (E_f), полученные с помощью метода ФЭС УР с лазерным возбуждением для кристалла $\text{Sb}_2(\text{Te}_{0,55}\text{Se}_{0,45})_3$.

На рисунке 8 а) представлены результаты исследования зонной структуры кристаллов $\text{Bi}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$ с помощью ФЭС УР для образцов с p - n – переходом. При регистрации спектров наблюдался постепенный сдвиг уровня Ферми вглубь зоны проводимости, что можно объяснить адсорбцией остаточных газов камеры. Такое смещение может свидетельствовать о сильной чувствительности уровня Ферми к малым воздействиям, что характерно для небольшой плотности состояний и косвенно свидетельствует о невысокой концентрации носителей заряда в объеме. Для твердых растворов $\text{Sb}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$ так же, как и в случае $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$, один из компонентов (Sb_2Se_3) является тривиальным изолятором, а значит, в ней может произойти топологический фазовый переход. Однако этого не происходит; в электронной структуре кристалла $\text{Sb}_2(\text{Te}_{0,55}\text{Se}_{0,45})_3$ (рисунок 8 б)) проявляются топологические поверхностные состояния.

Согласно данным РФЭС ДБА (рисунок 9) механизм реакции окисления поверхности (111) кристаллов твердых растворов с анионным замещением оказался аналогичным таковому для бинарных соединений, но реакционная способность к кислороду, определяемая по экспозиции начала реакции, не является линейной комбинацией свойств компонентов Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 .

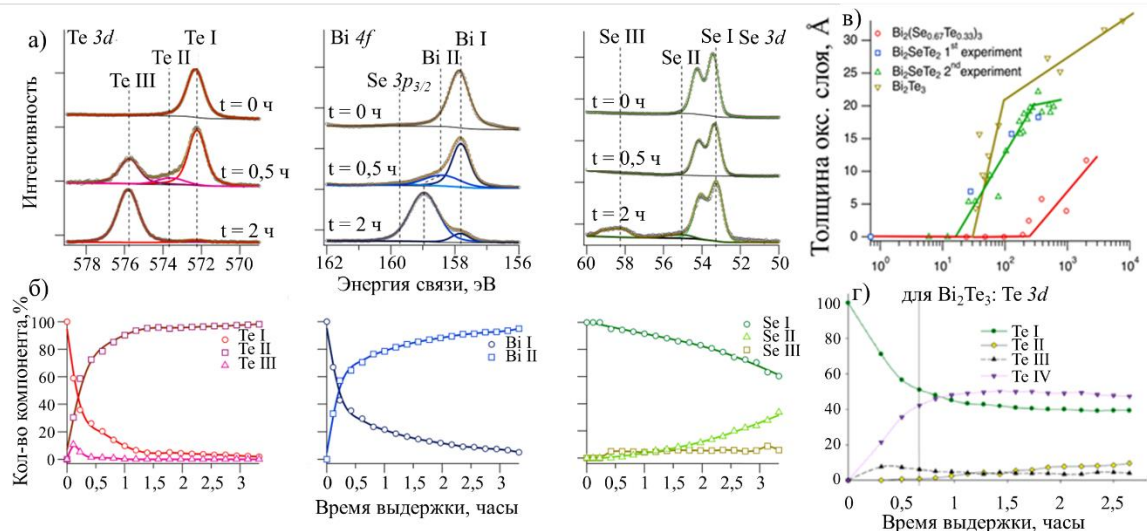


Рисунок 9. Результаты *in situ* окисления $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ при давлении кислорода 0,5 мбар и $T = 298 \text{ K}$; кинетическая энергия 200 эВ: а) спектры $\text{Te } 3d_{5/2}$, $\text{Bi } 4f_{7/2}$, $\text{Se } 3d$ чистой поверхности, при экспозиции в кислороде 0,5 ч (вверху) и 2 ч (внизу) соответственно; б) изменение доли спектральной компоненты со временем; в) зависимость толщины оксидного слоя от времени окисления поверхности (111) $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ в сравнении с Bi_2Te_3 ; г) изменение доли спектральных компонент региона $\text{Te } 3d_{5/2}$ со временем для поверхности Bi_2Te_3 (111).

Шестая глава содержит информацию о результатах исследования твердых растворов тройных взаимных систем. На рисунке 10 на имеющиеся литературные данные о поверхности ликвидуса в системе $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ были нанесены составы выращенных

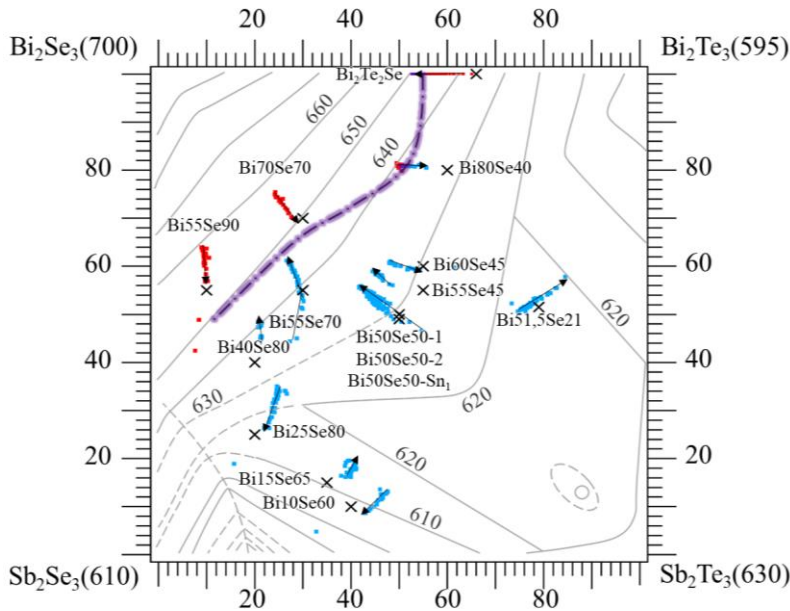


Рисунок 10. Поверхность ликвидуса системы $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ с нанесенными на нее данными составов шихт (крестики) и распределений компонентов (красные и голубые точки) в составе выращенных из этих расплавов кристаллов. Температура указана в $^{\circ}\text{C}$, а изменение составов – в мол. %.

кристаллов (синие и красные точки для кристаллов *p*-типа и *n*-типа) и крестиками обозначены начальные составы расплавов, из которых были получены образцы; черными стрелочками указано изменение состава по длине кристалла при его выращивании. Был получен 1 образец с *p-n* переходом; можно предположить, как будет следовать линия, соединяющая точки составов, обладающих наименьшей проводимостью, для кристаллов, выращенных из расплава,

обогащенного металлом по отношению к стехиометрии (фиолетовая штрихпунктирная линия). Исследование объемной проводимости кристаллов для данных систем показали значения концентрации носителей заряда порядка $\sim k \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, что мало для рассматриваемых систем, по сравнению с квазибинарными разрезами. Найден состав кристалла с p - n – переходом $(\text{Bi}_{0,81}\text{Sb}_{0,19})_2(\text{Te}_{0,51}\text{Se}_{0,49})_3$, концентрация н.з. при 4 К составляет $n = 2,4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Кристалл, обладающий наименьшей концентрацией н.з. в объеме, был получен в результате выращивания кристалла твердого раствора из стехиометрического расплава $(\text{Bi}_{0,49}\text{Sb}_{0,50}\text{Sn}_{0,01})_2(\text{Te}_{0,5}\text{Se}_{0,5})_3$. Состав измеряемого кристалла составил $(\text{Bi}_{0,55}\text{Sb}_{0,45})_2(\text{Te}_{0,42}\text{Se}_{0,58})_3$ (количество Sn составляет 0,0008 ат. долей), и для него $n = 4,06 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ при 4К. Данный кристалл проявляет особенности как на кривой температурной зависимости сопротивления (рисунок 11 а)), так и на полевой зависимости холловского сопротивления (рисунок 11 б)). На зависимости $\rho_{xx}(T)$ мы можем отчетливо различить 2 участка – полупроводниковый ход зависимости на участке от 300 до 60 К (относящийся к объемным носителям заряда), и металлический тип поведения системы на участке от 60 до 4 К, что ожидается от ТИ с низкой концентрацией носителей заряда: поверхностная металлическая проводимость становится доминирующим источником транспорта в системе. Эти два параллельных канала проводимости обладают принципиально различными транспортными свойствами, например, разной подвижностью, что приводит к различным откликам поверхностных и объёмных носителей заряда в образце на магнитное поле, вследствие чего график $R_{xy}(B)$ – нелинейный.

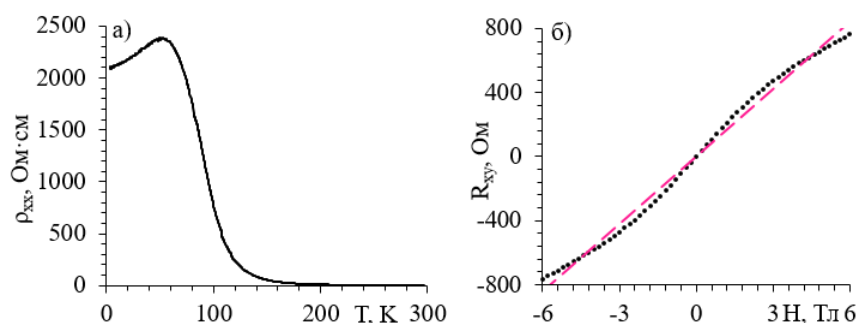


Рисунок 11. Данные электрофизических исследований образца $\langle \text{Sn} \rangle (\text{Bi}_{0,55}\text{Sb}_{0,45})_2(\text{Se}_{0,58}\text{Te}_{0,42})_3$: а) температурная зависимость продольного удельного сопротивления и б) полевая зависимость холловского сопротивления (на графике представлена линейная аппроксимация для лучшего отображения нелинейности экспериментальных данных).

Выводы

1. Направленной кристаллизацией расплава синтезированы кристаллы твердых растворов в тройных взаимных системах $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ и $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 -$

- Sb_2S_3 . Установлено, что для систем с катионным замещением необходимо использовать расплав, обогащённый по отношению к стехиометрии халькогеном, а для систем с анионным замещением – обогащенный металлом. Составы кристаллов твердых растворов с p - n – переходом следующие: для $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ $x(\text{Sb}) = 0,064 - 0,07$, получен из расплава с $\delta = 2,5\%$ избытком теллура; для $\text{Bi}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$ $y(\text{Te}) = 0,53 - 0,57$ и для $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$ $x(\text{Bi}) = 0,81$ и $y(\text{Te}) = 0,5 - 0,52$, получены из расплавов с $\delta = 5\%$ избытком металла.
2. Определены условия роста и синтезированы методом химических транспортных реакций монокристаллы Sb_2Te_3 и Bi_2Se_3 и, впервые, твердых растворов $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$, $\text{Sb}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$ и $\text{Bi}_2(\text{Te}_y\text{S}_{1-y})_3$. Для системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{S}_3$ с помощью газотранспортных реакций были получены кристаллы со структурой β -тетрадимита.
 3. Исследованы структурные особенности кристаллов со структурой тетрадимита. Установлено, что для $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$, $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$, $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$, $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ параметр a линейно меняется по составу, а изменение параметра c имеет более сложный характер. В системе $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ не обнаружено расслаивания или дополнительного упорядочения. В системе с катионным замещением $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$ методами РФЭС и ПЭМ ВР доказано статистическое распределение металлов в кристаллической решетке и усиление ионности связи при обогащении твердых растворов висмутом. Для кристаллов $\text{Sb}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$ показано наличие значительного разупорядочения в анионной подрешетке по сравнению с идеальной структурой тетрадимита.
 4. Низкая концентрация носителей заряда наблюдается около p - n – перехода: для нелегированных кристаллов концентрация носителей заряда (в см^{-3}) $(\text{Bi}_{0,93}\text{Sb}_{0,07})_2\text{Te}_3$ $n = 4,3 \cdot 10^{17}$, $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,55}\text{Se}_{0,45})_3$ $n = 1,64 \cdot 10^{18}$ и $(\text{Bi}_{0,81}\text{Sb}_{0,19})_2(\text{Te}_{0,51}\text{Se}_{0,49})_3$ $n = 2,4 \cdot 10^{16}$; для легированных оловом кристаллов $\langle \text{Sn} \rangle \text{Bi}_2(\text{Te}_{0,55}\text{Se}_{0,45})_3$ $n = 5,69 \cdot 10^{17}$, $\langle \text{Sn} \rangle (\text{Bi}_{0,63}\text{Sb}_{0,47})_2(\text{Te}_{0,6}\text{S}_{0,4})_3$ $n = 5,8 \cdot 10^{17}$ и $\langle \text{Sn} \rangle (\text{Bi}_{0,52}\text{Sb}_{0,48})_2(\text{Te}_{0,48}\text{Se}_{0,52})_3$ $n = 4,06 \cdot 10^{14}$. Йод для рассматриваемых систем является донорной примесью ($\text{I}_{\text{Te}}^{\bullet}$), а олово – акцепторной (Sn'_{Bi}). Для кристаллов, выращенных из расплава, обогащенного металлом по отношению к стехиометрии, в тройной взаимной системе $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ определено положение линии, соединяющей составы, обладающие минимальной концентрацией н.з.
 5. Твердые растворы $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$, $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$, $\text{Sb}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$ и $\text{Bi}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$ со структурой тетрадимита во всей области существования являются топологическими изоляторами. При изменении состава (x или y) твердого раствора наблюдается сдвиг положения точки Дирака.

6. Комбинацией методов СПЭМ ВР-ЛРСА и *in situ* РФЭС ДБА в кислороде найдено, что основные стадии окисления поверхностей (111) кристаллов твердых растворов с катионным замещением $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ и с анионным замещением $\text{Sb}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$ и $\text{Bi}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$ совпадают с таковыми для бинарных халькогенидов, но реакционная способность не является линейной комбинацией свойств компонентов составляющих твердого раствора, а для $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ пропорциональна числу атомов теллура, связанных хотя бы с одним атомом сурьмы, и определяется вероятностью атаки молекулы кислорода на связь Te-Sb . В отличие от Sb_2Te_3 , для смешанных кристаллов имеется тенденция к пассивации поверхности. Для твердых растворов с анионным замещением наблюдается аномально быстрое окисление поверхностей (111) кристаллов по сравнению с бинарными халькогенидами, что можно объяснить увеличением скорости окисления теллура до Te^{4+} за счет уменьшения энергии активации реакции.

Список цитируемой литературы:

1. Zhang W., Yu R. Zhang H.J., Dai X., Fang Z. First-principles studies of the three-dimensional strong topological insulators Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 and Sb_2Te_3 . // *New J. Phys.* 2010. V. 12. Iss. 6. P. 065013 (1-14).
2. West D., Sun Y.Y., Wang H., Bang J., Zhang S.B. Native defects in second-generation topological insulators: Effect of spin-orbit interaction on Bi_2Se_3 . // *Phys. Rev. B.* 2012. V. 86. Iss. 12. P. 121201 (1-5).
3. Bogatyrev I.F., Vaško A., Tichý L., Horak J. Bi_2Se_3 crystals doped with halogen. // *J. physica status solidi (a)*. 1974. V. 22. Iss. 1. P. K63-K67.
4. Glatz A. C. The Bi_2Te_3 - Bi_2S_3 system and the synthesis of the mineral tetradymite. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials.* 1967. V. 52. Iss. 1-2. P. 161-170.
5. Aliev Z.S. The $\text{A}^{\text{V}}-\text{B}^{\text{VI}}-\text{I}$ Ternary Systems: A Brief Review on the Phase Equilibria Review. // *J. Condensed Matter and Interphases.* 2019. V. 21 Iss. 3. P. 338-349.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ РАБОТ

Публикации в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus:

1. **Vladimirova N.V.**, Frolov A.S., Sánchez-Barriga J., Clark O.J., Matsui F., Usachov D.Y., Muntwiler M., Callaert C., Hadermann J., Neudachina V., Tamm M.E., Yashina L.V. Occupancy of lattice positions probed by X-ray photoelectron diffraction: A case study of tetradymite

- topological insulators // Surf. Interfaces. 2023. V. 36. P. 102516. IF = 6.14 (WOS). Доля участия 70%.
2. Volykhov A.A., Frolov A.S., Neudachina V.S., **Vladimirova N.V.**, Gerber E., Callaert C., Hadermann J., Khmelevsky N.O., Knop-Gericke A., Sánchez-Barriga J., Yashina L.V. Impact of ordering on the reactivity of mixed crystals of topological insulators with anion substitution: Bi_2SeTe_2 and Sb_2SeTe_2 // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 541. P. 148490. IF = 7.39 (WOS). Доля участия 25%.
 3. Volykhov A.A., Sánchez-Barriga J., Batuk M., Callaert C., Hadermann J., Sirotina A.P., Neudachina V.S., Belova A.I., **Vladimirova N.V.**, Tamm M.E., Khmelevsky N.O., Escudero C., Pérez-Dieste V., Knop-Gericke A., Yashina L.V. Can surface reactivity of mixed crystals be predicted from their counterparts? A case study of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ topological insulators // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. I. 33. P. 8941-8949. IF = 8.07 (WOS). Доля участия 25%.

Тезисы докладов на конференциях:

1. **Владимирова Н.В.** Поиск условий синтеза монокристаллов $\text{A}^{\text{V}}_2\text{B}^{\text{VI}}_3$, обладающих относительно низкой проводимостью. Материалы XXVIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2021". Секция "Фундаментальное материаловедение и наноматериалы". Москва, 12 апреля - 23 мая 2021 г. / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов, Е.И. Зимакова. [Электронный ресурс] – М.: МАКС Пресс, 2021. 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM); 12 см. – 2000 экз.
2. Поругова М.С., **Владимирова Н.В.** Синтез монокристаллов твердых растворов $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_3$ с относительно низкой концентрацией носителей тока. Материалы XXIX Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2022". Секция «Химия». Москва, 11-22 апреля 2022 г. / Отв. ред. Дзубан А.В., Коваленко Н.А. – М.: Издательство «Перо», 2022. – 72 МБ. [Электронное издание].

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90273.

Автор искренне благодарит за ценные советы, помощь в постановке задачи, обсуждение результатов и поддержку своих научных руководителей к.х.н., н.с. Волыхова А.А. и д.х.н., в.н.с. Яшину Л.В. Также автор выражает особую благодарность научному руководителю дипломной работы, которая легла в основу диссертационного исследования, к.х.н., доц. Тамм

М.Е. Автор выражает благодарность к.ф.-м.н. Фролову А.С. за проведение исследований образцов методами РФЭС ДБА и ФЭС УР, к.х.н. Сиротиной А.П. за исследование кинетики окисления твердых растворов м. РФЭС ДБА, Орлова А.П. и Наумова М.А. за электрофизические исследования некоторых образцов, сотрудников синхротронных центров BESSY II (линии RGBL, ISIS), SLS (линия PEARL (X03DA)), ALBA (линия CIRCE) за помощь в проведении исследований. Автор признателен коллективу сотрудников лаборатории химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов за поддержку при работе над диссертацией.