

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
Химический факультет

Владимирова Надежда Владимировна

Твёрдые растворы со структурой тетрадимита и свойствами топологических изоляторов

Специальность 1.4.15 – химия твердого тела

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научные руководители

д.х.н. Яшина Л.В.

к.х.н. Волыхов А.А.

Москва – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1. Обзор литературы.....	10
1.1. Топологические изоляторы.....	10
1.1.1. Общие сведения о топологических изоляторах.....	10
1.1.2. Свойства топологических изоляторов.....	17
1.2. Фазовые равновесия в 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 $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$	18
1.2.1. Свойства Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 и Bi_2Se_3	19
1.2.2. Область гомогенности Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3	21
1.2.3. Фазовые диаграммы квазибинарных систем.....	24
1.2.4. Фазовые диаграммы тройных взаимных систем.....	32
1.3. Кристаллическая структура халькогенидов висмута, сурьмы и селенида индия.....	36
1.4. Легирование топологических изоляторов.....	41
1.5. Влияние точечных дефектов на свойства кристаллов со структурой тетрадимита.....	43
1.5.1. Дефекты в кристаллической структуре веществ и их влияние на свойства получаемых материалов.....	43
1.5.2. Влияние точечных дефектов на свойства веществ в кристаллах со структурой тетрадимита.....	46
1.6. Реакционная способность кристаллов бинарных халькогенидов по отношению к кислороду и воде.....	60
1.6.1. <i>Ex situ</i> исследования реакционной способности поверхности (111) кристаллов по отношению ко влажному воздуху.....	61
1.6.2. Исследования реакционной способности поверхности (111) кристаллов по отношению к отдельным компонентам влажного воздуха: к воде и к кислороду.....	63
1.7. Обзор методов синтеза веществ со структурой тетрадимита.....	66
1.7.1. Метод Бриджмена и Стокбаргера.....	66
1.7.2. Метод химических транспортных реакций.....	69
Глава 2. Выращивание кристаллов и методики исследования полученных кристаллов.....	73
2.1. Синтез кристаллов и сплавов.....	73
2.1.1. Исходные вещества, подготовка образцов для исследований.....	73
2.1.2. Выращивание кристаллов методом химических транспортных реакций (ХТР). 74	
2.1.3. Выращивание кристаллов по методу Бриджмена.....	76
2.2. Исследование состава выращенных кристаллов.....	80
2.3. Исследование структуры выращенных кристаллов.....	83
2.4. Электрофизические исследования образцов.....	85
2.5. Исследование зонной структуры образцов.....	87
Глава 3. Результаты исследования кристаллов бинарных халькогенидов.....	91
3.1. Характеристика кристаллов, выращенных методом Бриджмена.....	92
3.2. Характеристика кристаллов, выращенных методом ХТР.....	94
3.3. Результаты исследования кристаллов при помощи рентгеновской дифракции. 94	

3.4. Электрофизические исследования образцов.....	101
Глава 4. Исследования твердых растворов с катионным замещением.....	102
4.1. Исследование состава кристаллов, выращенных по методу Бриджмена.....	104
4.2. Исследование состава кристаллов, выращенных по методу ХТР.	107
4.3. Исследование кристаллов методом РДА и уточнение структуры кристаллов твердых растворов методом Ритвельда.....	111
4.4. Результаты исследования структуры твердых растворов с катионным замещением методом РФЭС и ПЭМ ВР в сочетании с EDX-картированием.....	115
4.5. Электрофизические исследования образцов.....	117
4.6. Результаты исследования электронной структуры твердых растворов с катионным замещением.....	119
4.7. Исследования реакционной способности поверхности (111) кристаллов ($\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$) $_2\text{Te}_3$ по отношению к кислороду.....	122
Глава 5. Исследования твердых растворов с анионным замещением.	126
5.1. Исследование состава кристаллов, выращенных по методу Бриджмена.....	128
5.2. Исследование состава кристаллов, выращенных по методу ХТР.	133
5.3. Исследование кристаллов методом РДА и уточнение структуры кристаллов твердых растворов с анионным замещением по порошковым данным методом Ритвельда.	135
5.4. Результаты исследования структуры твердых растворов с анионным замещением методом РФЭС и ПЭМ ВР в сочетании с РСМА-картированием.	143
5.5. Результаты исследования структуры твердых растворов с анионным замещением методом ФЭД.....	144
5.6. Электрофизические исследования образцов.....	146
5.7. Результаты исследования электронной структуры твердых растворов с анионным замещением.	149
5.8. Исследования реакционной способности поверхности (111) кристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ и $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se}$ по отношению к кислороду.....	154
Глава 6. Исследования твердых растворов с катионным и анионным замещением.	163
6.1. Исследование состава и фазового состава кристаллов с катионным и анионным замещением, выращенных по методу Бриджмена.....	164
6.2. Электрофизические исследования образцов.....	173
ВЫВОДЫ.....	178
Приложение.....	180
Список литературы.....	194

ВВЕДЕНИЕ

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, обладающих улучшенными характеристиками и гораздо меньшими размерами по сравнению с уже существующими. Одним из перспективных классов веществ, проявляющих необычные спиновые свойства, являются топологические диэлектрики, которые на границе с тривиальными диэлектриками и вакуумом имеют металлическую за счет особенностей электронной структуры границы (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. По сравнению с другими топологическими изоляторами (ТИ) эти фазы имеют достаточно большую по величине запрещенную зону, образуют стабильные фазы, их легко получать в виде массивных кристаллов. Однако, бинарные соединения обладают высокой концентрацией собственных дефектов, положением уровня Ферми и точки Дирака (для теллурида висмута) в объемных зонах, что препятствует их практическому применению за счет преобладания объемной проводимости над поверхностной. Поэтому актуальной задачей является получение кристаллов топологических диэлектриков 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. В связи с этим поиск перспективных систем переменного состава на основе топологических диэлектриков представляет как фундаментальный, так и практический интерес. В настоящее время еще не разработаны представления, позволяющие надежно предсказывать, является ли конкретное вещество топологическим диэлектриком. 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 запрещенной зоны в объеме материала и положения точки Дирака поверхностного состояния относительно объемной щели, а также силы спин-орбитального взаимодействия. Их воспроизводимая реализация необходима, например, для создания квантового компьютера, приборов, работающих в терагерцовых диапазонах, то есть 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 запрещенной 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 (РФА), рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), атомно-эмиссионной

спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП), гальваномангнитных 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 $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3, \text{Sb}_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3, \text{Bi}_2(\text{Te}_{1-y}\text{S}_y)_3$ 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.

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 ($\text{I}_{\text{Te}}^{\bullet}$), а олово – акцепторной (Sn'_{Bi}).
4. Изучаемые твердые растворы со структурой тетрадимита являются топологическими изоляторами: в электронной зонной структуре кристаллов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$, $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$, $\text{Sb}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$ и $\text{Bi}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$ 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 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$, $\text{Sb}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$ и $\text{Bi}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$ молекулярным кислородом совпадают с таковыми для наиболее реакционноспособного компонента твердого раствора. Реакционная способность кристаллов твердых растворов с катионным замещением $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 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.

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 позволяют 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.

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.

Апробация работы и публикации

Материалы диссертации опубликованы в 5 работах, в том числе в 3 статьях в зарубежных научных журналах и в 2 тезисах докладов на международных научных конференциях: «Ломоносов-2021» и «Ломоносов-2022» (Москва, Россия, 2021 и 2022 год).

Работа проведена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-33-90273).

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

- 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%.
- 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: Bi₂SeTe₂ and Sb₂SeTe₂ // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 541. P. 148490. IF = 7.39 (WOS). Доля участия 25%.
- 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 (Bi_{1-x}Sb_x)₂Te₃ topological insulators // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. I. 33. P. 8941-8949. IF = 8.07 (WOS). Доля участия 25%.

Доклады на конференциях:

- Владимирова Н.В. Поиск условий синтеза монокристаллов A^V₂B^{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.
- Поругова М.С., Владимирова Н.В. Синтез монокристаллов твердых растворов Bi₂(Te_xSe_{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].

Глава 1. Обзор литературы

1.1. Топологические изоляторы.

1.1.1. Общие сведения о топологических изоляторах.

Топологический изолятор (ТИ) – это новый класс квантовых объектов. До их открытия в физике твердого тела материалы делились на 3 категории: изоляторы, полупроводники и металлы. В твёрдом теле энергетический спектр электронов состоит из отдельных разрешённых энергетических зон, разделённых запрещёнными зонами. Наивысшая из разрешённых зон в полупроводниках и диэлектриках, в которой при температуре 0 К все энергетические состояния заняты электронами, называется валентной зоной (ВЗ), следующая за ней – зоной проводимости (ЗП), а между ними находится запрещённая зона (ЗЗ). Изоляторы не проводят ток, потому что они имеют широкую запрещённую зону и необходимо приложить большую энергию для возбуждения электрона, чтобы он смог из валентной зоны попасть в зону проводимости. В металле зона проводимости и запрещённая зона перекрываются, и электронам не надо затрачивать никакой энергии для того, чтобы попасть в зону проводимости – электроны могут двигаться без пересечения зон. Полупроводники в этом плане похожи на изоляторы; единственное их отличие заключается в ширине запрещённой зоны – она меньше 5 эВ, и часть валентных электронов может приобрести, в основном за счёт теплового возбуждения достаточную энергию для преодоления запрещённой зоны, за счёт чего они обладают заметной проводимостью.

Однако, рассматривая топологически нетривиальные вещества, необходимо принимать во внимание топологический инвариант, задающий топологические свойства системы по всей зоне Бриллюэна (ЗБ) [1]. Определение значения топологического инварианта требует, чтобы не было вырождения между занятым и возбуждённым состояниями по всей ЗБ, иначе гамильтониан, описывающий свойства системы, будет не определен в точке вырождения. Отсутствие вырождения автоматически выполняется для системы с ЗЗ, но переход между фазами, обладающими различными топологическими свойствами, требует закрытия ЗЗ в определенных точках ЗБ, и топологический инвариант не может охарактеризовать топологические свойства в точке фазового перехода. Чтобы преодолеть эту проблему, рассматривают альтернативное определение топологического инварианта. Не определенный в точках фазового перехода в n -мерном пространстве ЗБ, для топологического инварианта в $n+1$ -мерном пространстве фазовый переход может быть выражен как замкнутый обходной путь, с помощью чего можно определить собственные значения гамильтониана, и, как следствие, функции, определяющие топологические

свойства системы. Эти функции защищены определёнными симметриями, связанными с симметрией системы. Так, для трехмерных систем можно рассмотреть четырехмерное пространство параметров и определить топологический инвариант на трехмерном многообразии. Однако для конкретных систем обычно существуют более простые способы характеристики их топологических свойств. Хорошо известным примером являются топологические инварианты, определенные в высокосимметричных точках в ЗБ, что эквивалентно инварианту, выраженному в виде интеграла по всей ЗБ. Это упрощает задачу и сводит трехмерную систему к псевдо-одномерной.

Топологические свойства для каждой рассматриваемой системы могут быть определены ее размерностью ($d = 1, 2, 3$), симметрией по отношению к обращению времени (TRS = time-reversal symmetry), симметрией частиц и дырок (PHS = particle-hole symmetry) и хиральной (подрешеточной) симметрией (SLS = sublattice symmetry). Хиральная симметрия может рассматриваться как комбинация TRS и PHS. В объемной ЗБ существует 8 точек, для которых момент импульса инвариантен по отношению к обращению времени (TRIM - time-reversal-invariant momenta). Они связаны через вектор обратной решетки (\mathbf{G}) выражением $-\Gamma_i = \Gamma_i + \mathbf{G}$, из которого становится очевидно, что для точки Γ (0,0,0) в объемной зоне Бриллюэна момент импульса инвариантен по отношению к обращению времени. Есть еще семь возможных точек, которые можно определить, используя вектор обратной решетки $\mathbf{G} = m\mathbf{b}_1 + n\mathbf{b}_2 + o\mathbf{b}_3$ ((1, 0, 0), (0, 1, 0), (1, 1, 0) ... (1,1,1)).

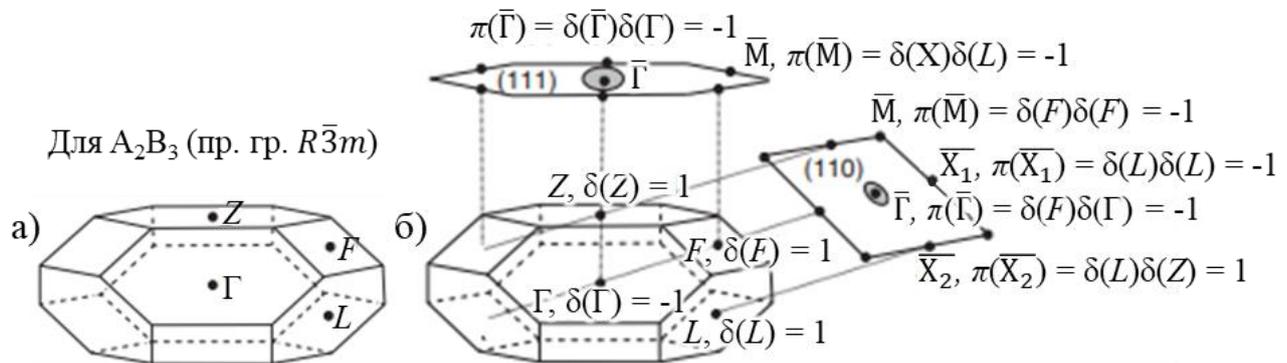


Рисунок 1. Зоны Бриллюэна для топологических изоляторов со структурным типом тетрадимита (A_2B_3 , где $A = \text{Bi, Sb, In}$ и $B = \text{Te, Se, S}$; пр. группа $R\bar{3}m$). Отмечены положения точек импульсов, инвариантных по отношению к обращению времени (TRIM), для а) объемной зоны и б) поверхностных (111) и (110) зон. Приведен расчет значений четности поверхностных фермионов π . Серые кружки обозначают нечетное количество замкнутых контуров Ферми вокруг TRIM [1].

Будет ли у этих точек момент импульса инвариантен по отношению к обращению времени, зависит от кристаллической структуры вещества (рисунок 1). В материалах с инверсионной симметрией электронная структура в точках TRIM может использоваться для прогнозирования топологических свойств изолятора по значению Z_2 инварианта или ν_0 . Инвариант можно рассчитать, на основе произведения инвариантов четности δ для занятых состояний объемной зонной структуры в восьми точках объемных TRIM $(-1)^{\nu_0} = \prod_{i=1}^8 \delta(\Gamma_i)$. При $\nu_0 = 1$ (0) материал является топологическим (тривиальным) изолятором.

Таблица 1 – Инварианты четности $\delta(\Gamma_i)$ для объемных TRIM и Z_2 инвариант для разных материалов. Число перед точкой в импульсном пространстве TRIM обозначает, сколько этих TRIM присутствует в зоне Бриллюэна [1].

Материал	Точки в зонной структуре	Значение инвариантов $\delta(\Gamma_i)$	Значение Z_2 инварианта или ν_0
Sb	1Г, 1Т, 3L, 3X	-1,-1,1,-1	1
$\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, (0.08 < x < 0.22)	1Г, 1Т, 3L, 3X	-1,-1,1,-1	1
Bi_2Se_3	1Г, 1Z, 3L, 3F	-1,1,1,1	1
Bi_2Te_3	1Г, 1Z, 3L, 3F	-1,1,1,1	1
SmB_6	1Г, 3X, 3M, 1R	1,-1,1,1	1
SnTe	1Г, 3X, 4L	-1,-1,1	0
PbTe	1Г, 3X, 4L	-1,-1,-1	0

Существование и топологию металлических поверхностных состояний можно оценить на основе объемной электронной структуры. Для этого вводятся поверхностные TRIM Λ_i так же, как и для объемных TRIM: $-\Lambda_i = \Lambda_i + \mathbf{g}$, где \mathbf{g} - вектор обратной решетки, отвечающий симметрии поверхностных зон. Для зоны Бриллюэна для поверхностных состояний так же, как и в случае с объемной ЗБ, центр Г (0,0) всегда является поверхностной точкой TRIM, и есть еще три точки ((0,1) (1,0) и (1,1)), для которых момент импульса инвариантен по отношению к обращению времени (рисунок 1).

Для поверхности таких кристаллов, где вырождение сохраняется для поверхностных TRIM, поверхностные TRIM обеспечивают такое же спиновое вырождение электронных состояний, что и объемные – каждое состояние двукратно вырождается, но инверсионная симметрия нарушена на поверхности, а значит, двукратное вырождение не гарантировано для любой другой точки поверхностной ЗБ, поэтому в общем случае между точками TRIM наблюдается невырожденное состояния спина. Топология состояний поверхности связана со значениями четности поверхностных фермионов $\pi(\Lambda_i)$ на поверхностных точках TRIM.

Произведение $\pi(\Lambda_i) \times \pi(\Lambda_j)$ можно использовать для прогнозирования существования топологически защищенных поверхностных состояний вдоль линий, соединяющих эти точки TRIM. Для $\pi(\Lambda_i) \times \pi(\Lambda_j) = 1$ реализуется ситуация на рисунке 2 а), при которой нет обмена спин-разделенными состояниями между валентной зоной и зоной проводимости, и следовательно, нет топологически гарантированного пересечения уровня Ферми поверхностных состояний. А возможные случайные пересечения уровня Ферми данными состояниями в ЗБ будут происходить четное количество раз – реализуется контур Ферми с замкнутой поверхностью между двумя точками TRIM, но не включающий ни одну из этих точек, который не будет топологически защищенным. Такая зонная структура представляет собой случайное состояние металлической поверхности, которое топологически не защищено. С другой стороны, для $\pi(\Lambda_i) \times \pi(\Lambda_j) = -1$ мы получаем случай (рисунок 2 б)), для которого происходит обмен спин-расщепленных состояний между валентной зоной и зоной проводимости и возникает пересечение уровня Ферми. Число пересечений уровня Ферми нечетное. Для $\pi(\Lambda_i) \times \pi(\Lambda_j) = -1$, одна из TRIM будет заключена в поверхностный контур Ферми, или говорят, что в этой точке TRIM есть точка Дирака.

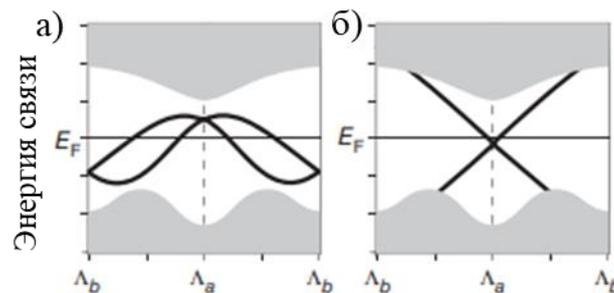


Рисунок 2. Поверхностная электронная структура между двумя TRIM Λ_a и Λ_b . а)

Топологически тривиальные поверхностные состояния, для которых $\pi(\Lambda_a) \times \pi(\Lambda_b) = 1$. б)

Топологически нетривиальные состояния, когда $\pi(\Lambda_a) \times \pi(\Lambda_b) = -1$ [1].

Однако теория на самом деле не предсказывает существование точек Дирака, потому что они могут находиться внутри объемных зон в реальных TRIM (либо в валентной зоне, либо в зоне проводимости). Теория просто предсказывает существование пересечений уровня Ферми и замкнутых контуров Ферми. Для поверхности топологического изолятора можно ожидать нечетное количество замкнутых контуров Ферми (или точек Дирака) в поверхностной ЗБ. Это напоминает ситуацию, обнаруженную для поверхностных состояний GeTe с расщеплением Рашбы, но в случае ТИ такие состояния топологически защищены [1].

Для топологических изоляторов энергетический спектр электронов для объема кристалла выглядит как для вырожденного узкозонного полупроводника – есть небольшая запрещенная зона, но в спектре наблюдаются поверхностные состояния, защищенные различными видами

симметриями: по отношению к обращению времени, симметрией частиц и дырок или хиральной (подрешеточной) симметрией. Такие состояния возникают вследствие того, что при контакте топологически различных фаз – топологического изолятора и тривиального (обычного) изолятора (к которому можно отнести вакуум) требуется закрытие ЗЗ в определенных точках зоны Бриллюэна. Количество таких точек для разных типов ТИ не одинаково, что означает, что свойства различных ТИ будут отличаться. Для трехмерного Z_2 ТИ в спектре наблюдаются поверхностные состояния, обладающие линейным законом дисперсии и спиновой текстурой и обеспечивающие металлическую проводимость на поверхности вещества (для двумерного ТИ такие состояния называются краевыми поверхностными состояниями). Можно отметить, что топологическое состояние на один порядок по размерности меньше размерности объемного вещества. Поверхностные состояния имеют конический закон дисперсии, а вершина его – «дираковская» точка или точка Дирака. Это бесщелевое поверхностное состояние обладает 2D спектром невырожденных по спину безмассовых дираковских фермионов, и характеризуется определенной спиновой текстурой. Энергия электронов, находящихся в этом состоянии, квантуется по закону для фермионов Дирака. Поверхностные электронные состояния являются хиральными, что придает электронам невосприимчивость к обратному рассеянию на дефектах и примесях: из-за того, что спины поверхностных электронов ориентированы исключительно перпендикулярно к их моменту, для изменения направления электрону необходимо было бы изменить ориентацию спина, что запрещено.

Теория, описывающая феномен топологических изоляторов, сложна и на данный момент не обладает однозначной предсказательной силой. Имеются теоретические предпосылки, основанные на представлениях симметрии, теории топологического порядка и нерелятивистской квантовой механики [2], для обоснования того, какие вещества могут обладать топологическими свойствами. На основании свойств известных ТИ можно составить ряд требований, необходимых для того, чтобы вещество проявляло свойства топологического изолятора:

- Электроотрицательность (ЭО) элементов, из которых состоит вещество, должна быть близка, а это означает, что вещество должно иметь преимущественно ковалентные связи. Близкая ЭО элементов должна приводить к тому, что электронные состояния атомов как на дне зоны проводимости (состояния, отвечающие менее ЭО элементу), так и на потолке валентной зоны (состояния, отвечающие более ЭО элементу) являются смешанными (рисунок 3).

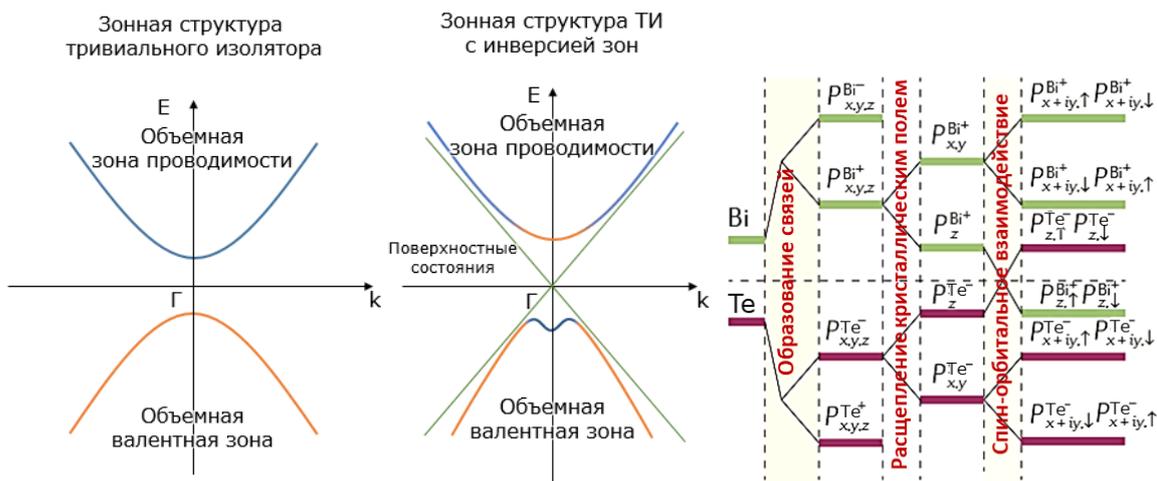


Рисунок 3. Схематическое изображение инверсии зон вследствие СОВ. Для сравнения представлена зонная структура обычного полупроводника [3].

- Вещество должно состоять преимущественно из тяжелых элементов (элементы 5 и 6 периода), так как для таких атомов характерно сильное СОВ. В этом случае происходит расщепление состояний, инверсия зон, и вещество остается полупроводником с узкой ЗЗ (не более 0,4 эВ), как показано на рисунке 3.
- Вещество должно быть узкозонным полупроводником, то есть необходимо наличие маленькой ЗЗ в объеме кристалла. Если вещество обладает большой ЗЗ, то не происходит смешивания состояний; если же вещество обладает слишком узкой ЗЗ, то перекрытие состояний слишком сильно и СОВ может не хватить для возникновения запрещенной зоны.
- Наличие определенного вида симметрии необходимо для возникновения свойств ТИ. Например, для структурного типа тетрадимита пересечение зон поверхностных состояний в зоне Бриллюэна происходит в единственном месте (Γ -точка), что возможно для объемных материалов классов Лауэ $R3$ и $P3$ (одно пересечение возможно для любого материала с аксиальной симметрией, если ДЗП и ПВЗ находится в центре зоны Бриллюэна).

В настоящее время известно множество фаз, обладающих свойствами объемных ТИ. Первыми объемными экспериментально обнаруженными 3D ТИ являются бинарные твердые растворы $Bi_{1-x}Sb_x$ ($0,07 < x < 0,22$), для которых при определенном составе имеет место инверсия зон [4]. Однако в этом случае запрещенная зона очень узка, что осложняет их исследования и применение. Кроме того, в данном диапазоне составов твердые растворы не являются термодинамически устойчивыми. Далее были обнаружены свойства ТИ у узкозонных

полупроводниковых халькогенидов сурьмы и висмута со структурой тетрадимита (Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3) [5]. Данные ТИ имеют симметрию по отношению к обращению времени (или, как ее по-другому называют, обратно-временную симметрию). При помощи фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ФЭС УР) в этих веществах удалось зафиксировать поверхностные состояния, которые имели единственный конус Дирака – единственное пересечение поверхностных состояний в зонной структуре. Главное их преимущество – эти вещества являются устойчивыми фазами, их кристаллы и пленки можно получить различными методами, так что они представляют собой удобный объект исследования. В настоящее время данные соединения и твердые растворы на их основе являются одними из наиболее широко исследуемых ТИ. В 2013 году [6] были проведены расчёты объемной зонной структуры халькогенидов олова и свинца, и обнаружилось, что данные вещества обладают топологическими поверхностными состояниями, защищенными зеркальной симметрией. Их назвали топологическими кристаллическими изоляторами (ТКИ), и к ним относятся узкозонные полупроводники структурного типа $\text{NaCl} - \text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ и $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$. Такие вещества обладают четным количеством точек Дирака, защищенных зеркальной симметрией решетки, в отличие от халькогенидов висмута и сурьмы, в которых топологические состояния защищены обратно-временной симметрией. Так как они являются идеальными твердыми растворами, то контролирование ширины запрещенной зоны в объеме происходит путем изменения состава или температуры. Но для поверхностных состояний этих нетривиальных топологических веществ можно контролируемо создавать запрещенную зону при приложении перпендикулярного электрического поля. При добавлении висмута для эпитаксиальных пленок $(\text{Bi}) \text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$ (111) наблюдали контролируемый эффект Рашбы [7].

Так же стоит упомянуть о том, что есть другие вещества, обладающие нетривиальной топологией зон. К ним относятся некоторые представители класса дираковских полуметаллов (ДПМ) и вейлевские полуметаллы (ВПМ). Представители дираковских полуметаллов (ДПМ) были предсказаны в 2014 году в работе [8] – это однослойные ZrTe_5 и HfTe_5 , которые могут являться 2D ТИ. Их электронная структура похожа на структуру ДПМ. У 3D ZrTe_5 и HfTe_5 при изменении температуры или давления наблюдается топологический фазовый переход [9]. Позже было обнаружено, что для данных фаз характерны дираковские фермионы [10]. Для вейлевских полуметаллов (ВПМ) электронная структура характеризуется наличием топологически защищенной поверхностной арки (дуги) Ферми и вейлевских узлов в объеме [12-15] – бесщелевых состояний дираковского типа с линейной дисперсией. В 2015 году обнаружена серия немагнитных ВПМ I типа (TaAs , TaP , NbAs , NbP [12]); с помощью ФЭС УР на TaAs удалось наблюдать хиральную аномалию, вызывающую отрицательное магнетосопротивление, дуги и

узлы Ферми [13]. Позже были открыты ВПМ II типа – WTe_2 , $MoTe_2$. Данные вещества имеют наклонный конус Дирака, придающий веществам особые свойства [14]. В зависимости от направления приложения магнитного поля, материал проявляет свойства либо изолятора, либо металла. Магнетосопротивление данных веществ также зависит от кристаллографической ориентации. Для них также, как и для ВПМ I типа, с помощью ФЭС УР можно наблюдать хиральную аномалию, дуги и узлы Ферми [15].

Помимо ДПМ и ВПМ, есть еще класс топологических полуметаллов «Node-Line» [16], к которым относятся кристаллы Макей-Террона, например, Cu_3PdN [17].

Можно условно разделить ТИ на двумерные и трехмерные. К 2D относятся монослойные $ZrTe_5$ и $HfTe_5$, а также тонкие эпитаксиальные слои твердых растворов $CdTe$ - $HgTe$ определенного состава. Но получать такие структуры достаточно сложно. В настоящее время они интересны только для теоретических исследований, а возможности применения их на практике весьма ограничены. Трехмерные ТИ оказываются более перспективными – получать их легко, так как они являются устойчивыми фазами и существуют возможности контролировать их составом: мольную долю компонентов в твердых растворах и отклонение от стехиометрии.

Также можно разделить известные ТИ на две категории – слабые и сильные топологические изоляторы [18]. Для сильных ТИ поверхность имеет нечетное количество точек Дирака, что приводит к тому, что на поверхностные состояния не влияют слабые возмущения и немагнитные примеси. К сильным ТИ можно отнести семейство 3D ТИ со структурой тетрадимита (например, Bi_2Se_3). Слабые ТИ отличаются тем, что имеют четное количество точек Дирака на поверхностной зоне Бриллюэна (например, Sb_2Se_3). Данная классификация хорошо объясняет причину, по которой многие вещества, хотя и имеют сильное СОВ, но не имеют на поверхности топологические поверхностные состояния.

1.1.2. Свойства топологических изоляторов.

В отличие от обычного проводника, зонная структура ТИ в области топологического поверхностного состояния характеризуется линейным дисперсионным соотношением между энергией и импульсом. Электроны ведут себя как безмассовые частицы при приближении к точке Дирака. Следовательно, электроны на поверхности кристалла должны обладать высокой подвижностью. Такое свойство ТИ должно повысить производительность электронных устройств из-за высокой чувствительности к внешнему электрическому полю; высокая подвижность электронов должна сделать устройства на основе ТИ потенциально наилучшими в

области применения скоростной работы устройств и для устройств с высокой частотой отсечки [19,20].

Спиновая поляризация в поверхностных состояниях привязана к импульсу – эти две величины ортогональны друг другу. Когда ток течёт в этих спин-поляризованных поверхностных состояниях, происходит накопление спина (эффект Эдельштейна), и, наоборот, инжекция спина создает в двумерный электрический ток на поверхности (обратный эффект Эдельштейна), что приводит к преобразованию спина в заряд в этих материалах (спин-зарядовая конверсия). Материалы, демонстрирующие такие эффекты, являются многообещающими кандидатами на роль спиновых инжекторов, детекторов и других технологий спинтроники [21].

С линейной дисперсией поверхностных состояний связано то, что диссипация энергии практически отсутствует. Для электронов в поверхностных состояниях ТИ спин жестко связан с направлением движения. Рассеяние таких электронов на дефектах приводило бы к тому, что электрону пришлось бы менять ориентацию спина для продолжения движения, что запрещено симметрией по отношению к обращению времени, а значит, носители заряда в поверхностных состояниях должны «огибать» примеси и продолжать двигаться в не искривлённом направлении, без столкновения с примесями. Это должно сильно снизить сопротивление системы; помимо всего прочего, так как данные вещества являются полупроводниками и имеют запрещенную зону, теоретически данные вещества не должны терять электропроводность в объеме. Тогда устройства на основе данных веществ могут быть использованы для передачи информации и работать при низких мощностях, а значит, эти вещества являются ключом к решению проблемы нагрева устройств при работе.

Одна из отличительных особенностей ТИ – квантовый спиновый эффект Холла (КСЭХ). Ученные надеются, что с помощью КСЭХ можно будет основательно изучить полупроводниковый эффект Холла, а также воспроизвести магнитный монополю [22]. Для ТИ квантовые состояния устойчивы и на них не влияют малые возмущения, а значит, ТИ – перспективные материалы для создания квантовых компьютеров.

1.2. Фазовые равновесия в 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 $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$.

ТИ со структурой тетрадимита имеют симметрию по отношению к обращению времени, их поверхностные состояния в зонной структуре имеют единственный конус Дирака благодаря пространственной симметрии кристаллической решетки ($R\bar{3}m$). Однако бинарные халькогениды висмута и сурьмы - простейшие представители веществ данного структурного типа - Bi_2Se_3 ,

Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 обладают неоптимальными свойствами для создания на их основе устройств, работающих на свойствах ТИ. Однако, эти вещества являются устойчивыми фазами и образуют между собой обширные области существования твердых растворов с необходимой кристаллической структурой; их кристаллы и пленки можно получить различными методами; также для данного типа веществ существуют подходы к легированию кристаллов как немагнитными, так и магнитными примесями, позволяя изменять не только электрофизические свойства и зонную структуру объемных состояний, но и поверхностных состояний. Поэтому данная работа посвящена твердым растворам в системах и граничных квазибинарных разрезах $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ и $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ со структурой тетрадимита. Рассмотрим сначала физические свойства соответствующих бинарных соединений. Затем рассмотрим T - x диаграммы тех квазибинарных систем, в которых присутствуют твердые растворы со структурой тетрадимита, а именно $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$, $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$, $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$, $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$, $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Bi}_2\text{S}_3$, $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$ и, наконец, тройную взаимную систему $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$. Для системы $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$, не являющейся даже квазибинарным разрезом, существует очень узкая область растворимости серы в теллуриде сурьмы – от 5 до 8 мол. % Sb_2S_3 [23], поэтому данная система рассматриваться не будет; данных по фазовой диаграмме для тройной взаимной системы $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ нет, есть только сведения о существовании отдельных соединений со структурой тетрадимита в ней [24].

1.2.1. Свойства Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 и Bi_2Se_3 .

Свойства бинарных соединений со структурой тетрадимита приведены в таблице 2. Если сравнить свойства Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 и Bi_2Se_3 , то можно увидеть, что есть схожесть свойств, вызванных тем, что они состоят из элементов 5 и 16 группы, кристаллическая структура у них одинаковая, электроотрицательность элементов близка, и связи в веществе преимущественно ковалентные. Ширина запрещенной зоны наименьшая у Bi_2Te_3 , но подвижность носителей заряда – наибольшая среди трех халькогенидов.

Таблица 2 – Свойства бинарных тетрадимитов Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 и Bi_2Se_3 [25].

Свойства	Bi_2Se_3	Sb_2Te_3	Bi_2Te_3
Количество точек Дирака	1		
Положение точки Дирака	В запрещенной зоне	В запрещенной зоне	Ниже потолка валентной зоны
Теплопроводность, Вт/(м·К)	2,40	1,65	3,00

Ширина запрещенной зоны, эВ	0,22 [26]	0,23 [27]	0,12 [28]
Подвижность электронов, см²/(V·s)	600	275	1140
Подвижность дырок, см²/(V·s)	-	360	680
Тип носителей заряда (нелегированный материал) [29,30]	<i>n</i>	<i>p</i>	<i>n/p</i>
Область гомогенности, в ат. % халькогена	60,0 – 59,98 мах T _{пл} при 59,975 [29]	60,0- 59,2 мах T _{пл} при 60,0 [30,31]	59,8 – 60,2 мах T _{пл} при 59,95 [30,32]
Температура и тип плавления, °C	704 конгруэнтно	617 конгруэнтно	585,5 конгруэнтно
Кристаллическая структура	Ромбоэдрическая, структурный тип тетрадимита, $R\bar{3}m$ [33]		
Плотность, г/см³	7,51	6,44	7,73
Параметр <i>a</i>, Å	4,14	4,25	4,38
Параметр <i>c</i>, Å	28,7	30,3	30,45
Молекулярная масса, г/моль	654,84	626,32	800,76
Тип связи	Ковалентная связь с долей ионности внутри пятислойного пакета и ван-дер-Ваальсовы связи между ними		
Растворимость [34]	Нерастворим в органических растворителях и в воде; растворим в сильных кислотах	Нерастворим в воде	Нерастворим в воде, но растворяется в этаноле

На рисунке 4 представлены *T-x* диаграммы бинарных систем Sb-Se, Sb-Te, Bi-Se, Bi-Te [35]. Во всех этих системах наиболее стабильными, плавящимся конгруэнтно, являются соединения A₂B₃. Все остальные соединения, присутствующие в этих системах, отмечены на фазовых диаграммах в виде линий и являются вариацией различных упаковок бислоя металла и пятислойного пакета A₂B₃, стехиометрическое соотношение для которых определяется как (A₂)_n(A₂B₃)_m (например, для Bi₈Se₉ данное соотношение n=1 и m=3). Пунктирные линии показывают возможные соединения, существование которых не подтверждено.

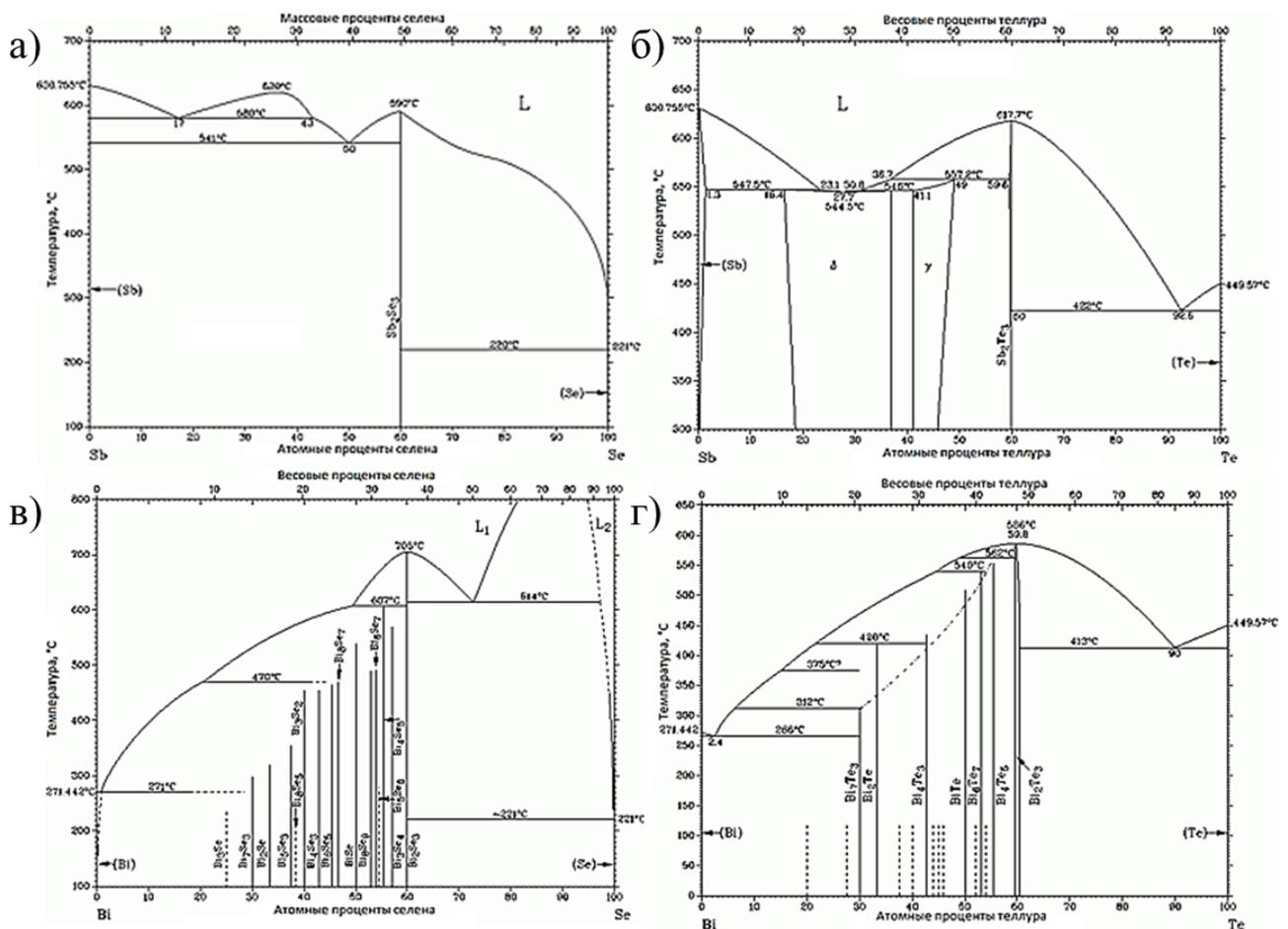


Рисунок 4. T - x диаграммы бинарных систем а) Sb-Se, б) Sb-Te, в) Bi-Se, г) Bi-Te [35].

1.2.2. Область гомогенности Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 .

У всех бинарных халькогенидов со структурой тетрадимита наблюдается отклонение от стехиометрии, причем области гомогенности в значительной степени смещены в металлическую сторону (Рисунок 5, Рисунок 6, Рисунок 7). Все рассматриваемые бинарные халькогениды обладают температурной зависимостью растворимости с явно выраженным максимумом, которая носит название ретроградной растворимости. Ретроградную растворимость стоит ожидать для нестехиометричных соединений, для которых сверхстехиометрические атомы могут рассматриваться как примесные, и для которых выполняется условие малой растворимости «примесных атомов» в твердой фазе. Ретроградная растворимость отчетливее выражена для соединений с меньшей величиной коэффициента распределения примесных атомов k , причем максимум растворимости в твердой фазе с увеличением k сдвигается к более низким температурам. [36]

Границы области гомогенности для селенида висмута, полученные в работе [29], определялись по концентрации носителей заряда образцов, полученных при серии

изотермических отжигов с заданным давлением селена. В результате исследований получено, что при любых температурах и давлениях паров селена коэффициент Холла для образцов всегда был отрицательным, область гомогенности смещена в сторону избытка металла с максимумом температуры плавления в 704 °С соответствующим составу 59,975 ат. % Se. Максимальное отклонение от стехиометрического состава составляет 59,97 ат. % Se. Область гомогенности Bi_2Se_3 представлена на рисунке 5.

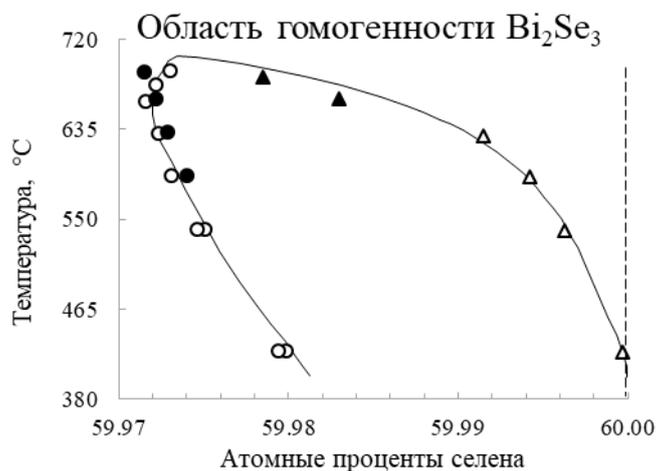


Рисунок 5. Область гомогенности Bi_2Se_3 по данным работ [29].

Область гомогенности теллурида висмута находится по обе стороны от стехиометрического состава и простирается от 59,6 до 60,2 ат. % Te при 460 °С (Рисунок 6). Максимум температуры плавления смещен в сторону недостатка халькогена и составляет 585,5 °С при 59,95 ат. % теллура. В работе [30] границы области гомогенности определялись по измерению концентрации носителей заряда (эффект Холла), а в работе [31] – по изотермическим зависимостям давлений паров теллура от состава кристалла.

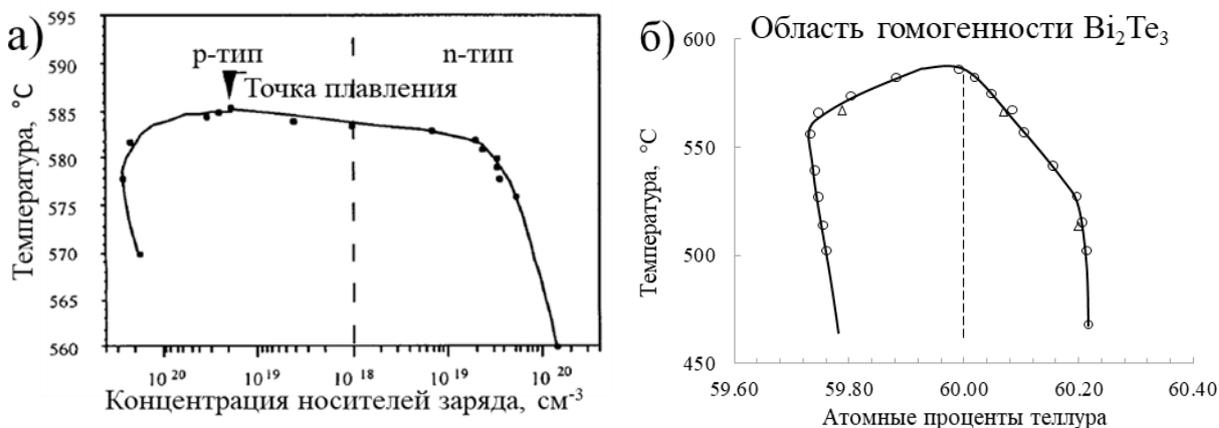


Рисунок 6. Область гомогенности Bi_2Te_3 по данным работ а) – [30], б) – [31].

Данные работ [30] и [32] по определению области существования теллурида сурьмы близки: область гомогенности полностью лежит в области богатой металлом. Но по данным работы [32], полученным методами рентгенофазового, дифференциально-термического и микроструктурного анализа, кристалл со стехиометрическим составом удастся получить из расплава – максимум температуры плавления соответствует стехиометрическому составу и составляет 617 °С (Рисунок 7 а)). А по результатам Шеррера и др. [30], полученным по измерению концентрации носителей заряда образцов, отожженных при различных температурах с расплавом, соответствующим ликвидусу, область гомогенности не пересекает стехиометрический состав (Рисунок 7 б)).

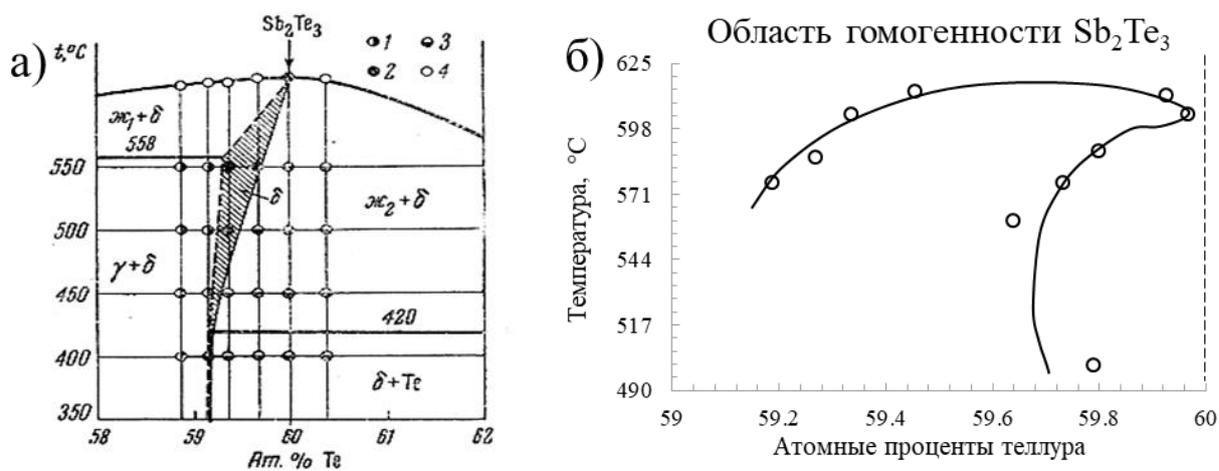


Рисунок 7. Область гомогенности Sb_2Te_3 по данным работ а) – [32], б) – [30].

Авторы работ [30] и [33] проиллюстрировали изменение области гомогенности в ряду твердых растворов на примере теллурида висмута-сурьмы, схематичные изображения которых представлены на рисунке 8 а) и б).

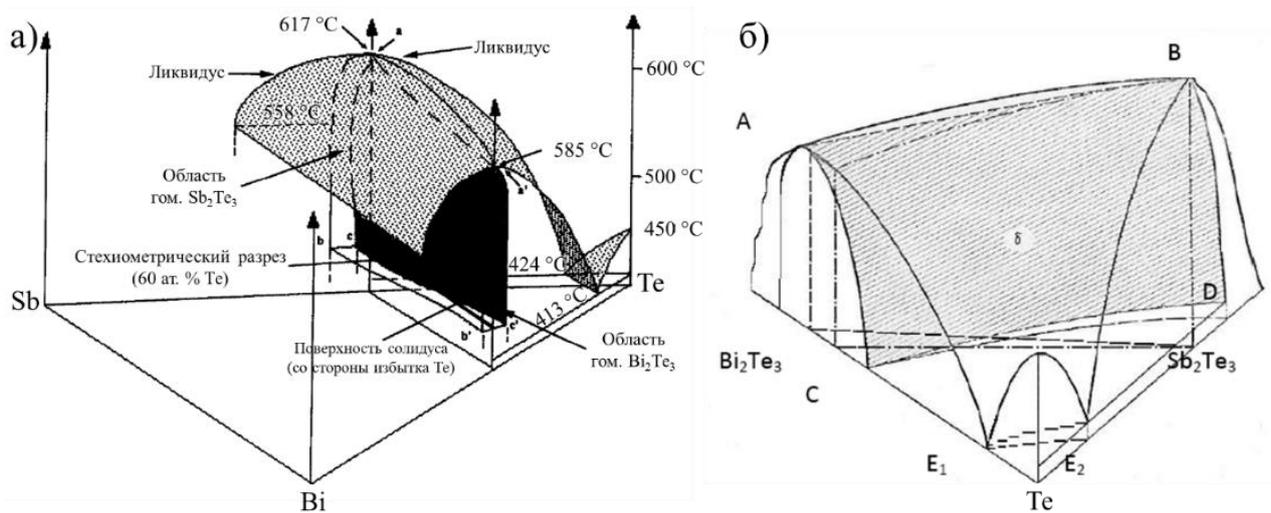


Рисунок 8. Схематическое изображение линии квазибинарного разреза с областями гомогенности для Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 [33] и [30].

Обе работы предполагают плавное изменение области гомогенности от теллурида сурьмы к теллуриду висмута. Данные были получены для сплавов твердых растворов, изотермически отожжённых в парах такого состава, чтобы на кристалле возникло равновесие твердой, жидкой и газообразной фазы. Состав твердых растворов определялся с помощью ВИМС м. внешних стандартов, а температура солидуса и ликвидуса определялась ДСК [33].

1.2.3. Фазовые диаграммы квазибинарных систем.

В связи с тем, что каждый из бинарных халькогенидов имеет широкую область гомогенности, и максимальная температура плавления смещена в сторону избытка металла, то, фактически, каждый описываемый ниже разрез можно считать квазибинарным сечением.

В системе $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ образуется непрерывный ряд твердых растворов со структурой тетрадимита ($R\bar{3}m$). Квазибинарный разрез $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ тройной диаграммы Bi-Sb-Te , полученной из экспериментальных данных, в работе [37] согласуется с расчетной фазовой диаграммой [38] и представлен на рисунке 9. Авторы [37] считают, что расхождение данных с результатами предыдущих работ связано с отсутствием равновесия в полученных другими группами твердых растворах из-за неучета эффекта переохлаждения. Так, в работе [38] наблюдалось равенство в соотношениях мольных долей Bi_2Te_3 в твердой фазе и в расплаве для отожжённых образцов, что привело к противоречивым данным.

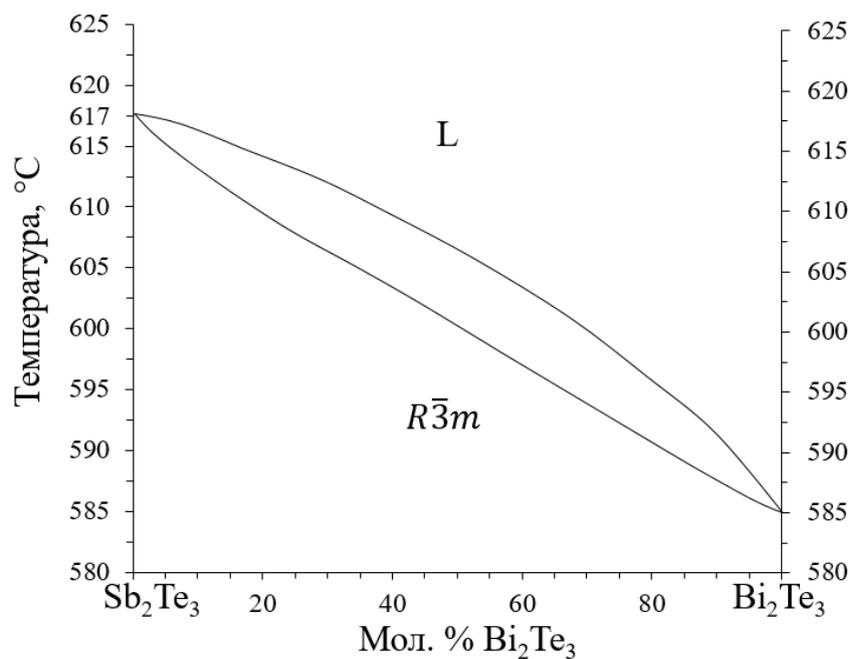


Рисунок 9. T - x сечение квазибинарного разреза $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$ [37].

Помимо квазибинарного разреза, данные по тройной диаграмме Sb-Bi-Te дополнились рядом работ. В работе [37] построены линии изомолярности для составов $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})\text{Te}_3$ ($x = 0,2$ и $0,25$) в области от 100 до 60 % Te, представленные на рисунке 10. Также T - x диаграммы не квазибинарных разрезов Bi – Sb_2Te_3 и Sb – Bi_2Te_3 изучены в работе [39]. Абрикосов и соавторы в работах [38,40] получили данные об областях гомогенности твердых растворов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$. В дополнение к ним, в работе [30] был проведен анализ типа проводимости, удельного сопротивления и концентрации носителей тока образцов твердых растворов, полученных с разным отклонением от стехиометрии, из которого следует, что при уменьшении концентрации теллурида висмута в твердом растворе граница области гомогенности $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ пересекает стехиометрический состав вблизи $x = 0,3$ со стороны избытка теллура [30].



Рисунок 10. Линии изомолярности для S_1 и S_2 (состав выделяемой твердой фазы $(\text{Bi}_{0,8}\text{Sb}_{0,2})\text{Te}_3$ и $(\text{Bi}_{0,75}\text{Sb}_{0,25})\text{Te}_3$ соответственно) [37].

Теллурид и селенид висмута также образуют непрерывный ряд твердых растворов, и система $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ является квазибинарным разрезом тройной фазовой диаграммы Bi-Te-Se. В этой системе наблюдается упорядочение в анионной подрешетке в твердой фазе – при увеличении концентрации селена замещение теллура происходит во внутреннем слое V^{II} в пятислойном пакете, а затем – во внешних слоях [41]. Наличие этого упорядочивания привело к тому, что существуют противоречащие друг другу виды T - x разрезов для этой системы: непрерывный ряд твердых растворов [42], фазовая диаграмма перитектического типа с ограниченной растворимостью в твердом состоянии [41], непрерывный ряд твердых растворов с расслаиванием твердых растворов при температуре ниже 350°C [43], или с упорядочением в твердой фазе состава $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ при температурах ниже 550°C [44]. В работах [41, 42] не обнаружили существования отдельной фазы $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ или сверхструктурного упорядочения при образовании состава $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$. Авторы работы [43] приписывали полученное по данным работы расслоение в твердой фазе сверхупорядочению при составе 33 мол. % Bi_2Se_3 и температуре ниже 350°C , но не доказывали данное утверждение. В работе [44] были проведены более тщательные исследования фазы $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$. По данным их работы соединение изоструктурно минералу тетрадимиту $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ и имеет на дифрактограммах дополнительные пики упорядочения в анионной подрешетке структуры твердого раствора, отвечающие индексам Миллера $(0\ 0\ 9)$, $(1\ 0$

7), (0 0 12), (0 1 11), (0 0 18). Фазовая диаграмма, построенная авторами [44] (Рисунок 11), хорошо согласуется с результатами электрофизических исследований: скачки термоЭДС [44] и изломы на графике зависимости электропроводности от температуры [43]. Также они установили, что упорядочение можно наблюдать уже при температуре 500 °С, что не согласуется с данными исследований [43]. Дополнительные данные об изучении тройной фазовой диаграммы Bi-Te-Se не были найдены.

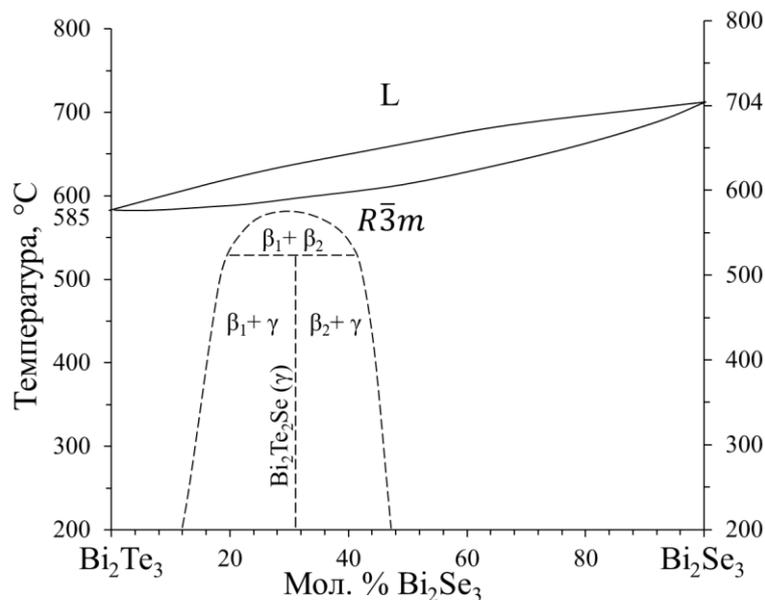


Рисунок 11. T - x фазовая диаграмма квазибинарного разреза $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ тройной системы Bi-Te-Se, полученная по данным работы [44].

Система $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$ является квазибинарным разрезом тройной системы Bi-In-Se. Сложность построения и изучения данной диаграммы заключается в большом количестве полиморфных модификаций селенида индия, три из которых слоистые – α , β ($R\bar{3}m$) и δ ($P\bar{3}m1$ – температура устойчивости выше 800 °С), а γ ($P6_1$ – ниже 620 °С) не обладает слоистой структурой [45]. Если рассматривать фазовую диаграмму $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \beta\text{-In}_2\text{Se}_3$, составленную из фаз с одинаковой структурой $R\bar{3}m$, то между двумя этими веществами будет образовываться непрерывный ряд твердых растворов при температурах не ниже фазового перехода $\beta \rightarrow \alpha$ (200 °С) [46,47]. Однако, в работе [41] по данным ДТА и РДА, а также по измерениям электропроводности и термоЭДС, авторы считают, что данный квазибинарный разрез имеет ограниченную область существования твердых растворов со структурой тетрадимита как со стороны селенида висмута, так и со стороны селенида индия. Также было отмечено, что для стабилизации структурного типа тетрадимита селениду индия достаточно менее 1 мол. % замещения в катионной подрешетке индия на висмут. Изучение фазовых равновесий при температурах ниже 200 °С не проводилось. Фазовые

диаграммы с а) полной растворимостью и б) с ограниченной областью существования твердых растворов ($\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x$) $_2\text{Se}_3$ со структурой тетрадимита представлены на рисунке 12.

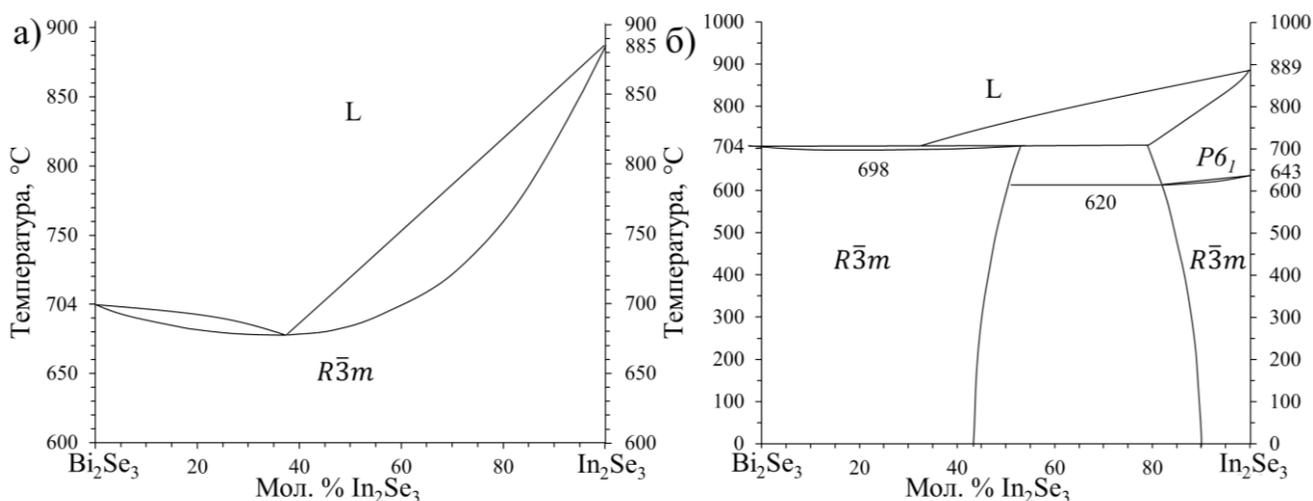


Рисунок 12. T - x фазовая диаграмма квазибинарного разреза $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$, а) с полной растворимостью компонент друг в друге (пр. группа $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3 - R\bar{3}m$) [47] и б) с частичной растворимостью [41].

Системы $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ являются квазибинарными разрезами соответствующих тройных систем. Поскольку селенид сурьмы обладает структурой антимонита с пространственной группой $Pn\bar{3}m$, то в этих системах область твердых растворов со структурой тетрадимита ограничена. Для системы перитектического типа $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ максимальная растворимость селенида сурьмы в селениде висмута при 640°C составляет 30%, однако, уже при 500°C становится 16,2 мол. % Sb_2Se_3 (Рисунок 13 а)). Перитектика находится при 70 мол. % Sb_2Se_3 и 640°C . Для системы эвтектического типа $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ область существования твердых растворов со структурой тетрадимита составляет 34 – 100 мол. % Sb_2Te_3 при 550°C (Рисунок 13 б)). Эвтектика содержит 18 мол. % Sb_2Te_3 и плавится при 560°C . Твёрдые растворы в данных системах образуются по типу замещения [48, 49].

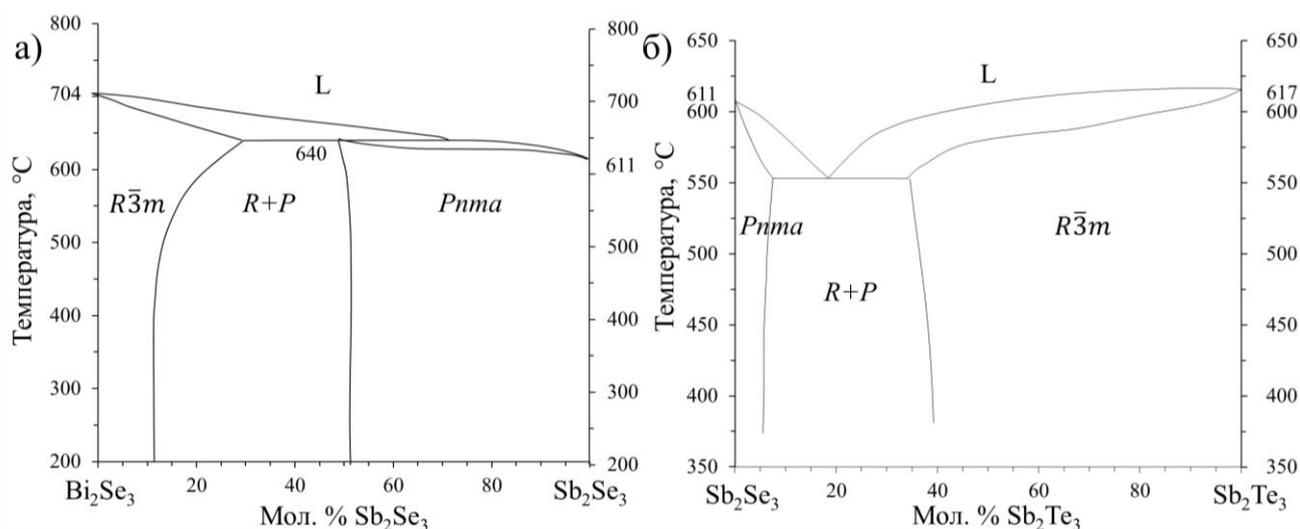


Рисунок 13. T - x диаграммы квазибинарных разрезов а) $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ [48] и б) $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ [49].

В работе [23] была изучена система $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ двумя сечения (включая $\text{Sb}_2\text{Te}_{2,9} - \text{Sb}_2\text{S}_3$) с помощью микроструктурного и термического анализов, а [50] исследовали разрез $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ методами РДА и ДТА. В обеих работах были получены фазовые диаграммы простого эвтектического типа, в которых точки эвтектики имеют координаты 15 мол. % Sb_2Te_3 и 520 °C для сечения $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ и 18 мол. % Sb_2Te_3 и 480 °C для сечения $\text{Sb}_2\text{Te}_{2,9} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ [23], и 25 мол. % Sb_2Te_3 и 470 °C для разреза $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ [50]. Однако по данным работы [23] твердые растворы на основе двух крайних компонентов растворяют в себе не более 5 мол. % другого компонента (Рисунок 14 а)), в то время как авторы работы [50] утверждают о значительной растворимости этих веществ друг в друге, а именно, со стороны Sb_2S_3 область существования твердого раствора составляет 15 мол. %, а со стороны Sb_2Te_3 - 33 мол. % при комнатной температуре, а при 470 °C - 20 и 38 мол. %, соответственно (Рисунок 14 б)). Вместе с тем ни один метод синтеза не позволил получить соединение « $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}$ » [23,51]. По данным РДА отожженного сплава $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}$ [52], в смеси помимо твердого раствора было около 10 мас. % Sb_2Te_3 . Можно сделать вывод, что этот факт подтверждает данные работы [23]. Автор отмечает, что в этой системе наблюдается переохлаждение, и сплавы приходят в равновесие только при длительном отжиге. Кроме того, для тройной системы Sb-Te-S была построена поверхность ликвидуса $\text{Sb-Te-Sb}_2\text{S}_3$ [23].

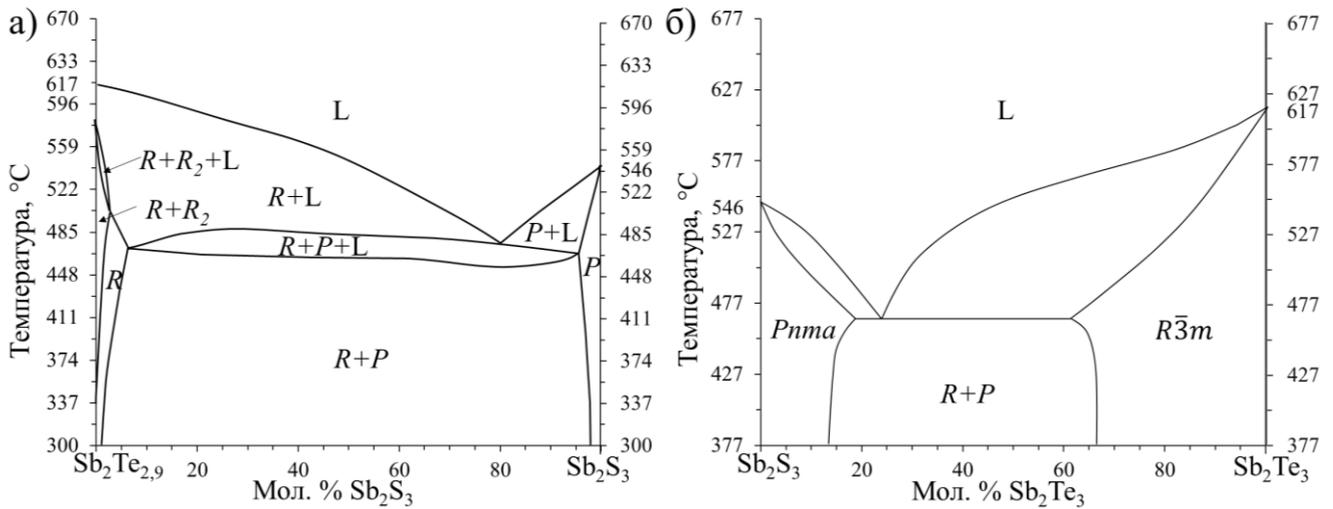


Рисунок 14. T - x сечение тройной системы Sb-Te-Se по разрезу а) $\text{Sb}_2\text{Te}_{2,9} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ [23] и б) $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ [50]. На неквазибинарном разрезе были использованы следующие обозначения: P – тв. р-р на основе Sb_2S_3 (пр. гр. $Pnma$), R – тв. р-р на основе Sb_2Te_3 (пр. гр. $R\bar{3}m$) и R_2 – тв. р-р на основе SbTe (пр. гр. $P\bar{3}m1$) состава, соответствующего линии солидуса; L – жидкая фаза состава соответствующего линии ликвидуса.

Система $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3$. Авторы работ [53] и [54] с помощью РДА и ДТА определили, что эта система относится к простому эвтектическому типу с точкой эвтектики 668°C при 28 мол. % Bi_2S_3 , с образованием широких областей твердых растворов как со стороны Bi_2S_3 , так и со стороны Bi_2Se_3 (66,7 и 16 мол. % соответственно). Нейманн и др. [55] также обнаружили эвтектику при 21,5 мол. % Bi_2S_3 и 679°C , и две области твердых растворов орторомбической и ромбоэдрической модификаций (53,4 и 6,6 мол. %, соответственно). Однако в работе [55] утверждается, что профиль фазовой диаграммы имеет более сложную форму из-за наличия сверхупорядочения в орторомбической структуре при составах « $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{S}$ » и « Bi_2SeS_2 » (Рисунок 15). Так, в районе составов от 33,3 до 46,6 мол. % Bi_2S_3 были обнаружены тепловые эффекты на ДТА [55], а также авторами работы [54] были выявлены особенности на концентрационных зависимостях теплопроводности, микротвердости и электропроводности сплавов. Для тройной системы Bi-Se-S была построена поверхность ликвидуса области $\text{Bi-Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3$ [56].

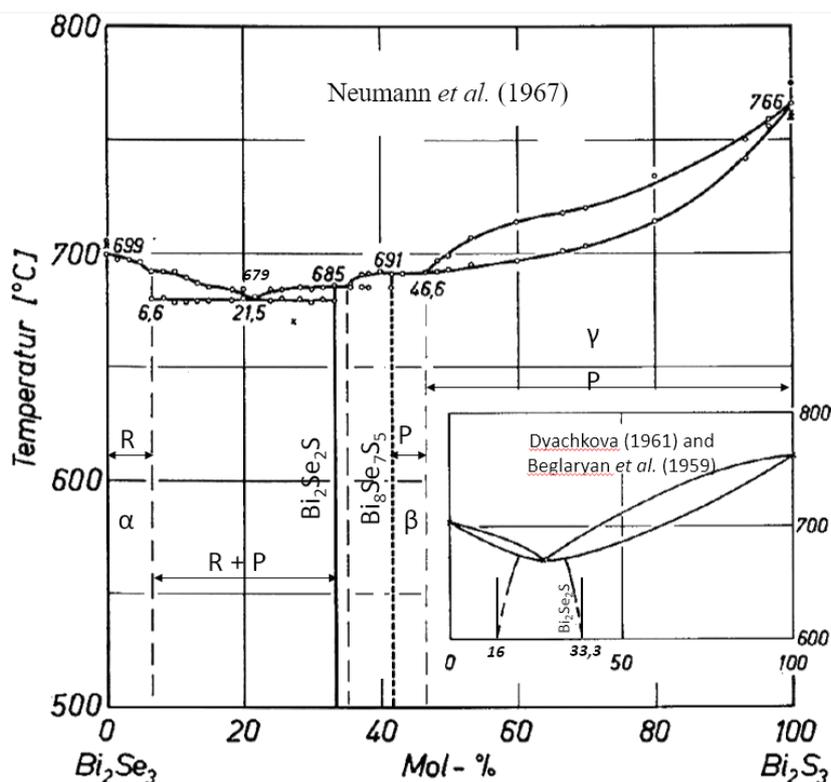


Рисунок 15. Т-х фазовая диаграмма квазибинарного разреза $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3$ [55]. В правом нижнем углу картинке схематично изображена фаз. диаграмма по данным работ [53,54].

Среди всех систем со структурой тетрадимита, содержащих серу, система $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3$ является наиболее изученной. Это связано с тем, что эта система содержит два минерала висмута – тетрадимит ($\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$) и висмутин (Bi_2S_3). Ранние работы представляли собой немногочисленные данные, направленные в основном на изучение соединения тетрадимита, т.е. его состава, структуры и способов получения.

Согласно фазовой диаграмме работы [57], полученных при анализе концентрационных зависимостей теплопроводности, микротвердости и электропроводности сплавов, в системе присутствует одно соединение $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$, существующее в диапазоне концентраций от 33,3 до 39 мол. % Bi_2S_3 . Фаза конгруэнтно плавится при $625,5^\circ\text{C}$, но максимум смещен в сторону 35 мол. % Bi_2S_3 . Тетрадимит образует 2 эвтектики: с твердым раствором на основе Bi_2Te_3 при 6 мол. % Bi_2S_3 и 581°C и с Bi_2S_3 при 40 мол. % Bi_2S_3 и 622°C . Твердый раствор, имеющий ромбоэдрическую структуру, простирается до 4 мол. % Bi_2S_3 . Уточнения фазовой диаграммы с помощью РДА были проведены в работе [58], и обнаружилось, что твердые растворы со структурой тетрадимита простираются до 5 мол. % Bi_2S_3 и от 33,3 до 45 мол. % Bi_2S_3 , а также была найдена узкая область (2 мол. %) твердых растворов на основе Bi_2S_3 . Однако в работе [59] утверждается, что состав

$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ при плавлении распадается на жидкость и твердую фазу состава $\text{Bi}_8\text{Te}_7\text{S}_5$ (около 42 мол. % Bi_2S_3).

Авторы работы [60] представили подробную фазовую диаграмму, полученную путем анализа данных термограмм ДТА, рентгенограмм и методом металлографии. Так, были определены три области твердого раствора со структурой тетрадимита: α -фаза представляет собой твердый раствор на основе Bi_2Te_3 (менее 4 мол. % Bi_2S_3), β -фаза представляет собой инконгруэнтно плавящийся при 581 °С перитектоид с шириной области существования 25 - 30 мол. % Bi_2S_3 , а γ -фаза представляет собой конгруэнтно плавящееся при 630 °С соединение, существующее в области от 34 до 50 мол. % Bi_2S_3 , максимальная температура плавления которого сдвинута до 48 мол. % Bi_2S_3 . Подобно предыдущим исследованиям, было обнаружено, что γ -фаза образует 2 эвтектики: с α -фазой при 583 °С и с Bi_2S_3 при 630 °С (8 и 51 мол. % Bi_2S_3 , соответственно). Также имеются данные об изотермических сечениях при $T = 500, 400, 300$ °С, для тройной системы Bi-Te-S [61].

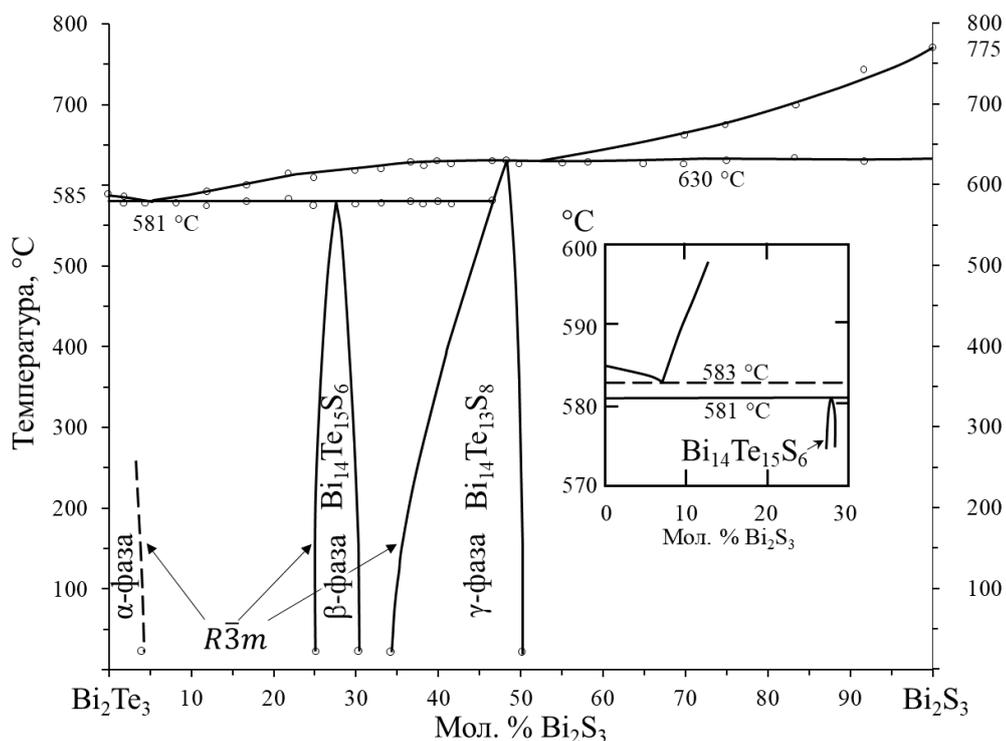


Рисунок 16. T - x фазовая диаграмма квазибинарного разреза Bi_2Te_3 - Bi_2S_3 [60].

1.2.4. Фазовые диаграммы тройных взаимных систем.

Область тройной взаимной системы $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ – наиболее изученная часть четверной системы Sb-Bi-Te-Se . В работах [62,63] методами термического и рентгенодифракционного анализа было получено сечение фазовой диаграммы при $T = 500$ °С,

представленное на рисунке 17. При данной температуре диаграмма разделена на 3 поля: области существования твердых растворов, обладающих структурой тетрадимита (R), зона твердых растворов на основе Sb_2Se_3 , обладающих структурой антимонита (P), и двухфазная область между ними ($R+P$). Поля кристаллизации двух твердых растворов различной структуры (орторомбической и ромбоэдрической) в системе пересекаются по линии перехода перитектики в эвтектику, образуя желобовидную складку на поверхности ликвидуса системы. Изотермы в поле ромбоэдрической фазы указывают на сложную структуру поверхности ликвидуса. Квазибинарный разрез в данной системе стабильный. Изотермы здесь пересекаются под разными углами. Температуры непрерывно падают вдоль диагонали с наивысшей $700\text{ }^\circ\text{C}$, для Bi_2Se_3 , до минимума, отвечающего $595\text{ }^\circ\text{C}$ для состава с 5 мол. % Bi_2Se_3 . В минимуме наблюдается чашеобразная впадина вдоль данной диагонали.

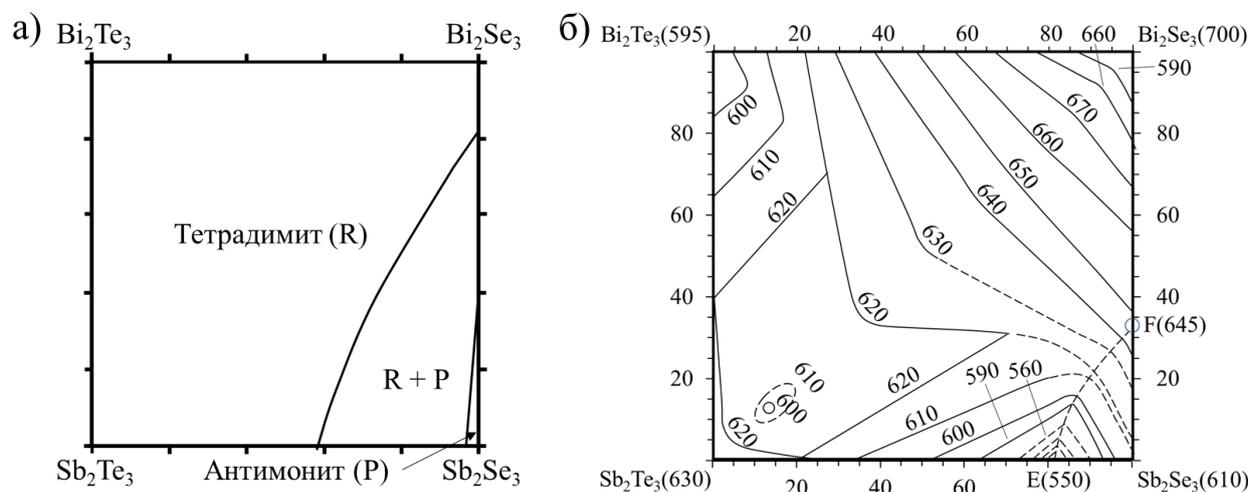


Рисунок 17. а) Изотермическое сечение фазовой диаграммы системы $Bi_2Se_3 - Sb_2Te_3 \leftrightarrow Bi_2Te_3 - Sb_2Se_3$ при $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$ [63] и б) изотермы (указана температура в $^\circ\text{C}$, составы – в мол. %) поверхности ликвидуса тройной взаимной системы [62].

В работе [62] исследовались диагональные разрезы $Bi_2Se_3 - Sb_2Te_3$ и $Bi_2Te_3 - Sb_2Se_3$. Система $Bi_2Se_3 - Sb_2Te_3$ является квазибинарной ($T - x$ диаграмма системы изображена на рисунке 18 а)), с неограниченной растворимостью компонентов друг в друге и с минимумом при 85 мол. % Sb_2Te_3 и $T = 595\text{ }^\circ\text{C}$. В данной системе твердые растворы построены по типу замещения. При увеличении содержания теллурида сурьмы в селениде висмута происходит увеличение параметров a и c элементарной ячейки, что связано с разницей радиусов замещающих атомов: уменьшение параметров при замене висмута сурьмой нивелируется замещением селена на теллур. Ячейка при этом растет больше в направлении перпендикулярном плоскости слоев, чем в направлении a (Рисунок 18 б)).

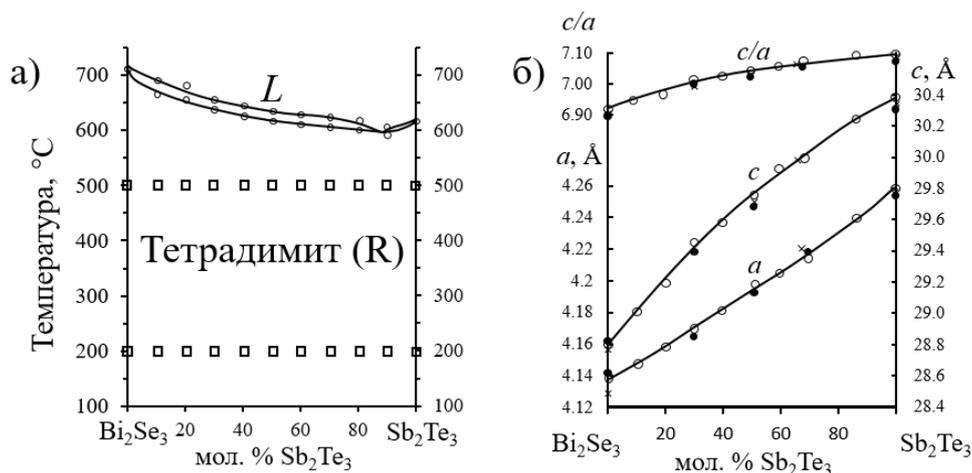


Рисунок 18. а) Фазовая диаграмма системы $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$; б) изменение параметров кристаллической решетки (a , c) твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ в зависимости от состава [62].

$T - x$ диаграмма неквазибинарного разреза $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ представлена на рисунке 19. Наблюдается ограниченная растворимость твердых растворов со стороны теллурида висмута (0 – 70 мол. % Sb_2Se_3) и селенида сурьмы (98,5 – 100 мол. % Sb_2Se_3). Точка эвтектики имеет координаты 86 мол. % Sb_2Se_3 и 600 °С, а линия вторичного выделения при 583 °С. Малая растворимость Bi_2Te_3 в Sb_2Se_3 объясняется тем, что при замещении селена на теллур происходит сильное искажение решетки и цепочечная структура Sb_2Se_3 становится термодинамически неустойчивой [62,63]. Авторами работы [62] была построена поверхность ликвидуса тройной взаимной системы $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$.

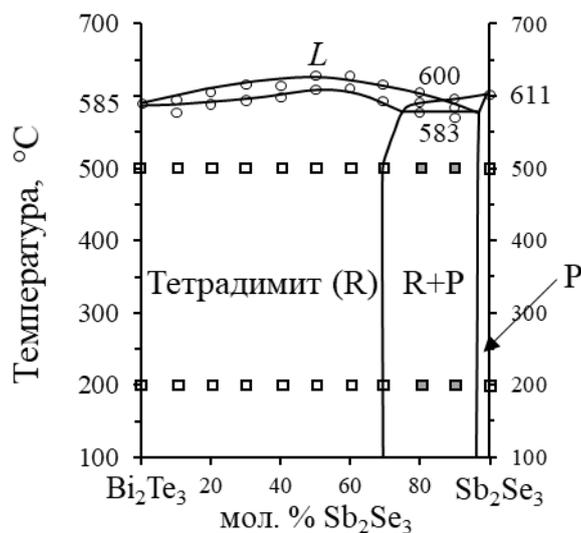


Рисунок 19. $T - x$ сечение неквазибинарного разреза $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ [62].

Несомненно, существование ромбоэдрической модификации будет возможно для некоторых составов твердых растворов из тройных взаимных систем $\underline{\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3}$ и $\underline{\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3}$, но подробных данных о фазовом равновесии в системах нет. Известно, что на неквазибинарном разрезе $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ структура тетрадимита устойчива только вблизи теллурида висмута и по данным РДА ширина твердых растворов не превышает 5 мол. % Sb_2S_3 [64]. Также есть информация о существовании некоторых составов твердых растворов $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2(\text{Te}_{1-y}\text{S}_y)_3$ и $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_3$, обладающих структурным типом тетрадимита, например, [24, 65-68].

Суммирование данных по существованию обширных областей 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 $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$, обладающих структурой тетрадимита, включая фазы упорядочения в анионной подрешетке, представлено в таблице 3.

Таблица 3 – Области существования фаз в твердых растворах A_2B_3 [69].

Тв. растворы	Структура	Диапазон существования твердых растворов
<i>Два катиона</i>		
$(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$	$R\bar{3}m$	Обладают структурой тетрадимита во всем диапазоне x
$(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$	$R\bar{3}m$	Обладают структурой тетрадимита в диапазоне $0 \leq x < 0,14$
	$Pnma$	Обладают структурой антимонита в диапазоне $0,475 \leq x \leq 1$
$(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$	$R\bar{3}m$	Обладают структурой тетрадимита во всем диапазоне x (885 – 600 °C) [41]
$(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{S}_3$	$Pnma$	Обладают структурой антимонита во всем диапазоне x
<i>Два аниона</i>		
$\text{Bi}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$	$R\bar{3}m$	Обладают структурой тетрадимита во всем диапазоне y
	$R\bar{3}m$	Сверхструктура с формулой $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$
$\text{Bi}_2(\text{Te}_y\text{S}_{1-y})_3$	$R\bar{3}m$	Тв. раствор вблизи Bi_2Te_3 ($y > 0,95$) и тв. р-р около фазы $\text{Bi}_{14}\text{Te}_{13}\text{S}_8$ ($0,5 \leq y \leq 0,66$) со структурой тетрадимита
	$Pnma$	Структура антимонита около Bi_2S_3
$\text{Bi}_2(\text{Se}_y\text{S}_{1-y})_3$	$R\bar{3}m$	Обладают структурой тетрадимита в диапазоне $0 \leq y < 0,07$
	$Pnma$	Обладают структурой антимонита в диапазоне $0,47 < y \leq 1$
$\text{Sb}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$	$R\bar{3}m$	Обладают структурой тетрадимита в диапазоне $0,42 < y \leq 1$
	$R\bar{3}m$	Сверхструктура с формулой $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se}$
	$Pnma$	Sb_2Se_3 растворяет в себе около 8 мольного процента теллура
$\text{Sb}_2(\text{Te}_y\text{S}_{1-y})_3$	$R\bar{3}m$ и $Pnma$	Во всем диапазоне y двухфазная область

$Sb_2(Se_{1-y}S_y)_3$	$Pnma$	Обладают структурой антимонита во всем диапазоне y
Тройная взаимная система $Bi_2Se_3 - Sb_2Te_3 \leftrightarrow Bi_2Te_3 - Sb_2Se_3$		
	$R\bar{3}m$	Обладают структурой тетрадимита в диапазоне до 40 мол. % Sb_2Se_3 на стороне $Sb_2Te_3 - Sb_2Se_3$ и до 20 мол. % на стороне $Bi_2Se_3 - Sb_2Se_3$
	$Pnma$	Узкая область около Sb_2Se_3 (не более 2% от общей площади диаграммы)
Тройная взаимная система $Bi_2S_3 - Sb_2Te_3 \leftrightarrow Bi_2Te_3 - Sb_2S_3$		
Точной фазовой диаграммы тройной взаимной системы нет	$R\bar{3}m$	Тв. растворы обладают структурой тетрадимита вблизи квазибинарного разреза $Sb_2Te_3 - Bi_2Te_3$ и $Bi_2Te_3 - Bi_2S_3$. На разрезе $Bi_2Te_3 - Sb_2S_3$ твердые растворы могут быть образованы до 5 мол. % Sb_2S_3 [64]. Известно, что составы близки $BiSbTe_2S$ кристаллизуются в ромбоэдрической структуре [24].
	$Pnma$	Тв. растворы обладают структурой тетрадимита вблизи квазибинарного разреза $Sb_2S_3 - Bi_2S_3$ и $Sb_2Te_3 - Sb_2S_3$.

1.3. Кристаллическая структура халькогенидов висмута, сурьмы и селенида индия.

В рассматриваемых системах практически все твердые растворы принадлежат к двум основным структурам (кроме разреза $Bi_2Se_3 - In_2Se_3$, для которой можно получить твердые растворы с пр.гр. $P6_1$): к семейству тетрадимитов (пр.гр. $R\bar{3}m$) и антимонитов (пр.гр. $Pnma$), причем оба из них обладают свойствами топологических изоляторов. Твердые растворы со структурой тетрадимита относятся к сильным ТИ, поверхностные состояния которых имеют нечетное количество точек Дирака вследствие наличия инверсионной симметрии и симметрии третьего порядка. Антимонит будет иметь четное количество точек Дирака на поверхностной зоне Бриллюэна и будет относиться к слабым ТИ [18]. Рассмотрим подробнее кристаллические структуры халькогенидов висмута и сурьмы.

Для халькогенидов висмута и сурьмы со степенью окисления (3+) A_2B_3 ($A - As, Sb, Bi$; $B - S, Se, Te$) реализуются 2 типа структур (Рисунок 20) – тетрадимита (минерал Bi_2Te_2S , пр. группа $R\bar{3}m$), антимонита или стибнита (минерал Sb_2S_3 , пр. группа $Pnma$). Структура минерала аурипигмента или орпимента (минерал As_2S_3 , пр. группа $P2_1/n$) реализуется только для халькогенидов мышьяка и твердых растворов на его основе. Свойства Z_2 топологических изоляторов проявляются только в структурном типе тетрадимита, но некоторые рассматриваемые квазибинарные разрезы твердых растворов имеют ограниченную растворимость одного компонента в другом, связанную с переходом структуры от $R\bar{3}m$ к $Pnma$, поэтому остановимся на рассмотрении этих двух структур.

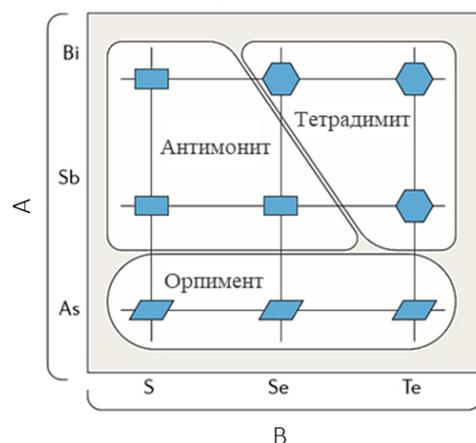


Рисунок 20. Схематическое изображение устойчивости различных структурных типов (тетрадимита, стибнита и аурипигмента) халькогенидов 5 группы A_2B_3 [70].

Из бинарных халькогенидов селенид сурьмы и сульфид висмута относятся к структурному типу антимонита (Sb_2S_3 , пространственная группа $Pnma$). Цепочечная структура создана бесконечной последовательностью А – В – А вдоль оси c , при этом каждая цепь соединена с остальными слабыми Ван-дер-Ваальсовыми связями (Рисунок 21 а)). Одна из таких связей замыкает шестичленный цикл из атомов металла и халькогена (Рисунок 21 в)). Сдвоенные цепи соединяются по связям Sb – Se в ленты $[Sb_4Se_6]_n$, параллельные осям a и c , что придает кристаллу совершенную спайность по плоскости (010) и слабые связи, перпендикулярные этой плоскости. Атомы располагаются в пяти неэквивалентных положениях: два для Sb и три для Se, и элементарная ячейка содержит четыре формульные единицы [55,71].

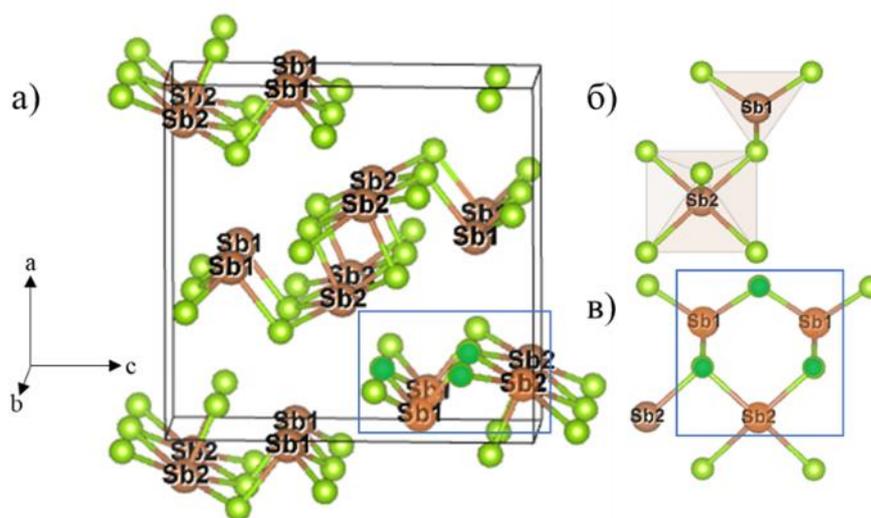


Рисунок 21. Структурный тип антимонита. а) элементарная ячейка Sb_2Se_3 , б) окружение двух неэквивалентных позиций атомов металла и в) выделенный фрагмент в элементарной ячейке, показывающий шестичленный цикл в структуре антимонита [71].

Теллурид сурьмы, селенид и теллурид висмута принадлежат к структурному типу тетрадимита (структурный тип $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$, пространственная группа $R\bar{3}m$), в основе которой лежит девятислойная упаковка атомов халькогена, в которой две трети октаэдрических пустот заняты атомами металла. Ромбоэдрическую решётку типа тетрадимита можно рассматривать как гексагональную слоистую структуру, представляющую последовательность трех пятислойных пакетов: $-\text{[V}^{\text{I}}\text{-A-V}^{\text{II}}\text{-A-V}^{\text{I}}\text{]}_0 - \text{[V}^{\text{I}}\text{-A-V}^{\text{II}}\text{-A-V}^{\text{I}}\text{]}_{1/3} - \text{[V}^{\text{I}}\text{-A-V}^{\text{II}}\text{-A-V}^{\text{I}}\text{]}_{2/3} -$, где нижний индекс указывает на смещение слоев относительно оси z (Рисунок 22). Связь между атомами внутри пентаслоев ($\text{V}^{\text{I}}\text{-A-V}^{\text{II}}\text{-A-V}^{\text{I}}$) в основном ковалентная (доля ионности в связи присутствует, но мала, и зависит от соотношения электроотрицательности атомов А и В), а между пентаслоями, а именно между атомами халькогенов слоев $\text{V}^{\text{I}} \cdots \text{V}^{\text{I}}$, действуют Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия. Слои располагаются подобно плотнейшей кубической упаковке, и атомы в слоях А и V^{II} обладают октаэдрическим окружением, а для атомов в слое V^{I} реализуется окружение сильно искаженного октаэдра (3+3) – слой халькогена соседнего пакета значительно удален по сравнению с ближайшим слоем атомов металла [33]. Поэтому в анионной подрешетке существуют две неэквивалентные позиции: анион V^{II} , располагающийся в центре пятислойного пакета, и анион V^{I} , находящийся на границе пакета, что приводит к упорядочению в анионной подрешетке. Во многих исследованиях было показано, что есть сверхупорядочение в анионной подрешетке при замещении теллура селеном или серой [69 и 72]. Из-за того, что позиция внутри пятислойного пакета V^{I} имеет октаэдрическое окружение, что позволяет лучше распределять электронную плотность, чем во внешнем слое халькогена V^{II} , имеющего окружение сильно искаженного октаэдра 3+3, то более электроотрицательный халькоген сначала будет занимать позицию V^{I} , до тех пор, пока слой не заполнится полностью. При этом образуется следующий вид ячейки: $[\text{Te-A-Se(S)-A-Te}]_0 - [\text{Te-A-Se(S)-A-Te}]_{1/3} - [\text{Te-A-Se(S)-A-Te}]_{2/3}$. Некоторые авторы уверены, что такую структуру можно выделить как отдельную фазу по данным рентгенодифракционного анализа [73]. На рентгенограмме таких структур наблюдаются 2 дополнительных пика отвечающих, соответственно, индексам Миллера (1 0 7) и (0 0 12) [74]. Далее более ЭО халькоген будет статистически замещать атомы менее ЭО халькогена во внешних слоях. Но наличие данного упорядочения видно вплоть до замещения всего теллура (т. е. для $\text{A}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$ это выполняется при $0,33 \leq y < 1$). Также можно предположить, что две неэквивалентные позиции V^{II} и V^{I} могут повлиять на преимущественное место образования точечных дефектов в структуре, что и было найдено с помощью квантово-химических расчетов [72,75]. Было найдено, что есть различия в энергиях образования дефектов – низкоэнергетические антиструктурные дефекты будут образовываться преимущественно в положении V^{II} , а вакансии халькогена – в слое V^{I} . Доказательств возможного упорядочения в катионных подрешетках не было найдено.

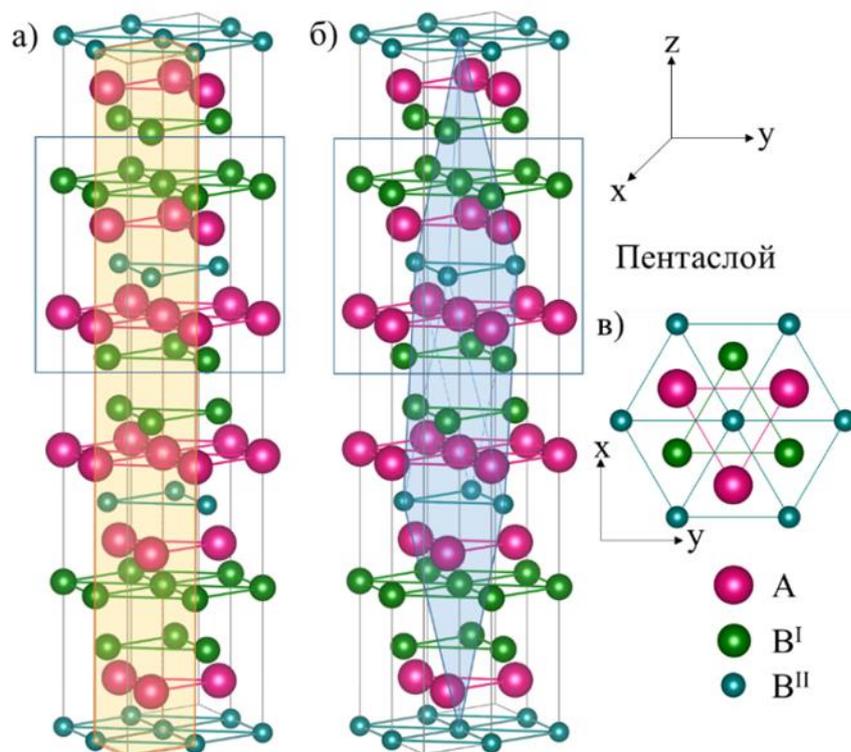


Рисунок 22. Кристаллическая структура халькогенидов висмута и сурьмы со структурой тетрадимита. Выделенная в плотнейшей кубической упаковке а) гексагональная и б) ромбоэдрическая элементарная ячейка с пентаслоем внутри синего квадрата и в) вид на элементарную ячейку сверху вдоль z-направления [33].

При этом нельзя утверждать об полном отсутствии разупорядочения в анионных слоях: нет ни одной причины, по которой в составе, отвечающему полностью упорядоченному соединению $A_2B_2^{II}B^I$, не будут образовываться «антиструктурные» дефекты $B_{B(II)}^I$ и $B_{B(I)}^{II}$. Работ, исследующих разупорядочение в анионной подрешетке, немного. Так, для твердого раствора Bi_2Te_2Se уточнение структуры по порошковым данным по методу Ритвельда показало, что в состав внутреннего слоя B^{II} входит 8,5% Te и во внешнего слоя B^I – 4,3% Se [76], что согласуется с данным STM, показывающие, что во внешнем слое B^I разупорядочения не более 5% Se [73]. Для состава Sb_2Te_2Se разупорядочение в пентаслое $-(Te-Sb-Se-Sb-Te)-$ изучалось дифракцией фотоэлектронов и с помощью метода Ритвельда, но никаких данных о наличие разупорядочения внутри слоя не было получено [77, 78]. В родоначальном соединении структурного типа тетрадимита Bi_2Te_2S разница в размерах атомов серы и теллура велика, так что было высказано предположение, что образование полностью упорядоченного пентаслоя (Te-Bi-S-Bi-Te) невозможно, и структуру нужно представлять как $Bi_{14}S_8Te_{13}$, где пентаслой можно записать как $(Te_6S-Bi_7-TeS_6-Bi_7-Te_6S)$. [79] Позже, при уточнении структуры порошковых данных γ -тетрадимита состава $Bi_2S_{1.11}Te_{1.89}$ по методу Ритвельда, было показано, что позиция B^{II}

полностью заполнена серой; позиция B^I расщеплена на две, смещенных относительно друг друга по оси z – первую позицию занимают только атомы теллура, а вторую – только атомы серы, смещенных ближе ко второму слою, состоящему из висмута, при этом соотношение $Te:S$ в позиции B^I примерно 4:1 [80].

На фазовых диаграммах между металлом и A_2B_3 со структурой тетрадимита наблюдается серия фаз с большим мольным содержанием металла, обладающих также ромбоэдрической кристаллической структурой с пространственной группой $R\bar{3}m$ или $P\bar{3}m1$. Формулу фаз можно выразить как $(A_2)_n(A_2B_3)_m$. Эти соединения обладают упорядоченной структурой расположения металлических блоков и пятислойных пакетов (Рисунок 23), а связь между блоками металла и тетрадимитовыми пакетами ван-дер-Ваальсова. Некоторые фазы, например, $n:m = 1:1$ и $1:2$, что соответствует стехиометрии A_4B_3 и AB , можно получить в виде отдельных монокристаллов, но некоторые более сложные члены ряда довольно сложно вырастить в виде кристаллов из-за ограниченного диапазона температурной стабильности [81].

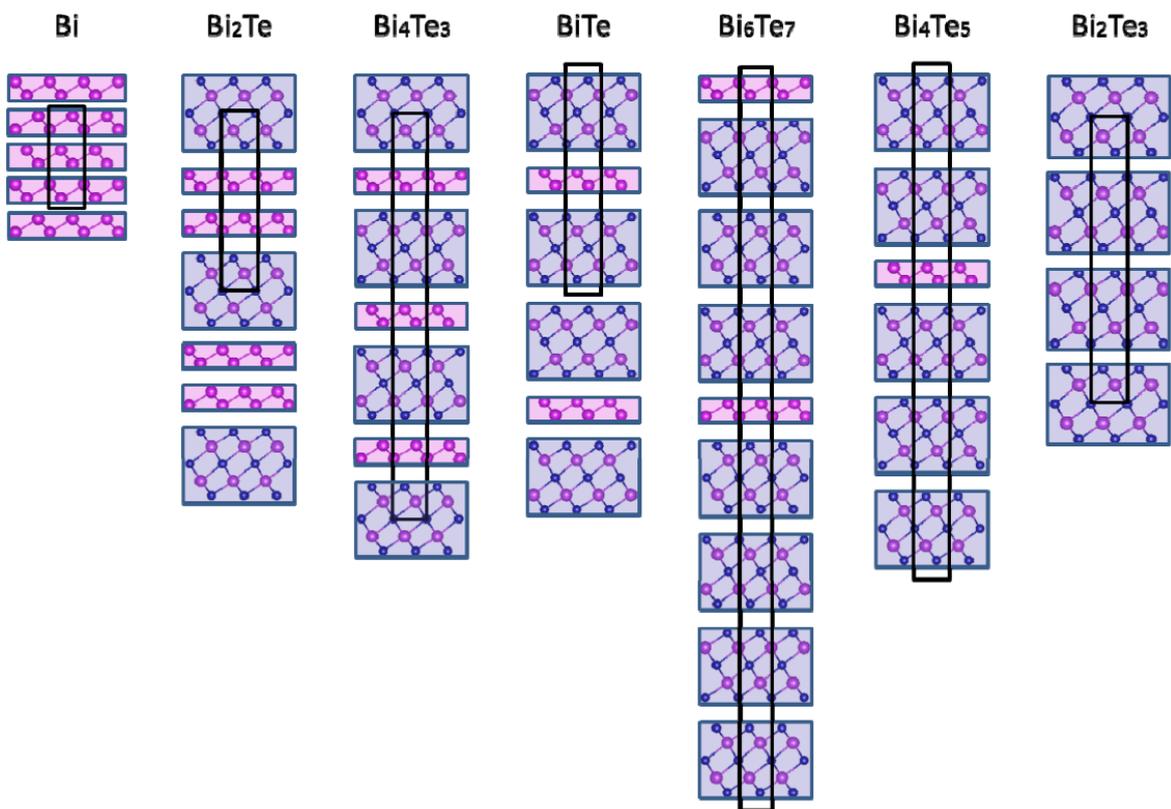


Рисунок 23. Серия фаз $(Bi_2)_n(Bi_2Te_3)_m$. Атомы Bi и атомы Te изображены в виде розовых и синих кружков, а бислои висмута Bi_2 и пятислойные пакеты Bi_2Te_3 – в розовых и синих прямоугольниках, соответственно. Различные последовательности укладки блоков и пакетов приводят к различной стехиометрии, для каждой из которых выделена черным прямоугольником элементарная ячейка [81].

1.4. Легирование топологических изоляторов.

Как и для обычных полупроводников, для изменения свойств ТИ используется легирование. Здесь рассматривается влияние примесных атомов на свойства топологических изоляторов без значительного изменения структуры бинарного халькогенида. По взаимодействию с ТИ легирующие добавки можно разделить на два вида – магнитные (Fe, Mn, V и т.д.) и немагнитные примеси (Ag, Ga и т.д.). Из-за наличия симметрии по отношению к обращению ко времени для ТИ со структурой тетрадимита немагнитные примеси практически не влияют на топологические свойства рассматриваемых ТИ; в противоположность им, магнитные примеси будут оказывать значительный эффект на поверхностную проводимость, так как введение данных примесей может вызывать появление запрещенной зоны в поверхностном состоянии и нарушить обратно-временную симметрию. Это может привести к интересным физическим явлениям, таким как магнитный монополю [82] и квантовый аномальный эффект Холла (КАЭХ) [83]. Хотя за счет легирования и можно уменьшить концентрацию носителей заряда, но при этом неизбежно будут образовываться дефекты в структуре (компенсированный кристалл).

Из немагнитных примесей в ТИ вводились следующие элементы: Ag, Ga, Mg, In, Ca, Cu, Sn и Cd [84-90]. Такие примеси влияют на концентрацию носителей заряда, на магнетосопротивление, термоэлектрические параметры соединений; также при введении некоторых примесей можно получать сверхпроводящие фазы. Есть два пути встраивания примесного атома: замещение одного из атомов в решетке тетрадимита или встраивание между слоями в структуре. Для меди и серебра реализуются оба варианта; для остальных элементов – замещение. Сверхпроводимость возникает в селениде висмута при добавлении малых количеств следующих элементов: Cu, Sr, Nb, Tl, Pd. Максимальное значение температуры перехода в сверхпроводящую фазу достигается для $Pd_xBi_2Te_3$ ($x = 0,15; 0,3; 0,5; 1$) и составляет $T_c = 5,5$ К. Данные о влиянии различных легирующих примесей на свойства халькогенидов висмута и сурьмы приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Влияние легирующих примесей на свойства халькогенидов висмута и сурьмы A_2B_3 (A = Bi, Sb; B = Te, Se).

	Эффект легирования			
	Состав	Сверхпроводимость	Термоэлектричество	Транспортные свойства

Ag	$\text{Ag}_x\text{A}_{2-x}\text{B}_3$ ($x < 0,12$) $\text{Ag}_x\text{A}_2\text{B}_3$ ($x < 0,15$) (A = Bi, Sb; B = Te, Se) [84]		Улучшение термоэлектрического коэффициента, сопротивления и теплопроводности [84]	
Cu	$\text{Cu}_x\text{A}_{2-x}\text{B}_3$ ($x < 0,12$) $\text{Cu}_x\text{A}_2\text{B}_3$ ($x < 0,15$) [85]	$T_c < 3,8$ К [85]		
Ga	$\text{Ga}_x\text{A}_{2-x}\text{B}_3$ ($x < 0,03$) [84]			Увеличение подвижности носителей заряда, увеличение количества дефектов [84]
Mg	$\text{Mg}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ [86]			Изменение сопротивления [86]
Sn	$\text{Bi}_{1,08}\text{Sn}_{0,02}\text{Sb}_{0,9}\text{Te}_2\text{S}$ [87]			Уменьшение числа носителей заряда, увеличение ширины ЗЗ [87]
Cd	$\text{Cd}_{0,02}\text{Bi}_{1,998}\text{Se}_3$ [88]			Увеличение вакансий селена для Bi_2Se_3 , p - n переход [88]
Ca	$\text{Ca}_{0,01}\text{Bi}_{1,99}\text{Se}_3$ [89]			Смещение уровня Ферми в ЗЗ, p - n переход [89]
Pd	$\text{Pd}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ($x = 0,15, 0,3, 0,5, 1$) [90]	$T_c = 5,5$ К [90]		

При введении **магнитных примесей** нарушается обратно-временная симметрия, при этом поверхностное состояние имеет запрещенную зону небольшой ширины. В литературе предполагается, что при таком переходе можно наблюдать некоторые интересные физические явления [82, 91, 92]. Элементы, входящие в ТИ как магнитные примеси – это Fe, Mn, Cr, Co и V. Аналогично, как и для немагнитной примеси, существуют два варианта встраивания легирующего элемента. Для железа реализуются оба пути легирования; для марганца – первый путь, для хрома – второй путь.

Примесь железа при небольших концентрациях сначала замещает в структуре атомы висмута с образованием структуры типа $\text{Fe}_x\text{Bi}_{2-x}\text{B}_3$ (для $x < 0,15$), а при увеличении концентрации

происходит встраивание железа между пятислойными пакетами с образованием фазы $\text{Fe}_x\text{Bi}_2\text{V}_3$. При легировании железом для селенида висмута происходит уменьшение концентрации носителей заряда за счет уменьшения количества вакансий селена за счет изменения в ионности связи, так как железо входит в структуру в степени окисления Fe^{3+} . От количества встроенного железа (x) зависит подвижность носителей заряда [84], что может быть связано с тем, что ухудшается качество кристаллов при внедрении в структуру большого количества атомов железа. Также в работе [93] отмечено, что в данной системе есть фазовый переход второго рода ферромагнетик-антиферромагнетик при составе $\text{Fe}_{0,025}\text{Bi}_2\text{Te}_3$. При этом вещество становится изолятором, и его физические свойства, такие как магнитное сопротивление и эффект Холла, сильно изменяются. Максимальное количество железа, которое может встроиться в решетку – до двух молярных процентов (состав $\text{Fe}_{0,1}\text{Bi}_2\text{Te}_3$).

Марганец предпочтительно замещает атом висмута в структуре с образованием твердого раствора $\text{Mn}_x\text{A}_{2-x}\text{Se}_3$. При этом происходит уменьшение концентрации носителей заряда. Для твердого раствора на основе селенида висмута известно, что он становится полупроводником p -типа при $x > 0,05$ [94]. Обнаружено, что пленки структуры $\text{Mn}_x\text{A}_{2-x}\text{V}_3$ [95] демонстрируют ферромагнетизм на кривых магнетосопротивления. Также учеными было обнаружено [96], что поверхностные состояния в теллуриде висмута, допированном марганцем, можно контролировать, изменяя количество марганца (x).

Хром оказывает значительное влияние на магнитные и электрические свойства ТИ. Пленка $\text{Cr}_{0,46}(\text{Bi}_{0,22}\text{Sb}_{0,78})_2\text{Te}_3$ проявляла КАЭХ уже при температуре 2К (не легированный при температуре 0,3 К) [97]. Пленки проявляют огромный контролируемый спин-орбитальный крутящий момент (*spin-orbit torques*), что позволяет их использовать как материал для полевых транзисторов [98].

1.5. Влияние точечных дефектов на свойства кристаллов со структурой тетрадимита.

1.5.1. Дефекты в кристаллической структуре веществ и их влияние на свойства получаемых материалов.

При температурах выше абсолютного нуля всегда наблюдается образование собственных дефектов и, как следствие, отклонение от стехиометрии вещества. В данной работе будут использоваться обозначения, предложенные Крёгером и Винком [99]. Так, существуют три основных типа атомных дефектов:

1. В выросшем кристалле остались **свободные узлы решетки**, которые должны быть заняты в идеальном упорядоченном кристалле. Такие дефекты называются **вакансиями** и обозначаются V_A^x .
2. Атомы занимают **междоузельные** положения, которые должны быть свободны в идеальном упорядоченном кристалле. Такой тип дефектов называют междоузельные атомы и обозначают A_i^x .
3. В кристалле АВ **атомы** находятся **не в своих позициях, или узлах**, а в узлах, предназначенных для другого типа атомов. Такие дефекты называют **антиструктурными** A_B^x , а про такие атомы говорят, что они находятся в чужих узлах.

Также для данных структурных элементов записывают квазихимические реакции с участием дефектов, для которых действуют условия сохранения массы и заряда. Но присутствует еще одно ограничение – для идеально упорядоченного твердого тела количество узлов каждого типа фиксировано в соответствии с кристаллической структурой, и данное соотношение не должно меняться в процессе реакции. Поэтому в стехиометрическом кристалле АВ дефекты возникают в виде **комбинаций дефектов**, и для них записывают 6 типов собственного атомного разупорядочения – 3 симметричных, включающих в себя дефекты одинакового типа, и 3 асимметричных.

Симметричные типы:

1. Разупорядочение по Шоттки: V_A^x и V_B^x .
2. Междоузельное разупорядочение: A_i^x и B_i^x .
3. Антиструктурное или антиизоморфное разупорядочение: A_B^x и B_A^x .

Асимметричные типы можно рассматривать как комбинацию симметричных:

4. Дефекты по Френкелю: V_A^x и A_i^x .
5. Вакансии и атомы, занимающие чужие узлы: V_A^x и A_B^x .
6. Междоузельный атом и антиструктурный дефект: A_i^x и B_A^x .

Если предположить, что заряженные и нейтральные примесные атомы и дефекты распределены по всем доступным для них узлам решетки, то возникает такое положение, когда некоторые из них окажутся в соседних местах решетки, образуя **ассоциаты дефектов**. Как правило, физические свойства ассоциатов дефектов отличаются от суммы свойств образующих их простых дефектов, а поэтому их целесообразнее рассматривать как новую разновидность

дефектов в кристаллической решетке. Все рассматриваемые дефекты могут создавать в запрещенной зоне занятые или свободные энергетические уровни, и, таким образом, находиться в нейтральной или ионизированной форме. Помимо влияния на электронное строение и свойства кристаллов, дефекты и примесные атомы влияют на физические свойства получаемых веществ.

Рассматривая реальные кристаллы, стоит упомянуть также о линейных дефектах – *дислокациях* и *двойниковых границах*, часто наблюдаемых для кристаллов, выращенных из расплава. Образование блочных структур, мозаичных структур, полосчатой тонкой структуры в кристалле (полигонизацию) можно свести к карте распределения дислокаций в нем, или к возникновению пространственной дислокационной сетки. Она появляется при перемещении и взаимодействии дислокаций под влиянием напряжений, появляющихся в ходе роста кристалла. В кристаллах наблюдаются ростовые и деформационные напряжения и дислокации. Условия создания дислокаций разнообразны, но все они сводятся к наличию флуктуаций при росте кристалла. Они возникают при неполном срастании зародышей, наличию примесных включений (появляются в растущем кристалле малоугловые границы), а также при выделении второй фазы; при неравномерном росте с неплоским фронтом кристаллизации, наличии температурных колебаний, механических напряжений, например, случайных вибраций в ходе роста, термических напряжений или неравномерном охлаждении кристалла. Объемные остаточные напряжения в кристаллах (ростовые напряжения), и, как следствие, часть дислокаций, вызванных ими, можно снять (снизить концентрацию дислокаций) за счет дополнительного отжига кристалла. Деформационные напряжения порождают сдвиговые дислокации, связанные с пластической деформацией в кристаллах по некоторым кристаллографическим плоскостям и создающиеся под действием термоупругих напряжений. При наличии дислокаций внутри кристалла облегчаются процессы образования и исчезновения точечных дефектов по той причине, что нет необходимости диффузии дефектов к внешней поверхности кристалла, но, взаимодействуя с дислокациями, дефекты и примесные атомы «закрепляют» дислокацию, уменьшая ее подвижность. *Двойники* представляют из себя кристаллический комплекс, блоки которого соединяются либо двойниковой плоскостью, либо осью. Двойниковая граница, соединяющая две части кристалла, может быть как регулярной, созданной в кристаллах однотипными сетками неизменной формы, так и нерегулярной, содержащей в себе двойнивающие дислокации. Возникновение двойников происходит по тем же причинам, что и образование дислокаций. В ряде случаев скопление дислокаций в кристалле также приводит к двойникованию. Линейные дефекты оказывают большое влияние на кристаллизацию и на механические и электрические свойства получаемых кристаллов [36, 100].

1.5.2. Влияние точечных дефектов на свойства веществ в кристаллах со структурой тетрадимита.

Тип и концентрация точечных дефектов в кристаллах определяют электрофизические свойства полупроводниковых материалов. Сперва будут рассмотрены типы дефектов для бинарных тетрадимитов тройных взаимных систем – Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , а потом – типы дефектов, возникающие в твердых растворах на их основе: $\text{Bi}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$, $\text{Sb}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$, $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-y}\text{S}_y)_3$, $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$, $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$, $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$, $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ и $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2(\text{Te}_{1-y}\text{S}_y)_3$ и имеющих тот же структурный тип.

1.5.3. Дефекты в кристаллах бинарных халькогенидов.

Для полупроводников, состоящего из элементов, близких по радиусу и схожих по электроотрицательности (или, говоря иначе, связь между атомами в веществе будет обладать большой долей ковалентности), преимущественным типом дефектов будут антиструктурные атомы. В соединениях, состоящих из атомов, имеющих отличия в радиусе и электроотрицательности, преимущественным типом дефектов будут вакансии, причем вакансии будет образовывать атом с меньшим радиусом [101]. Междоузельное разупорядочение обычно наблюдается в фазах, один из элементов которого разительно отличается по размеру от других (цинк [102] и медь [103] в селениде висмута и медь в теллуриде висмута [104]). Однако, из-за наличия в структуре ван-дер-Ваальсового зазора между двумя атомами халькогена, различные атомы могут встроиться туда с созданием дефектов, а именно междоузельных атомов, но, тем не менее, такие дефекты не будут являться преимущественными для данного типа структуры. Стоит отметить, что для структурного типа тетрадимита в анионной подрешетке существуют две неэквивалентные позиции $[\text{V}^{\text{I}}-\text{A}-\text{V}^{\text{II}}-\text{A}-\text{V}^{\text{I}}]$. Окружение аниона V^{II} в центре пятислойного пакета близко к октаэдрическому окружению атомами металла из двух соседних слоев катионов, в отличие от аниона, находящегося на границе пятислойного пакета V^{I} – он стабилизирован ближайшим слоем катионов и слоем халькогена соседнего пакета, и имеет окружение сильно искаженного октаэдра (3+3). Неэквивалентность окружения анионов в структуре может повлиять на слой, в котором преимущественно будет образовываться различные дефекты.

Доминирующие типы дефектов в соединениях Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 были определены экспериментально и с помощью расчетов.

Квантовые расчеты энергии образования дефектов проводили в программе VASP в рамках теории функционала плотности (DFT) с базисом ППВ (PAW) с учетом спин-орбитального взаимодействия (COB), (PBE-функционал использовался для оценки обменной и

корреляционной энергии с отсечкой энергии 300 эВ [72] и 250 эВ [75] и без учета спин-орбитального взаимодействия (в работе [105] GGA-функционал применялся для приближенного расчета обменной и корреляционной энергии с отсечкой энергии 250 эВ и в работе [106] PW91 с отсечкой энергии в 400 эВ). Учет спин-орбитального взаимодействия приводил к тому, что смещались дно зоны проводимости (ДЗП), потолок валентной зоны (ПВЗ) и изменялись ширины запрещенной зоны (ЗЗ). Также без учета COB энергия образования антиструктурного дефекта Se_{Bi}^{\bullet} в селениде висмута оказалась ниже вакансий селена $V_{Se(I)}^{\bullet\bullet}$, сделав его преимущественным в области избытка металла; для остальных бинарных халькогенидов учёт COB на тенденции в поведении дефектов не оказывает. Стоит отметить, что в данных работах не учитывались области существования бинарных халькогенидов (области возможного отклонения от стехиометрии) и не рассматривались энергии образования ассоциатов дефектов или влияние присутствия в кристалле идентично и противоположно заряженных дефектов на их энергию образования.

Во всех приведённых расчетах было показано, что позиция V^{II} лучше стабилизирует атом металла, чем позиция V^I . Поэтому антиструктурные дефекты M'_{Chal} с низкой энергией образуются в позициях V^{II} : энергии образования антиструктурных дефектов для позиции V^{II} и V^I для Sb_2Te_3 соответствуют 0,2 и 0,3 эВ, а для Bi_2Se_3 0,4 и 0,9 эВ. Аналогичным образом вакансии халькогена образуются преимущественно на месте V^I [72]. Энергия образования дефектов и положение уровней этих дефектов в запрещённой зоне изображены на рисунке 24.

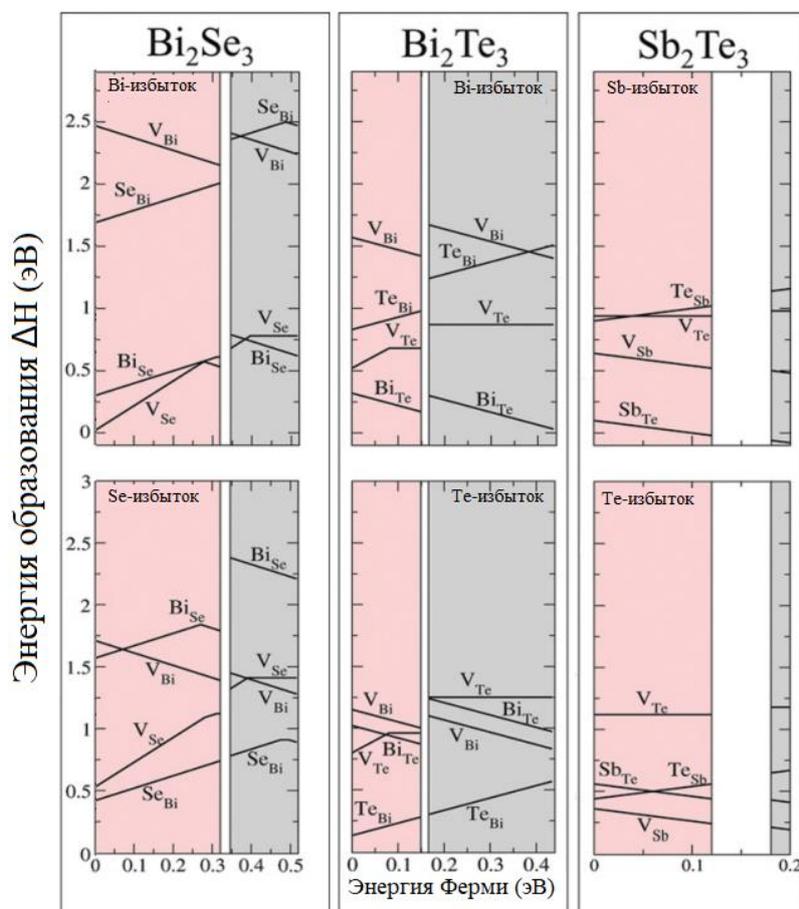


Рисунок 24. Влияние учета COB на энергию образования дефектов и положений уровней этих дефектов в запрещённой зоне в условиях роста кристалла с избытком металла (верхняя часть) и избытком халькогена (нижняя часть). Розовая область – запрещенная зона (ЗЗ) с учетом COB, серая – без учета COB; 0 соответствует энергии Ферми [72].

Расчеты, проведенные для селенида висмута, показывают, что он обладает электронной проводимостью (является полупроводником *n*-типа), вне зависимости от отклонения от стехиометрии: при избытке селена доминирующим типом дефекта является положительно заряженный антиструктурный дефект $\text{Se}_{\text{Bi}}^{\bullet}$, и при избытке висмута – дважды положительно заряженная вакансия $\text{V}_{\text{Se}(1)}^{\bullet\bullet}$, расположенная в позиции V^1 . При учете и без учета COB оба дефекта имеют наименьшие энергии образования по сравнению с другими рассматриваемыми дефектами, формируют мелкие донорные уровни в ЗЗ, и дают электроны в систему, тем не менее при учете спин-орбитального взаимодействия [72] вакансия селена $\text{V}_{\text{Se}(1)}^{\bullet\bullet}$ станет доминирующим дефектом в кристалле, обладающим избыточным количеством атомов висмута по сравнению со стехиометрией [72,105].

В отличие от селенида висмута, теллурид висмута обладает как электронной, так и дырочной проводимостью из-за присутствия в кристаллах антиструктурных дефектов,

обладающих наименьшей энергией образования (можно получить полупроводник *n*- или *p*-типа), и эта энергия гораздо ниже, чем для селенида висмута. Авторы статьи [75] объясняют это более близкими ионными радиусами и значениями электроотрицательности висмута и теллура (в сравнение с висмутом и селеном). Равно как и для Bi_2Se_3 , при избытке теллура доминирующим типом дефекта является положительно заряженный антиструктурный дефект $\text{Te}_{\text{Bi}}^{\bullet}$. Различие наблюдается в области избытка висмута, где энергия образования отрицательно заряженного антиструктурного дефекта $\text{Bi}'_{\text{Te(II)}}$ ниже, чем для вакансии теллура $V_{\text{Te(I)}}^{\bullet\bullet}$ [105].

Теллурид сурьмы обладает дырочной проводимостью вне зависимости от отклонения от стехиометрии и является полупроводником *p*-типа [105]. Так, при гипотетическом избытке теллура, отрицательно заряженная вакансия сурьмы V'_{Sb} обладала бы наименьшей энергией образования; так же по расчетам в этой области близко к энергии образования вакансии располагаются два антиструктурных дефекта – отрицательно заряженный $\text{Sb}'_{\text{Te(II)}}$ и положительно заряженный $\text{Te}_{\text{Sb}}^{\bullet}$. В области существования Sb_2Te_3 – при избытке металла – самым устойчивым дефектом является отрицательно заряженный антиструктурный дефект $\text{Sb}'_{\text{Te(II)}}$ [72, 106]. Концентрация антиструктурных дефектов в теллуриде сурьмы ($\approx 10^{21} \text{ см}^{-3}$ [75]) выше, чем в теллуриде висмута, и объясняется очень близкими ионными радиусами и значениями электроотрицательности сурьмы и теллура.

Рассмотрим теперь изучение дефектной структуры бинарных халькогенидов с помощью экспериментальных данных. Изучение преимущественного места формирования антиструктурных дефектов и вакансий в анионной подрешетке не проводилось.

Авторы статьи [29] определили не только область гомогенности селенида висмута и ширину запрещенной зоны, но и тип дефектов, дающих электронную проводимость, их энтальпию образования (и константу образования), энтальпию и константу ассоциации дефектов. Предположение о том, что основным типом дефектов являются вакансии селена, строится на двух факторах. Во-первых, схожесть поведения изотермических кривых концентрацией носителей заряда образцов и температурную зависимость холловского коэффициента, отождённых при контролируемом давлении паров селена, полученных для селенида и сульфида висмута, для которого доминирующим типом дефектов являются вакансии серы. Во-вторых, фаза над твердым Bi_2Se_3 при различных температурах состоит в основном из молекул Se_2 .

Так, было определено, что концентрация единожды ионизированных вакансий V_{Se}^{\bullet} пренебрежимо мала по сравнению с концентрацией дважды ионизированных вакансий $V_{\text{Se}}^{\bullet\bullet}$, энтальпия образования вакансии $H_{V_{\text{Se}}}^0 = (1,8 \pm 0,3) \text{ эВ}$, энтальпия ионизации вакансии практически равна нулю, и логарифм константы ионизации вакансий $\log K_{V_{\text{Se}}}^0 = 24 \pm 2$. Уже

подчеркнутая аналогия между сульфидом и селенидом висмута позволила интерпретировать скачок на температурных зависимостях коэффициента Холла и дальнейшее линейное изменение $\log R_{\text{Hall}}$ в области средних температур ($60^\circ\text{C} < T < 350^\circ\text{C}$) как возникновение неионизированного ассоциата селеновых вакансий $(V_{\text{Se}} V_{\text{Se}})^x$, с $H_{\text{ass}}^0 = - (0,11 \pm 0,04)$ эВ и $\log K_{\text{ass}}^0 = -17,88$ при $n = 3,12 \times 10^{19}$, которые становятся преобладающими при температурах ниже 550°C . [29]

Предположение о существовании вакансий в селениде висмута так же подтверждается дополнительными данными другой группы ученых. Существование вещества только в области избытка металла совокупно с данными о меньшей, по сравнению с рассчитанной, экспериментально определяемой плотности вещества, исследованием рассеяния носителей заряда на дефектах в бинарных халькогенидах висмута и сурьмы и полученными зависимостями коэффициентов диффузии от парциального давления селена показывают, что для Bi_2Se_3 преимущественным типом носителей заряда являются положительно заряженные вакансии селена [107-109]. В данных работах также не учитывалась разница в энергиях образования вакансий в неэквивалентных положениях в анионной подрешетке. Но благодаря изучению влияния различных допантов (Sb [110], In [108], Pb [109]) на изменение транспортных коэффициентов (температурных зависимостей электропроводности и теплопроводности, холловского коэффициента и коэффициента Зеебека) и спектров отражения допированных кристаллов Bi_2Se_3 было предсказано существование антиструктурных дефектов Bi'_{Se} , энергия образования которых сопоставима с энергией образования вакансий ($E_{V_{\text{Se}}^{\bullet\bullet}} = 0,609$ и $E_{\text{Bi}'_{\text{Se}}} = 0,594$ эВ, соответственно [109], а их концентрация в несколько раз меньше концентрации вакансий ($n_{V_{\text{Se}}^{\bullet\bullet}} = 1,3 \times 10^{19}$ и $n_{\text{Bi}'_{\text{Se}}} = 1,08 \times 10^{18}$ см^{-3} , соответственно [111]).

Для теллурида висмута и сурьмы преимущественным типом дефектов являются антиструктурные: как отрицательно заряженные Sb'_{Te} и Bi'_{Te} , так и положительно заряженный $\text{Te}_{\text{Bi}}^{\bullet}$ для Bi_2Te_3 . Данные о существовании антиструктурных дефектов для теллурида висмута были получены сравнением рассчитанной плотности из данных РДА с прецизионными измерениями плотности отожжённых при равновесии с жидкостью определённого состава кристаллов как p -, так и n -типа, а также с помощью определения концентрации носителей заряда [112], а для теллурида сурьмы – с помощью точного определения количественного отклонения от стехиометрии (энергодисперсионной РСА), концентрации носителей заряда (из значения частоты плазменного резонанса, полученных из спектральных зависимостей коэффициента отражения инфракрасного излучения), параметров элементарной ячейки a и c (РДА) и экспериментальной плотности выращенного кристалла d [113]. В этих теллуридах присутствуют вакансии халькогена, концентрация которых для теллурида сурьмы $n_{V_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}} = 2,2 \times 10^{19}$ и висмута

$n_{V_{Te}^{**}} = 4,6 \times 10^{18}$, соответственно [111]. Проведение квантово-химического расчета (хюккелевское приближение молекулярных орбиталей, расширенное на базис всех валентных орбиталей, реализованное в программе TOPOLOGY) полярности связи (эффективный заряд на висмуте $p_{Bi} = +1,067$ и сурьме $p_{Sb} = +0,6268$ в теллуридах), энергии образования антиструктурных дефектов ($E_{Sb'_{Te}} = 0,352$ и $E_{Bi'_{Te}} = 0,496$ эВ, соответственно) [114] и определение концентрации антиструктурных дефектов для теллурида висмута и сурьмы ($n_{Sb'_{Te}} = 11,8 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и $n_{Bi'_{Te}} = 1,68 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [111]) в области избытка металла доказывает, что для более ионных кристаллов вероятность формирования антиструктурных дефектов меньше, чем для более ковалентных соединений.

В таблице 5 представлены преобладающие типы дефектов и созданные ими тип и концентрация носителей заряда в бинарных халькогенидах в зависимости от присутствующего избытка элемента по отношению к стехиометрическому составу, рассчитанная [72,105] и экспериментально измеренная [30, 74, 1111].

Таблица 5 – Тип доминирующего дефекта и созданная им концентрация носителей заряда в бинарных халькогенидах со структурой тетрадимита.

	Тип дефекта (область избытка металла)	Конц. носителей заряда (см^{-3}), тип	Тип дефекта (область избытка халькогена)	Конц. носителей заряда (см^{-3}), тип
Bi_2Se_3	$V_{Se(II)}^{**}$	$3 \times 10^{19} (n)$ [72] $6,1 \times 10^{18} (n)$ [105] $1,3 \times 10^{19} (n)$ [111]	Se_{Bi}^{\bullet}	$2 \times 10^{17} (n)$ [72]
Bi_2Te_3	$Bi'_{Te(II)}$	$5 \times 10^{19} (p)$ [30] $8 \times 10^{19} (p)$ [72] $2,45 \times 10^{19} (p)$ [105] $1,68 \times 10^{19} (p)$ [111]	Te_{Bi}^{\bullet}	$5 \times 10^{19} (n)$ [30] $2 \times 10^{20} (n)$ [72]
Sb_2Te_3	$Sb'_{Te(II)}$	$5 \times 10^{20} (p)$ [30] $2 \times 10^{21} (p)$ [72] $1,18 \times 10^{20} (p)$ [111] $1,1 \times 10^{20} (p)$ [74]	V_{Sb}'	$2 \times 10^{18} (p)$ [72]

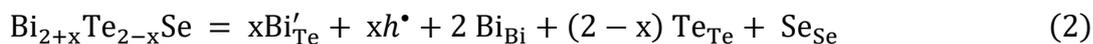
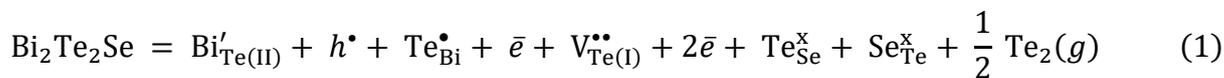
1.5.4. Дефекты в кристаллах твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы со структурой тетрадимита при изовалентном замещении атомов.

В твердых растворах поведение дефектов изменится: наименьшей энергией образования будут обладать антиструктурные незаряженные дефекты замещения $A_{1A_2}^x$ или $B_{1B_2}^x$, которые не будут создавать примесных зон [73-75, 105, 115]. Наличие халькогенов, обладающих разной электроотрицательностью, в анионной подрешетке приводит к упорядочению анионов. В исследованиях [69, 72] было показано, что существует упорядочение в анионной подрешетке при замещении теллура другим халькогеном. Так, более электроотрицательный элемент (B_2) сначала замещает позиции внутри пятислойного пакета B^{II} до тех пор, пока слой не заполнится $-(B_1^I - A - B_2^{II} - A - B_1^I)-$ и состав твердого раствора нельзя будет описать формулой $A_2B_{1_2}B_2$, после чего B_2 начнет статистически замещать B_1 в B^I . Некоторые авторы уверены, что такую структуру можно рассматривать как отдельную фазу [73]. Данное упорядочение выявляют для Bi_2Te_2Se с помощью рентгенофазового анализа: на рентгенограмме при упорядочении слоев халькогена, наблюдаются два дополнительных пика при $2\theta=32^\circ$ и 36° , отвечающие индексам Миллера (1 0 7) и (0 0 12), соответственно [74]. В ходе уточнения структуры кристаллов Bi_2Te_2Se методом Ритвельда ($\chi^2 = 2,33$ и $R_F = 7,28$), оказалось, что прослеживается некоторое разупорядочение в слоях селена и теллура ($8,5 \pm 1,4$ % Te во внутреннем слое B^{II} и $4,3 \pm 0,7$ % Se во внешнем слое халькогена B_1) [76], что хорошо согласуется с имеющимися данными картин СТМ Bi_2Te_2Se , показывающими нахождение примерно 5% атомов Se на поверхности кристалла в слое B^I [73]. Разупорядочение предполагается и в кристаллах минерала тетрадимита – Bi_2Te_2S , для которого вернее брать соотношение Te:S не как 2:1, а как 0,65-0,64 к 0,35-0,36. Полинг предложил следующую формулу для описания пятислойного пакета: $-(STe_6^I - Bi_7 - TeS_6^{II} - Bi_7 - STe_6^I)-$ [79], однако в работе [80], где было проведено решение структуры кристалла $Bi_2Te_{1,6}S_{1,4}$ из данных порошковой рентгенограммы методом Ритвельда ($\chi^2 = 2,51$, $wR_2 = 7$) не наблюдалось разупорядочение для позиции B^{II} . Для кристаллов твердых растворов $Bi_2(Te_ySe_{1-y})_3$, $Sb_2(Te_yS_{1-y})_3$, $Bi_2(Se_yS_{1-y})_3$ и из тройных взаимных систем $(Bi_xSb_{1-x})_2(Te_{1-y}Se_y)_3$ и $(Bi_xSb_{1-x})_2(Te_{1-y}S_y)_3$ со структурой тетрадимита изучение разупорядочения в слое B^{II} не проводилось.

Изучение параметров элементарной ячейки (РДА), электропроводности, коэффициента Холла и определение из него концентрации носителей заряда, а также определение полярности связи (квантово-химического расчета в хюккелевском приближении молекулярных орбиталей, расширенных на базис всех валентных орбиталей, реализованное в программе TOPOLOGY) ряда твердых растворов привели к обнаружению зависимости между энергией образования антиструктурных дефектов и ионности связи, а именно, концентрация антиструктурных

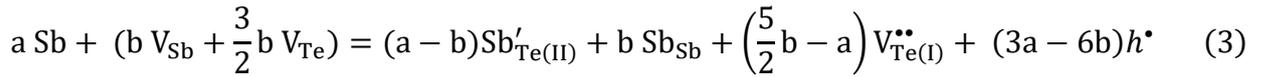
дефектов уменьшается при увеличении ионности связи. Этот эффект изучался для отрицательно заряженных антиструктурных дефектов A'_B и он более заметен при замещении атомов в катионной подрешетке, чем в анионной, что авторы связывают с тем, что по расчетам включение более электроотрицательных атомов по сравнению с Te приводит к малому смещению электронов к позициям Te^I , и, как следствие, небольшому изменению полярности связи (полярность связи Te^I-Bi и $Te^{II}-Bi$ в Bi_2Te_3 : 0,574 и 0,373; $\langle In \rangle Bi_2Te_3$: 0,625 и 0,438; $\langle S \rangle Bi_2Te_3$: 0,577 и 0,359). Также был проведен расчет для возникновения положительно заряженных антиструктурных дефектов B^*_A в твердых растворах $(Bi_{1-x}Sb_x)_{2-\delta}Te_3$, но оказалось, что для создания дефектов Te^{\bullet}_{Sb} требуется более высокая энергия, чем для Te^{\bullet}_{Bi} , хотя связь в теллуриде сурьмы более ковалентная. Авторы связывают этот результат с областью существования Sb_2Te_3 – невозможностью растворить избыток теллура в нём [114].

Система $Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3$ детально исследована различными авторами из-за хороших термоэлектрических свойств данных твердых растворов [73, 75, 105], особенно вблизи состава Bi_2Te_2Se . При избытке халькогена доминирующим типом дефекта будут антиструктурные B^*_A , дающие 1 электрон в систему (полученные кристаллы твердого раствора будут полупроводниками *n*-типа). При избытке металла возможны два типа дефектов: $Bi'_{B(II)}$ и $V^{\bullet\bullet}_{B(I)}$, так что кристаллы могут обладать как дырочной, так и электронной проводимостью (быть полупроводниками *p*- или *n*-типа). Внедрение селена в теллурид висмута приводит к уменьшению энергии образования вакансий халькогена [116] и при малом количестве селена в твердом растворе наименьшей энергией обладает вакансия теллура во внешнем слое халькогена B^I , а не селена [75]. Кристаллы $Bi_2(Te_ySe_{1-y})_3$ при $y \approx 0,66$, выращенные с избытком висмута, имеют *n*-тип проводимости и минимальную концентрацию носителей заряда для данного квазибинарного разреза. В работе [73] были предложены квазихимические уравнения, показывающие присутствующие дефекты в Bi_2Te_2Se и компенсацию зарядов для кристаллов, выращенных с избытком металла.

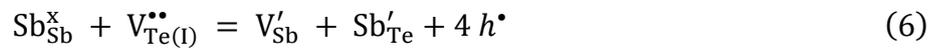
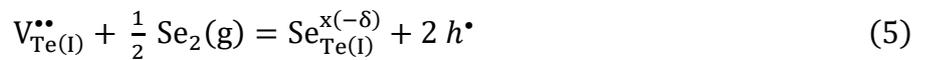


В системе $Sb_2Te_3 - Sb_2Se_3$ встраивание атомов селена в решетку Sb_2Te_3 изменяет дефектную структуру твердых растворов, которую определяли с помощью определения структурных параметров (РДА), измерения физических свойств смешанных кристаллов, а именно транспортных коэффициентов (снижение электропроводности, увеличению постоянной Холла) и смещения минимума в спектрах отражения в ИК-область (уменьшение значения высокочастотной диэлектрической проницаемости и частоты плазмонного резонанса). При

повышении концентрации $(1-y)\text{Se}$ в $\text{Bi}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$, понижается концентрации дырок, что связано с усилением полярности связи А-В (эффективный заряд на атоме сурьмы в Sb_2Te_3 $p_{\text{Sb}} = +0,093$ и в $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se}$ $p_{\text{Sb}} = +0,63$) и одновременным сокращением концентрации антиструктурных дефектов и вакансий в подрешетке халькогена $\text{Sb}'_{\text{B(II)}}$ и $V_{\text{B(I)}}^{\bullet\bullet}$. Концентрация дефектов изменяется с $n_{\text{Sb}'_{\text{B(II)}}} = 1,13 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и $n_{V_{\text{B(I)}}^{\bullet\bullet}} = 2,5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ для Sb_2Te_3 до значений $n_{\text{Sb}'_{\text{B(II)}}} = 3 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и $n_{V_{\text{B(I)}}^{\bullet\bullet}} = 7 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ для $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se}$ ($E_{\text{Sb}'_{\text{B(II)}}}(\text{Sb}_2\text{Te}_3) = 0,32$ и $E_{\text{Sb}'_{\text{B(II)}}}(\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se}) = 0,42$ эВ, соответственно), и были предложены следующие уравнения для описания этого явления:



$$n_{h^{\bullet}} = n_{\text{Sb}'_{\text{B(II)}}} - n_{V_{\text{B(I)}}^{\bullet\bullet}}, \text{ предполагая, что } n_{\text{Sb}'_{\text{B(II)}}}, n_{V_{\text{B(I)}}^{\bullet\bullet}} \gg n_{V'_{\text{Sb}}} \quad (4)$$



где уравнение (3) описывает внедрение сверстехиометричных атомов Sb в подрешетку B^{II} в ходе роста кристалла Sb_2Te_3 , уравнение (4) – общую концентрацию дырок в предположении, что концентрации антиструктурных дефектов и вакансий халькогена много больше вакансий сурьмы, а уравнения (5) и (6) уменьшение концентрации вакансий халькогена в ходе роста кристалла за счет внедрения атомов селена в анионную подрешетку, и как следствие, подавления количества анионных вакансий, участвующих в образовании антиструктурных дефектов [117].

Для квазибинарных систем, содержащих в себе серу – $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{S}_3$ и $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ – ожидается поведение такое же, как для теллуридно-селенидных систем, с той лишь разницей, что сера обладает большей электроотрицательностью, а значит, и связь А-В будет обладать большей полярностью, и подавление антиструктурных дефектов будет выражено сильнее ($E_{\text{Bi}'_{\text{A}}} = 0,51$ эВ для $y(\text{S}) \approx 0,03$ в $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-y}\text{S}_y)_3$). Так, для кристаллов твердого раствора $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-y}\text{S}_y)_3$ со структурой тетрадимита были получены данные из спектров отражения, показывающие снижение электропроводности, увеличение холловского сопротивления, смещение минимума в спектрах отражения в ИК-область, а, значит, и уменьшение антиструктурных дефектов, дающих носители заряда в систему. Для состава $y(\text{S}) = 0,05$ произошло изменение знака холловского коэффициента, а значит, и изменение дырочной проводимости на электронную, что авторы связывают с тем, что произошла смена доминирующего типа дефектов с $\text{Bi}'_{\text{B(II)}}$ на $V_{\text{B(I)}}^{\bullet\bullet}$ [118]. При этом считается, что энергия образования $V_{\text{B(I)}}^{\bullet\bullet}$ в твердых растворах $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-y}\text{C}_y)_3$ в случае теллурида-сульфида висмута меньше, чем для теллурида-селенида, потому что концентрация атомов $y(\text{C})$ серы и селена, при котором происходит смена типа носителей заряда составляет $y(\text{S}) = 0,05$ и $y(\text{Se}) =$

0,23–0,24, соответственно, а полярность связи в сульфидной системе хоть и больше, чем в селенидной, но в абсолютных значениях не столь значительна [116]. Изучение структурных параметров, спектров отражения, электропроводности, концентрации носителей заряда в системе $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Bi}_2\text{S}_3$ показало, что при возрастании содержания серы в твердых растворах $\text{Bi}_2(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_3$ повышается электропроводность, понижается холловское сопротивление и подвижность электронов, но увеличивается их концентрация и ширина ЗЗ. Это может быть связано с двумя факторами: сокращение антиструктурных дефектов, присущих селениду висмута и дающих дырочную проводимость, и рост концентрации вакансий халькогена, из-за уменьшения их энергии образования [119].

Поскольку доминирующими дефектами для крайних соединений для непрерывного ряда твердых растворов со структурой тетрадимита $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$ являются антиструктурные дефекты, то, очевидно, что в твердых растворах $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ доминирующие типы дефектов будут – $A'_{\text{Te(II)}}$ и Te_A^\bullet . Тем не менее, концентрация дефектов $A'_{\text{Te(II)}}$ в теллуриде сурьмы выше, чем в теллуриде висмута, и при снижении содержания сурьмы в твердом растворе концентрация носителей заряда (дырок) снижается. Это связано с увеличением полярности связи, что приводит к повышению энергии образования антиструктурных дефектов; концентрация $\text{Sb}'_{\text{Te(II)}}$ плавно уменьшается, а концентрация $\text{Bi}'_{\text{Te(II)}}$ проходит через максимум при $x(\text{Sb}) = 0,75$ [120]. Упорядочение в расположении сурьмы и висмута в катионной подрешетке данной системы не найдено.

В системе $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ существует ряд твердых растворов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ ($x \leq 0,25$), имеющих структуру тетрадимита. Встраивание атомов сурьмы в решетку Bi_2Se_3 изменяет дефектную структуру твердых растворов, определенную с помощью структурных параметров (РДА), измерения физических свойств смешанных кристаллов, а именно транспортных коэффициентов (снижение электропроводности, возрастание постоянной Холла) и смещения минимума в спектрах отражения в область с меньшими значениями частот см^{-1} (уменьшение значения частоты плазмонного резонанса). Понижение электропроводности при повышении концентрации $x(\text{Sb})$ в $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ связано с увеличением энергии образования антиструктурных дефектов и вакансий $A'_{\text{Se(II)}}$ и $V_{\text{Se(I)}}^{\bullet\bullet}$ ($E_{A'_{\text{Se(II)}}} = 0,6$ и $E_{V_{\text{Se(I)}}^{\bullet\bullet}} = 0,64$ для Bi_2Se_3 и $E_{A'_{\text{Se(II)}}} = 1,595$ и $E_{V_{\text{Se(I)}}^{\bullet\bullet}} = 0,772$ для $(\text{Bi}_{0,8}\text{Sb}_{0,2})_2\text{Se}_3$, в эВ, соответственно). Концентрация антиструктурных дефектов быстро снижается с $n_{A'_{\text{Se(II)}}} = 5,79 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $n_{V_{\text{Se(I)}}^{\bullet\bullet}} = 1,1 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ для Bi_2Se_3 до значений $n_{A'_{\text{Se(II)}}} = 1,8 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ и $n_{V_{\text{Se(I)}}^{\bullet\bullet}} = 1,5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ для $(\text{Bi}_{0,8}\text{Sb}_{0,2})_2\text{Se}_3$, и были предложены следующие уравнения для описания этого явления:

$$a \text{Bi} + (b V_{\text{Sb}} + \frac{3}{2} b V_{\text{Te}}) = (a - b) \text{Bi}'_{\text{Se(II)}} + b \text{Bi}_{\text{Bi}} + \left(\frac{5}{2} b - a\right) V_{\text{Se(I)}}^{\bullet\bullet} + (3a - 6b) \bar{e} \quad (7)$$

$$2 \text{Bi}'_{\text{Se(II)}} + 2 V_{\text{Se(I)}}^{\bullet\bullet} + (4 V_{\text{Bi}} + 6 V_{\text{Se}}) + (2 \text{Sb} + 3 \text{Se}) = 2 \text{Bi}_{\text{Bi}} \text{Sb}_{\text{Bi}} \text{Se}_3 + 4 V_{\text{Se(I)}}^{\bullet\bullet} + 6 \bar{e} \quad (8)$$

$$V_{\text{Se(I)}}^{\bullet\bullet} + \frac{1}{2} \text{Se}_2(\text{g}) + 2 \bar{e} = \text{Se}_{\text{Se}} \quad (9)$$

где уравнение (7) описывает образование дефектов в ходе роста кристалла Bi_2Se_3 , уравнение (8) – общую концентрацию электронов, увеличивающуюся из-за перехода в катионную подрешетку Bi из антиструктурных дефектов, а уравнение (9) – уменьшение концентрации вакансий халькогена в ходе роста кристалла за счет внедрения атомов селена в анионную подрешетку, и как следствие, подавления количества анионных вакансий, участвующих в формировании антиструктурных дефектов [121].

Дефектную структуру твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$ изучали с помощью измерений структурных параметров (РДА), физических свойств, а именно электропроводности, теплопроводности, термоЭДС, холловского сопротивления, коэффициента Зеебека и анализа спектров отражения. Результаты показали, что при замещении атомов Bi на In в $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$ зависимость концентрации свободных носителей заряда от состава проходит через максимум ($x(\text{In}) \approx 0,075$). На основании измеренных изменений значений транспортных коэффициентов и оптических параметров предложено следующее объяснение наблюдаемому явлению: увеличение концентрации индия в твердом растворе приводит возникновению дефекта $\text{In}_{\text{Bi}}^{x(+\delta)}$ и усилению ионности связи А-В, вследствие чего возрастает энергия образования антиструктурного отрицательно заряженного дефекта $A'_{\text{Se(II)}}$, создающего дырочную проводимость в системе. Однако энергия образования вакансий селена $V_{\text{Se(I)}}^{\bullet\bullet}$ в таком случае тоже должна расти, но, видимо, концентрация антиструктурных дефектов снижается значительно быстрее, чем вакансий, вследствие чего можно наблюдать малый прирост электронной проводимости до составов $x(\text{In}) > 0,075$ и последующий спад концентрации носителей заряда в системе [122, 123]. Также при формировании твердого раствора эффективный радиус атомов в катионной подрешетке понижается, что тоже может объяснить уменьшение количество вакансий по сравнению с Bi_2Se_3 [101].

В тройной взаимной системе $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ существует обширная область твердых растворов со структурой тетрадимита, а для системы $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ эта область не известна. Данных по исследованию дефектной структуры соединений систем $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ и $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2(\text{Te}_{1-y}\text{S}_y)_3$ не найдено. В литературе встречаются лишь данные по изучению электропроводности, определению коэффициентов Холла, удельных сопротивлений и концентраций носителей заряда некоторых образцов. Чаще всего

рассматривают псевдо-квазибинарный разрез $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$. Как видно из описания дефектной структуры квазибинарных разрезов, большая часть соединений в системах имеют антиструктурные дефекты A'_B , в следствие чего обладают дырочной проводимостью, а соединения, в которых большое молярное содержание серы и селена – вакансиями халькогена $V_{A(I)}^{\bullet\bullet}$, и обладают электронной проводимостью [74]. Экспериментально найдены соединения, которые проявляют большое удельное сопротивление – считается, что в них происходит компенсация зарядов: $\text{Bi}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{Te}_{1,7}\text{Se}_{1,3}$ [74], BiSbTeSe_2 [124], $(\text{Bi}_{0,58}\text{Sb}_{0,42})_2(\text{Te}_{0,42}\text{Se}_{0,58})_3$ [125] и $\text{Bi}_{1,1}\text{Sb}_{0,9}\text{Te}_2\text{S}$ [24].

1.5.5. Дефекты в кристаллах халькогенидов висмута и сурьмы со структурой тетрадимита при гетеровалентном легировании.

Легирование оловом. Дефектную структуру Sb_2Te_3 , легированного оловом, определяли по анализу изменений коэффициентов Холла, Зеебека и частоты плазмонного резонанса из спектров отражения кристаллов. Так, провели 2 серии экспериментов, в котором изучались кристаллы, выращенные из расплава с избытком Sn до 1 ат. % и из стехиометрического состава (к олову добавляли теллур так, чтобы $\text{Sn}:\text{Te} = 2:3$), в котором количество олова также не превышало 1 ат. %. При увеличении концентрации олова в кристаллах происходило уменьшение коэффициента Зеебека, холловского сопротивления и возрастание концентрации носителей заряда таким образом, что внедрение одного атома Sn порождало 2,2–3,0 дырок, в независимости от серии образцов. При рассмотрении всех возможных типов дефектов, создаваемых гетеровалентным атомом олова, выяснилось, что такое возрастание концентрации дырок можно объяснить только формированием Sn'_{Sb} : встраивание отрицательно заряженного атома в катионную подрешётку или положительно заряженного атома в анионную подрешётку приведет к снижению поляризации связи, что скажется на снижении энергии образования Sb'_{Te} [126]. Подобные экспериментальные данные были получены для кристаллов селенида и теллурида висмута. Так, для селенида висмута (легирование проводилось до 1 ат. %) концентрация носителей заряда уменьшилась, что говорит нам о том, что в данных условиях сформировался Sn'_{Sb} , ведущий себя как акцептор [127]. Однако для теллурида висмута ситуация оказалась сложнее – по данным авторов [128] при малом легировании (до 0,25 ат. %) концентрация носителей заряда не сильно меняется по сравнению с нелегированным Bi_2Te_3 , но появляется примесная зона с высокой плотностью состояний, фиксирующая уровень Ферми; а по данным [129] при малом легировании (до 0,01 ат. %) олово также слабо влияет на изменение количества носителей заряда и создает резонансный уровень в валентной зоне. При более глубоком уровне легирования (легирование

проводилось до 1 ат. %) объяснить наблюдаемые изменения в температурной зависимости проводимости и холловского сопротивления нельзя образованием антиструктурных дефектов Sn'_{Bi} , и авторы [127] связывают такое поведение с включением SnTe в структуру Bi_2Te_3 ; подобное явление наблюдал еще Тамура для включения атомов германия в теллурид висмута [130].

Изучение влияния на электрофизические свойства кристалла $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ малых уровней легирования оловом проводилось несколькими группами ученых. Так, по данным работы [131] малый уровень легирования оловом (до 0,04 ат. % Sn) выявил отсутствие значительных отличий от нелегированного кристалла такого же состава в термоэлектрических свойствах, концентрации носителей заряда, а также отсутствие резонансных уровней, индуцированных таким маленьким уровнем легирования Sn. Так, другая группа ученых [132] сообщает о влиянии легирования Sn на электрофизические свойства кристаллов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_2\text{Se}$ ($l(\text{Sn}) < 0,02$): внедренные атомы Sn действуют как акцепторы и создают примесную зону, а при концентрации $l(\text{Sn}) = 0,004$ приводят к понижению уровня Ферми из зоны проводимости в объемную запрещенную зону ($\rho_{xx} \approx 1 \text{ } \Omega \cdot \text{см}$ при низких температурах). Внедрение одного атома олова в структуру создает меньше 1 дырки, а значит нельзя предполагать формирование только антиструктурного дефекта Sn'_{Bi} . Авторами было выдвинуто предположение о возникновении незаряженных семислойных пакетов SnBi_2Te_4 , хаотично разбросанных по структуре выросшего кристалла, а значит, без возможности их идентификации их с помощью РДА. Аналогичное влияние на электрофизические свойства легированных ($l(\text{Sn}) = 0,01$) кристаллов утверждается в работе [24] – легированные кристаллы обладают более высокими удельными сопротивлениями и низкими концентрациями носителей заряда при низкой температуре ($n \approx 8 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ при 150К), и уровень Ферми полученных кристаллов лежит в объемной запрещенной зоне. Также в данной работе были проведены расчеты электронной структуры с использованием теории функционала плотности при помощи программы Wien2k полнопотенциальным линейаризованным методом присоединенных плоских волн и локальных орбиталей в приближении обобщенного градиента Пердью–Берка–Эрнзергофа, с обрезанием волновой функции RMTKmax с учетом спин-орбитального взаимодействия, а зона Бриллюэна была воспроизведена по 100 k-точкам. Для всех расчетов использовалась сверхячейка $2 \times 2 \times 2$ из гексагональной ячейки $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$, содержащая 120 атомов на ячейку, с общей симметрией $P\bar{3}m1$. Легирование атомами олова описывалось заменой 2 из 48 атомов Bi на Sn, имитирующее уровень легирования примерно 4%. Примесный уровень на рисунке 25 состоит в основном из 5s-орбиталей Sn и частично заполнен, что указывает на способность примесей поглощать дополнительные электроны или дырки без значительного смещения энергии Ферми, а сами примеси Sn в этом соединении имеют зарядовое состояние

между Sn^{4+} и Sn^{2+} . Учитывая, что в SnTe с.о. олова в октаэдрическом окружении Te Sn^{2+} , а в SnSe_2 в октаэдре $\text{Se} - \text{Sn}^{4+}$, это имеет смысл с химической точки зрения. Вероятный сценарий состоит в том, что Sn образует резонансное состояние, выступая как «буфер», поглощая электроны или дырки в локализованную зону.

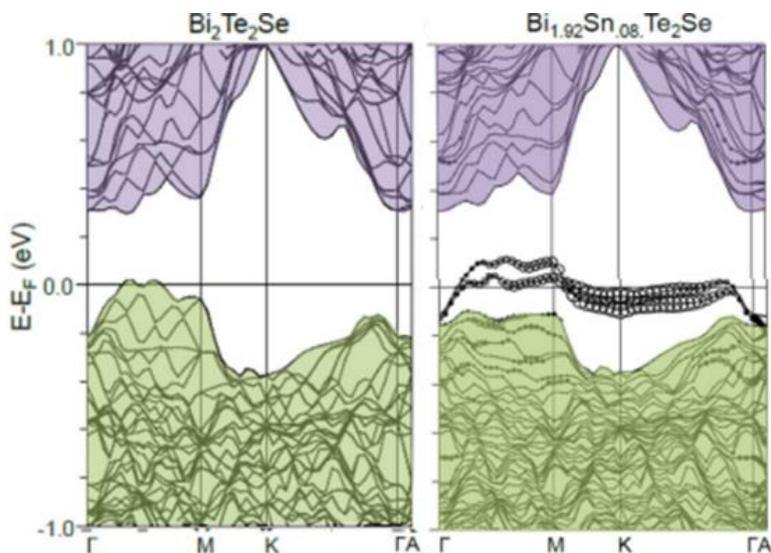
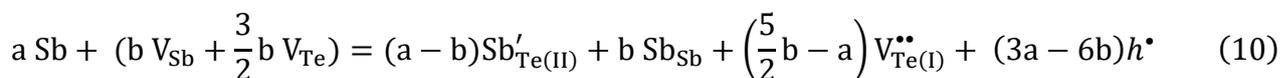
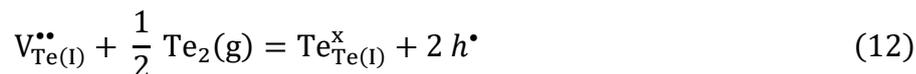
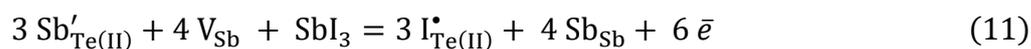


Рисунок 25. Расчетная зонная структура для $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ и $\text{Bi}_2\text{Sn}_{0,08}\text{Te}_2\text{Se}$ вблизи E_F . Примесный уровень показан с помощью черных кружков [24].

Легирование йодом. Дефектную структуру серии образцов Sb_2Te_3 , допированных йодом определяли по анализу концентрационных зависимостей удельной проводимости, коэффициентов Холла, Зеебека и смещению частоты плазмонного резонанса в сторону более длинных волн из спектров отражения кристаллов, избыток I в которых достигал 2,5 ат. %. При увеличении концентрации йода в кристаллах происходило увеличение коэффициента Зеебека, холловского сопротивления и снижение концентрации носителей заряда ($n_p = 1,51 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ для Sb_2Te_3 , $n_p = 6,9 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и $n_{\text{Te}} = 1,52 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ для $\text{Sb}_2(\text{Te}_{2,975}\text{I}_{0,025})_3$), а дальнейшее увеличение концентрации йода в материале не вызывало изменение концентрации носителей заряда. Вывод о формировании дефекта $\text{I}_{\text{Te}}^{\bullet}$ строится на следующих фактах: I и Te обладают близкими значениями атомных масс и ковалентных радиусов, а также на наблюдаемых зависимостях физических свойств легированных кристаллов. В рассматриваемом случае будут идти два противоположных процесса. Положительно заряженный атом в анионной подрешетке приведет к снижению поляризации связи, и энергия образования антиструктурных дефектов $\text{Sb}'_{\text{Te(II)}}$ снизится, и, одновременно с этим, йод будет встраиваться на место сурьмы в анионной подрешетке V^{II} , понижая количество $\text{Sb}'_{\text{Te(II)}}$ [134]:





Для теллурида висмута *n*-типа [135] и для селенида висмута [136] увеличение уровня легирования йодом приводит к росту концентрации носителей заряда. Включение йода в структуру селенида висмута описывают образованием положительно заряженного дефекта I'_{Se} . Также проводилось легирование йодом соединений твердого раствора $\text{Bi}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3:\text{I}_n$ при $(1-y)(\text{Se}) \approx 0,05$ с уровнем легирования до $n(\text{I}) < 0,045$ [137] и $(1-y)(\text{Se}) \approx 0,10$ с уровнем легирования до $n(\text{I}) < 0,015$ [138]. В данных работах вещества характеризовались с помощью РДА и решения структуры методом Ритвельда, а также исследовалась поверхность сканирующим электронным микроскопом, оснащенный детектором рентгеновского излучения, и изучались термоэлектрические свойства (теплопроводность, удельная проводимость, холловское сопротивление, коэффициент Зеебека, термоэлектрическая добротность) полученных твердых растворов. Так, оба нелегированных образца $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,95}\text{Se}_{0,05})_3$ и $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,95}\text{Se}_{0,1})_3$ обладают электронной проводимостью с концентрацией носителей заряда $n_{\bar{e}} = 7,37 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ($\mu = 92,85 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$) и $n_{\bar{e}} = 6,27 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ($\mu = 82,35 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$). При легировании йодом данных образцов холловское сопротивление уменьшается, концентрация носителей заряда растет ($n_{\bar{e}} = 4,22 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ и $n_{\bar{e}} = 9,21 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$, соответственно), а их подвижность в случае образца $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,95}\text{Se}_{0,05})_3:\text{I}_{0,045}$ уменьшается ($\mu = 48,6 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$), а в случае образца $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,95}\text{Se}_{0,1})_3:\text{I}_{0,015}$ возрастает ($\mu = 124,32 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$), что также подтверждает образование положительно заряженного дефекта I'_{B} .

1.6. Реакционная способность кристаллов бинарных халькогенидов по отношению к кислороду и воде.

Применение халькогенидов со структурой тетрадимита в качестве материалов в устройствах, основанных на свойствах кристаллов как топологических изоляторов, требует глубоких знаний об устойчивости поверхности халькогенидов к окружающей атмосфере и другим средам, используемым при работе с материалами. Кратко опишем результаты работ, посвященных исследованию реакционной способности кристаллов бинарных халькогенидов по отношению к компонентам воздуха [139-141]. Очевидно, что следующие компоненты воздуха окажут наибольшее влияние на деградацию поверхности: H_2O , O_2 , CO_2 и углеводороды. Ранее было продемонстрировано [141], что в РФЭ-спектрах при длительной экспозиции поверхности (111) кристаллов бинарных тетрадимитов на воздухе не было обнаружено карбонатных групп на

поверхности, из чего можно сделать вывод, что CO_2 и углеводороды не вносят вклад в деградацию поверхности.

1.6.1. *Ex situ* исследования реакционной способности поверхности (111) кристаллов по отношению ко влажному воздуху.

Ex situ исследования реакционной способности по отношению к компонентам воздуха проводились с помощью выдержки в течение заданного времени в эксикаторе поверхности кристаллов (111)_R бинарных халькогенидов при комнатной температуре и контролируемом давлении паров воды, после чего исследовались РФЭ-спектры образцов. По результатам *ex situ* исследований реакционной способности поверхности (111) кристаллов бинарных халькогенидов по отношению к кислороду и воде, селенид висмута (111) проявляет наибольшую устойчивость к воздействию как сухого, так и влажного воздуха в течение длительного времени: появление новых компонент РФЭ-спектров $\text{Bi } 4f_{7/2}$, $\text{Se } 3d$ и $\text{Bi } 5d$ сухом воздухе не происходят даже через 2 года, а при влажности воздуха 84% – до 1 года. Иначе себя ведут теллуриды висмута и сурьмы: уже через 15 минут окисления доля окисленных компонентов на РФЭ-спектрах, полученных со сколов поверхности Sb_2Te_3 (111), составляет почти 90%, а для Bi_2Te_3 (111) – не превышает 67% после 2,5 часов, а значит, скорость окисления $\text{Bi}_2\text{Se}_3 < \text{Bi}_2\text{Te}_3 < \text{Sb}_2\text{Te}_3$.

При длительном выдерживании поверхности (111) теллуридов висмута и сурьмы во влажном воздухе можно обнаружить на РФЭ-спектрах 2 дополнительные компоненты регионов $\text{Bi } 4f_{7/2}$ ($\text{Bi } 5d_{5/2}$), одну дополнительную компоненту для $\text{Sb } 3d_{5/2}$ (регион накладывается на $\text{O } 1s$) и 3 дополнительных компонента региона $\text{Te } 4d_{5/2}$, по сравнению с неокисленной поверхностью. Для висмута появляются компоненты, соответствующие следующим формальным степеням окисления: Bi^{2+} (с химическим сдвигом $-1,0$ эВ, в химическом состоянии Te-Bi-Te-OH) и Bi^{3+} (со сдвигом $+1,38$ эВ, в состоянии Bi-O во фрагменте Bi-O-Te), в то время как для сурьмы можно выделить одну компоненту при энергии связи $530,5$ эВ, отвечающую смешанному оксиду, обогащенному сурьмой. Можно отметить, что для висмута сдвиг на первой стадии отрицательный, что необычно для окисления. Для региона $\text{Te } 4d_{5/2}$ появляющиеся компоненты соответствуют следующим степеням окисления: Te^0 (химический сдвиг $\sim +1,3$ эВ, в состоянии Te^0 и Bi-Te-OH), Te^{4+} ($+3,80$ эВ, в состоянии TeO_2).

Основываясь на сравнении экспериментально наблюдаемых химических сдвигов с рассчитанными в рамках ТФП, на примере Bi_2Te_3 опишем стадии реакций окисления поверхности (111) бинарного теллурида со структурой тетрадимита. На первой стадии окисления

реакция (Рисунок 26 а) идет в присутствии воды и кислорода воздуха с образованием структуры с двумя гидроксильными группами, связанными с соседними атомами теллура (Рисунок 26 в)).

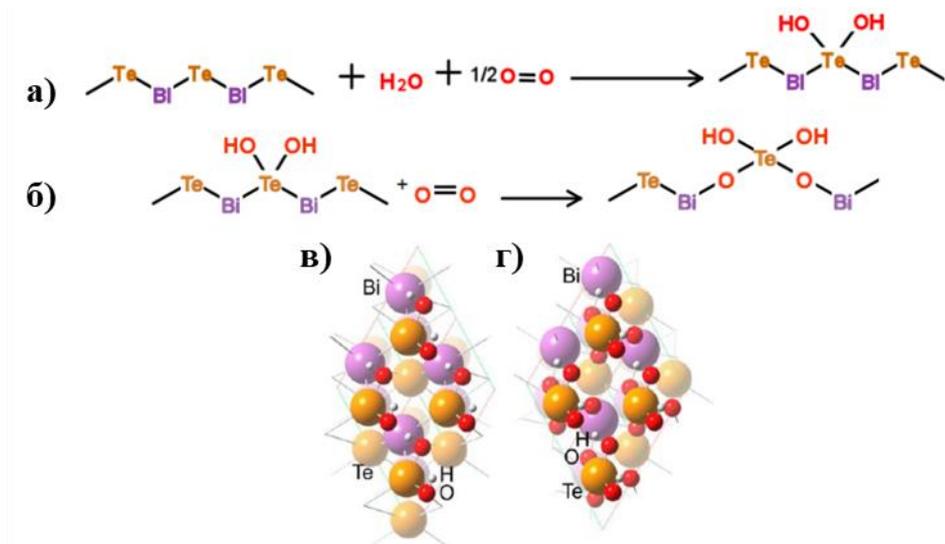


Рисунок 26. Уравнения реакций окисления (а, б)) поверхности кристалла Bi_2Te_3 в присутствии кислорода и воды, и соответствующие им (в, г)) оптимизированные атомные геометрии продуктов окисления двух стадий.

Видимо, кинетические ограничения к диффузии висмута на поверхность приводят к тому, что окисление происходит преимущественно посредством диффузии кислорода вглубь материала (с последующим образованием мостикового кислорода Bi-O-Te на следующей стадии), что и обуславливает конгруэнтное окисление (то есть без изменения соотношения висмута к теллуру) первого этапа. В ходе окисления поверхностный слой начинает обогащаться атомами висмута с образованием окисленного слоя, состоящего из соединения висмута в степени окисления +3 и теллура в степени окисления 0. Но под конец процесса окисления поверхности уменьшается наблюдаемое обогащение атомами металлов оксидного слоя на начальном этапе, и соотношение висмута к теллуру становится как в объеме – 2:3.

Когда поверхность уже полностью терминирована OH -группами, дальнейшее окисление приводит к появлению компоненты, смещенной на +3,80 эВ в спектре $\text{Te } 4d$ и соответствующей формальной степени окисления +4 (связь Bi-O-Te), а в спектре $\text{Bi } 5d$ – компоненте, сдвинутой от начального пика на +1,38 эВ (более ионных связей Bi-O во фрагменте Bi-O-Te) со степенью окисления Bi^{+3} . В спектре $\text{O } 1s$ появляется компонента, соответствующая образованию связей металл-оксидного типа. Соответствующая оптимизированная структура и уравнение реакции для второй стадии окисления представлены на рисунке 26 г) и б).

Такая реакция может быть объяснена тем, что имеются диффузионные ограничения в виде образовавшегося слоя теллура, который является барьером для диффузии кислорода и ионов металла. В связи с чем дальнейшая реакция возможна только за счет окисления слоя Te^0 до Te^{4+} .

Для Bi_2Te_3 (111) при влажности воздуха в 84% переход от первого этапа ко второму наступает через 24 часа (при меньшей влажности (44%) реакция начинается раньше – через 8 часов, первая стадия окисления не выражена и обычно более медленная), а уже через 30 часов после начала реакции поверхностный слой полностью окислится. Окисление в сухом воздухе начинается намного позднее, чем во влажном, а значит, молекулы воды ускоряют окисление. Окисленный слой имеет толщину около 4 нм, в пределах латерального масштаба 1–100 мкм остается относительно плоским и однородным, а его состав соответствует формальной стехиометрии $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{O}_7(\text{OH})_4$.

Для Sb_2Te_3 (111) выполняются те же закономерности, что и для теллурида висмута, однако толщина образующегося оксидного слоя продолжает увеличиваться со временем, а сам слой – неоднородный. Окисленный слой на начальном этапе тоже обогащен сурьмой, а атомное отношение сурьмы к теллуру на конечном этапе окисления стремится к 1:1 и не изменяется со временем; предельную стехиометрию окисленного слоя можно описать формулой $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{O}_7$. При этом для влажности 84% толщина окисленного слоя статистически ниже, по сравнению с данными, полученными для влажности 44%, что связано с тем, что Sb_2Te_3 имеет высокую смачиваемость водой ($\theta = 54^\circ$) по сравнению с теллуридом висмута, и при высокой влажности воздуха вода образует на поверхности слой, уменьшающий скорость диффузии кислорода к поверхности, а значит, и дальнейшее окисление.

1.6.2. Исследования реакционной способности поверхности (111) кристаллов по отношению к отдельным компонентам влажного воздуха: к воде и к кислороду.

Так как взаимодействие поверхности кристаллов с кислородом и водой является сложным многостадийным процессом, то стоит учесть влияние отдельных компонентов на протекание реакции в зависимости от абсолютного значения парциального давления и от их соотношения. Для уточнения влияния воды и кислорода на окисление поверхности были проведены *in situ* исследования реакционной способности поверхности к этим компонентам [139)-139] с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии при давлениях, близких к атмосферному (NAP XPS). Регистрация РФЭ-спектров происходит не в вакууме, а при существенном давлении газов в камере, что позволяет исследовать реакции газов с поверхностью непосредственно во

время их протекания. Данная методика осуществима благодаря использованию синхротронного излучения и специфическому устройству высокочувствительного анализатора.

При малых давлениях как кислорода, так и паров воды происходит молекулярная адсорбция газов на поверхности топологических изоляторов. При этом на картинах дисперсий электронных состояний для поверхностей бинарных ТИ со структурой тетрадимита отчетливо прослеживается сдвиг уровня Ферми в сторону меньших энергий связи, а значит, оба газа приводят к акцепторному легированию. Отсутствие химического взаимодействия проверялось с помощью РФЭС – не наблюдались изменения в компонентах основных уровнях элементов, входящих в состав бинарного халькогенида. При оптимизации геометрии расположения молекулы кислорода и воды в рамках ТФП для поверхности (111) оказалось, что наиболее стабильная конфигурация этих молекул реализуется тогда, когда молекулы находятся в атомных пустотах над атомом халькогена третьего атомного слоя (а для кислорода связь O–O почти параллельна поверхности).

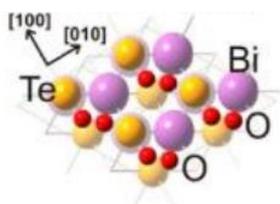


Рисунок 27. Результаты оптимизированной структуры Bi_2Te_3 с молекулой кислорода на поверхности в рамках ТФП.

По отсутствию модификаций формы пиков по сравнению с чистой поверхностью на РФЭС-спектрах основных уровней $\text{Sb } 3d$, $\text{Bi } 4f$ и $\text{Te } 3d$, полученных в *in situ* экспериментах при взаимодействии паров воды с поверхностью кристаллов теллуридов при больших экспозициях, можно сделать вывод, что химическое взаимодействие поверхности халькогенидов с водой не происходит даже при высоком парциальном давлении паров воды. Однако при выдержке кристаллов в дегазированной воде происходит формирование наноструктурированных неоднородных островков высотой до 2-3 нм для Bi_2Se_3 и Sb_2Te_3 через 2 часа, а для Bi_2Te_3 – через 15 минут. Такие островки и углубления напоминают сросшиеся ямки травления, поэтому, предполагается, что гидролиз начинается в местах дефектов поверхности (111). При этом, на РФЭС-спектрах (регионы: $\text{Te } 4d$, $\text{Bi } 5d$, $\text{Sb } 4d$) гидролизованной поверхности наблюдаются компоненты для следующих степеней окисления: Te^0 , Te^{4+} (в TeO_2), A^{3+} (в компоненты A-O). Так, для теллуридов Te^0 может присутствовать на поверхности не только в виде фрагментов A-Te-(OH)₂ структуре поверхностных слоев теллурида висмута или сурьмы, но и в качестве отдельных частиц на поверхности, из чего следует вывод, что реакция поверхности тетрадимитов (111) с

водой возможна только в случае адсорбции на поверхности слоя воды, достаточного для сольватации и вымывания из структуры поверхности ионов металла, в результате чего на поверхности остается элементарный халькоген. Также стоит отметить наличие на спектре региона $Bi\ 5d$ компоненты, сдвинутой в область меньших энергий связи относительно Bi_2Te_3 , который можно отнести к структуре $Bi_2Te_3-(OH)_2$. Далее реакция может идти только при снятии диффузионных ограничений на проникновение молекул воды в структуру ТИ, а значит, при дальнейшем окислении элементарного халькогена на поверхности до Te^{4+} с постепенным растворением этого слоя.

Изучение взаимодействия поверхностей (111) кристаллов халькогенидов сурьмы и висмута с кислородом проводили с помощью *in situ* измерения РФЭ-спектров при давлении кислорода 0,5 мбар. Для окисленных поверхностей теллуридов висмута и сурьмы спектры $Bi\ 4f_{7/2}$, $Sb\ 3d_{3/2}$, $Te\ 4d_{5/2}$ описываются таким же количеством компонент, что и для случая взаимодействия поверхности с водой и кислородом, и также окисленные только кислородом поверхностные слои теллуридов проявляют те же особенности, что и в случае окисления водой и кислородом. Однако в связи с тем, что скорость реакции меньше в отсутствие молекул воды, то удается выделить 3 стадии окисления. На первой стадии происходит конгруэнтное окисление и образование связи А-О, которое начинается с антиструктурных дефектов $A'_{B(II)}$ в первом поверхностном атомном слое халькогена, после чего осуществляется диффузия кислорода вглубь материала и связывание атомов металла и халькогена через мостиковый кислород А-О-Те. На второй стадии окисления снимаются кинетические ограничения на движение атомов металлов и происходит постепенное обогащение окисленного слоя атомами металла. Так, для теллурида сурьмы на картах ЭДС-картирования БУТП СПЭМ можно наблюдать, что поверхность кристалла под оксидным слоем обеднена сурьмой, так, что образуется слой, состоящий из атомов теллура, где атомы сохраняют свои позиции в кристаллической решетке, толщиной до 3 пентаслоев. Одновременно с этим на РФЭ-спектрах региона $Te\ 4d$ появляется компонента, отвечающая теллуру в степени окисления 0, и ее относительная интенсивность увеличивается. К началу третьей стадии все атомы металла окисляются в исследуемом поверхностном слое. При этом на РФЭ-спектрах компонента, отвечающая Te^{4+} , начинает расти за счет уменьшения содержания Te^0 , что означает дальнейшее окисление образовавшегося на втором этапе элементарного теллура кислородом. Переход от стадии II к стадии III может быть также объяснен диффузионными ограничениями, когда образовавшийся слой теллура выступает барьером для диффузии кислорода и ионов металла. Проведя анализ зависимости доли компонент от глубины зондирования, можно сделать вывод,

что компоненты халькогена в степени окисления 4+ и оксида металла находятся ближе всего к поверхности.

Окисление поверхности бинарных халькогенидов в условиях *in situ* происходит быстрее за счет влияния ионизирующего излучения, что может быть объяснено уменьшением индукционного периода за счет активации молекул кислорода.

1.7. Обзор методов синтеза веществ со структурой тетрадимита.

1.7.1. Метод Бриджмена и Стокбаргера.

Описание метода синтеза.

Объемные кристаллы халькогенидов висмута и сурьмы и твердых растворов на их основе A_2B_3 со структурой тетрадимита чаще всего получают направленной кристаллизацией из расплава – модифицированным м. Бриджмена [143].

Метод Бриджмена заключается в том, что либо внутри печи, имеющей неравномерное распределение температуры по длине, протягивается ампула с исходным расплавом поликристаллического материала из более горячей зоны в более холодную (возможен вариант в виде неподвижной ампулы и движущейся печи), либо рост происходит при плавном снижении температуры в условиях постоянного градиента температурного поля (метод градиентной кристаллизации). Эти режимы реализованы в двух вариантах: кристаллизации в вертикальном и горизонтальном направлениях. Также есть вариация метода Бриджмена – метод Стокбаргера, в котором внутри печи установлена диафрагма с отверстием, для образования резкого градиента температуры и возможности последующего отжига кристалла, снимающего внутренние напряжения. Схема выращивания кристаллов по методу Бриджмена в вертикальном направлении представлена на рисунке 28. Ампула с коническим концом охлаждается и, так как объем расплава в конусе не велик, то происходит геометрический отбор зародышей. В результате этого на дне ампулы вырастает один или несколько монокристаллов, которые разрастаются, повторяя форму ампулы, по мере понижения температуры. Даже если образовалось несколько зародышей, то в ходе роста происходит выклинивание некоторых из них, и в направлении оси температурного градиента растут одно или несколько монокристаллических зерен. Таким образом, при соблюдении температурного режима и скорости перемещения ампулы можно получить крупные монокристаллы высокой чистоты. Для избежания образования большого числа дислокаций, межблочных поверхностей и двойниковых границ следует избегать всего, что может вызвать внутренние напряжения в кристалле – флуктуаций при росте кристалла. К ним относятся

неравномерный рост с неплоским фронтом кристаллизации, температурные и концентрационные колебания, механические напряжения при неравномерном движении кристалла, например, случайные вибрации, термическое напряжение и неравномерное охлаждение кристалла, а также неполное соответствие при срастании зародышей, примесных включений (появляются малоугловые границы), выделений второй фазы и полиморфных превращений в условиях роста кристалла. Объемные остаточные напряжения в кристаллах можно снять за счет дополнительного отжига кристалла.

Условия образования монокристаллов халькогенидов металлов в методе Бриджмена описаны в статье [144]. Оптимальной конструкцией дна ампулы является конус с углом 60-80° и теплоотводящим штоком. Ампулу желательно графитизировать для уменьшения смачиваемости расплавом материала ампулы, и, как следствие, уменьшение механических напряжений в кристалле. Оптимальный температурный градиент в зоне роста $\Delta T = 12-20$ К/см, а скорость перемещения ампулы 0,4 мм/ч.

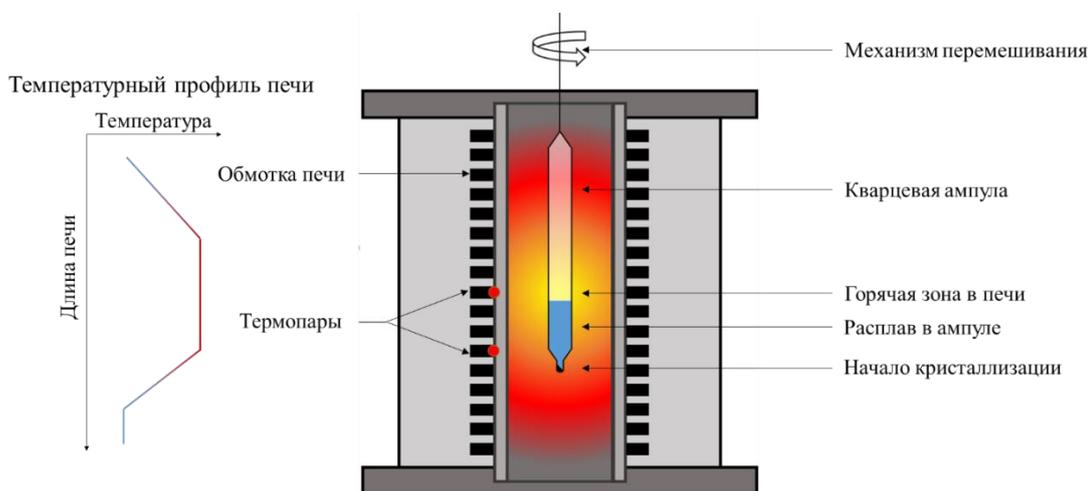


Рисунок 28. Схемы выращивания кристаллов по методу Бриджмена в вертикальном направлении и наблюдаемого в печи температурного градиента в ходе роста.

Метод Бриджмена или Стокбаргера равно пригоден для получения кристаллов соединений, обладающих как конгруэнтным, так и инконгруэнтным типом плавления. Разница заключается в том, что конгруэнтно плавящееся соединение может быть получено из стехиометрического расплава или расплавов с некоторым отклонением от стехиометрического. Инконгруэнтно плавящееся соединение получают из расплавов, близких по своему составу к перитектике, или, в случае разложения вещества с образованием летучего компонента, рост проводится в лодочке, где можно реализовать случай насыщения расплава парами легколетучего компонента [145].

Описание сегрегационных явлений в процессе роста кристаллов из расплава.

Процесс затвердевания вещества из расплавов может быть описан достаточно точно, исходя из предположения о наличии равновесных условий на поверхности раздела фаз в процессе роста. В предположении о наличии равновесия на поверхности раздела фаз, об отсутствии значительного переохлаждения расплава перед зарождением кристалла, а также переохлаждения, связанного с кривизной поверхности раздела жидкость-твердое (то есть кристаллизация идет с плоским фронтом), можно описать перераспределение растворенного компонента при затвердевании. Здесь используется несколько приближений для описания наблюдаемых явлений. Приближение равновесной кристаллизации используется, когда существует полная диффузия в твердом и жидком состояниях. Уравнение материального баланса при температуре кристаллизации T^* и начальном составе расплава C_0 может быть записано как:

$$C_s \cdot f_s + C_L \cdot f_L = C_0, \quad (13)$$

где C_X и f_X – концентрация и весовые доли твердой и жидкой фазы, соответственно, $f_s + f_L = 1$. Данное уравнение называется правилом «равновесного» рычага.

При сохранении вышеуказанных допущений кроме предположения о наличии полной диффузии в твердом веществе количественное выражение для определения состава жидкости и ее долю на границе раздела фаз можно записать как:

$$C_s^* = k \cdot C_0 \cdot (1 - f_s)^{(k-1)} \text{ и } C_L = C_0 \cdot f_L^{(k-1)}, \quad (14)$$

где $k = \frac{C_s}{C_L}$ – равновесный коэффициент распределения, C_s^* – состав твердой фазы, кристаллизующейся при T^* из жидкой фазы состава C_L^* формула называется правилом неравновесного рычага, или уравнением Шейла. Для решения этого уравнения коэффициент распределения должен оставаться постоянной величиной и не зависеть от температуры.

Следующий случай нормальной кристаллизации наблюдается при сохранении допущений из предыдущего случая, однако диффузия в жидкости ограничена – отсутствует конвекция. Распределение растворенного компонента в пограничном слое (δ -слой) дается следующим выражением (по Тиллеру, Джексону, Раттеру и Чалмерсу):

$$C_L = C_0 \cdot \left(1 + \frac{1-k}{k} \cdot e^{-(R/D_L) \cdot x'} \right), \quad (15)$$

где D_L – коэффициент диффузии растворенного компонента в жидкости, x' – расстояние от поверхности раздела, R – скорость перемещения поверхности раздела. Условия применимости уравнения – R/D_L должно быть меньше ширины пограничного слоя. А градиент концентрации

растворенного компонента в жидкости у поверхности раздела при небольших k имеет вид (по Смиуту):

$$C_S^* = C_0 \cdot \left(1 - (1 - k) \cdot e^{-(R/D_L) \cdot k \cdot x'}\right) \quad (16)$$

В большинстве случаев в жидкости все же наблюдается конвекция. По теории Бартона, Прима и Сликтера предполагается, что существует пограничный слой толщиной δ , внутри которого перенос осуществляется только диффузией, а вне него состав жидкости однороден благодаря конвекции. Тогда получим:

$$k' = \frac{k}{k + (1 - k) \cdot e^{-(R/D_L) \cdot \delta}}, \quad (17)$$

где $k' = \frac{C_S^*}{C_L}$ – эффективный коэффициент распределения, равный отношению концентрации растворенного компонента в образующейся твердой фазе к его концентрации в жидкой. Формула устанавливает связь между составом твердой фазы при росте кристалла, составом жидкой фазы и условиями роста и может быть использована только при условии того, что толщина δ -слоя не сопоставима с длиной тигля. Исходя из этого уравнения получаются уравнения нормальной ликвации:

$$C_S^* = k' \cdot C_0 \cdot (1 - f_S)^{(k'-1)} \text{ и } C_L = C_0 \cdot f_L^{(k'-1)} \quad (18)$$

Учет изменения концентрации легирующего летучего компонента приводит к добавлению члена в выражение, отвечающего за испарение α – коэффициента испарения:

$$C_S^* = k' \cdot C_0 \cdot (1 - f_S)^{((k'-1)+(\alpha/R))}, \quad (19)$$

а при наличии диффузии в твердой фазе, при условии, что диффузия не меняет существенным образом градиент концентраций, уравнение будет иметь следующий вид:

$$C_S^* = k \cdot C_0 \cdot \left(1 - \frac{f_S}{1 + (D_S \cdot k / R \cdot L)}\right), \quad (20)$$

где D_S – коэффициент диффузии в твердой фазе при температуре плавления, L – длина кристалла [146].

1.7.2. Метод химических транспортных реакций.

Под термином «химические транспортные реакции» (ХТР), или «реакции переноса» охватываются все гетерогенные обратимые химические реакции, сопровождающиеся переносом исходного не газообразного вещества из одной температурной зоны в другую в результате образования и разложения промежуточных газообразных соединений.



Твёрдое вещество A , взаимодействуя с газообразным веществом B по обратимой реакции 21, образует газообразный продукт C , который при изменении условий в системе, например, после переноса его в другую часть ампулы с другим температурным режимом, разлагается с выделением вещества A . При этом в ходе реакции $A + B$ могут образовываться продукты, не участвующие в ХТР (на схеме в-во D).

Таким образом, транспорт происходит в три этапа: реакция исходного вещества в зоне испарения, движение газообразных продуктов и обратная реакция, приводящая к образованию твёрдого вещества в зоне кристаллизации. Транспортирующий агент (B) при этом не должен расходоваться в процессе переноса транспортируемого вещества; после разложения он будет снова реагировать с исходным веществом и переносить его до тех пор, пока весь A не окажется в зоне осаждения. Принципиальная схема ХТР вещества A приведена на рисунке 29.



Рисунок 29. Схема химического транспорта с обозначением трех зон в ампуле – исходного вещества, транспорта и осаждения.

При использовании этого метода для роста монокристаллов необходимо учитывать ряд факторов:

- 1) Необходимо найти подходящий транспортирующий агент для каждой конкретной системы. Транспортная реакция может быть осуществлена только если все необходимые элементы, входящие в исходное вещество, перейдут в газообразные соединения при условиях реакции. Наиболее часто используемые транспортирующие агенты – это галогены, галогениды металлов, оксогалогениды металлов, галогеноводород, кислород и оксо-соединения (некоторые оксиды, вода, монооксид углерода).
- 2) Температура исходной зоны и зоны осаждения. Оптимальное значение температуры реакции $T_{\text{ср}} = \Delta_r H^0 / \Delta_r S^0$ и определяется из равенства константы реакции единицы $K_p \approx 1$ или $\Delta_r G^0 = 0$. По данной температуре можно предсказать температуру зоны с шихтой и зоны осаждения вещества ($T_{\text{ср}} = (T_{\text{исх}} + T_{\text{ос}})/2$).

- 3) Направление транспорта. Для экзотермической реакции образования промежуточного газообразного соединения уменьшение температуры увеличивает значение константы реакции. В этом случае образование промежуточных продуктов должно происходить при пониженной температуре по сравнению с реакцией разложения – осаждением вещества. Тогда направление транспорта реакции будет происходить из более холодной (T_1) зоны в более горячую (T_2) ($T_1 \rightarrow T_2$). Для эндотермической реакции наоборот: направление ХТР происходит из горячей зоны в холодную ($T_2 \rightarrow T_1$). На направление транспорта влияет только знак энтальпии, а не ее абсолютное значение.
- 4) Скорость массопереноса. Скорость ХТР меняется при изменении разницы в парциальных давлениях в исходной зоне и в зоне кристаллизации (т. е. при изменении градиента температур). Константа равновесия реакции диктует эту разницу, и, следовательно, изменять скорость массопереноса можно только в определенном интервале. Стоит помнить, что при большой скорости массопереноса из-за множественного зародышеобразования ухудшается качество кристаллов, поэтому для повышения качества кристалла и уменьшения количества дефектов в нем необходимо использовать низкие скорости массопереноса [147].

Кристаллы халькогенидов висмута можно получить и непосредственно сублимацией. При нагревании Bi_2Se_3 разлагается на $\text{BiSe}(\text{г.})$ и $\text{Se}_2(\text{г.})$, и можно подобрать такие условия конденсации, чтобы из газовой фазы осаждался селенид висмута (III). Это пример конгруэнтной конденсации.

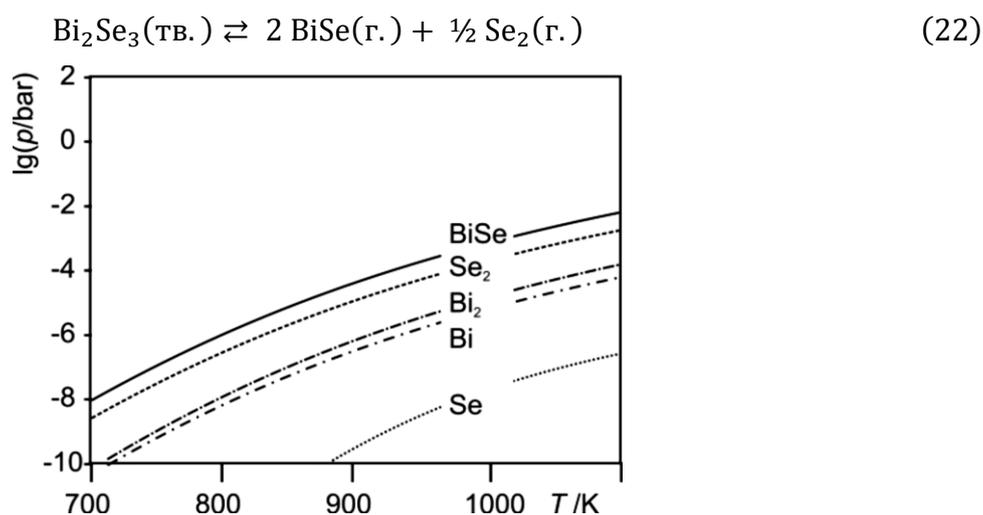


Рисунок 30. Состав и равновесное давление пара для Bi_2Se_3 при различных температурах [147].

Однако давление пара висмут-содержащих молекул чрезвычайно мало (Рисунок 30). При введении транспортного агента (для этой системы – галогена, направление транспорта $T_2 \rightarrow T_1$), механизм реакции изменяется на ХТР, а давление в системе увеличивается на несколько порядков (для транспортного агента – Cl_2 на 6 порядков).



Таким образом, перенос осуществляется при более низких температурах и за меньшее время. В работе [148] были изучены условия роста халькогенидов висмута и сурьмы. Хорошего качества кристаллы получены при: $T_2 = 550^\circ C$, температурный градиент $\Delta T = 100^\circ C$, количество йода $m(I_2) \leq 0.5 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-3}$. При изменении любого из параметров: увеличении концентрации йода, или при уменьшении $T_2 \leq 450^\circ C$, или при увеличении градиента температур $\Delta T \geq 100^\circ C$, при условии, что остальные параметры в каждом случае останутся как для вышеописанных условий, в системе начнет образовываться халькогеногалогенид металла (например, $BiSeI$). Данных по получению твердых растворов со структурой тетрадимита данным методом синтеза в литературе обнаружить не удалось, однако присутствуют множество примеров получения твердых растворов в других системах, например, получение ZnS_xSe_{1-x} [149].

Глава 2. Выращивание кристаллов и методики исследования полученных кристаллов.

2.1. Синтез кристаллов и сплавов.

2.1.1. Исходные вещества, подготовка образцов для исследований.

В качестве исходных компонентов для синтеза кристаллов и сплавов использовали простые вещества высокой чистоты: Bi «Ви-0000» 99,999 %; Sb 99,999 %; Se ОСЧ 22-4 – 99,996 %; Те марки «Экстра» 99,999 %, Sn (ОВЧ-000) – 99,999 %, S ОСЧ 15-3 – 99,996 %. Для дополнительной очистки и дегазации серы ее плавил в динамическом вакууме. Компоненты шихты взвешивали с точностью $\pm 0,001$ г с помощью лабораторных электрических весов (AND HR-202I), (погрешность $5 \cdot 10^{-5}$ г). Выращивание кристаллов и отжиг сплавов проводились в кварцевых ампулах, вакуумированных до остаточного давления ниже 10^{-1} мбар. Ампулы предварительно промывали смесью концентрированных кислот $\text{HNO}_3:\text{HF}$, затем многократно дистиллированной водой и дегазировали в динамическом вакууме.

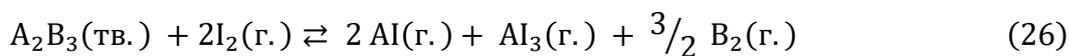
Общая масса навески для кристаллов, выращенных методом Бриджмена, составляла 7-10г для серии «А» и 15г для серии «В» (Таблица 11), а для кристаллов, полученных методом ХТР, – не более 1 г без учета массы транспортного агента (йода). Концентрация транспортного агента составляла не более $0,009 \text{ г/см}^3$, а масса составляла в среднем 0,01 г. В случае поликристаллических образцов несulfидных твердых растворов заданного состава исходные компоненты взвешивали непосредственно в ампуле для синтеза с точностью $\pm 0,0001\text{г}$, что повышает точность задаваемого состава сплава. Масса каждого образца составляла 2г. Ампулу запаивали, компоненты сплавляли, несколько раз перемешивали расплав и закачивали на воздухе. Далее проводили отжиг серии образцов не 7 дней при температуре на $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ниже температуры солидуса для достижения гомогенности образцов.

В системах, содержащих сульфиды, твердые растворы имеют ограниченную ретроградную область существования, и отжиг образцов ниже температуры солидуса может привести распаду твердых растворов на компоненты. Поэтому использовали следующую схему. Навеску компонентов общей массой 2 г взвешивали непосредственно в ампуле для синтеза с точностью $\pm 0,0001$ г. Ампулы запаивали, вещества расплавляли, несколько раз перемешивая расплав; далее расплавы оставляли выдерживаться при температурах на $100\text{-}150^\circ\text{C}$ выше температуры плавления и закачивали в ледяной воде. При их затвердевании могли возникнуть неоднородности состава твердого раствора по объему слитка, а, значит, такой образец нельзя было бы использовать в качестве стандарта для построения градуировочной кривой в методе внешнего стандарта. Поэтому для подтверждения возможности использования такой

пробоподготовки стандартов для РФЛА данная методика была отработана на системе $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$, в которой образуется непрерывный ряд твердых растворов.

2.1.2. Выращивание кристаллов методом химических транспортных реакций (ХТР).

Пластинчатые кристаллы Sb_2Te_3 , Bi_2Se_3 твердых растворов теллурида висмута и сурьмы, теллурида сульфида висмута и теллурида селенида сурьмы были получены методом химических транспортных реакций (ХТР) по методике, близкой к описанной в работе [148]. Для синтеза кристаллов халькогенидов висмута и сурьмы методом ХТР подходящий транспортный агент – йод. Взаимодействие с транспортным агентом можно описать следующей реакцией для халькогенидов висмута:



Для теллурида сурьмы отсутствует компонент SbI в газовой фазе. Эта реакция эндотермическая, а значит, перенос вещества идет из горячей зоны в более холодную. На основании данных статьи [148] для первоначальных условий синтеза был выбран следующий температурный режим: температура горячей зоны около 500°C , а температура холодного конца для роста данных кристаллов составляет около 450°C со средним градиентом по ампуле $4\text{--}5^\circ\text{C}/\text{см}$. Также стоит отметить, что из литературных данных известно, что для рассматриваемых систем йод будет являться донорной примесью, дающей один электрон в систему $\text{I}_\text{B}^\bullet$. Поэтому для выращивания кристаллов твердых растворов этим методом выбираются в первую очередь те системы, в которых преимущественный тип дефекта – отрицательно заряженный $\text{Bi}'_{\text{B(II)}}$, дающий 1 дырку в систему, а именно твердые растворы $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ и $\text{Sb}_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$. Также для синтеза выбрана система $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-y}\text{S}_y)_3$ для получения составов, лежащих в области между α - и γ -фазой, которые не удастся вырастить, используя методы направленной кристаллизации из расплава (перитектоид β -тетрадимит) [60], несмотря на то, что твердые растворы обладают электронной проводимостью, из-за наличия большого количества дважды положительно заряженных вакансий на $\text{V}_{\text{B(I)}}^{\bullet\bullet}$.

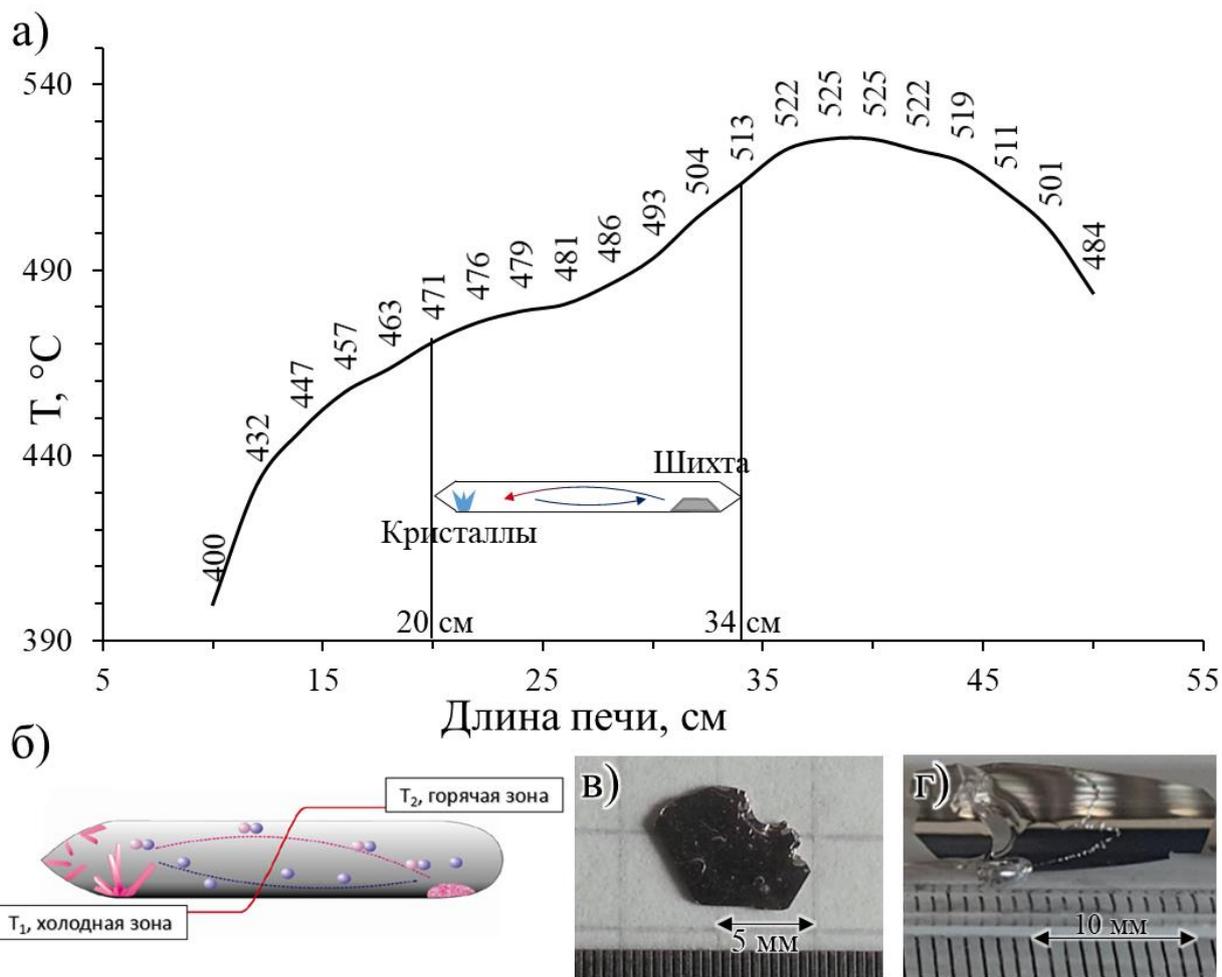


Рисунок 31. а) Пример профиля печи для роста кристаллов по методу ХТР; б) схема синтеза кристаллов по методу ХТР; вид пластинчатого кристалла, полученного по методу ХТР в) образец « $(\text{Bi}_{0,75}\text{Sb}_{0,25})_2\text{Te}_3$ », время синтеза 5 дней, при температурном профиле $T_x = 470^\circ\text{C}$, $T_r = 510^\circ\text{C}$, г) кристалл « $(\text{Bi}_{0,75}\text{Sb}_{0,25})_2\text{Te}_3$ », время синтеза 7 дней, при температурном профиле $T_x = 561^\circ\text{C}$, $T_r = 603^\circ\text{C}$.

Схема синтеза представлена на рисунке 31 б). Выращивание кристаллов проводили в горизонтальных двухзонных трубчатых печах, имеющих профиль, изображенный на рисунке 31 а). Необходимые температуры для роста кристаллов находили, измеряя температурный профиль печи при помощи Pt-Pt/Rh и хромель-алюмелевые термопары. Изначально синтез кристаллов твердых растворов $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ велся при температурном профиле $T_x = 470^\circ\text{C}$ $T_r = 510^\circ\text{C}$ с концентрацией йода не более $0,002 \text{ г/см}^3$, но при увеличении температуры до $T_x = 560\text{-}550^\circ\text{C}$, $T_r \approx 600^\circ\text{C}$, размер получаемых кристаллов заметно увеличился (Рисунок 31 в) и г)). Отметим, что при концентрациях йода больше $0,002 \text{ г/см}^3$ в указанном выше температурном режиме

кристаллизуется халькогеноид металла АВІ. Найденные условия позволяют получать кристаллы теллурида сурьмы, селенида висмута, и 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 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-y}\text{S}_y)_3$.

Печь с помещенной в нее ампулой нагревалась до заданных температур в течение 6 часов, затем данная температура выдерживалась в течении 3-7 дней. По окончании роста ампулу вынимали и охлаждали на воздухе. Примеры полученных кристаллов представлен на рисунке 31 в) и г). Размер получившихся кристаллов в первую очередь определяются продолжительностью синтеза. Стоит отметить, что во всех синтезах имеет место перекристаллизация в области шихты в горячей зоне. Видимо, константа равновесия реакции при данных температурах (500-600 °С) и давлениях паров йода близка к 1.

2.1.3. Выращивание кристаллов по методу Бриджмена.

Выращивание кристаллов бинарных халькогенидов и твердых растворов на их основе проводили по методике, близкой к описанной в работе [94] в вертикальных двухзонной и четырехзонной трубчатых печах (Рисунок 32 а) и б)). Температурный режим подбирали таким образом, чтобы в горячей зоне температура была постоянна, при этом на 20-30 °С выше температуры плавления образца, а в нижней зоне градиент температур составлял в среднем 10-20 °С/см (Рисунок 32 а)). Необходимые температуры для роста кристалла находили, измеряя профили печи при помощи Pt-Pt/Rh и хромель-алюмелевой термопар.

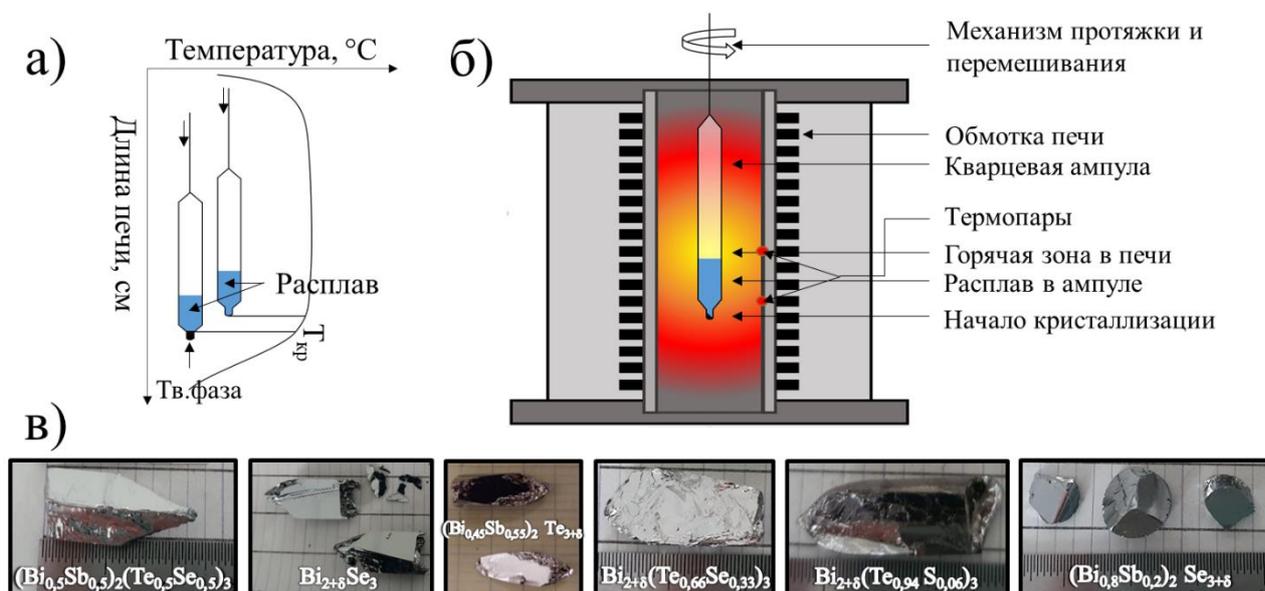


Рисунок 32. Схема установки (печи) для выращивания кристаллов по методу Бриджмена. а)

Необходимый профиль печи для вертикальной направленной кристаллизации. $T_{кр}$ –

температура начала кристаллизации вещества, б) схема печи и в) типичный вид выращенных кристаллов бинарных халькогенидов и твердых растворов на их основе.

Состав шихты выбирали с учетом информации о преобладающем типе точечных дефектов. Синтез вещества проводили непосредственно в ростовой ампуле. Температура и положение ампулы, соответствующие началу процесса кристаллизации, определяли в каждом синтезе экспериментально, после чего ампула перемещалась несколько выше, в область температуры выше на 5°C , и выдерживалась в данном положении не менее суток, после чего включали механизм протяжки. Такой метод синтеза подходит для выращивания кристаллов в селенидных системах, для которых температуры плавления выше, чем в теллуридных системах, и во время охлаждения расплава зародыш успевал сформироваться. В случае относительно низкой температуры плавления, либо для сложных систем, состоящих из 4-5 элементов, процесс зародышеобразования реализован иным образом. После получения гомогенного расплава его охлаждали так, чтобы в конической части ампулы появлялся «затравочный» кристалл не более 3-5 мм (с визуальным наблюдением), который выдерживался 1-2 дня при найденной температуре, и только после этого включали механизм протяжки. Вообще, данная методика позволяет получать крупноблочные слитки, повторяющие форму ампулы. Рост кристалла проводился в течение 5-14 дней со скоростью 0,25 – 0,6 см/сутки, что соответствует скорости охлаждения примерно $2,5\text{-}5^{\circ}\text{C/сутки}$. Для уменьшения плотности термических дислокаций по окончании роста ампулу с выросшим кристаллом, выдерживали в печи в течение одних-двух суток. После чего еще горячую ампулу вынимали, оставшийся расплав сливали с кристалла, охлаждая ампулу на воздухе. Расплав необходимо сливать, а не кристаллизовать на кристалле, так как в дальнейшем сложно из кристалла с застывшим расплавом сложно выделять образцы для дальнейших исследований.

Так как работа нацелена на получение кристаллов полупроводников с заданными электронной структурой и свойствами, то и выбор условий роста кристаллов определяется ими. Под этим понимается ширина запрещенной зоны, положение уровня Ферми, концентрация и тип носителей тока, положение точки Дирака относительно объемных зон. Необходимо привести систему в такое состояние, когда точка Дирака топологического изолятора и уровень Ферми находятся в запрещенной зоне. Положение точки Дирака определяется только составом твердого раствора, т.е. мольной долей x и/или y компонента квазибинарного твердого раствора. На положение уровня Ферми оказывает влияние объемная концентрация носителей заряда, которая зависит и от x , и от отношения металл/халькоген. Исходя из этого, были выбраны следующие условия роста кристаллов из раствора в расплаве:

1. Система $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$. Данная система характеризуется непрерывной растворимостью одного компонента в другом. Здесь можно ожидать низкую концентрацию носителей заряда, если получать кристаллы твердого раствора $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ методом Бриджмена из шихты, содержащей избыток Te по сравнению со стехиометрией (n -тип Bi_2Te_3 реализуется только при наличии антиструктурных дефектов Te'_{Bi}). В таком случае возможна взаимная компенсация дефектов M'_{Te} и $\text{Te}^\bullet_{\text{M}}$.

2. Системы $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$. Твердые растворы со структурой тетрадимита имеют ограниченную область существования в системе селенида висмута-сурьмы (до 30% при 640 °С); в системе селенида висмута-индия имеет место практически полная растворимость одного компонента в другом. Оба твердых растворов характеризуются электронной проводимостью за счет наличия дважды положительно заряженной вакансии селена $\text{V}^{\bullet\bullet}_{\text{Se}(1)}$, поэтому получение кристаллов с низкой концентрацией носителей заряда возможно из расплавов, содержащей избыток Se, для минимизации количества образующихся в ходе роста вакансий. В рассматриваемых системах не ожидается наличие состава, в котором наблюдался бы p - n переход вследствие отсутствия антиструктурных дефектов Se'_{M} из-за того, что связь в данных твердых растворах более ионная и разница между эффективным радиусом атомов в катионной и анионной велика по сравнению с теллуридными системами [101].

3. Система $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$. Данная система характеризуется непрерывной растворимостью одного компонента в другом. Здесь соединение Bi_2SeTe_2 с низкой концентрацией носителей заряда возможно получить по методу Бриджмена из шихты, содержащей избыток металла Bi (p -тип проводимости Bi_2Te_3 реализуется только за счет образования дефекта Bi'_{Te}). В таком кристалле возможна компенсация дефектов $\text{V}^{\bullet\bullet}_{\text{Te}}$ и Bi'_{Se} .

4. Система $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$. Данная система также обладает ограниченной, но широкой областью существования твердых растворов со структурой тетрадимита. Для нее есть косвенные данные о существовании состава $\text{Sb}_2(\text{Te}_{0,46}\text{Se}_{0,54})_3$ с p - n - переходом [150]. Доминирующим типом дефекта для данных твердых растворов будут Sb'_{Se} , а значит, предпочтительно использование шихты, содержащей недостаток металла Sb. Добавление селена приведет к тому, что будет уменьшаться количество сверхстехиометричных атомов сурьмы в позициях халькогенов. Также при увеличении разницы в радиусе катиона и аниона возрастет количество дефектов $\text{V}^{\bullet\bullet}_{\text{Te}}$, что поспособствует уменьшению концентрации носителей заряда за счет частичной компенсации дефектов $\text{V}^{\bullet\bullet}_{\text{Te}}$ и Sb'_{Se} .

5. Система $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$. Внутри тройной взаимной системы составы $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ в широкой области варьирования x и y кристаллизуются в

структурном типе тетрадимита. Только вблизи Sb_2Se_3 ($x \rightarrow 0$ и $y \rightarrow 1$ в $(Bi_xSb_{1-x})_2(Te_{1-y}Se_y)_3$) составы будут кристаллизоваться в другом структурном типе *Pnma*, однако исследования системы велись вдали от этой области. Ожидать кристаллы с низкой концентрацией носителей можно в области около 42 мол. % Sb_2Te_3 (системы $Sb_2Te_3 - Bi_2Se_3$). Здесь могут наблюдаться составы, отвечающие *p-n* переходу, в которых произойдет взаимная компенсация дефектов $V_{Hal(I)}^{**}$ и $Bi'_{Hal(II)}$. Так как в тройной взаимной системе сложно предположить, как выглядит вид областей гомогенности каждого отдельного соединения $(Bi_xSb_{1-x})_2(Te_{1-y}Se_y)_3$ и как они изменятся при изменении состава соединения, сначала использовали стехиометрические составы расплавов. Затем для тех составов, которые обладают наилучшими необходимыми нам свойствами, выращивали кристаллы как с избытком, так и с недостатком металла для изучения влияния отклонения стехиометрии на электронные свойства получаемых кристаллов.

6. Система $Bi_2Te_3 - Bi_2S_3$. В системе наблюдается ограниченная растворимость компонентов друг в друге, причем получить твердые растворы со структурой тетрадимита можно в трех областях фазовой диаграммы: твердый раствор вблизи Bi_2Te_3 (растворимость Bi_2S_3 в Bi_2Te_3 около 5%), соединения, структура которых устойчива в значительной области замещения Te на S , образующихся вблизи 28 и 38 мол.% Bi_2S_3 (область существования данных соединений около 5 и 15 мол. % для $Bi_{14}S_6Te_{15}$ и $Bi_{14}S_8Te_{13}$, соответственно). Здесь соединения с низкой концентрацией носителей заряда возможно получить из расплава, содержащего избыток Bi , где ожидается компенсация дефектов $V_{Hal(I)}^{**}$ и $Bi'_{Hal(II)}$, однако из-за ограниченной области существования твердого раствора интересующего нас структурного типа, кристаллы с *p-n* переходом, возможно, не удастся получить ростом кристалла из расплава.

7. Система $Bi_2S_3 - Sb_2Te_3 \leftrightarrow Bi_2Te_3 - Sb_2S_3$. В литературе нет данных об областях существования фазы тетрадимита в $(Bi_xSb_{1-x})_2(Te_{1-y}S_y)_3$. Есть данные о том, что кристаллы, выращенные из шихты состава $Bi_{1,1}Sb_{0,9}STe_2$, имеют структуру с пространственной группой $R\bar{3}m$, поэтому этот состав был выбран в качестве отправной точки. Исходя из соображений, аналогичных предыдущим случаям можно предположить, что в твердых растворах общей формулы $(Bi_xSb_{1-x})_2(Te_{1-y}S_y)_3$ *p-n* переход ожидается при равенстве концентраций вакансий халькогена $V_{Hal(I)}^{**}$ и антиструктурных дефектов $Bi'_{Hal(II)}$. В этой системе, как и для составов $(Bi_xSb_{1-x})_2(Te_{1-y}Se_y)_3$, кристаллы выращивали из стехиометрических расплавов. Затем для наиболее перспективных составов из расплавов как с избытком, так и с недостатком металла.

В ряде случаев использовалось примесное легирование.

Выращивание кристаллов твердых растворов из системы $Sb_2(Te_ySe_{1-y})_3$ и серии А из системы $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ и определение их составов были проведены дипломником Е.А. Гербером

и аспирантом Д.Ю. Цукановой кафедры неорганической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

2.2. Исследование состава выращенных кристаллов.

2.2.1. Рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА).

РФЛА проводился на приборе Mistral-M1 (Bruker). Данный прибор оборудован микрофокусной рентгеновской трубкой с высокой яркостью пучка (ускоряющее напряжение 50 кВ) и энергодисперсионным кремниевым детектором XFlash® с активной зонной 30 мм² с энергетическим разрешением < 150 эВ для Mn-K α . Также характерно высокое пространственное разрешение и фокусировка на пятнах размером до 100 мкм. Возможен анализ образцов размером до 100x100x100 мм³. Видеомикроскоп с функцией визира и моторизированный вертикальный столик обеспечивают точное позиционирование образца и быструю фокусировку в необходимой точке измерения. При помощи данного оборудования возможно определение элементов с $Z > 22$, так как камера для образцов не вакуумируется, и характеристическое излучение более легких элементов поглощается воздухом. Предел обнаружения данного метода составляет около 0,005 массовых процентов. Концентрация определялась по площади индивидуального пика с использованием модели внешнего стандарта с помощью встроенной программы XSpsect и включенной в программу базы данных спектров стандартных веществ.

Для определения состава полученных кристаллов по методу внешнего стандарта строился калибровочный график. Для анализа использовались слитки с гладкой поверхностью. Для каждого образца из серии стандартов проводили 4-7 измерений в различных частях по 60 секунд. Анализ состава кристаллов по длине слитка проводился на гладких сколах. Данный метод имеет ограничения для определения состава тонких пластин, поэтому данный метод можно использовать только для оценочного определения состава кристаллов, полученных по методу ХТР.

Для построения градуировочных зависимостей готовились серии образцов сравнения: а) для твердых растворов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ 11 образцов с шагом $x = 0,1$; б) для $\text{Bi}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$ 10 образцов с $x \approx 0,1$; в) для $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ по разрезу $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$ 11 образцов с шагом $x = 0,1$, г) для $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$ 9 образцов с $0 \leq x \leq 0,14$; д) для $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ 6 образцов с $0 \leq x \leq 0,20$. Для сульфидных систем: а) $\text{Bi}_2(\text{Te}_y\text{S}_{1-y})_3$ – 12 образцов со средним шагом $y = 0,05$ ($0 \leq y \leq 0,55$) и б) для тройной взаимной системы $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2(\text{Te}_{1-y}\text{S}_y)_3$ – 12 образцов для твердых растворов состава $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2(\text{Te}_{0,9}\text{S}_{0,1})_3$ ($x \approx 0,1$) и 11 образцов для твердых растворов состава $(\text{Bi}_{0,9}\text{Sb}_{0,1})_2(\text{Te}_y\text{S}_{1-y})_3$ ($0,45 \leq y \leq 1$). В отличие от селенидно-теллуридной системы, было решено взять твердые

растворы не по диагонали тройной взаимной системы, а взять две линии, недалеко отстоящие от квазибинарных разрезов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_2(\text{Te}_y\text{S}_{1-y})_3$. Для сульфидной системы определение состава халькогена велось только по градуировочной прямой для теллура. Градуировочные графики представлены на рисунке 33. Они представляют собой зависимости измеренного состава образцов сравнения от их состава, задаваемой навеской. Было показано, что состав анализируемых кристаллов твердого раствора $\text{Bi}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$ по двум разным градуировкам совпадает в пределах ошибки, однако меньшая погрешность определения состава кристалла наблюдается у градуировки, полученной из отожженных образцов, для которой ошибка определения состава на 0,005 мол. долей Te меньше, что связано с лучшей гомогенизацией твердого раствора при длительном отжиге.

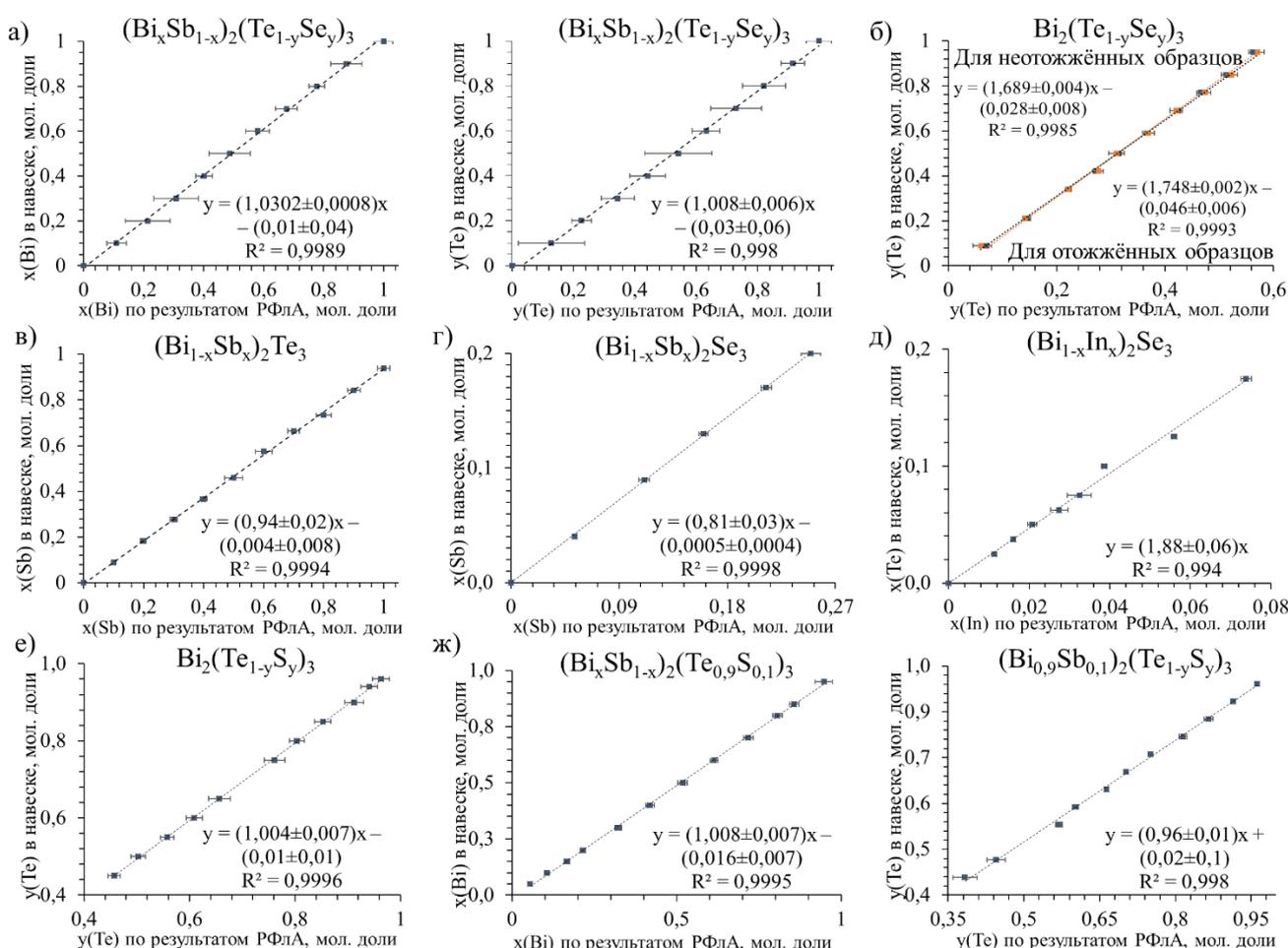


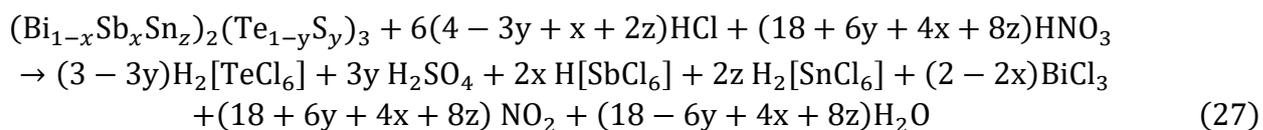
Рисунок 33. Калибровочные прямые для РФЛА: а) для системы $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ для висмута и теллура, б) для системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ 2 калибровочные кривые – для отожжённых (темно-синие маркеры) и для неотожжённых (рыжие маркеры) сплавов для теллура, в) для системы $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$ для сурьмы, г) для системы $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ для сурьмы, д) для системы $\text{Bi}_2\text{Se}_3 -$

In₂Se₃ для индия, е) для системы Bi₂Te₃ – Bi₂S₃ для теллура и ж) для системы (Bi_xSb_{1-x})₂(Te_{1-y}S_y)₃ для висмута и теллура.

2.2.2. Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой.

Для количественного анализа содержания легирующих добавок олова и йода в твердых растворах, содержания которых меньше 0,1 ат. % использовали метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП), концентрация элементов в которой определяется измерением интенсивности испускаемого излучения с помощью оптического детектирования при длинах волн, характеристических для испытываемых элементов. Пределы обнаружения элементов (от Li до U) находятся в диапазоне концентраций от 10⁻¹² – 10⁻¹⁵ мг/л. Анализ проводили на приборе IRIS Intrepid II XDL Duo, Thermo Electron Corporation. Метод относительный, использовались стандартные растворы – ICP-MS-68B solution A и B с исходной концентрацией 100 мг/л фирмы High-Purity Standards. Пределы обнаружения для висмута составляет около 0,05- 0,1 мкг/мл, для Sb, Te, S и Sn около 0,01 мкг/мл. Общая концентрация растворенных веществ в пробе не должна превышать 20 мкг/мл, так как анализ более концентрированных растворов осложнен сильным матричным влиянием, приводящим к подавлению сигнала аналита, ухудшению стабильности, воспроизводимости и чувствительности прибора из-за быстрого загрязнения конусов интерфейса, а также с некоторыми техническими особенностями прибора. Анализ образцов был проведен сотрудником университета ГЕОХИ РАН, с.н.с., к.х.н. Тютюнник Оксаной Анатольевной.

Для определения концентрации Sn в выращенных кристаллах использовалась следующая методика приготовления образцов. К сожалению, элементы, входящие в состав ТИ, склонны в водных растворах сильно гидролизироваться, образуя гидратированные оксиды, которые со временем стареют, теряя часть воды, и выпадают в осадок. Поэтому вскрытие пробы осуществлялось в солянокислой среде с pH ≤ 1 для предотвращения гидролиза и образования растворимых хлоридных комплексов висмута, сурьмы и теллура. Для этого фрагмент кристалла растворяли в царской водке (HNO₃ + 3HCl) при нагревании. При этом происходили следующие реакции (если в твердом растворе присутствует селен вместо серы, при таких низких pH в солянокислом растворе он может образовать как селеновую кислоту, так и хлоридный комплекс):



После растворения образца из раствора испаряли избыточную влагу, а оставшийся раствор разбавляли 1M HCl до тех пор, пока концентрации всех элементов, кроме олова, не

превышали ≤ 10 мг/л. Приготовление образцов для анализа проводилось студентом кафедры неорганической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова А.Д. Евстигнеевой.

2.3. Исследование структуры выращенных кристаллов.

2.3.1. Рентгенодифракционный анализ (РДА).

Анализ проводился на рентгеновском порошковом дифрактометре PANalytical Empyrean (Co-K α). Регистрация излучения проводилась при помощи детектора PSD Pixel3D в диапазоне углов 2θ от 9 °до 100 °с шагом 0,013°, в геометрии Брегга-Брентано (на отражение). Съемка проводилась при комнатной температуре. Индексирование полученных рентгенограмм и расчет параметров элементарной ячейки осуществлялись при помощи пакета программ «WinXPow» и базы данных PDF-2, а также в программе Jana 2006 (главным образом уточнение кристаллической структуры по порошковым данным методом Ритвельда).

Образцы для рентгеновской дифракции растирались в агатовой ступке под слоем гептана с последующим отжигом в вакууме при 300 °С в течении суток для снятия механических напряжений. В качестве внутреннего стандарта использовался германий. Часть измерений были проведены в ОИЯИ, Бобриковым И.А.

2.3.2. Рентгеновская фотоэлектронная дифракция

Рентгеновская фотоэлектронная дифракция (ФЭД) основана на эффекте рассеяния фотоэлектронов или Оже-электронов на атомах, окружающих эмиттер этих электронов. Количество эмитированных фотоэлектронов измеряется как функция от угла выхода фотоэлектронов или как функция от энергии возбуждающего излучения $h\nu$. Так как электроны эмиттера рассеиваются на ближайшем окружении, то наиболее ярко дифракционные эффекты проявляются в системах с упорядоченным расположением атомов-эмиттеров и атомов-рассеивателей, к которым относятся: 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.

Данные ФЭД для кристаллов твердого раствора $Sb_2(Te_ySe_{1-y})_3$ были получены на линии PEARL (X03DA) синхротронного источника Swiss Light Source с использованием линейно поляризованного света. Поверхности (111) кристаллов были приготовлены скалыванием кристаллов в вакууме. Вектор поляризации рентгеновского излучения и ось анализатора были ориентированы в горизонтальной плоскости, перпендикулярно поверхности образца, а входная щель электронного анализатора Scienta EW4000 была ориентирована вертикально. Карты ФЭД были получены путем вращения образца с шагом полярного угла в 1° . Двумерный детектор электронов позволял отображать угловое распределение с шагом по азимутальному углу менее $0,5^\circ$. Диапазон полярных углов составлял 80° , а диапазон азимутальных углов — 138° . Полученные дифрактограммы нормировали на амплитуду модуляции; далее к ним применялись операции зеркальной симметрии и симметрии третьего порядка. Расчет картин XPD был выполнен с помощью программного кода EDAC (Electron Diffraction in Atomic Clusters). Данная программа основывается на моделировании многократного рассеяния электронов, где поверхность представлена большим количеством атомов вокруг атома-эмиттера. Для моделирования использовались два параболических кластера, Sb_2Te_3 и Sb_2Se_3 , в каждом содержалось примерно 3500 атомов, с параметрами ячейки, соответствующими изучаемым твердым растворами, радиусом 40 \AA и толщиной в два пентаслоя. Излучающий атом располагался в центре каждого слоя в каждом кластере, а заселенность моделировалась как доля атомов Te и Se в одних и тех же позициях внутри слоя. Многократное рассеяние фотоэлектронов по пути к поверхности моделировалось с использованием стабильного метода итераций до достижения сходимости. Расчеты проводились при 300 К, температурные колебания решетки учитывались с помощью фактора Дебая-Валлера для Sb, Se и Te. Были оптимизированы следующие параметры: внутренний потенциал (V_0), температура Дебая θ_D , длины свободного пробега электрона (IMFP), параметры ячейки для кластера, заселенность позиций V^I и V^{II} и др. Радиус параболического кластера R_{max} был выбран равным удвоенной IMFP. Полный анализ R-фактора был проведен для оценки соответствия между экспериментальными и теоретическими данными.

2.3.3. 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.

2.4. Электрофизические исследования образцов.

2.4.1. Гальваномагнитные свойства.

Тип проводимости синтезированных образцов определялся с помощью термозонда (возникновение термоЭДС), а также при исследовании эффекта Холла. Были проведены два независимых исследования тремя сотрудниками.

Гальваномагнитные свойства изучены в температурном интервале 4,2 К – 300 К в магнитных полях до 4 Тл с помощью автоматизированной установки на базе мультиметров Keithley 2000 и источника тока Agilent E3645A. Магнитное поле создавалось с помощью сверхпроводящего соленоида. Измерения сопротивления и напряжения эффекта Холла проведены в стандартной геометрии с использованием токовых, потенциальных и холловских контактов, нанесенных с помощью сплава на основе индия. Вольтамперные характеристики (ВАХ) в рабочих диапазонах токов и напряжений были линейны. Исследования проводились на образцах толщиной от 100 мкм до 300 мкм, отколотых от синтезированных монокристаллов. (Измерения проведены Гоманько М. на кафедре общей физики и физики конденсированного состояния физического факультета МГУ).

Измерения удельного сопротивления материала по методу Ван дер Пау и холловские измерения были проведены на монокристаллических квадратных образцах толщиной до 20 мкм. Использовали следующие измерительные приборы – нановольтметра Keythley 2182 и Keysight 34420A для измерения напряжений; двухканальный источник-измеритель Keysight 2912A для формирования тока; мультиметра Keythley 2000 для измерения магнитного поля (сигнала с датчика Холла) и распределительную коробку с контактными выводами. Гальваномагнитные свойства изучены при комнатной температуре в переменных магнитных полях (использовали электромагнит 2 Тл) по измерению зависимости холловского сопротивления от магнитного поля. Измерения сопротивления и напряжения эффекта Холла проведены в стандартной геометрии с использованием токовых, потенциальных контактов, нанесенных с помощью индия, и разводкой золотыми проволочками к контактными колодкам. Вольтамперные характеристики (ВАХ) в рабочих диапазонах токов и напряжений были линейны. (Измерения проведены в ИРЭ РАН им. В.А. Котельникова).

Транспортные свойства образцов изучались в МФТИ на криостате attoDRY1000 с возможностью охлаждения образцов до 3.8 К и измерения образцов в магнитных полях вплоть до 8 Тл. Для измерения ЭДС Холла на монокристаллическом образце прямоугольной формы толщиной не более 100 мкм (скол кристалла проводился перпендикулярно оси c) использовалась 6-контактная схема, для которой токовые контакты размещались на всю боковую поверхность кристалла меньшей стороны прямоугольника. Контакты делались с помощью серебряной пасты и тонкой алюминиевой проволоки. Ток подавался источником Yokogawa GS200, а продольные и поперечные (холловские) напряжения измерялись с помощью вольтметра Keithley 2700. Для получения полевых зависимостей сопротивлений измерялись вольтамперные характеристики при фиксированных значениях поля. Холловские концентрации и подвижности были получены при температуре 3.8 К при развертке поля до 3 Тл, при этом эффект Холла имел линейную зависимость от магнитного поля. Стоит отметить, что полученные значения подвижностей будут иметь значительную погрешность, связанную с определением расстояний между потенциальными контактами.

2.4.2. Измерение сопротивления четырехзондовым методом.

Удельное сопротивление измерялось четырехзондовым методом на приборе Pro4-4400. Система включает в себя подставку для проб, четырехконтактную головку зонда, измерительный прибор (Keithley 2400) и программное обеспечение. Система использует метод тестирования двойной конфигурации стандарта ASTM F84-99, чтобы компенсировать ошибки в расстоянии зонда и ошибки, вызванные близостью к краю проводящего слоя. Правильное использование стандартов калибровки NIST и процедура калибровки обеспечивают погрешность менее 1%. Стандартный диапазон измерений составляет 1 мОм до 800 КОм. Измерения напряжения в режиме постоянной силы тока (10 мкА, 100 мкА, 10 мА, 100 мА) проводились до 3-5 сходящихся значений в нескольких точках образца. Расстояние s между зондами составило 1,016 мм, величина $R - 0,0406$ мм, $p = 180$ г, материал зондов – карбид вольфрама. Через крайние зонды пропускают электрический ток, а между двумя внутренними зондами измеряют разность потенциалов. Если измеряемые образцы имеют размеры, которые по толщине или длинам соизмеримы с межзондовым расстоянием, то необходимо учитывать влияние границ образца на измеряемое значение удельного сопротивления – вводить поправочные множители в формулу расчета удельного сопротивления. При измерениях напряжения получались близкие значения при различных значениях силы тока, для омического характера зависимости напряжения от тока.

Для полубесконечного образца удельное сопротивление ρ , Ом·см вычисляется по формуле: $\rho = 2\pi SU/I$, где S – расстояние между зондами измерительной головки. Для тонкого плоского образца удельное электрическое сопротивление вычисляют по формуле $\rho = \frac{U\pi t}{I\ln 2l} = tR_s$, где t – эффективная толщина полупроводниковой пленки на изолирующей подложке, R_s – поверхностное электрическое сопротивление. На практике часто приходится измерять образцы ограниченных размеров, таких, что толщина и расстояния соизмеримы с межзондовым расстоянием. В этом случае необходимо учитывать влияние границ образца на измеряемое значение удельного сопротивления. Это достигается введением поправочных множителей в формулу.

2.5. Исследование зонной структуры образцов.

2.5.1. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС).

Экспериментальное исследование фотоэмиссии остовных уровней с целью определения состава и зарядового состояния атомов для твердых растворов проводилось в центре синхротронных исследований BESSY II (Берлин, Германия) на Российско-Германской линии (экспериментальная станция – RGBL). Эта линия оборудована монохроматором – плоской дифракционной решеткой, обеспечивающим высокое энергетическое разрешение. Спектрометр состоит из трех камер: камеры быстрого ввода, камеры подготовки и камеры анализа. В камере пробоподготовки имеются натекатели для введения газов заданного давления, устройство для скалывания кристаллов (wobble stick), а также источник и детектор медленных электронов для контроля структурного совершенства поверхностей методом ДМЭ. Камера анализа оборудована полусферическим электронным энергоанализатором высокого разрешения PHOIBOS и 2D CCD детектором SPECS GmbH. Данные NAP XPS были получены на каналах ISSS и CIRCE, оснащенных анализатором SPECS Phoibos 150 NAP. Кроме того, кинетику долговременного окисления изучали с использованием лабораторного спектрометра Kratos Axis Ultra, оснащенного монохроматическим источником рентгеновского излучения Al Ka.

Образцы для исследований были приготовлены из монокристаллов в форме прямоугольных параллелепипедов, исследуемая поверхность которых соответствовала ориентации типа (0001) в гексагональной установке и (111) в ромбоэдрической. Образцы монокристаллов закрепляли на держатель с помощью медного скотча так, чтобы плоскость скола была параллельна плоскости держателя. Чистая поверхность кристаллов подготавливалась

непосредственно перед измерениями в экспериментальной установке путем скола при давлении остаточных газов, не превышающем 10^{-9} мбар.

Синхротронную РФЭС для *ex situ* измерений проводили на экспериментальной установке RGLB Берлинского синхротронного центра BESSY II. В качестве возбуждающего излучения использовалось монохроматическое линейно поляризованное излучение канала RGLB с энергией фотонов от 75 до 1200 эВ, с разрешением 20-100 мэВ в зависимости от энергии. Для исследования были выбраны близкие к валентной зоне уровни Se *3d*, Te *4d*, Sb *4d*, Bi *5d*, поскольку они имеют наименьшую естественную ширину линий, обусловленную большим временем жизни остоной 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 спектры записывались с одинаковой кинетической энергией, а для проведения анализа по глубине фотоэлектронные спектры остоных уровней записывали при различных кинетических энергиях фотоэлектронов: 50, 75, 100, 125, 200 эВ. Воспроизводимость шкалы энергии фотонов, связанная с механикой монохроматора, была не хуже, чем 0,5 эВ.

Стоит отдельно описать методику *in situ* исследования окисления поверхности кристаллов с помощью современного варианта рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии при давлениях, близких к атмосферному, или NAP XPS. Данная методика реализована благодаря использованию синхротронного излучения и специфическому устройству высокочувствительного анализатора. Канал рентгеновского излучения отделен от камеры анализа спектрометра мембраной из нитрида кремния. Для регистрации фотоэмиссионных спектров при давлениях в камере до 15 мбар используется система дифференциальной откачки электронного энергоанализатора, помимо этого, входная щель анализатора находится рядом с образцом на расстоянии в 1-2 мм.

Для *in situ* исследований использовались уровни Sb *3d*, Se *3d*, Te *3d_{5/2}*, O *1s*, Bi *4f* как имеющие наибольшую интенсивность, которая позволяла осуществлять быструю съемку. Энергия пропускания анализатора составляла 10 эВ. NAP XPS спектры записаны при давлении кислорода 0,5 мбар. Исследования механизма реакций проводили с помощью *in situ* NAP XPS с одинаковой кинетической энергией фотоэлектронов 200 эВ для получения данных от различных элементов с той же глубины от поверхности образца. Воспроизводимость шкалы энергии фотонов, связанная с механикой монохроматора, была не хуже, чем 0,2 эВ. Энергия пропускания анализатора составляла PE = 2-5 эВ, шаг по энергии 0,02 эВ, число сканов выбиралось из условия достижения заданного отношения сигнал/шум. Размер щели монохроматора подбирали исходя

из соображений обеспечения компромисса между энергетическим разрешением и временем съемки. Угол детектирования был близок к условиям нормальной эмиссии ($\varphi \approx 90^\circ$).

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. При анализе данных, полученных с лабораторного источника, учитывалось, что глубина зондирования схожа только для Sb и Te.

Обработка спектров осуществлялась путем их аппроксимации сверткой функций Гаусса и Лоренца:

$$f(E) = \int_{-\infty}^{\infty} L(E')G(E - E')dE', \quad (24)$$

с одновременной оптимизацией параметров фона при помощи компьютерной программы UNIFIT 2014. Для описания фона использовалось уравнение:

$$U(E) = a + s \cdot S(E) + t \cdot T(E), \quad (25)$$

где $S(E)$ – функция фона по Ширли, $T(E)$ – функция, описывающая универсальный фон по Тугарду. Согласно современным представлениям, применение уравнения Тугарда к описанию фона является наиболее правильным, в частности, для полупроводниковых веществ. Оптимизацию параметров осуществляли по алгоритму Марквардта-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 $x_i = \frac{I_i}{\sum I_{R_i}}$, где I_i – интегральная интенсивность соответствующего компонента, R_i – произведение сечения фотоионизации и интенсивности потока фотонов для данной энергии. Сечение фотоионизации брали из литературы [151], а интенсивность потока фотонов измеряли экспериментально. Для этого снимали спектры поглощения в режиме полного электронного выхода во всём диапазоне энергий фотонов на золотой фольге, предварительно очищенной от поверхностных загрязнений бомбардировкой Ag^+ при ускоряющем напряжении 1 кВ. Полученные спектры поглощения делили на полный квантовый выход золота, рассчитанный теоретически.

2.5.2. Фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением (ФЭС УР).

Используя фотоэлектронную спектроскопию с угловым разрешением, можно получать информацию о дисперсии энергетических состояний в твёрдом теле, то есть распределении

энергии связи электронов в зависимости от их волнового вектора, получаемом из данных по угловой зависимости кинетической энергии фотоэлектронов. В данной работе метод ФЭС УР использовался для изучения электронной структуры поверхностных состояний вблизи уровня Ферми как при комнатной температуре, так и при $T = 40$ К для некоторых образцов. Исследования методом ФЭСУР проводились на источнике СИ BESSY II на станции 1², оборудованной полусферическим анализатором Scienta R8000, позволяющим регистрировать электроны для различных углов детектирования θ , и 6-осевым криогенным манипулятором, обеспечивающим возможность съемки в условиях от температуры жидкого гелия (4,2 К) до комнатной температуры. Энергетическое и угловое разрешение составляли 6 мэВ и $0,3^\circ$ соответственно. Установка также включает камеру анализа, камеру подготовки, 2-координатный детектор Мотта и камеру быстрого ввода образцов. В камере пробоподготовки имеется детектор медленных электронов, система напуска газов, flash-машина.

Измерения фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением с использованием лабораторного источника излучения (излучение He – I) проводились на фотоэлектронном спектрометре производства SPECS, расположенном в Институте Физики Полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН. Установка оснащена анализатором электронов с двумерным детектором и дефлектором электронов, позволяющим выполнять сканирование зоны Бриллюэна поверхности в двух направлениях без необходимости вращения образца и обеспечивающим разрешение по энергии электронов $\Delta E = 10$ мэВ и угловое разрешение $0,10$. В качестве источника излучения использовалась ультрафиолетовая гелиевая разрядная лампа, производящая излучение, состоящее из трёх линий (He I α , $h\nu=21,22$ эВ отн.инт. 100%, He I β $h\nu=23,09$ эВ отн.инт. 1,5%, He I γ $h\nu=23,74$ эВ отн.инт. 0,5%).

Образцы для исследований были приготовлены аналогично тому, как описано для рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. После загрузки образца в камеру с вакуумом порядка 10^{-7} мбар камера откачивалась в течении 1 часа до давления 10^{-9} мбар, далее образец скальвался. В результате были получены угловые дисперсии валентной зоны вблизи топологических поверхностных состояний в направлении Г-К и значения спиновой поляризации для образцов при различных условиях, что будет обсуждено в дальнейшем.

Глава 3. Результаты исследования кристаллов бинарных халькогенидов.

В данной главе приводятся результаты, касающиеся бинарных соединений – компонентов квазибинарных и квазитройных твердых растворов. Эти данные необходимы для понимания более сложных объектов. Напомним, что для практического использования топологических изоляторов предпочтителен такой вид зонной структуры, когда точка Дирака и уровень Ферми находятся в ЗЗ. Бинарные халькогениды не удовлетворяют этим критериям из-за большой концентрацией собственных дефектов, вследствие чего уровень Ферми находится в объемных зонах; для теллурида висмута, помимо этого, точка Дирака располагается ниже потолка валентной зоны. Для твердых растворов на положение точки Дирака будет влиять состав x и y в $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ и $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2(\text{Te}_{1-y}\text{S}_y)_3$. Среди трёх бинарных халькогенидов только теллурид висмута может иметь низкую концентрацию носителей заряда и кристаллы можно вырастить с p - n переходом, но зонная структура не подходит для использования его в устройствах, работающих с электронами в поверхностных состояниях. Для Sb_2Te_3 и Bi_2Se_3 стехиометрический состав не входит в область гомогенности, минимальная концентрация дефектов реализуется для соответствующей границы области гомогенности (Рисунок 6, Рисунок 7). Области гомогенности довольно широки, поэтому необходимо знать изменение параметров элементарной ячейки. В данном разделе также приведены результаты уточнения структур бинарных халькогенидов методом Ритвельда по порошковым данным с целью узнать возможность применения данного метода для определения количества нестехиометричных атомов и занимаемых ими кристаллографических позиций. Дополнительно были получены значения параметров тепловых смещений атомов, используемые в качестве начальных приближений для последующих уточнений структур твердых растворов. Кристаллы бинарных соединений были выращены из расплава и при помощи ХТР; были подобраны параметры роста кристаллов с помощью газотранспортных реакций с целью дальнейшего применения данного метода для роста кристаллов твердых растворов. Здесь приводятся характеристики полученных кристаллов, включая концентрации носителей заряда, измеренные при помощи эффекта Холла методом Ван дер Пау. Следует отметить, что в данной главе не представлены спектры зонной структуры бинарных халькогенидов, полученные методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ФЭСУР), так как они обсуждаются ниже в главах 4 и 5, посвященных твердым растворам, компонентами для которых и являются эти вещества.

3.1. Характеристика кристаллов, выращенных методом Бриджмена.

Для бинарных веществ с заметной областью гомогенности состав кристаллов, полученных из расплава, даже при использовании стехиометрического расплава отвечает одной из границ области гомогенности (со стороны металла или халькогена) и может меняться из-за изменения температуры кристаллизации в процессе роста кристалла. Выращивание кристаллов проводили, используя расплав, обогащенный металлом либо халькогеном. Составы расплавов, из которых велся процесс роста кристаллов представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Состав расплава для роста кристаллов бинарных халькогенидов.

Система	Название образца	Состав расплава (исходной шихты)	Состав кристалла
A ₂ B ₃	«А» BiTe	Bi ₂ Te ₃	Bi ₂ Te ₃
	«В» BiTe	Bi ₂ Te _{3,15}	Bi ₂ Te ₃
	BiTe-Sn	Bi _{1,99} Sn _{0,01} Te _{3,15}	Bi ₂ Te ₃
	SbTe+Δ ₁	Sb ₂ Te _{3,15}	Sb ₂ Te ₃
	BiSe-Δ ₁ *	Bi _{2,1} Se ₃	Bi ₂ Se ₃ *
	BiSe-Sn-Δ ₁	Bi _{2,09} Sn _{0,01} Se ₃	Bi ₂ Se ₃

BiSe-Δ₁* по фазовому анализу содержит в себе 2 фазы: тетрадимитовая фаза и фаза, обогащённая висмутом.

Условия роста кристаллов выбирались исходя из данных о границах областей гомогенности фаз. Теллурид висмута – единственный из трех бинарных халькогенидов, чья область гомогенности простирается как со стороны избытка металла, так и со стороны избытка халькогена и имеющий *p-n* переход внутри области гомогенности. Состав, отвечающий *p-n* переходу смещен в область составов со стороны избытка металла по отношению к стехиометрии [25]. Такое поведение вполне ожидаемо, так как хоть в теллуриде висмута основной тип дефекта – антиструктурный, как со стороны металла Bi'_{Te} , так и со стороны халькогена Te^{\bullet}_{Bi} , но также присутствует некоторое количество вакансий халькогена; это приводит к тому, что уравнение электронейтральности выглядит следующим образом:

$$Bi'_{Te} = Te^{\bullet}_{Bi} + V^{\bullet}_{Te} \quad (28)$$

что и приводит к тому, что для компенсации количества электронов, возникающих за счет ионнизации вакансий и Te^{\bullet}_{Bi} , нужно больше антиструктурных дефектов висмута на месте теллура, которые преобладают при выращивании кристаллов из расплава, обогащенного

металлом по отношению к стехиометрии. При выборе состава расплава необходимо учитывать ход линии ликвидуса и солидуса, в частности уменьшение растворимости компонентов при понижении температуры. Так, равновесный состав твердой фазы при кристаллизации не должен выходить за пределы области гомогенности при более низкой температуре. Вторым фактором при выборе состава расплава является наличие соединений со стороны металла, что ограничивает возможный избыток металла в расплаве. Максимум температуры плавления слабо смещен в сторону недостатка халькогена по отношению к стехиометрии – 59,95% [25], а значит, можно взять стехиометрический состав шихты (или с небольшим избытком халькогена) для получения кристалла, приближенного к условию электронейтральности (см. уравнение 28). Кристалл из расплава с избытком халькогена 5 ат. % по отношению к стехиометрическому содержанию халькогена был получен для более точного определения параметров элементарной ячейки и для сравнения данных по влиянию легирования олова на теллуридные системы.

Из трех бинарных халькогенидов понижение растворимости компонентов при охлаждении сильнее всего выражено для теллурида сурьмы со стороны теллура, что означает, что рост кристаллов из шихты стехиометрического состава и из слабого избытка халькогена может осложняться распадом фазы в твердом состоянии, а значит, ухудшением качества получаемого кристалла. Следует учитывать, что литературные данные о положении максимума температуры плавления относительно состава вещества противоречивы: по данным [32] максимум соответствует стехиометрии, а по данным [30] – смещен в область составов с большим количеством металла. Но дефектная структура кристалла такова, что проводимость кристалла обеспечивается дефектом Sb'_{Te} , и для получения составов с меньшей к.н.з. необходимо уменьшить количество сверхстехиометричных атомов сурьмы в кристалле, а значит, рост лучше вести из расплава с избытком халькогена, поэтому рост кристалла велся из расплава со значительным избытком халькогена.

Для селенида висмута основной тип носителей заряда обеспечивается вакансиями халькогена, область гомогенности узкая, а, значит, на количество нестехиометричных атомов металла сильно повлиять нельзя, и максимум температуры плавления смещен в сторону составов с большим содержанием металла [29]. Состав расплава с избытком висмута был выбран для создания большей концентрации дефектов Bi'_{Se} , обеспечивающих противоположный тип носителей заряда, так как по расчетам энергия образования антиструктурного дефекта приближена к энергии образования вакансий халькогена только в составах, с большим содержанием висмута по отношению к стехиометрии [72].

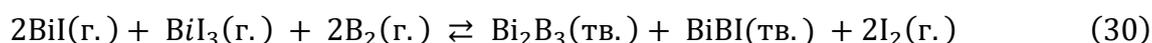
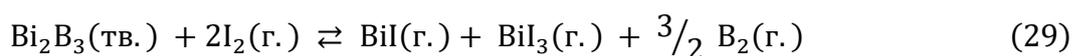
3.2. Характеристика кристаллов, выращенных методом ХТР.

Задачей данной части работы являлось определение условий роста кристаллов бинарных соединений с тем, чтобы в дальнейшем разработать условия получения кристаллов твердых растворов. Так, были получены теллуриды висмута и сурьмы, селенид висмута и сульфид висмута (пр. группа *Pnma*).

Таблица 7 – Условия роста кристаллов бинарных халькогенидов методом химических транспортных реакций.

Обозначение образца (состав шихты)	Масса навески, г			Длина ампулы, см	Температурный градиент, °С
	А	В	I ₂		
«Sb ₂ Te ₃ »	0,3895	0,6104	0,0104	14	600-560
«Bi ₂ Se ₃ »	0,6382	0,3620	0,0101	13,5	680-659
«Bi ₂ S ₃ »	0,8129	0,1871	0,0055	14	740-640

Условия роста кристаллов по методу химических транспортных реакций представлены в таблице 7, во всех экспериментах давление йода в ампуле составляло около 0,3 атм. Реакция образования халькогенидов висмута и сурьмы эндотермическая, а значит, транспорт реализуется из горячей зоны в более холодную. Температура в зоне роста тем выше, чем больше температура плавления соединения. Давление йода было выбрано исходя из двух соображений: при больших концентрациях возможно образование фазы смешанного теллурида-йодида металла V группы (ATeI, пр. группа *Pnma*).



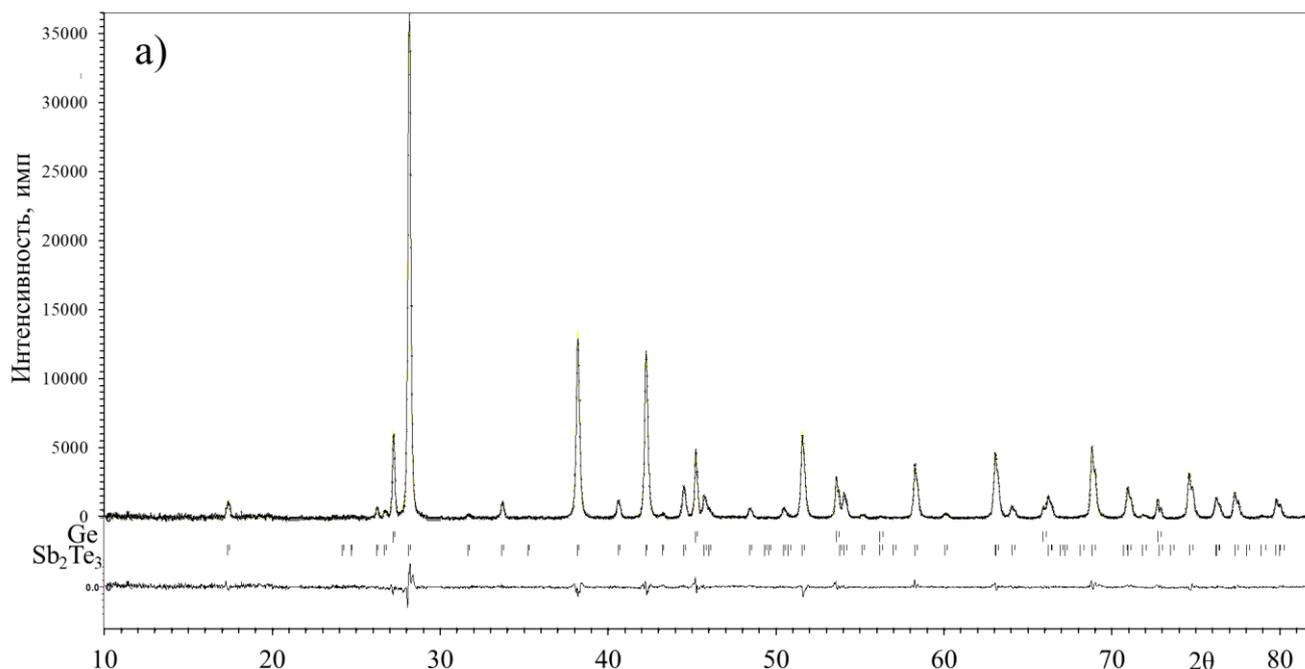
Также при малых давлениях йода замедляется массоперенос и создаются условия роста кристаллов при меньших пересыщениях, и, как следствие, происходит рост больших по размеру кристаллов (1-2 см), а не поликристаллических сросшихся блоков в холодной зоне.

3.3. Результаты исследования кристаллов при помощи рентгеновской дифракции.

Для подтверждения фазы и структуры выращенных бинарных халькогенидов был проведен дифракционный анализ порошков выращенных кристаллов. Максимальная ширина области гомогенности отвечает диапазонам Bi₂Te_{2,99} – Bi₂Te_{3,01} [30,31] и Sb₂Te_{2,96} – Sb₂Te_{2,998}

[30,32], и точное определение параметров элементарной ячейки для выращенных кристаллов, возможно, поможет оценить, правильно ли были подобраны условия выращивания.

Рентгенограммы порошков бинарных соединений представлены на рисунке 34 а) Sb_2Te_3 , б) Bi_2Te_3 , в) Bi_2Se_3 . На рентгенограммах вертикальными линиями обозначены фазы соответствующих соединений и германия (пр. группа $Fd\bar{3}m$), который добавлялся к порошку образца в качестве стандарта для точного определения сдвига нуля и параметров элементарной ячейки. На рентгенограммах серыми прямоугольниками отмечены вырезанные области около самых интенсивных пиков, поскольку там присутствуют особенности, относящиеся к вазелину, на который наносили (сыпали) порошок для уменьшения эффекта текстурирования. Также для лучшего отображения экспериментальных данных фон был вычтен. Параметры, полученные в ходе уточнения порошковых данных методом Ритвельда представлены в таблице 8. В процессе анализа не удалось оптимизировать структуру с дефектами, так как их количество слишком мало для уточнения их положения в имеющихся кристаллографических позициях и уточнения состава кристалла. Структура уточнялась в тригональной пространственной группе $R\bar{3}m$, в которой атомы халькогенов располагались в позициях $6c$, соответствующих V^I и на позициях $3a$, соответствующих V^{II} , а атомы металла — в позициях $6c$, соответствующих позициям катионов в этой структуре.



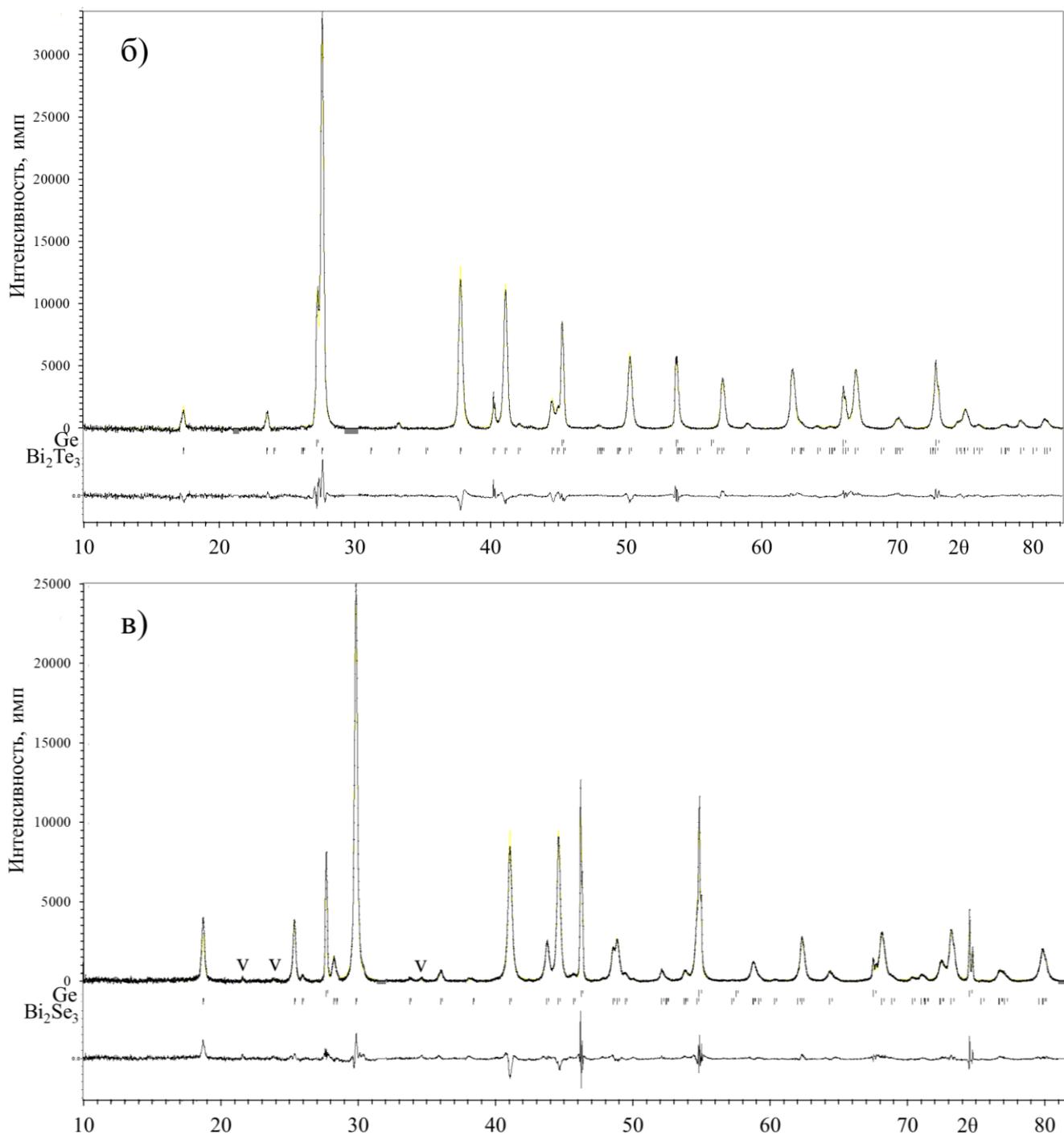


Рисунок 34. Рентгенограммы порошков а) Sb_2Te_3 , б) Bi_2Te_3 , в) Bi_2Se_3 . Рисками под экспериментальными данными обозначены пики тетрадимитовой фазы и германия (пр. группа $Fd\bar{3}m$), добавленного в качестве стандарта для точного определения параметров элементарной ячейки.

Как можно видеть, на рисунке 34, на рентгенограммах теллуридов висмута и сурьмы (а) и б)) имеются только пики тетрадимитовой фазы и стандарта, и нет дополнительных пиков,

которые могли бы относиться к распаду фаз вследствие ретроградной растворимости теллурида сурьмы.

Таблица 8 – Решение структур бинарных халькогенидов Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 и Bi_2Se_3 по порошковым дифракционным данным. Уточнение структуры проводилось методом Ритвельда.

	Sb_2Te_3	Bi_2Te_3	Bi_2Se_3			
Длина волны (Å)	$\lambda k\alpha_1=1,540593, \lambda k\alpha_2=1,544427; I(k\alpha_1)/I(k\alpha_2)=0,497$					
Температура измерений	298 К					
Диапазон углов 2θ (°)	10 - 82					
Шаг сканирования (°2 θ)	0,02					
Сдвиг нуля (°2 θ)	0,1168(4)	0,1221(7)	0,0879(4)			
Параметры эл. ячейки:		Пр.гр.: $R\bar{3}m, a = b, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$				
a (Å)	4,26718(4)	4,38705(6)	4,13859(5)			
c (Å)	30,4657(4)	30,4779(9)	28,6467(6)			
V (Å ³)	480,424(9)	508,00(1)	424,922(9)			
χ^2	1,70	2,25	2,50			
Rp	1,79	2,19	3,49			
wRp	2,76	3,50	5,26			
Позиция	Симметрия позиции	x	y	z	Заселенность	
Sb_2Te_3						
Sb1	6c	3m	0	0	0,39864(6)	1,000
B ^{II} : Te1	6c	3m	0	0	0,21214(4)	1,000
B ^I : Te2	3a	$\bar{3}m$	0	0	0	1,000
Bi_2Se_3						
Bi1	6c	3m	0	0	0,40091(5)	1,000
B ^{II} : Se1	6c	3m	0	0	0,21097(7)	1,000
B ^I : Se2	3a	$\bar{3}m$	0	0	0	1,000
Bi_2Te_3						
Bi1	6c	3m	0	0	0,4006(2)	1,000
B ^{II} : Te1	6c	3m	0	0	0,2091(1)	1,000
B ^I : Te2	3a	$\bar{3}m$	0	0	0	1,000
ADP	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	$U_{13} = U_{23}$	U_{eq}
Sb_2Te_3						
Sb1	0,0160(7)	0,0160(7)	0,008(1)	0,0080(3)	0	0,0134(5)

B ^{II} : Te1	0,0148(9)	0,0148(9)	0,001(1)	0,0074(4)	0	0,0100(5)
B ^I : Te2	0,012(1)	0,012(1)	0,001(1)	0,006(1)	0	0,0089(5)
Bi₂Se₃						
Bi1	0,0321(5)	0,0321(5)	0,029(1)	0,0161(3)	0	0,0310(4)
B ^{II} : Se1	0,013(1)	0,013(1)	0,028(4)	0,006(1)	0	0,018(1)
B ^I : Se2	0,025(2)	0,025(2)	0,015(3)	0,013(1)	0	0,022(1)
Bi₂Te₃						
Bi1	0,017(1)	0,017(1)	0,020(2)	0,0087(6)	0	0,0183(9)
B ^{II} : Te1	0,015(3)	0,015(3)	0,014(5)	0,008(1)	0	0,015(2)
B ^I : Te2	0,006(3)	0,006(3)	0,010(5)	0,003(1)	0	0,007(2)

На рентгенограмме селенида висмута присутствуют 3 дополнительных пика расположенных на углах 2θ : 21,5, 22,5 и 34,5 (4,187, 3,79 и 2,644 Å, в координатах d). Тут стоит отметить, что рентгенограмма на рисунке 34 в) была получена для начального участка кристалла, полученного из расплава, содержащего избыток металла. При этом, при росте кристалла из расплава с избытком металла, при увеличении доли закристаллизованной жидкости, состав расплава значительно смещается в сторону избытка металла, и может произойти изменение состава кристаллизующейся фазы. В системе Bi-Se в диапазоне составов 40-75 ат. % Bi имеются слоистые соединения $(Bi_2)_n(Bi_2Se_3)_m$ (Рисунок 4 в)), образованных «срастанием» в различных соотношениях бислоев висмута и пятислойных пакетов, присущих тетрадимитовой структуре. На фазовой диаграмме определен ход линии ликвидуса, и температуры плавления некоторых из этих фаз. Имея такой же тип диаграммы, на рисунке 4 г) в системе Bi-Te пунктирной линией отмечена линия солидуса на участке от 40 до 70 ат. % Bi. Срастание слоев может быть хаотичным, и тогда этот участок диаграммы можно представить как твердые растворы. Отдельные фазы можно выделить в случае упорядоченной структурой расположения металлических блоков и пятислойных пакетов. Если $n \ll m$ и бислои висмута располагаются в структуре эквидистантно, то наблюдаемые пики отвечают упорядочению. Для подтверждения данной гипотезы был взят образец из этого же кристалла, отвечающий финальному этапу роста, когда количество жидкости по отношению к закристаллизовавшейся фазе мало. На рентгенограмме (Рисунок 35) были обнаружены дополнительные пики, положение которых похоже на положение пиков для фаз с содержанием металла более 40% (на рентгенограмме рисками отмечены фазы Bi_4Se_3 (пр. группа $R\bar{3}m$), $BiSe$ (пр. гр. $P\bar{3}m1$) и Bi_9Se_8 (пр. группа $R\bar{3}m$)), но какова реальная структура кристалла в этом случае, заключить из имеющихся данных нельзя. Возможно, на порошкограмме мы видим отражения от регулярных фрагментов в сростшейся структуре кристалла, разделенных при

перетирании. Стоит отметить, что такое явление не наблюдалось для других кристаллов (твердых растворов), выращенных из шихты с избытком металла.

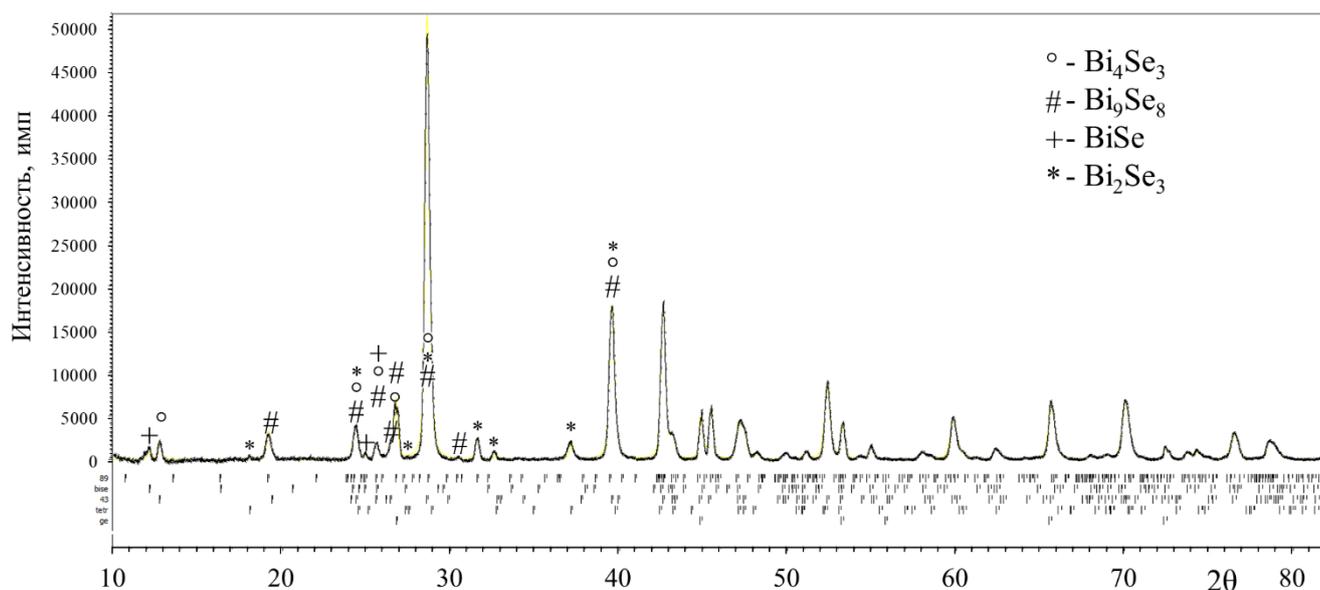


Рисунок 35. Рентгенограмма образца $\text{BiSe-}\Delta_1$. Основные пики на рентгенограмме относятся к фазам Bi_2Se_3 (пр. группа $R\bar{3}m$) и германия (пр. группа $Fd\bar{3}m$). Рисками под экспериментальными данными (и до 40 тета около пиков) обозначены пики фаз Bi_4Se_3 (символ «o», пр. группа $R\bar{3}m$), Bi_9Se_8 (символ «#»), пр. группа $R\bar{3}m$, BiSe (символ «+»), пр. группа $P\bar{3}m1$) и Bi_2Se_3 (символ «*»), пр. группа $R\bar{3}m$).

Полученные параметры элементарных ячеек для бинарных соединений хорошо согласуются с экспериментальными данными до второго знака после запятой [33]. Различие в значениях параметров, полученных при выращивании из расплава разного состава, очевидно связано с изменением состава вдоль области гомогенности при температуре роста кристалла (либо в диапазоне температур). Так, были проведены исследования параметров кристаллической решетки Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 для составов, отвечающих границам области гомогенности, для чего были получены двухфазные сплавы, содержащие 2 % мольный избыток металла по сравнению со стехиометрией 2:3 и отожженных при $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$ и $570\text{ }^\circ\text{C}$, соответственно. Данные сравнивались с параметрами, полученными в ходе дифракционных исследований кристаллов теллурида висмута и сурьмы, выращенных с избытком халькогена. Параметры кристаллической решетки фаз M_2Te_3 приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Параметры элементарной ячейки Sb_2Te_3 и Bi_2Te_3 .

	Избыток металла		Избыток халькогена	
	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$

Sb_2Te_3	4,2657(4)	30,450(3)	4,26718(4)	30,4657(4)
Bi_2Te_3	4,3877(8)	30,504(7)	4,38705(6)	30,4779(9)

Изменения параметров элементарной ячейки можно объяснить за счет изменения дефектной структуры бинарных соединений. Так как рассматриваемые соединения с преимущественно ковалентной связью (имеющие лишь долю ионности), то для объяснения наблюдаемых явлений мы будем использовать ковалентные радиусы атомов. Как можно видеть из таблицы 9, значения параметров a и c зависят от отклонения от стехиометрии. Для теллурида сурьмы область гомогенности полностью смещена в сторону сурьмы и преимущественный тип дефектов – антиструктурные дефекты Sb'_{Te} . Можно предположить, что при увеличении количества сурьмы (при отжиге сплава с избытком сурьмы) увеличивается количество антиструктурных дефектов. При этом создается больше цепочек $[-\text{B}^{\text{I}}-\text{A}-\text{A}'_{\text{Te}(\text{II})}-\text{A}-\text{B}^{\text{I}}-]$, в которой сурьма займет место теллура в B^{II} . Из-за близких ковалентных радиусов сурьмы и теллура, образование такого дефекта не вызвало бы значительного изменения в размерах элементарной ячейки. Связи $\text{Sb}-\text{Te}$ и $\text{Sb}-\text{Sb}'_{\text{Te}}$ будут короче, и, как следствие, угол φ между $\text{Sb}-\text{Sb}'_{\text{Te}}-\text{Sb}$ будет больше, а значит, и цепочка будет чуть длиннее по c'_2 , но уже по d_2 (сравнение цепочек c'_1 и c'_2 на рисунке 36), что полностью соответствует полученным данным. В случае теллурида висмута значение имеет то, что ковалентный радиус Bi (146 пм) больше, чем радиус Te (136 пм), и изменение параметров будет обратным по сравнению с теллуридом сурьмы. В случае избытка металла ($\text{Bi}'_{\text{Te}(\text{II})}$) – параметр a будет увеличиваться, а при избытке халькогена ($\text{Te}\dot{\text{Bi}}$) – уменьшаться.

Таблица 10 – Ковалентные и ионные радиусы атомов [152].

	Se	Te	Bi	Sb	In
$r_{\text{ков}}, \text{ пм}$	116	136	146	140	144
$r_{\text{ион}}, \text{ пм}$	198	211	96	76	81

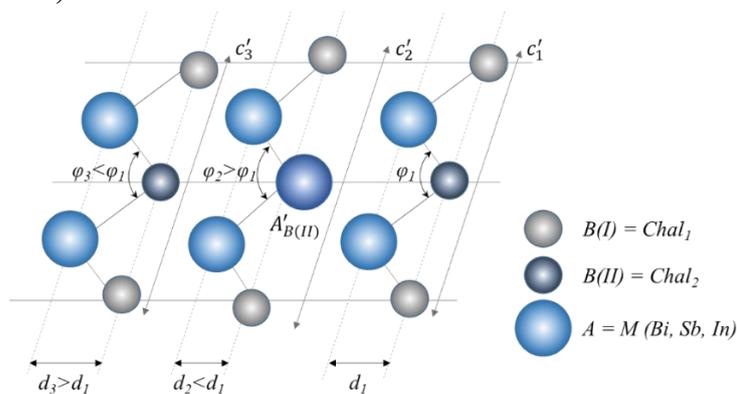


Рисунок 36. Изменение угла и расстояния между атомами (в плоскости c и в проекции на плоскость a) при образовании твердых растворов со структурой тетрадимита [115].

3.4. Электрофизические исследования образцов.

Как известно из литературных данных, наименьшую концентрацию носителей заряда из трех бинарных халькогенидов имеет теллурид висмута. Так, по данным настоящей работы, кристалл теллурида висмута, выращенный из стехиометрического состава шихты, обладает $n = 8,0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$; значение для селенида висмута, выращенного из шихты с избытком металла, составляет $n = 3,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Измерения для Bi_2Te_3 были проведены на кафедре общей физики и физики конденсированного состояния физического факультета МГУ, а Bi_2Se_3 – в ИРЭ РАН им. В.А. Котельникова.

Глава 4. Исследования твердых растворов с катионным замещением.

Изменение положения точки Дирака происходит при варьировании содержания металлов (параметра x при $y = 0$ или 1) в $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ и $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$ в составе твердых растворов с катионным замещением. Так, точка Дирака для Sb_2Te_3 находится выше потолка валентной зоны в отличие от Bi_2Te_3 , а значит, при определенном замещении висмута на сурьму удастся получить ряд твердых растворов, где точка Дирака находилась бы вне объёмной зоны. Выше, в пункте 3.1, были описаны условия роста кристаллов из расплава – знание о дефектной структуре твердых растворов подсказывает необходимый избыток компонента расплава для минимизации собственных носителей заряда за счет компенсации точечных дефектов, а именно то, что кристаллы в данных системах стоит выращивать из расплава, содержащего избыток халькогена. В ходе роста кристаллов твердых растворов стоит учитывать то, что состав кристаллов не будет постоянным по длине кристалла, так как состав расплава в ходе роста будет постоянно изменяться. Хотя данное обстоятельство помогает в поисках составов, удовлетворяющих заданным в работе свойствам, но при нахождении оптимального состава встанет вопрос о получении однородного по составу кристалла. Однако стоит отметить тот факт, что при росте кристаллов следует также учитывать кинетический фактор роста (процесс нельзя полностью описать, учитывая только термодинамический вклад), вследствие которого состав кристаллов может не совпадать с прогнозированным по фазовой диаграмме. Более сложные зависимости состава растущих кристаллов будут наблюдаться для метода химических транспортных реакций: здесь будут играть роль скорость массопереноса отдельных компонентов и температура устойчивости фаз. Поэтому важно определить состав выращиваемых кристаллов.

Исследование зависимости параметров элементарной ячейки кристалла твердого раствора от состава наличие в расплаве избытка металла или халькогена по отношению к стехиометрическому количеству не представляется необходимым – профиль линий, ограничивающих область гомогенности твердого раствора квазибинарных разрезов, сложный и совершенно не обязан плавно изменяться: дефектная структура каждого отдельного состава будет зависеть от ионности связи между усредненной катионной и анионной позицией, а также от эффективной разницы в радиусе между катионом и анионом, если никак не учитывать механизм образования ассоциатов дефектов. Но концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки твердых растворов могут подтвердить характер взаимодействия компонентов в твердом растворе (например, идеальность твердых растворов) и больше рассказать о дефектной структуре выращенных кристаллов. Необходимо отметить, что для каждой рассматриваемой системы наблюдается линейность в концентрационной зависимости

изменения параметра a , но не в параметре c ; было дано возможное объяснение наблюдаемому явлению. Также идеальность твердых растворов с катионным замещением проверялась с помощью методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР). Для некоторых составов были произведены уточнения структур методом Ритвельда по порошковым данным с целью узнать применимость данного метода для изучения структуры твердых растворов с большим разупорядочением в атомных позициях. Используемые в качестве начальных приближений параметры тепловых смещений атомов брались из данных для бинарных халькогенидов.

Работа с твердыми растворами сводится к поиску оптимального положения точки Дирака в зонной структуре (которое зависит от элементного состава вещества) с последующим варьированием условий синтеза для минимизации объемной проводимости – определению условий синтеза монокристаллов с заданным составом, отклонением от стехиометрии, и, если варьирование стехиометрии не приведет к оптимальным значениям концентрации носителей заряда в объеме, дальнейшему поиску возможностей легирования найденных составов с лучшими характеристиками для уменьшения объемной проводимости. В качестве допанта использовались йод, который встраивается в структуру при росте кристаллов газотранспортными реакциями, и олово, которое добавлялось к шихте при росте кристаллов из расплава. Определение к.н.з. проводились измерением эффекта Холла; также были даны объяснения наблюдаемым изменениям концентрации носителей заряда каждой системе используя знания о дефектной структуре кристаллов. Зонную структуру кристаллов твердых растворов исследовали с помощью ФЭС УР.

Для применения халькогенидов висмута и сурьмы в качестве материалов, работающих на свойствах топологических изоляторов, важно понимать возможности изменения поверхностных свойств данного материала при изготовлении или эксплуатации их. Так, возникновение оксидных слоев может приводить к значительной модификации поверхности вещества, включая полную деградацию материала. Поэтому так важно изучить реакционную способность поверхностей ТИ (111) по отношению к кислороду и воде, что позволит, например, определить атмосферу и допустимое время пребывания в ней поверхности кристаллов при изготовлении Ван-дер-Ваальсовых гетероструктур на основе топологических изоляторов. Также информация о механизме окисления поможет разработать подходы к ингибированию реакции окисления для предупреждения деградации материала при пребывании на воздухе. После определения состава, структуры, электрофизических свойств и зонной структуры полученных веществ представлены результаты исследования окислительной способности поверхности кристаллов халькогенидов

висмута-сурьмы по отношению к компонентам воздуха и даны объяснения наблюдаемых явлений.

4.1. Исследование состава кристаллов, выращенных по методу Бриджмена.

В рассматриваемых тройных взаимных системах $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ смешанные по металлу халькогениды со структурой тетрадимита представлены на следующих квазибинарных разрезах соответствующих тройных систем: $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$ (система Bi-Sb-Te), $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ (система Bi-Sb-Se), а в сульфидной системе разрез $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ (система Bi-Sb-S) представлен твердыми растворами со структурой антимонита. Также структуру тетрадимита проявляют часть составов твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$. Именно эти системы и были взяты для исследования свойств твердых растворов с катионным замещением. Составы всех кристаллов, выращенных из расплава, определялись методом РФЛА по градуировочным зависимостям. Результаты представлены в таблице 11 и таблице 12, а сами распределения составов выращенных кристаллов из систем представлены в приложении 1. Однородность кристаллов по составу исследовали с помощью РФЛА. На поверхности сколов (Рисунок 32 в)) определяли состав в точках, расположенных друг от друга на расстоянии 0,1-0,2 см.

Таблица 11 – Выращенные кристаллы и их составы, определенные по РФЛА.

Система	Обозначение образца	Состав шихты	Средний состав кристалла
$(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_{3\pm\delta}$	«А» BiSbTe 5	$(\text{Bi}_{0,946}\text{Sb}_{0,054})_2\text{Te}_{2,978}$	$(\text{Bi}_{0,933}\text{Sb}_{0,067})_2\text{Te}_3$
	«А» BiSbTe 10	$(\text{Bi}_{0,895}\text{Sb}_{0,105})_2\text{Te}_{3,021}$	$(\text{Bi}_{0,877}\text{Sb}_{0,123})_2\text{Te}_3$
	«А» BiSbTe 25	$(\text{Bi}_{0,75}\text{Sb}_{0,25})_2\text{Te}_{3,075}$	$(\text{Bi}_{0,75}\text{Sb}_{0,25})_2\text{Te}_3$
	«А» BiSbTe 40	$(\text{Bi}_{0,6}\text{Sb}_{0,4})_2\text{Te}_{3,007}$	$(\text{Bi}_{0,612}\text{Sb}_{0,388})_2\text{Te}_3$
	«А» BiSbTe 55	$(\text{Bi}_{0,446}\text{Sb}_{0,554})_2\text{Te}_3$	$(\text{Bi}_{0,469}\text{Sb}_{0,531})_2\text{Te}_3$
	«А» BiSbTe 55	$(\text{Bi}_{0,45}\text{Sb}_{0,55})_2\text{Te}_{3,073}$	$(\text{Bi}_{0,465}\text{Sb}_{0,535})_2\text{Te}_3$
	«А» BiSbTe 55-Δ	$(\text{Bi}_{0,451}\text{Sb}_{0,549})_2\text{Te}_{2,919}$	$(\text{Bi}_{0,471}\text{Sb}_{0,529})_2\text{Te}_3$
	«В» BiSbTe 5-1	$(\text{Bi}_{0,95}\text{Sb}_{0,05})_2\text{Te}_{3,075}$	$n-(\text{Bi}_{0,95}\text{Sb}_{0,05})_2\text{Te}_3$
	«В» BiSbTe 5-2	$(\text{Bi}_{0,95}\text{Sb}_{0,05})_2\text{Te}_{3,075}$	$(\text{Bi}_{0,95}\text{Sb}_{0,05})_2\text{Te}_3, p-n$
	«В» BiSbTe 7,5	$(\text{Bi}_{0,925}\text{Sb}_{0,075})_2\text{Te}_{3,075}$	$(\text{Bi}_{0,92}\text{Sb}_{0,08})_2\text{Te}_3, p-n$
	«В» BiSbTe 10	$(\text{Bi}_{0,9}\text{Sb}_{0,1})_2\text{Te}_{3,075}$	$p-(\text{Bi}_{0,89}\text{Sb}_{0,11})_2\text{Te}_3$
	«В» BiSbTe 55	$(\text{Bi}_{0,45}\text{Sb}_{0,55})_2\text{Te}_{3,075}$	$p-(\text{Bi}_{0,44}\text{Sb}_{0,56})_2\text{Te}_3$
	«В» BiSbTe 55-Δ	$(\text{Bi}_{0,45}\text{Sb}_{0,55})_2\text{Te}_{2,925}$	$p-(\text{Bi}_{0,46}\text{Sb}_{0,54})_2\text{Te}_3$

	«B» BiSbTe 57	$(\text{Bi}_{0,43}\text{Sb}_{0,57})_2\text{Te}_{3,075}$	$p\text{-(Bi}_{0,42}\text{Sb}_{0,58})_2\text{Te}_3$
$(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_{3\pm\delta}$	BiSbSe 10	$(\text{Bi}_{0,9}\text{Sb}_{0,1})_2\text{Se}_3$	$n\text{-(Bi}_{0,926}\text{Sb}_{0,074})_2\text{Se}_3$
	BiSbSe 15+Δ	$(\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15})_2\text{Se}_{3,15}$	$n\text{-(Bi}_{0,9}\text{Sb}_{0,1})_2\text{Se}_3$
	BiSbSe 20	$(\text{Bi}_{0,8}\text{Sb}_{0,2})_2\text{Se}_3$	$n\text{-(Bi}_{0,86}\text{Sb}_{0,14})_2\text{Se}_3$
	BiSbSe 30+Δ	$(\text{Bi}_{0,7}\text{Sb}_{0,3})_2\text{Se}_{3,15}$	$n\text{-(Bi}_{0,83}\text{Sb}_{0,17})_2\text{Se}_3$
$(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_{3\pm\delta}$	BiInSe 6	$(\text{Bi}_{0,94}\text{In}_{0,06})_2\text{Se}_{3,15}$	$n\text{-(Bi}_{0,975}\text{In}_{0,025})_2\text{Se}_3$
	BiInSe 6,8-1	$(\text{Bi}_{0,932}\text{In}_{0,068})_2\text{Se}_{3,15}$	$n\text{-(Bi}_{0,95}\text{In}_{0,05})_2\text{Se}_3$
	BiInSe 6,8-2	$(\text{Bi}_{0,932}\text{In}_{0,068})_2\text{Se}_{3,15}$	$n\text{-(Bi}_{0,95}\text{In}_{0,05})_2\text{Se}_3$
	BiInSe 7,5	$(\text{Bi}_{0,925}\text{In}_{0,075})_2\text{Se}_{3,15}$	$n\text{-(Bi}_{0,95}\text{In}_{0,05})_2\text{Se}_3$
	BiInSe 11	$(\text{Bi}_{0,89}\text{In}_{0,11})_2\text{Se}_{3,15}$	$n\text{-(Bi}_{0,92}\text{In}_{0,08})_2\text{Se}_3$

Таблица 12 – Распределение состава $x(\text{Sb}$ либо $\text{In})$ по длине кристалла и градиент концентрации для твердых растворов с катионным замещением.

Система	Состав шихты	Распределение состава $x(\text{Sb}$ либо $\text{In})$ по длине кристалла	Градиент концентрации ($x/\text{см}$)
$(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_{3\pm\delta}$	$(\text{Bi}_{0,925}\text{Sb}_{0,075})_2\text{Te}_{3,075}$	0,094 – 0,032	-0,017
	$(\text{Bi}_{0,9}\text{Sb}_{0,1})_2\text{Te}_{3,075}$	0,116 – 0,102	-0,002
	$(\text{Bi}_{0,45}\text{Sb}_{0,55})_2\text{Te}_{3,075}$	0,578 – 0,535	-0,005
	$(\text{Bi}_{0,45}\text{Sb}_{0,55})_2\text{Te}_{2,925}$	0,589 – 0,515	-0,006
	$(\text{Bi}_{0,43}\text{Sb}_{0,57})_2\text{Te}_{3,075}$	0,605 – 0,552	-0,011
	Ошибка определения состава $\Delta x = \pm (0,006 - 0,01)$		
$(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_{3\pm\delta}$	$(\text{Bi}_{0,9}\text{Sb}_{0,1})_2\text{Se}_3$	0,070 – 0,095	+0,016
	$(\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15})_2\text{Se}_{3,15}$	0,086 – 0,120	+0,018
	$(\text{Bi}_{0,8}\text{Sb}_{0,2})_2\text{Se}_3$	0,143 – 0,170	+0,028
	$(\text{Bi}_{0,7}\text{Sb}_{0,3})_2\text{Se}_{3,15}$	0,163 – 0,192	+0,024
	Ошибка определения состава $\Delta x = \pm (0,001 - 0,002)$		
$(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_{3\pm\delta}$	$(\text{Bi}_{0,94}\text{In}_{0,06})_2\text{Se}_{3,15}$	0,023 – 0,029	+0,0003(практически 0)
	$(\text{Bi}_{0,932}\text{In}_{0,068})_2\text{Se}_{3,15}$	0,042 – 0,067	+0,022
	$(\text{Bi}_{0,932}\text{In}_{0,068})_2\text{Se}_{3,15}$	0,027 – 0,071	+0,001
	$(\text{Bi}_{0,925}\text{In}_{0,075})_2\text{Se}_{3,15}$	0,048 – 0,051	+0,004
	$(\text{Bi}_{0,89}\text{In}_{0,11})_2\text{Se}_{3,15}$	0,071 – 0,084	+0,008
	Ошибка определения состава $\Delta x = \pm (0,003 - 0,004)$		

Для кристаллов твердых растворов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ составы первых выпавших кристаллов обогащены компонентом Sb_2Te_3 , а для твердых растворов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ и $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$ – обогащены компонентом Bi_2Se_3 , соответственно, что соответствует ходу линии ликвидуса и солидуса для рассматриваемых T - x сечений квазибинарных разрезов, но абсолютные значения

составов значительно меньше предполагаемых по фазовой диаграмме. Также стоит отметить, что составы первых выпавших кристаллов близки к составам расплава, из которого происходило зарождение кристалла. Есть две возможные причины наблюдаемого несоответствия начального состава твердого раствора по фазовой диаграмме и экспериментальных данных:

1) Важно учитывать кинетический фактор роста кристаллов. Рост кристаллов не является термодинамически равновесным процессом, поэтому, когда говорят о росте кристаллов, обычно подразумевают эффективный коэффициент распределения $k_{эфф}$ ($k_{эфф} \neq k_{равн}$). Он зависит от кинетических параметров роста кристаллов, например, от скорости протяжки.

2) Рост некоторых образцов велся с избыточным количеством металла или халькогена по сравнению со стехиометрическим соотношением 2:3, то есть рост кристалла шел вне квазибинарного разреза. Это также могло повлиять на значение $k_{эфф}$.

По ходу роста кристаллов их составы меняются по длине соответствующе ходу линий ликвидуса и солидуса для рассматриваемых T -х сечений квазибинарных разрезов. Так для системы $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ состав кристалла изменяется в сторону увеличения содержания компонента Bi_2Te_3 , для $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Se_3 - Sb_2Se_3$ и для $(Bi_{1-x}In_x)_2Se_3 - In_2Se_3$.

Для системы $Sb_2Te_3 - Bi_2Te_3$ расплавы склонны к переохлаждению [37] и чрезвычайно медленно установлению равновесия, в связи с чем данные кристаллы следует выращивать при очень медленной скорости охлаждения, иначе при росте кристаллов твердых растворов не будет наблюдаться изменение состава по длине кристалла (состав кристаллов по мере роста должен обогащаться компонентом Bi_2Te_3). Применяемая нами скорость охлаждения кристаллов (что коррелирует со скоростью роста кристаллов) твердых растворов для данных систем оказалась быстрой ($4\text{ }^\circ\text{C/сутки}$), и это приводило к получению кристаллов для которых состав не менялся в ходе роста, однако когда мы снизили скорость охлаждения (до $2,5\text{ }^\circ\text{C/сутки}$) и стабилизировали флуктуацию температуры в расплаве (за счет использования печи с более стабильным контролем температуры), нам удалось получить кристалл из этой же системы, в котором наблюдалось значительное изменение состава кристалла по его длине в соответствии с фазовой диаграммой – по мере роста состав кристалла обогащается более легкоплавким компонентом, а именно, теллуридом висмута (уменьшение скорости охлаждения в 1,6 раз привело к увеличению градиента концентрации практически в 3 раза). На рисунке 37 а) представлено распределение сурьмы в кристаллах «В» $BiSbTe\ 55$ (шихта $(Bi_{0,45}Sb_{0,55})_2Te_{3,075}$) и «В» $BiSbTe\ 55-\Delta$ (шихта $(Bi_{0,45}Sb_{0,55})_2Te_{2,925}$), выращенных с высокой скоростью охлаждения, где квадратные маркеры соответствуют составу «В» $BiSbTe\ 55$, а треугольные маркеры составу «В» $BiSbTe\ 55-\Delta$, и видно, что состав кристалла близок к составу шихты и практически не меняется по длине кристалла,

независимо от того, с избытком металла или теллура полученный кристалл. Рядом с названием образца представлен градиент состава (x) по длине кристалла. Сильный разброс данных в начале и конце слитка можно объяснить плохим качеством «краев» образцов, которые были тонкими и негладкими. А на рисунке 37 б) представлено распределение сурьмы (и градиент ее концентрации (x)) по длине кристалла «В» $\text{BiSbTe}_{7,5}$, выращенного из шихты $(\text{Bi}_{0,925}\text{Sb}_{0,075})_2\text{Te}_{3,075}$ с медленной скоростью протяжки.

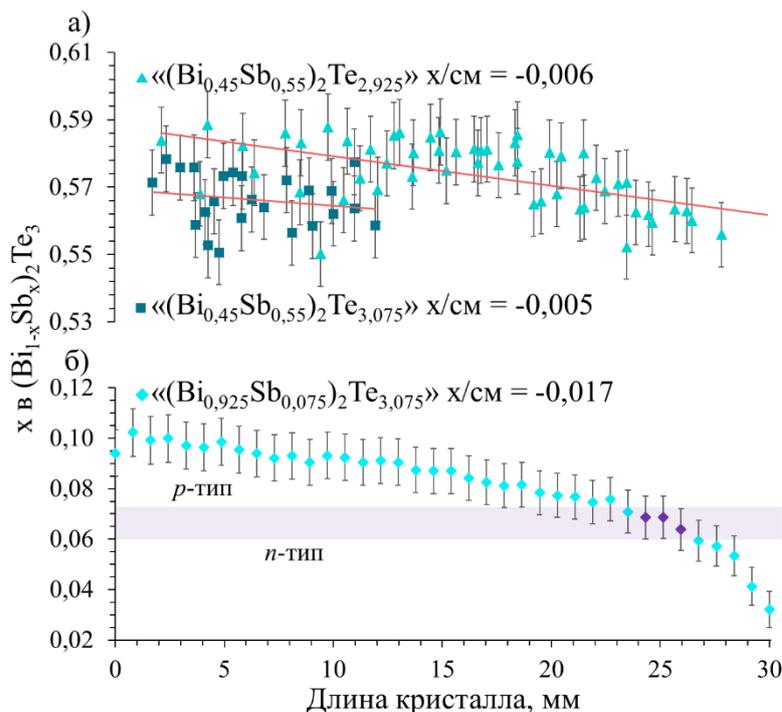


Рисунок 37. Распределение сурьмы по длине кристаллов а) «В» $\text{BiSbTe}_{55-\Delta}$ $((\text{Bi}_{0,45}\text{Sb}_{0,55})_2\text{Te}_{2,925})$ и «В» BiSbTe_{55} $((\text{Bi}_{0,45}\text{Sb}_{0,55})_2\text{Te}_{3,075})$ и б) «В» $\text{BiSbTe}_{7,5}$ $((\text{Bi}_{0,925}\text{Sb}_{0,075})_2\text{Te}_{3,075})$. Разделены области с p -типом проводимости ($x > 0,07$) и n -типом проводимости ($x < 0,064$) фиолетовой полосой для кристаллов твердых растворов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_{3\pm\delta}$, выращенных из расплава с избытком халькогена по отношению к стехиометрии $\delta = +0,075$.

4.2. Исследование состава кристаллов, выращенных по методу ХТР.

Среди твердых растворов с катионным замещением только у теллурида висмута-сурьмы есть область составов с дырочным типом носителей заряда [30]. Очевидно, что при росте кристаллов в атмосфере йода будет происходить легирование кристаллов с образованием однозарядного положительного дефекта $\text{I}_{\text{Te}}^{\bullet}$, дающего в систему 1 электрон [134-136]. Реакция образования халькогенидов эндотермическая, а значит, направление транспорта реакции идет из более горячей зоны в более холодную [148]. Условия роста кристаллов твердых растворов Sb_2Te_3

– Bi_2Te_3 по методу химических транспортных реакций представлены в таблице 13, где первая партия кристаллов выращивалась в температурном профиле $T_x = 470\text{ }^\circ\text{C}$, $T_r = 510\text{ }^\circ\text{C}$, а вторая – $T_x = 560\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$, $T_r = 600\text{ }^\circ\text{C}$. При увеличении температуры синтеза размер кристаллов за то же время синтеза увеличился; также стоит отметить, что помимо зоны рекристаллизации (в горячей зоне над шихтой), зоны транспорта (холодной зоны), в середине ампулы вырос кристалл большого размера (1-2 см в длину) или друза сросшихся больших кристаллов. Отдельно стоит отметить, что при увеличении давления йода в ампуле в заданных температурных условиях возрастает вероятность получения второй фазы теллурида-йодида висмута и/или сурьмы, что было получено в опытах роста кристаллов твердых растворов $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-y}\text{Sb}_y)_3$ (для более подробной информации см. пункт 5.2.). Таким образом, температура роста кристаллов в середине ампулы – $587\text{--}575\text{ }^\circ\text{C}$ и давление в ампуле, близкое к 0,3 атм, являются лучшими условиями синтеза кристаллов твердых растворов теллурида висмута-сурьмы.

Таблица 13 – Условия роста кристаллов по методу химических транспортных реакций.

Обозначение образца (состав шихты)	Масса навески, г					Температурный профиль, $T_r - T_x, ^\circ\text{C}$	Время синтеза, дни
	Bi	Sb	Te	I ₂	$c(\text{I}_2), \text{г/см}^3$		
« $(\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15})_2\text{Te}_3$ »	0,6044	0,0621	0,6511	0,0048	0,0005	510-470	6
« $(\text{Bi}_{0,75}\text{Sb}_{0,25})_2\text{Te}_3$ » 3 дня	0,4700	0,0900	0,5743	0,0083	0,0008	510-470	3
« $(\text{Bi}_{0,75}\text{Sb}_{0,25})_2\text{Te}_3$ » 5 дней	0,4700	0,0900	0,5743	0,0083	0,0008	510-470	5
« $(\text{Bi}_{0,7}\text{Sb}_{0,3})_2\text{Te}_3$ »	0,5851	0,1464	0,7658	0,0045	0,0004	510-470	6
« $(\text{Bi}_{0,6}\text{Sb}_{0,4})_2\text{Te}_3$ »	0,5021	0,1953	0,7654	0,0047	0,0005	510-470	6
« $(\text{Bi}_{0,15}\text{Sb}_{0,85})_2\text{Te}_3$ »	0,0957	0,3175	0,5867	0,0106	0,0010	604-555	7
« $(\text{Bi}_{0,75}\text{Sb}_{0,25})_2\text{Te}_3$ »	0,4140	0,0800	0,5052	0,0180	0,0019	603-561	7
« $(\text{Bi}_{0,35}\text{Sb}_{0,65})_2\text{Te}_3$ »	0,2129	0,2305	0,5569	0,0118	0,0010	603-553	7
« $(\text{Bi}_{0,55}\text{Sb}_{0,45})_2\text{Te}_3$ »	0,3181	0,1515	0,5297	0,0110	0,0010	597-548	7
« $(\text{Bi}_{0,6}\text{Sb}_{0,4})_2\text{Te}_3$ »	0,3186	0,1516	0,5308	0,0091	0,0009	602-555	7

Состав кристаллов твердых растворов $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ определялся методом РФЛА (Таблица 14). Для кристаллов первой серии анализ можно считать лишь оценочным, так как проводились в ходе синтеза были получены тонкие кристаллы (толщиной 10-60 мкм), а малая толщина кристаллов приводит к заметным погрешностям измерения. Однако ясно, что в кристаллах содержится висмут, сурьма, теллур (йода не было обнаружено РФЛА, что может быть связано с тем, что содержание данного элемента ниже предела обнаружения); также существует отклонение между составом навески и составом полученных кристаллов. Соотношение висмута

к сурьме в полученных кристаллах больше, чем в закладываемой навеске. Кроме того, в разных частях одной и той же ампулы (при разных температурах кристаллизации) состав кристаллов несколько меняется. Разница в составе представлена в таблице 14 в двух последних строках: для состава «(Bi_{0,7}Sb_{0,3})₂Te₃» были взяты усреднённые значения для кристалла из горячей зоны и для кристалла из более холодной, средней части ампулы.

Исходя из теории химических транспортных реакций, определяющие факторы протекания реакции следующие: тип транспортного агента, давление, температуры, при которых происходит транспорт, и скорость массопереноса элементов. Так как давление внутри ампулы и температурный режим поддерживался одинаковым для серии экспериментов, то ожидается, что состав растущих кристаллов в холодной зоне будет слабо зависеть от состава закладываемой шихты. Но стоит учитывать факт разной скорости массопереноса для йодида висмута и сурьмы, что должно привести к тому, что состав растущих кристаллов должен обогащаться более легколетучим компонентом, что наблюдается как для первой серии образцов, так и для второй – содержание мольной доли теллурида сурьмы в составе растущих кристаллов больше, чем в закладываемой шихте.

Таблица 14 – Сравнение состава шихты и состава полученных кристаллов (полученного с помощью РФЛА) для образцов первой серии.

Обозначение образца (состав соответствует составу шихты)	Состав шихты, в ат. %			Состав кристалла, взятого из горячей зоны в ат. %		
	Bi	Sb	Te	Bi	Sb	Te
«(Bi _{0,85} Sb _{0,15}) ₂ Te ₃ »	31	5	64	37	5	60
«(Bi _{0,6} Sb _{0,4}) ₂ Te ₃ »	24	16	60	27	14	60
«(Bi _{0,75} Sb _{0,25}) ₂ Te ₃ » 3 дня	25	8	67	41	10	60
«(Bi _{0,75} Sb _{0,25}) ₂ Te ₃ » 5 дней	25	8	67	39	9	60
«(Bi _{0,7} Sb _{0,3}) ₂ Te ₃ » гор. зона	28	12	60	40	11	60
«(Bi _{0,7} Sb _{0,3}) ₂ Te ₃ » середина	28	12	60	32	10	60

Для второй серии образцов состав определялся с помощью РСМА; из-за того, что линии сурьмы, теллура и йода перекрываются, состав твердого раствора определялся методом внешних стандартов по пику висмута, не перекрывающемуся с линиями других атомов (на 2,426 кэВ – М α ₂). Полученные составы для самых крупных образцов представлены в таблице 15. Сложный вид спектров флуоресценции для вещества, содержащего несколько элементов, идущих подряд

в периодической системе, означает, что определить количество йода и наличие отклонения от закладываемой стехиометрии 2:3 в выращенных кристаллах данным методом не удастся.

Полученные данным методом кристаллы однородны по составу – состав кристаллов в пределах ошибки (ошибка определения состава $\Delta Bi = \pm 0,007$) определения не меняется по длине (Рисунок 38). Также стоит отметить, что кристаллы, полученные из шихт разных составов, слабо отличаются по содержанию компонентов, и, видимо, составы растущих кристаллов твердых растворов будут определяться температурой места осаждения кристаллов.

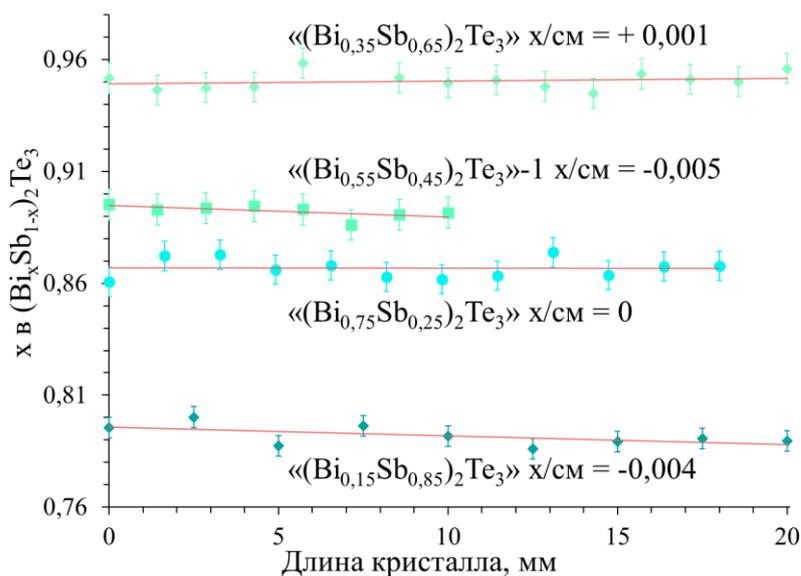


Рисунок 38. Распределение висмута по длине кристаллов твердых растворов $(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$, выращенных методом ХТР, определено с помощью РСМА (по площади пика $Ma_2 (Bi)$). Составы представлены для самых крупных образцов, полученных в ходе транспорта (без кристаллов, перекристаллизующихся над шихтой).

Таблица 15 – Состав шихты, состав полученных кристаллов (м. РСМА) для кристаллов твердых растворов $(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$, выращенных по методу ХТР.

Кристалл (состав шихты)	Состав кристалла и температура места осаждения	Состав кристаллов, перекристаллизующихся над шихтой (T_T)
$\langle\langle Bi_{0,15}Sb_{0,85} \rangle\rangle_2Te_3$	$(Bi_{0,792}Sb_{0,208})_2Te_3$ 587-575 °C	$(Bi_{0,95}Sb_{0,05})_2Te_3$
$\langle\langle Bi_{0,35}Sb_{0,65} \rangle\rangle_2Te_3$	$(Bi_{0,95}Sb_{0,05})_2Te_3$ 587-575 °C	$(Bi_{0,806}Sb_{0,194})_2Te_3$
$\langle\langle Bi_{0,55}Sb_{0,45} \rangle\rangle_2Te_3$ -1	$(Bi_{0,873}Sb_{0,127})_2Te_3$ 569-563 °C	$(Bi_{0,805}Sb_{0,195})_2Te_3$
$\langle\langle Bi_{0,55}Sb_{0,45} \rangle\rangle_2Te_3$ -2	$(Bi_{0,892}Sb_{0,108})_2Te_3$ 587-575 °C	$(Bi_{0,868}Sb_{0,132})_2Te_3$
$\langle\langle Bi_{0,75}Sb_{0,25} \rangle\rangle_2Te_3$	$(Bi_{0,867}Sb_{0,133})_2Te_3$	-

4.3. Исследование кристаллов методом РДА и уточнение структуры кристаллов твердых растворов методом Ритвельда.

Результаты исследования параметров кристаллической решетки для 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 $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$ приведены на рисунке 39 и рисунке 40. Для всех систем правило Вегарда выполняется для зависимости параметра a от состава твердого раствора (x) и не выполняется для зависимости параметра c . Это явление можно объяснить за счет изменения полярности связи и дефектной структуры твердых растворов. Рассмотрим каждую систему отдельно. Так как бинарные халькогениды – преимущественно ковалентные соединения, имеющие лишь долю ионности в связи, то для объяснения наблюдаемых явлений мы будем использовать ковалентные радиусы атомов, которые представлены в таблице 10.

В системе $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ преимущественным типом дефектов будут антиструктурные. Так как максимумы температур плавления смещены в сторону избытка металлов вследствие наличия дефектов типа $A'_{\text{Te(II)}}$, то при увеличении $x(\text{Sb})$ уменьшается полярность связи $A\text{-B}^{\text{I}}$ и $A\text{-B}^{\text{II}}$, и концентрация антиструктурных дефектов возрастает. При увеличении количества антиструктурных дефектов создается больше цепочек $[-\text{B}^{\text{I}}\text{-A-A}'_{\text{Te(II)}}\text{-A-B}^{\text{I}}-]$, в которой больший по ковалентному радиусу атом металла ($\text{Bi} - 146$ пм, $\text{Sb} - 140$ пм по сравнению с 136 пм Te) займет позицию атома халькогена, увеличивая длину связи между $A\text{-A}'_{\text{Te(II)}}$, а значит и угол φ (Рисунок 36), и, как следствие, длину цепочки. Но в теллуриде висмута, помимо антиструктурных дефектов, присутствуют вакансии халькогена, энергия образования которых будет возрастать с уменьшением полярности связи, а значит, концентрация их будет уменьшаться при уменьшении мол. доли Bi_2Te_3 в твердом растворе. Заполнение вакансий в слое $V_{\text{Hal(I)}}^{\bullet\bullet}$ приведет к увеличению электронной плотности между двумя пятислойными пакетами, и, как следствие, отталкиванию. По достижении определенного состава твердого раствора, когда значительное падение концентраций вакансий прекратится и количество сурьмы будет значительным для поддержания размеров каркаса структуры, а значит, и это незначительное возрастание параметра c элементарной ячейки будет нивелироваться разницей в радиусах Bi и Sb , и можно будет увидеть выполнение правила Вегарда для конечного участка зависимости (c $x(\text{Sb}) > 0,6$). Также стоит принять во внимание следующий факт: в некоторых пределах при замещении висмута на сурьму более крупные атомы висмута ($\text{Bi} 146$ пм, $\text{Sb} 140$ пм), будут «поддерживать» структуру, не давая сжиматься.

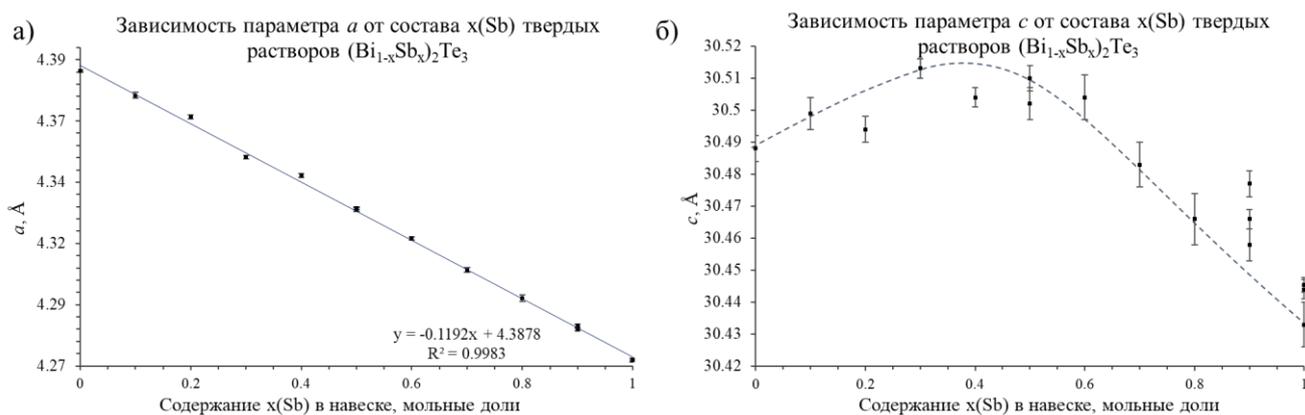


Рисунок 39. Зависимость параметров а) a (Å) и б) c (Å) от состава $x(\text{Sb})$ твердого раствора $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$.

Рассмотрение параметров кристаллической решетки для твердых растворов систем $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ и $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$ производилось вблизи селенида висмута. Для селенида индия висмута область существования твердых растворов со структурой тетрадимита очень обширна, и для проверки выполнения правила Vegard для параметров элементарной ячейки были взяты данные о размерах элементарной ячейки твердых растворов с большим содержанием индия из работ [41]. При добавлении значений параметра a для составов $(\text{Bi}) = 0,02; 0,1$ твердых растворов $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$ к полученным экспериментальным данным, значение коэффициента корреляции (R^2) для линейной аппроксимации концентрационной зависимости параметра a близко к 1.

Преимущественным типом дефектов для обеих систем являются вакансии халькогена. При встраивании атомов сурьмы или индия в решетку Bi_2Se_3 увеличивается энергии образования антиструктурных дефектов и вакансий $A'_{\text{Se(II)}}$ и $V_{\text{Se(I)}}^{\bullet\bullet}$, что в обоих случаях связано с усилением ионности связи металл-халькоген. Уменьшение количества вакансий в твердом растворе можно объяснить понижением эффективного радиуса атомов в катионной подрешетке, а, значит, уменьшением разницы между радиусам атомов из катионной и анионной подрешетки [101]. Увеличение ионности связи повлечет за собой лучшее перераспределение электронной плотности в связях $\text{A}-\text{V}^{\text{I}}$ и $\text{A}-\text{V}^{\text{II}}$, и, как следствие, увеличение угла φ (Рисунок 3б), а значит, и длины цепочки $[-\text{V}^{\text{I}}-\text{A}-\text{V}^{\text{II}}-\text{A}-\text{V}^{\text{I}}-]$. Снижение концентрации вакансий в слое V^{I} приведет к увеличению электронной плотности между двумя пятислойными пакетами, и, как следствие, более сильному отталкиванию между пятислойными блоками. Эти факторы могут объяснить наличие избыточного прироста на зависимостях параметра элементарной ячейки c от состава твердого раствора. Необходимо отметить, что на всех 3 графиках зависимостей мы видим прирост в параметре c при образовании твердых растворов, однако положение максимального отклонения отличается. Каждый из максимумов смещен к более «ионному» веществу в

рассматриваемых квазибинарных системах, при этом самое близкое положение максимума к бинарному халькогениду, наблюдается в системе с наибольшей ионностью в связи, а самое дальнее – в системе с наибольшей долей ковалентности в связи.

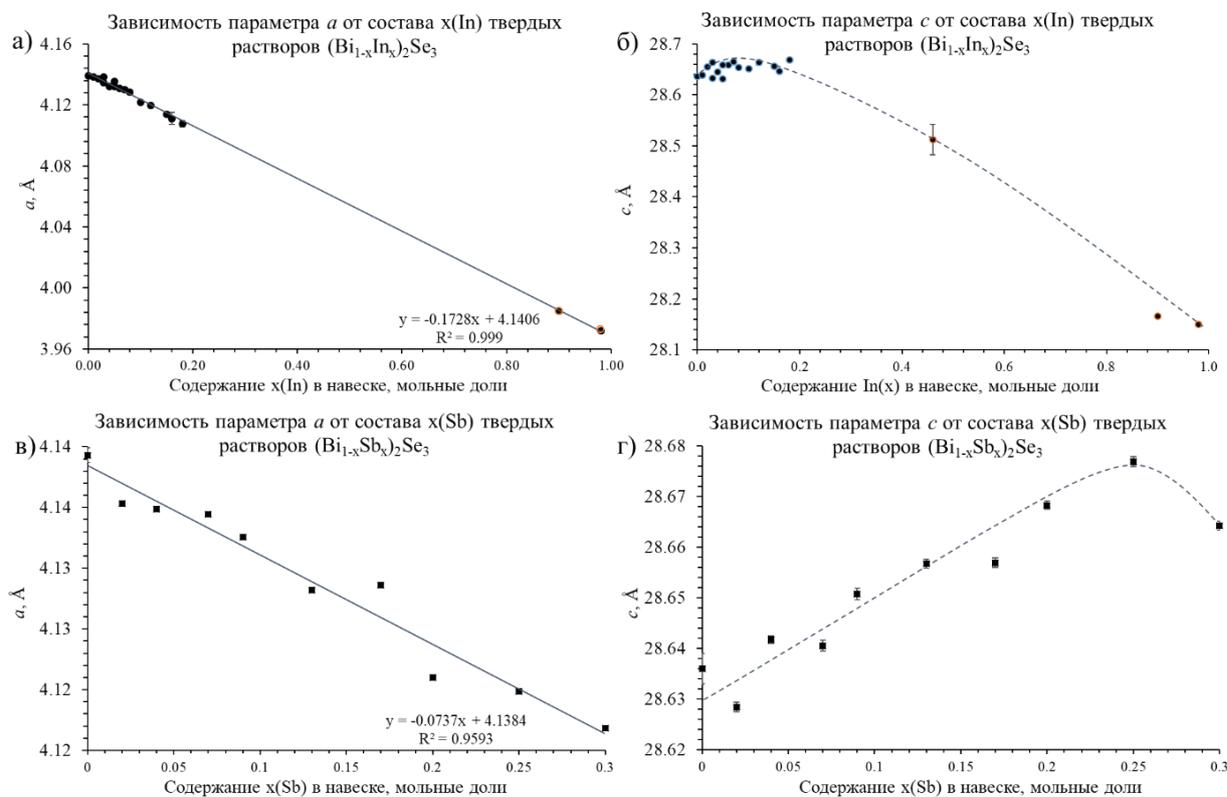


Рисунок 40. Зависимость параметров а), в) a (Å) и б), г) c (Å) от состава x твердого раствора $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$ и $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$.

При уточнении структур разбавленных твердых растворов методом Ритвельда не возникало проблем с определением как заселённости позиций, так и параметров тепловых колебаний. Однако для составов, близких к тем, где произошло замещение уже половины атомов на атомы другого компонента, решение структуры необходимо проводить при условии знания либо заселенности позиций, либо параметров тепловых смещений, иначе один из этих параметров (или оба) будут описывать разупорядочение структуры, а не физические характеристики вещества. Состав $x(\text{Sb})$ твердого раствора определялся по правилу Вегарда (линейная концентрационная зависимость параметра a элементарной ячейки твердого раствора). Определённый этим методом состав совпадает в пределах ошибки с данными, полученными методом РФЛА для тв. р-ра BiSbTe 57 и отличается менее чем на 0,05 для BiSbTe 10. Эти значения использовались в качестве заселенностей позиций катионного слоя для определения параметров атомного смещения. Полученные данные при уточнение смешанных теллуридов висмута-сурьмы $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ с $x = 0,142(5)$ и $0,410(1)$ представлены в таблице 16.

Таблица 16 – Уточнения структур методом Ритвельда кристаллов BiSbTe 10 и BiSbTe 57 твердых растворов смешанных теллуридов висмута-сурьмы (Bi_{1-x}Sb_x)₂Te₃.

		BiSbTe 10: x = 0,142(5)	BiSbTe 57: x = 0,410(1)			
Длина волны (Å)		$\lambda k\alpha_1=1,540593, \lambda k\alpha_2=1,544427; I(k\alpha_1)/I(k\alpha_2) = 0,497$				
Температура измерений		298 К				
Диапазон углов 2θ (°)		10 - 82				
Шаг сканирования (°2θ)		0,005				
Сдвиг нуля (°2θ)		0,927(5)				0,958(2)
Параметры эл ячейки:		Пр. гр.: $R\bar{3}m, a = b, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$				
	<i>a</i> (Å)	4,37089(3)				4,31727(3)
	<i>c</i> (Å)	30,5109(3)				30,5110(3)
	<i>V</i> (Å ³)	504,806(8)				492,500(6)
	χ^2	1,84				2,09
	Rp	2,04				2,47
	wRp	2,94				3,91
Позиция	Симметрия позиции	x	y	z	Заселенность	
BiSbTe 10: x = 0,142(5)						
Bi1	6c	3m	0	0	0,40009(4)	0,142(5)
Sb1	6c	3m	0	0	0,40009(4)	0,858(5)
B ^{II} : Te1	6c	3m	0	0	0,20976(3)	1,000
B ^I : Te2	3a	$\bar{3}m$	0	0	0	1,000
BiSbTe 57: x = 0,410(1)						
Bi1	6c	3m	0	0	0,39930(5)	0,410(1)
Sb1	6c	3m	0	0	0,39930(5)	0,590(1)
B ^{II} : Te1	6c	3m	0	0	0,21114(3)	1,000
B ^I : Te2	3a	$\bar{3}m$	0	0	0	1,000
ADP	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₁₂	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₂₃
BiSbTe 10: x = 0,142(5)						
Bi1	0,0167(7)	0,0167(7)	0,0205(6)	0,0084(4)	0	0
Sb1	0,015(7)	0,015(7)	0,011(6)	0,008(4)	0	0
B ^{II} : Te1	0,0094(7)	0,0094(7)	0,0179(7)	0,0047(4)	0	0
B ^I : Te2	0,011(1)	0,011(1)	0,015(1)	0,005(1)	0	0
BiSbTe 57: x = 0,410(1)						

Bi1	0,052(1)	0,052(1)	0,024(2)	0,026(1)	0	0
Sb1	0,021(1)	0,021(1)	0,020(2)	0,011(1)	0	0
B ^{II} : Te1	0,030(1)	0,030(1)	0,020(1)	0,015(1)	0	0
B ^I : Te2	0,034(1)	0,034(1)	0,009(1)	0,017(1)	0	0

На рисунке 41 представлены параметры тепловых колебаний для кристаллов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$, где явно видна особенность – избыточно высокие значения параметров тепловых колебаний для атомов состава $(\text{Bi}_{0,59}\text{Sb}_{0,41})_2\text{Te}_3$. Здесь заселенность позиций определялась составом твердого раствора – в ходе исследования структуры твердых растворов методом РФЭС и ПЭМ ВР в сочетании с РСМА-картированием (см. пункт 4.4) было выяснено, что данные твердые растворы ведут себя как идеальные растворы замещения, а значит, не будет никакого предпочтения заселения Sb или Bi позиции металла (А). Поэтому применять этот метод для изучения структуры твердых растворов с большим разупорядочением в структуре следует с осторожностью.

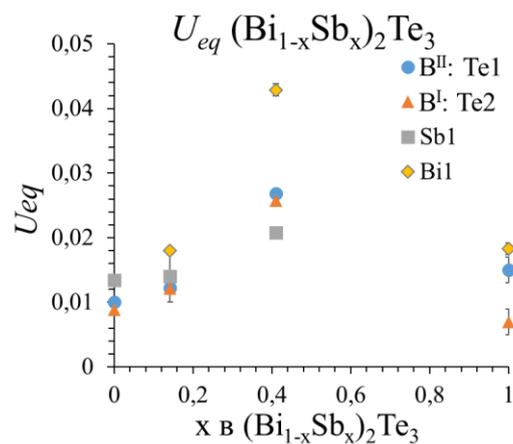


Рисунок 41. Параметры тепловых колебаний для атомов висмута, сурьмы и теллура, полученные в ходе уточнение структуры методом Ритвельда двух граничных соединений и двух твердых растворов с квазибинарного разреза $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$.

4.4. Результаты исследования структуры твердых растворов с катионным замещением методом РФЭС и ПЭМ ВР в сочетании с EDX-картированием.

Методом РФЭС исследовались чистые поверхности сколов монокристаллов твердых растворов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ (Серия А). Исследования проводились для регионов Sb 4d, Bi 5d, Te 4d, для которых спектральная форма для линий хорошо описывается одним дублетом каждая, и соответствующие компоненты были обозначены Sb I, Te I, Bi I, соответственно (Рисунок 42 а)-в)). Положения пиков близки к положениям для чистых Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 . Как видно из рисунка 42

г) и д), разность энергий связи между пиками $Te\ 4d$ и $Sb\ 4d$, а также между $Te\ 4d$ и $Bi\ 5d$ линейно увеличивается при увеличении содержания висмута в твердом растворе (x), что указывает на закономерное изменение распределения зарядовой плотности для $Te\ 4d$ (более низкий отрицательный заряд для более высоких содержаний висмута в твердом растворе) и $Sb\ 4d$ и $Bi\ 5d$ (более низкий положительный заряд для более высоких x), возникающее вследствие изменения ионности связи М-Те в твердых растворах. Измеряя разность энергий пиков $Te\ 4d$ и $Sb\ 4d$ для различных составов твердых растворов, можно определить тенденцию изменения ионности связи. Можно отметить, что разница в положениях пика катионов не зависит от состава твердого раствора (Рисунок 42 е)) из-за равномерного распределения положительного заряда между катионами для всех составов. Все эти наблюдения предполагают постепенное уменьшение усредненного переноса заряда от металла к теллуру для смешанных кристаллов при увеличении мольной доли теллурида сурьмы. Такое поведение указывает на твердые растворы замещения, поведение которых близко к идеальным. Прямое доказательство статистического распределения атомов Bi и Sb получено изображением в ПЭМ ВР в сочетании с РСМА-картированием с атомным разрешением, что представлено на рисунке 42 ж). Данные показывают, что оба катиона, Sb и Bi , статистически распределены в объеме кристалла, не демонстрируя обогащения сурьмой или висмутом в катионной подрешетке.

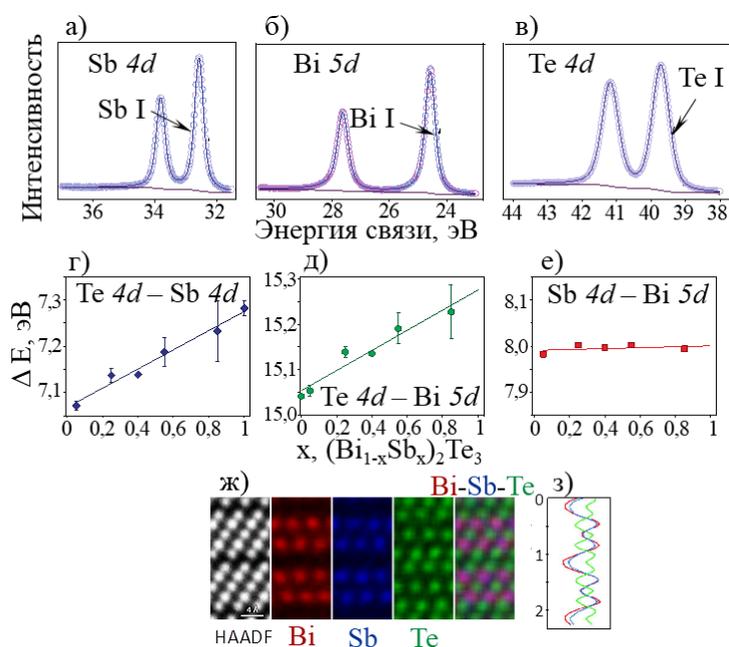


Рисунок 42. Чистые поверхности и распределения катионов в твердых растворах $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$.

а)-в) Типичные РФЭ-спектры для чистых поверхностей (111). г)-е) Концентрационные зависимости разности энергии пиковых значений для (г) $Te\ 4d - Sb\ 4d$, (д) $Te\ 4d - Bi\ 5d$ и (е) $Bi\ 5d - Sb\ 4d$. ж) поперечное сечение изображения ПЭМ ВР и композиционных карт в пересчете

для объемного кристалла ($x = 0,55$), полученное путем усреднения различных областей множественных РСМА-карт с (z) соответствующим профилем глубины.

4.5. Электрофизические исследования образцов.

Было проведено три типа электрофизических измерений образцов – тип проводимости, концентрация носителей заряда (по холловскому сопротивлению) и удельное сопротивление образца. Результаты исследований представлены в таблице 17.

Таблица 17 – Электрофизические измерения образцов, выращенных по модифицированному методу Бриджмена и методом ХТР.

Система	Обозначение образца	Тип проводимости	Концентрация носителей заряда в см^{-3} и подвижность носителей заряда в $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	Удельное сопротивление, $\text{МОм}\cdot\text{см}$
$(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_{3\pm\delta}$	«А» BiTe	<i>n</i>	$8,0 \cdot 10^{18 \text{ б}}$	$0,01 \text{ б}$
	«А» BiSbTe 5	<i>p</i>	$2,9 \cdot 10^{19 \text{ б}}$	$0,09 \text{ б}$
	«А» BiSbTe 10	<i>p</i>	$4,5 \cdot 10^{19 \text{ б}}$	$0,12 \text{ б}$
	«А» BiSbTe 25	<i>p</i>	$4,3 \cdot 10^{19 \text{ б}}$	$0,19 \text{ б}$
	«А» BiSbTe 40	<i>p</i>	$5,3 \cdot 10^{19 \text{ б}}$	$0,08 \text{ б}$
	«А» BiSbTe 55	<i>p</i>	$7,4 \cdot 10^{19 \text{ б}}$	$0,11 \text{ б}$
	«А» BiSbTe 55	<i>p</i>	$2,6 \cdot 10^{19 \text{ б}}$	$0,14 \text{ б}$
	«А» BiSbTe 55-Δ	<i>p</i>	$7,7 \cdot 10^{19 \text{ б}}$	$0,08 \text{ б}$
	«В» BiSbTe 5-1	<i>n</i>	$2,225 \cdot 10^{19}$, $\mu = 203,9 \text{ б}$	
	«В» BiSbTe 7.5	<i>n-p</i>	$n = 4,3 \cdot 10^{17 \text{ в}}$	
	«В» BiSbTe 10	<i>p</i>		$0,0468$
	«В» BiSbTe 55	<i>p</i>	$2,061 \cdot 10^{19}$, $\mu = 351,8 \text{ а)}$	$0,0164$
	«В» BiSbTe 55-Δ	<i>p</i>	$5,249 \cdot 10^{19}$, $\mu = 112,3 \text{ а)}$	$0,0080$
	«В» BiSbTe 57	<i>p</i>		$0,0117$
$(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_{3\pm\delta}$	BiInSe 6	<i>n</i>	$1,671 \cdot 10^{19}$, $\mu = 916 \text{ а)}$	
ХТР $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_{3\langle I \rangle}$	«(Bi _{0,75} Sb _{0,25}) ₂ Te ₃ » 3 дня	<i>n</i>	$6,43 \cdot 10^{20 \text{ б}}$	
	«(Bi _{0,75} Sb _{0,25}) ₂ Te ₃ »	<i>n</i>	$1,33 \cdot 10^{18 \text{ в}}$, $\mu = 2661,2$	$0,018$
	«(Bi _{0,55} Sb _{0,45}) ₂ Te ₃ »-1	<i>n</i>	$1,99 \cdot 10^{19 \text{ в}}$, $\mu = 92,2$	$0,034$
		<i>n</i>	$2,83 \cdot 10^{19 \text{ в}}$, $\mu = 92,3$	$0,024$
	«(Bi _{0,15} Sb _{0,85}) ₂ Te ₃ »	<i>n</i>	$3,2 \cdot 10^{19 \text{ в}}$, $\mu = 32,7$	

	«(Bi _{0,35} Sb _{0,65}) ₂ Te ₃ »	<i>n</i>	2,6·10 ^{19 В}), μ = 1623,7	
	«(Bi _{0,55} Sb _{0,45}) ₂ Te ₃ »-2	<i>n</i>	3,4·10 ^{20 В}), μ = 495,4	

а) Измерения проведены в ИРЭ РАН им. В.А. Котельникова

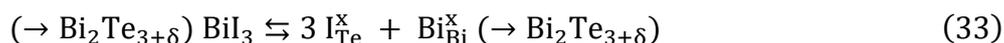
б) Измерения проведены на кафедре общей физики и физики конденсированного состояния физического факультета МГУ

в) Измерения проведены в МФТИ, в Лаборатории фотоэлектронной спектроскопии квантовых функциональных материалов

1. **Система Sb₂Te₃ – Bi₂Te₃.** Влияние параметров роста кристаллов из расплава, а именно состава расплава, продемонстрировано на твердых растворах BiSbTe 55 и BiSbTe 55-Δ. Распределение состава по длине кристаллов (Рисунок 37 а)) говорит нам о том, что выращенные твердые растворы обладают одинаковым составом с точностью до ошибки определения состава; однако, состав BiSbTe 55-Δ, полученный из расплава, обогащенного металлом, имеет в 2,5 раза большую концентрацию носителей заряда по сравнению с кристаллом BiSbTe 55, полученным из шихты, обогащенной халькогеном. Это можно объяснить тем, что для кристалла BiSbTe 55 основной тип дефекта A'_{Te(II)}, дающий дырочную проводимость, но при условии роста из расплава, обогащенного халькогеном, образуется некоторое количество дефектов Te_A[•], компенсирующих дырки от основного типа дефекта. Также в данной системе удалось получить кристалл, содержащий участок с *p*-типом проводимости, так и с *n*-типом (*p-n* – переход). Состав шихты, из которой этот кристалл был выращен – (Bi_{0,925}Sb_{0,075})₂Te_{3,075}. При повторении опыта по росту кристалла из шихты, содержащий меньшее количество сурьмы, а именно (Bi_{0,95}Sb_{0,05})₂Te_{3,075}, тоже получился кристалл, содержащий в себе два участка с разным типом проводимости внутри кристалла; состав участка, отвечающего переходу, может быть записан как (Bi_{1-x}Sb_x)₂Te_{3,075}, *x* = 0,064 – 0,07. Предположение о том, что рост должен идти из шихты, содержащей избыток теллура, из-за чего происходит взаимная компенсация дефектов A'_{Te(II)} и Te_A[•] подтвердилось. Концентрация носителей заряда вблизи участка кристалла с *p-n* – переходом составляет *n* = 4,3·10¹⁷ см^{-3 В}) при 4 К.

2. **Легирование йодом в системе Sb₂Te₃ – Bi₂Te₃.** Стоит отметить, что кристаллы, выращенные по методу ХТР, обладают исключительно *n*-типом проводимости, а состав «(Bi_{0,75}Sb_{0,25})₂Te₃ 3 дня», полученный из первой партии, полученный в процессе оптимизации условий синтеза, твердых растворов теллурида висмута-сурьмы, обладает высоким значением концентрации носителей заряда *n* = 6,43·10²⁰ см^{-3 6)}. Это связано с тем, что данные кристаллы в ходе роста легируются йодом, достаточным для того, чтобы придать им тип проводимости *n*. Абсолютное значение концентрации носителей заряда для полученных кристаллов сопоставимо

с теми, что были получены около *p-n* перехода для твердых растворов, выращенных из расплава с избытком халькогена; при этом составы кристаллов для двух этих методов сильно отличаются: $x = 0,067$ для расплава и $x = 0,133$ для кристалла, полученного в ходе ХТР. Это означает, что рост кристаллов при давлении паров йода 0,3 атмосферы приводит к умеренному легированию полупроводников, что для целей получения кристаллов с низкими значениями к.н.з. предпочтительнее. Квазихимические уравнения наблюдаемых явлений представлены на примере теллурида висмута ниже:



3. Система **Bi₂Se₃ – In₂Se₃**. Концентрация носителей заряда в кристалле разбавленного твердого раствора с селенидом индия состава $(\text{Bi}_{0,975}\text{In}_{0,025})_2\text{Se}_3$, полученного из расплава, содержащего в себе избыток халькогена, сопоставим с кристаллом чистого селенида висмута, не подвергающегося дополнительным обработкам (например, последующему дополнительному отжигу в атмосфере селена) после синтеза из расплава. Эти данные подтверждают ранее наблюдаемые в работах 122) и 123), что может быть объяснено следующим: возникновение дефекта $\text{In}^{\times(+\delta)}_{\text{Bi}}$, усиливающего ионность связи А-В, вследствие чего возрастает энергия образования антиструктурного отрицательно заряженного дефекта $\text{A}'_{\text{Se(II)}}$ и вакансий селена $\text{V}^{\bullet\bullet}_{\text{Se(I)}}$, вследствие чего до составов $x(\text{In}) < 0,075$ можно увидеть лишь малые изменения количества носителей заряда (далее происходит спад). Уменьшение количества вакансий по сравнению с Bi_2Se_3 также можно объяснить снижением разницы радиусов катионной и анионной подрешетки, благодаря замене висмута меньшим по радиусу индием [101].

4.6. Результаты исследования электронной структуры твердых растворов с катионным замещением.

Полученная в эксперименте электронная зонная структура кристаллов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3(111)_R$ серии «А» вблизи точки вдоль направлений высокой симметрии *K-Г-K* поверхности зоны Бриллюэна показана на рисунке 43 а)-д). Мы наблюдаем вклад интенсивности от топологических поверхностных состояний (они имеют близкий к линейному закон дисперсии (TSS), проявляющихся на спектрах как конус Дирака), объемной зоны проводимости (BVB) и валентной зоны (BCB), также сдвиг положения точки Дирака при изменении состава твердого раствора. При $x = 0$ (т.е. Bi_2Te_3) уровень Ферми расположен в зоне объемной проводимости, тогда как при $x = 0,55$ он уже находится внутри объемной запрещенной зоны. Точка Дирака в поверхностном

состоянии теллурида висмута расположена примерно на ~ 80 мэВ ниже потолка валентной зоны, в то время как в случае теллурида сурьмы $x = 1$ (чистый Sb_2Te_3) топологические поверхностные состояния располагаются выше уровня Ферми (Рисунок 43 з)), поэтому точку Дирака невозможно наблюдать, используя классический метод ФЭС УР. При $x = 0,8$ уровень Ферми очень близок к точке Дирака, и с большим молярным содержанием Sb_2Te_3 кристаллы становятся сильно p -легированными. Кроме того, можно наблюдать, как положение топологических поверхностных состояний относительно валентной зоны и зоны проводимости плавно меняется от Bi_2Te_3 , для которого точка Дирака находится в объемной валентной зоне, до Sb_2Te_3 , где точка Дирака находится выше середины запрещенной зоны (Рисунок 43 ж)).

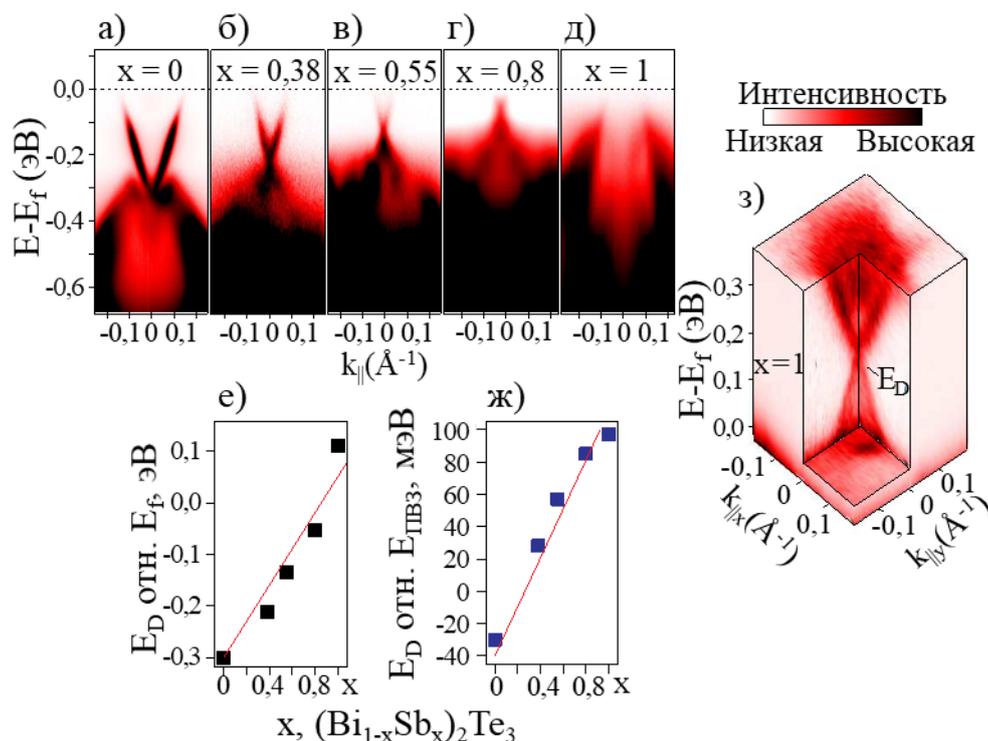


Рисунок 43. а)-д) Данные ФЭС УР для твердых растворов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ серии «А» различного состава, полученные при энергии фотонов 6 эВ при 298 К. е) ж) Концентрационные зависимости энергетического расстояния между (е) уровнем Ферми и точкой Дирака, (ж) точкой Дирака и потолком валентной зоны (ПВЗ). з) Конус Дирака для чистой поверхности Sb_2Te_3 (111), полученный выше уровня Ферми после возбуждения инфракрасными импульсами fs-лазера.

Данные, полученные ФЭС УР, не согласуются с данными электрофизических исследований образцов. При измерении концентрации носителей заряда этих же образцов оказалось, что они все p -типа и сильно легированы (значение к.н.з. порядка $p \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$), хотя видно, что для образцов $x = 0,38$ и $x = 0,55$ («А Sb 40» и «А Sb 55») уровень Ферми лежит в

запрещенной зоне, и, соответственно, они должны иметь низкую концентрацию носителей заряда. Можно предположить, что это связано с тем, что ФЭС УР – поверхностно чувствительный метод, в отличие от объемных м. Ван дер Пау и четырехзондового метода определения удельного сопротивления, а в объеме происходит искривление зон и уровень Ферми перемещается из запрещенной зоны.

Зонная структура поверхности кристаллов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ $(111)_R$ вблизи Γ точки поверхности зоны Бриллюэна показана на рисунке 44. Хотя полученные спектры достаточно шумные, можно наблюдать вклад интенсивности от топологических поверхностных состояний (TSS), объемной валентной зоны (BCB) и объемной зоны проводимости (BVB), а также сдвиг вниз по энергии точки Дирака при изменении состава твердых растворов. Отчетливо вклад объемной зоны проводимости начинает проявляться для составов $x > 0,13$. Уровень Ферми для данных твердых растворов расположен внутри зоны проводимости, а значит, твердые растворы в данной системе проявляют электронную проводимость, что согласуется с дефектной структурой твердых растворов смешанных селенидов висмута-сурьмы: основной тип дефекта, дающий электрон в систему, $V_{\text{Se}(I)}^{\bullet\bullet}$.

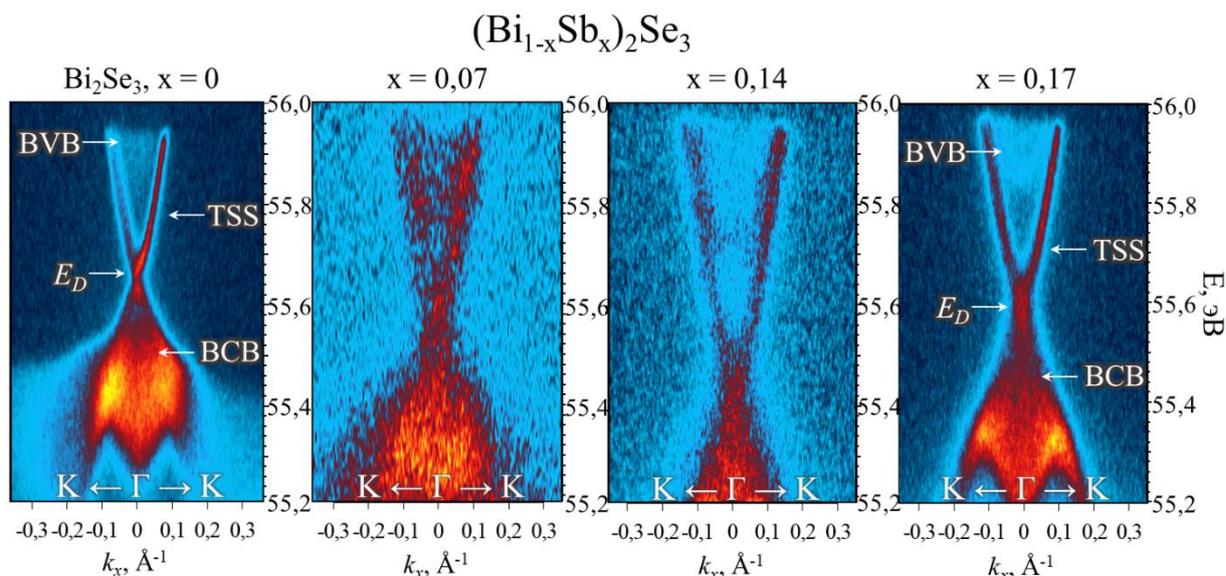


Рисунок 44. Дисперсии энергия-импульс топологического поверхностного состояния для твердых растворов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$, полученные вблизи Γ -точки поверхности зоны Бриллюэна с помощью метода ФЭС УР. Состав твердого раствора указан над спектрами.

Также стоит отметить тот факт, что второй крайний компонент данных твердых растворов – Sb_2Se_3 – является тривиальным изолятором, а, значит, при разбавлении селенида висмута селенидом сурьмы может произойти переход из топологического в тривиальный изолятор вследствие ослабления спин-орбитального взаимодействия до того, как произойдет переход из

структурного типа тетрадимита в тип антимонита, как это происходит с твердыми растворами селенида висмута-индия. Можем видеть, что кристаллы твердых растворов с 17% замещения селенидом сурьмы все еще проявляют свойства топологического изолятора. Несмотря на то, что максимальная растворимость селенида сурьмы в селениде висмута составляет 25 мол. % Sb_2Se_3 , твердые растворы с составом $x(\text{Sb}) > 0,16$ сложно получить из-за возможности распада их на две фазы вследствие узкой температурной области существования твердых растворов со структурой тетрадимита (Рисунок 13).

4.7. Исследования реакционной способности поверхности (111) кристаллов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ по отношению к кислороду.

Процесс окисления квазибинарных твердых растворов достаточно сложен и изучался с помощью *ex situ* исследований реакционной способности свежесколотых поверхностей (111) кристаллов при экспозиции во влажном воздухе (44%) при давлении 1 бар и температуре 23 ± 2 °C в течение определенных периодов времени (до 3 лет в случае длительного окисления). В дополнение были получены данные *in situ* исследований NAP XPS при давлении кислорода 0,5 мбар. Изображения поперечного сечения поверхности и оксидного слоя получены с помощью высокоугловой кольцевой сканирующей просвечивающей электронной микроскопии в темном поле высокого разрешения (ПЭМ ВР) в сочетании с картированием (РСМА). Разрезы поперечного сечения были получены с помощью сфокусированного ионного луча (FIB). На материал наносился углеродный слой для защиты его от повреждений в процессе изготовления.

Так же, как и в случае бинарных халькогенидов, при окислении поверхности в РФЭ-спектрах (Рисунок 45 в)) наблюдаются компоненты, отвечающие А-О связи для регионов *Sb 4d* и *Bi 5d*, а для региона *Te 4d* имеется три дополнительные компоненты, отвечающие слабо окисленному теллуру с химическими сдвигами 0,6 и 1,1 эВ (Te^0 и более окисленному компоненту, чем Te^0) и теллуру в степени окисления +4 со сдвигом 3,9 эВ. Реакционная способность по отношению к компонентам воздуха кристаллов твердых растворов с катионным замещением $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ не является линейной комбинацией реакционной способности его составляющих: влияние более реакционноспособного компонента значительнее. Эффект влияния состава на скорость окисления гораздо более выражен при низких значениях x , а для кристаллов с содержанием сурьмы $x > 0,5$, реакционная способность не отличается от Sb_2Te_3 . Поверхностная реакционная способность пропорциональна числу атомов теллура, связанных хотя бы с одним атомом сурьмы, и, следовательно, определяется вероятностью атаки молекулы кислорода на связь Te-Sb . Тогда можно предположить, что окисление таких веществ будет

зависеть от изменения плотности поверхностных дефектов, что видно по кинетике окисления твердых растворов в сравнение с бинарными халькогенидами.

Процесс окисления включает в себя на начальном этапе рост плотного и аморфного слоя оксида сурьмы за счет преимущественной диффузии атомов сурьмы из первых двух пятислойных пакетов на поверхность, как это следует из данных ПЭМ ВР с EDX картированием, представленных на рисунке 45 а) и б). Быстрая диффузия сурьмы к поверхности кристалла по сравнению с висмутом и теллуrom обусловлена не только меньшим радиусом атома, но и сильным сродством Sb к кислороду, т.е. связь Sb-O намного прочнее, чем связи Bi-O и Te-O. Соответствующая энергия образования ($-\Delta H_f^0$) для Sb_2O_3 составляет 715 кДж/моль, для Bi_2O_3 - 565 кДж/моль, а для TeO_2 - 322 кДж/моль. [153] Необходимо отметить, что относительное обогащение оксидного слоя и обеднение сурьмой поверхности кристалла не зависит от исходного состава твердого раствора в диапазоне $x = 0,1-0,6$. На этом же этапе появляется компонента на спектрах теллура, отвечающая более окисленному состоянию, чем теллур в исходном теллуриде (на рисунке в) Te III), что может быть объяснено разрывом связи Sb-Te при взаимодействии сурьмы с кислородом и образованием A-Te-O.

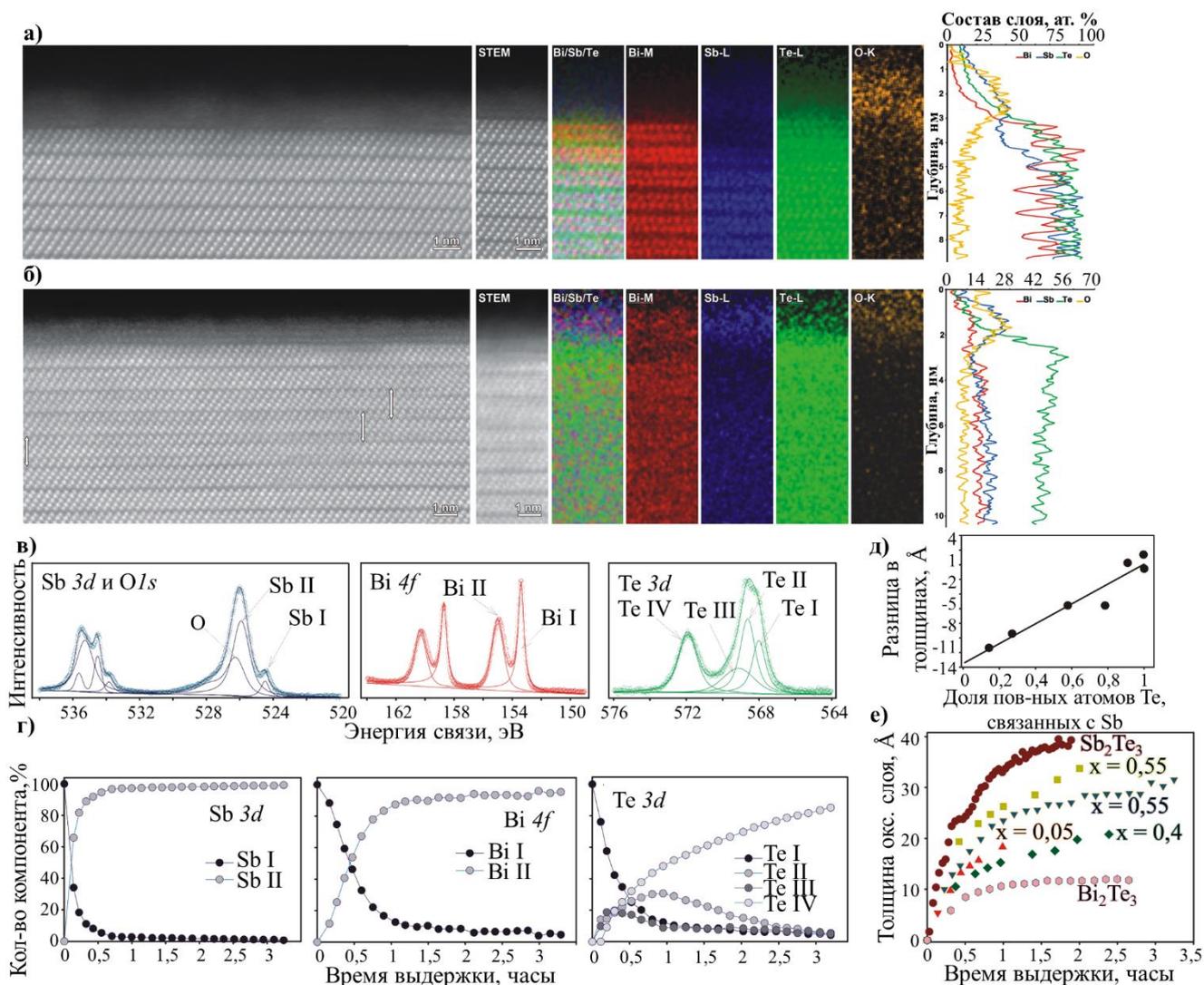


Рисунок 45. Окисление твердых растворов с катионным замещением на примере системы $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$. а) и б) Данные ПЭМ ВР: состав оксидного слоя и структура интерфейса кристалла $(\text{Sb}_{0.55}\text{Bi}_{0.45})_2\text{Te}_3$ (111). Изображение поперечного сечения поверхностного слоя, карты EDX элементов и состав слоя в зависимости от глубины в ат. % а) через 2 месяца окисления и б) через 3 года. в-г) Кинетика окисления поверхности кристалла $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ (данные *in situ*, $T = 298 \text{ K}$, $p(\text{O}_2) = 0,5 \text{ мбар}$, энергия электронов 200 эВ): в) РФЭ-спектры линий $\text{Sb } 3d + \text{O } 1s$, $\text{Te } 3d$, $\text{Bi } 4f$; г) зависимости интенсивности спектральных компонент от времени окисления; д) усредненная разница толщины оксидных слоев между Sb_2Te_3 и $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ в зависимости от доли поверхностных атомов Te , связанных хотя бы с одним атомом Sb и е) кинетика окисления для различных составов.

К началу второго этапа все легко доступные атомы сурьмы из двух ближайших к поверхности пентаслоев оказались на поверхности и окислились. Во время второго этапа происходит полное окисление поверхностных атомов висмута, а на спектрах теллура мы видим

уменьшение вклада компоненты А-Те-О и максимальную интенсивность для компоненты, отвечающей связи Те-Те.

На третьем этапе ионы кислорода диффундируют через оксидный слой, переводя теллур из степени окисления 0 в степень окисления +4, пока оксидный слой не станет слишком толстым для дальнейшего туннелирования. Дальнейший рост оксидного слоя требует диффузии либо кислорода к границе раздела оксидный слой/кристалл, либо атомов металла или халькогена из своих кристаллических позиций через оксидный слой к поверхности. Так, после длительных экспозиций теллур накапливается на границе раздела кристалл/оксидный слой, и на изображениях ПЭМ ВР на рисунке 45 б) можно увидеть нарушение упаковки в виде семислойного пакета (выделено белыми стрелочками), образующееся за счет неравномерной скорости диффузии катионов и анионов и обеспечивающие дополнительную подвижность атомов при миграции их к окисленному слою. Также со временем происходит снижение концентрации Sb как в оксидном слое, так и в поверхностном слое кристалла.

Скорость окисления будет зависеть от структуры оксидного слоя, а также от наличия каких-либо пор или трещин. При толщине оксидного слоя около 3 нм скорость роста оксидной пленки в большинстве случаев снижается, т.е. таким образом, для смешанных кристаллов, в отличие от Sb_2Te_3 , имеется тенденция к пассивации поверхности (Рисунок 45 д)).

Глава 5. Исследования твердых растворов с анионным замещением.

Аналогично случаю твердых растворов с катионным замещением, изменение положения точки Дирака будет происходить при варьировании содержания халькогенов (параметра y при $x = 0$ или 1) в $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ и $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2(\text{Te}_{1-y}\text{S}_y)_3$ в составе твердых растворов с анионным замещением. Так, точка Дирака в Bi_2Se_3 находится в запрещенной зоне, а значит, при определенном замещении теллура на селен удастся получить ряд твердых растворов $\text{Bi}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$, где точка Дирака находилась бы вне объёмной зоны проводимости. Выше, в пункте 3.1, были описаны условия роста кристаллов из расплава – знание о дефектной структуре твердых растворов подсказывает о необходимом избытке компонента расплава для минимизации собственных носителей заряда за счет компенсации точечных дефектов; собственно, кристаллы в данных системах стоит выращивать из расплава, содержащего избыток металла. В ходе роста кристаллов твердых растворов не стоит забывать о том, что состав кристаллов не будет постоянным по длине кристалла, так как состав расплава будет постоянно изменяться. Также при изменении избытка металла в расплаве может получиться синтезировать кристаллы, обладающие одинаковыми составами (одинаковым положением точки Дирака в зонной структуре), но проявляющие разные электрофизические свойства, вследствие разного количества собственных дефектов. Рассматривая системы, для которых необходимо проводить рост из расплавов, обогащенных металлом, не стоит забывать о возможности получения составов или фаз, для которых отношение металла к халькогену может быть больше, чем 2:3 (как в случае с селенидом висмута в гл. 3). Этот же факт может влиять на изменение хода распределения компонентов по длине кристалла – здесь необходимо знать ход поверхности ликвидуса в тройной системе для прогнозирования распределения компонентов в кристалле. Также ожидаются сложные зависимости состава растущих кристаллов для метода химических транспортных реакций. Отдельно стоит отметить, что были проведены синтезы методом ХТР кристаллов твердых растворов из системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{S}_3$, фазовая диаграмма для которой предполагает существование специфичных и ограниченных областей существования твердых растворов со структурой тетрадимита. Материалы, состав которых относится к одной из возможных областей, а именно β -тетрадимита, с помощью роста кристаллов из расплава получить невозможно.

Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки твердых растворов могут подтвердить характер взаимодействия компонентов в твердом растворе и больше сообщить о дефектной структуре выращенных кристаллов. Конечно, как и в случае твердых растворов с катионным замещением, дефектная структура каждой отдельной системы будет зависеть от ионности связи между металлической позиции и халькогеном как в слое B^{I} , так и в

V^{II} , а также от эффективной разницы в радиусе между катионом и анионом, если никак не учитывать механизм образования ассоциатов дефектов. Также, как и в случае рассмотрения концентрационных зависимостей параметров элементарной ячейки твердых растворов с катионным замещением, для твердых растворов $Bi_2(Te_ySe_{1-y})_3$ наблюдается линейность в изменения параметра a , но не в параметре c ; было дано возможное объяснение наблюдаемому явлению. Точное определение параметров элементарных ячеек порошков синтезированных кристаллов $Bi_2(Te_yS_{1-y})_3$ методом ХТР показало возможность синтеза из газовой фазы составов, которые ранее не были получены методами, использующими равновесие жидкое-твердое, что может позволить расширить область возможных составов твердых растворов со структурой тетрадимита. Вдобавок, рассматривая структуру твердых растворов с анионным замещением, важно изучить разупорядоченность в анионной позиции, для чего использовались уточнение структуры по порошковым данным методом Ритвельда, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ ВР) и моделирование картин фотоэлектронной дифракции. Наличие разупорядочения в анионной позиции для твердых растворов $Sb_2(Te_ySe_{1-y})_3$ было продемонстрировано впервые.

Работа с твердыми растворами сводится к поиску оптимального положения точки Дирака в зонной структуре (который зависит от элементного состава вещества) с последующим варьированием условий синтеза для минимизации объемной проводимости – определению условий синтеза монокристаллов с заданным составом, отклонением от стехиометрии, и, если варьирование стехиометрии не приведет к оптимальным значениям концентрации носителей заряда в объеме, дальнейшему поиску возможностей легирования найденных составов с лучшими характеристиками для уменьшения объемной проводимости. В качестве допанта использовались йод, который встраивается в структуру при росте кристаллов газотранспортными реакциями, и олово, которое добавлялось к шихте при росте кристаллов из расплава. Определение к.н.з. проводились измерением эффекта Холла; также были даны объяснения наблюдаемым изменениям концентрации носителей заряда в каждой системе с использованием знаний о дефектной структуре кристаллов. Зонную структуру кристаллов твердых растворов исследовали с помощью ФЭС УР. Для кристаллов $Bi_2(Te_ySe_{1-y})_3$ было показано смещение зон вследствие допирования остаточными газами камеры поверхности кристаллов, что возможно только в случае низкой концентрации носителей заряда у полупроводника.

Для применения смешанных халькогенидов висмута или сурьмы в качестве материалов, работающих с использованием свойств топологических изоляторов, важно понимать возможности изменения поверхностных свойств данного материала при его изготовлении или эксплуатации. Так, возникновение оксидных слоев может приводить к значительной

модификации поверхности вещества, включая полную деградацию материала. Поэтому так важно изучить реакционную способность поверхностей (111) ТИ по отношению к кислороду и воде, что позволит, например, определить атмосферу и допустимое время пребывания в ней поверхности кристаллов при изготовлении Ван-дер-Ваальсовых гетероструктур на основе топологических изоляторов. Также информация о механизме окисления поможет разработать подходы к ингибированию реакции окисления для предупреждения деградации материала при пребывании на воздухе. После определения состава, структуры, электрофизических свойств и зонной структуры полученных веществ представлены результаты исследования окислительной способности поверхности кристаллов смешанных халькогенидов висмута или сурьмы, и даны объяснения наблюдаемых явлений.

5.1. Исследование состава кристаллов, выращенных по методу Бриджмена.

В рассматриваемых 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 $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ твердые растворы с анионным замещением со структурой тетрадимита представлены на следующих квазибинарных разрезах: $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$, $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$, $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{S}_3$. На разрезе $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ твердые растворы со структурой тетрадимита представлены в очень узкой области вблизи Sb_2Te_3 , и можно их рассматривать как теллурид сурьмы, легированный серой, поэтому данный разрез не изучался в данной работе. Состав кристаллов и однородность их по составу определялись методом РФЛА по градуировочным зависимостям. Результаты представлены в таблице 18 и таблице 19, а сами распределения составов выращенных кристаллов из систем представлены в приложении 1. На поверхности сколов (Рисунок 32 в)) определяли состав в точках, расположенных друг от друга на расстоянии 0,1-0,2 см.

Таблица 18 – Выращенные кристаллы и их составы, определенные по РФЛА.

Система	Обозначение образца	Состав шихты	Средний состав кристалла
$\text{Sb}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$	SbTeSe 5	$\text{Sb}_2(\text{Te}_{0,95}\text{Se}_{0,05})_3$	$p\text{-Sb}_2(\text{Te}_{0,952}\text{Se}_{0,048})_3$
	SbTeSe 10	$\text{Sb}_2(\text{Te}_{0,9}\text{Se}_{0,1})_3$	$p\text{-Sb}_2(\text{Te}_{0,91}\text{Se}_{0,09})_3$
	SbTeSe 20	$\text{Sb}_2(\text{Te}_{0,8}\text{Se}_{0,2})_3$	$p\text{-Sb}_2(\text{Te}_{0,89}\text{Se}_{0,18})_3$
	SbTeSe 30	$\text{Sb}_2(\text{Te}_{0,7}\text{Se}_{0,3})_3$	$p\text{-Sb}_2(\text{Te}_{0,71}\text{Se}_{0,29})_3$
	SbTeSe 40	$\text{Sb}_2(\text{Te}_{0,6}\text{Se}_{0,4})_3$	$p\text{-Sb}_2(\text{Te}_{0,62}\text{Se}_{0,38})_3$
	SbTeSe 45	$\text{Sb}_2(\text{Te}_{0,55}\text{Se}_{0,45})_3$	$p\text{-Sb}_2(\text{Te}_{0,58}\text{Se}_{0,42})_3$

	SbTeSe 50	$Sb_2(Te_{0,5}Se_{0,5})_3$	$p-Sb_2(Te_{0,55}Se_{0,45})_3$
$Bi_{2+\delta}(Te_ySe_{1-y})_3$	BiTeSe 10	$Bi_{2,1}(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$	$p-Bi_2(Te_{0,86}Se_{0,14})_3$
	BiTeSe 15	$Bi_{2,1}(Te_{0,85}Se_{0,15})_3$	$p-Bi_2(Te_{0,8}Se_{0,2})_3$
	BiTeSe 20	$Bi_{2,1}(Te_{0,8}Se_{0,2})_3$	$p-Bi_2(Te_{0,73}Se_{0,27})_3$
	BiTeSe 25- Δ_2	$Bi_{2,05}(Te_{0,75}Se_{0,25})_3$	$n-Bi_2(Te_{0,67}Se_{0,33})_3$
	BiTeSe 33	$Bi_{2,1}(Te_{0,67}Se_{0,33})_3$	$Bi_2(Te_{0,53}Se_{0,47})_3$; $p-n$
	BiTeSe 33-Sn	$Bi_{2,09}Sn_{0,01}(Te_{0,67}Se_{0,33})_3$	$Bi_2(Te_{0,53}Se_{0,47})_3$; $p-n$
	BiTeSe 40- Δ_2	$Bi_{2,01}(Te_{0,6}Se_{0,4})_3$	$p-Bi_2(Te_{0,51}Se_{0,49})_3$
$Sb_2(Te_yS_{1-y})_3$	SbTeS 40	$Sb_2(Te_{0,6}S_{0,4})_3$	$p-Sb_2(Te_{0,7}S_{0,3})_3$
$Bi_{2+\delta}(Te_yS_{1-y})_3$	BiTeS 6	$Bi_{2,1}(Te_{0,94}S_{0,06})_3$	$n-Bi_{2,1}(Te_{0,979}S_{0,021})_3$
	BiTeS 38	$Bi_{2,1}(Te_{0,62}S_{0,38})_3$	$n-Bi_{2,1}(Te_{0,78}S_{0,32})_3$

Таблица 19 – Распределение состава $y(Te)$ по длине кристалла и градиент концентрации для твердых растворов с анионным замещением.

Система	Состав шихты	Распределение состава $y(Te)$ по длине кристалла	Градиент концентрации (y/cm)
$Sb_2(Te_ySe_{1-y})_3$	$Sb_2(Te_{0,95}Se_{0,05})_3$	0,948 – 0,957	0,001
	$Sb_2(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$	0,911 – 0,912	0,002
	$Sb_2(Te_{0,8}Se_{0,2})_3$	0,820 – 0,813	-0,017
	$Sb_2(Te_{0,7}Se_{0,3})_3$	0,707 – 0,713	0,001
	$Sb_2(Te_{0,6}Se_{0,4})_3$	0,632 – 0,604	-0,046
	$Sb_2(Te_{0,55}Se_{0,45})_3$	0,600 – 0,538	-0,008
	$Sb_2(Te_{0,5}Se_{0,5})_3$	0,565 – 0,536	-0,020
Ошибка определения состава $\Delta y = \pm 0,006$			
$Bi_{2+\delta}(Te_ySe_{1-y})_3$	$Bi_{2,1}(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$	0,914 – 0,832	-0,035
	$Bi_{2,1}(Te_{0,85}Se_{0,15})_3$	0,878 – 0,748	-0,067
	$Bi_{2,1}(Te_{0,8}Se_{0,2})_3$	0,911 – 0,833	-0,085
	$Bi_{2,05}(Te_{0,75}Se_{0,25})_3$	0,669 – 0,788	+0,054
	$Bi_{2,1}(Te_{0,67}Se_{0,33})_3$	0,651 – 0,527	-0,056
	$Bi_{2,09}Sn_{0,01}(Te_{0,67}Se_{0,33})_3$	0,622 – 0,532	-0,059
	$Bi_{2,01}(Te_{0,6}Se_{0,4})_3$	0,509 – 0,721	+0,142
Ошибка определения состава $\Delta y = \pm 0,006$			
$Sb_2(Te_yS_{1-y})_3$	$Sb_2(Te_{0,6}S_{0,4})_3$	0,724 – 0,708	0
	Ошибка определения состава $\Delta y = \pm 0,01$		
$Bi_{2+\delta}(Te_yS_{1-y})_3$	$Bi_{2,1}(Te_{0,94}S_{0,06})_3$	0,993 – 0,973	-0,019
	$Bi_{2,1}(Te_{0,62}S_{0,38})_3$	0,461 – 0,483	0,022
	Ошибка определения состава $\Delta y = \pm 0,01$		

Так же, как и в случае кристаллов с катионным замещением, состав первого выпавшего кристалла не соответствует фазовой диаграмме. Так, для кристаллов твердых растворов $\text{Bi}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$ составы первых выпавших кристаллов обогащены Bi_2Se_3 , что соответствует ходу линии ликвидуса и солидуса для рассматриваемой T -х сечения квазибинарного разреза, но абсолютные значения составов не совпадают с предполагаемыми по фазовой диаграмме. Для кристаллов $\text{Bi}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$ составы первых кристаллов избыточно обогащены Bi_2Se_3 . Для системы $\text{Bi}_2(\text{Te}_y\text{S}_{1-y})_3$ для α -фазы ход линии солидуса неизвестен, поэтому не получится сравнить полученный состав с теоретически предсказанным; а для γ -фазы в связи с узкой областью равновесия жидкое-твердое, состав первого выпавшего кристалла очень близок к предсказанному по фазовой диаграмме. Для кристаллов $\text{Sb}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$ составы первых выпавших кристаллов должны быть обогащены Sb_2Te_3 по сравнению с составом жидкости, но абсолютные значения составов значительно меньше предполагаемых по фазовой диаграмме. Здесь можно отметить, что состав первого выпавшего кристалла близок к составу расплава ($k_{эфф} \approx 1$) для большинства рассматриваемых систем, хотя по профилю фазовых диаграмм $k_{эфф}$ для рассматриваемых не равен 1. Возможные объяснения наблюдаемых явлений были представлены в пункте 4.1.

По ходу роста кристаллов их составы меняются по длине соответствующе ходу линий ликвидуса и солидуса для рассматриваемых T -х сечений квазибинарных разрезов. Так для системы $\text{Sb}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$ состав кристалла изменяется в сторону увеличения содержания компонента Sb_2Se_3 . Для кристаллов системы $\text{Bi}_2(\text{Te}_y\text{S}_{1-y})_3$: для α -фазы состав твердого раствора по длине кристалла изменяется в сторону уменьшения содержания Bi_2Te_3 (эвтектика между α - и γ -фазами на 8 мол. % Bi_2S_3 [60]) и для γ -фазы – увеличения содержания Bi_2Te_3 . Для $\text{Bi}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$ состав по длине кристалла должен изменяться в сторону увеличения содержания компонента Bi_2Te_3 , что наблюдается только для кристаллов, выращенных из расплавов, близким к стехиометрическим.

В выращенных кристаллах состав значительно меняется по длине. Наибольшее изменение наблюдалось при росте кристалла твердого раствора из неквазибинарного разреза в системе $\text{Bi}_{2+\delta}(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$ для BiTeSe 40- Δ_2 (« $\text{Bi}_{2,01}(\text{Te}_{0,6}\text{Se}_{0,4})_3$ ») выращенного из расплава с малым избытком количества висмута по отношению к халькогену (2,03:3), и BiTeSe 20 (« $\text{Bi}_{2,1}(\text{Te}_{0,8}\text{Se}_{0,2})_3$ ») (2,1:3) (Рисунок 46), для которых градиент концентрации +8,1 %/см на участке от 6 до 15 мм и -8,5 %/см, соответственно. Однако и в этих кристаллах можно выделить достаточно однородный участок. Для кристаллов, для которых избыток металла в расплаве составил 5 мол. % металла, распределение компонентов по длине кристалла не отвечает

экспериментальным данным фазовой диаграммы квазибинарного разреза $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$; кристаллы обогащались в ходе роста селенидом висмута (на рисунке 46 представлены распределения $y(\text{Te})$ по длине следующих кристаллов BiTeSe 20 (« $\text{Bi}_{2,1}(\text{Te}_{0,8}\text{Se}_{0,2})_3$ »), BiTeSe 33 (« $\text{Bi}_{2,1}(\text{Te}_{0,66}\text{Se}_{0,33})_3$ ») и BiTeSe 33-Sn (« $\text{Bi}_{2,09}\text{Sn}_{0,01}(\text{Te}_{0,66}\text{Se}_{0,33})_3$ »), выращенных из расплавов с 5 мол. % избытком металла в расплаве по отношению к стехиометрии; остальные распределения представлены в приложении 1). Данный факт связываем с тем, что рост кристаллов шел вне квазибинарного разреза, где вид фазовой диаграммы $\text{Bi} - \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ неизвестен и может повлиять на распределение компонентов в ходе роста.

Дополнительные распределения составов выращенных кристаллов приведены в приложении 1. Сильный разброс данных в начале и конце слитка можно объяснить плохим качеством «краев» образцов, которые были тонкими и негладкими.

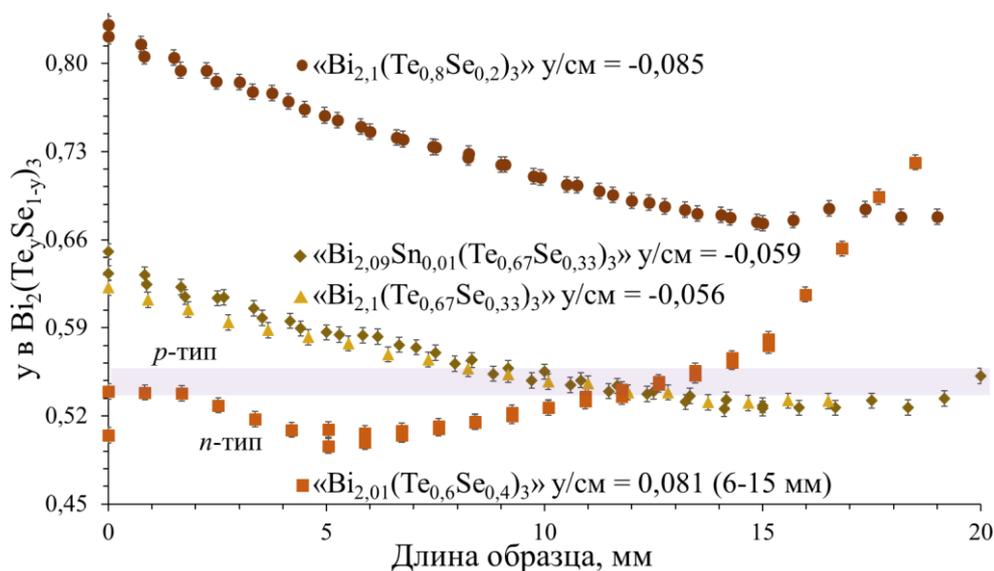


Рисунок 46. Распределение $y(\text{Te})$ по длине кристаллов $\text{Bi}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$, выращенных методом Бриджмена. Около распределений подписаны названия кристаллов (состав шихты) и градиент концентрации по длине кристалла. Разделены области с p -типом проводимости ($y > 0,55$) и n -типом проводимости ($y < 0,53$) фиолетовой полосой для кристаллов твердых растворов $\text{Bi}_{2+\delta}(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$, выращенных из расплава с $\delta = 0,1$.

Для кристалла BiTeSe 33-Sn ($\text{Bi}_{2,09}\text{Sn}_{0,01}(\text{Te}_{0,67}\text{Se}_{0,33})_3$) получено распределение олова по длине выросшего кристалла, определенного с помощью АЭС-ИСП. Как видно из распределения элемента по длине кристалла на рисунке 47, коэффициент распределения элемента для твердых растворов $\text{Bi}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$ меньше единицы. Под конец длины кристалла концентрация олова начинает увеличиваться и становится примерно в 4 раза больше концентрации начальной области кристалла $\text{Bi}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$.

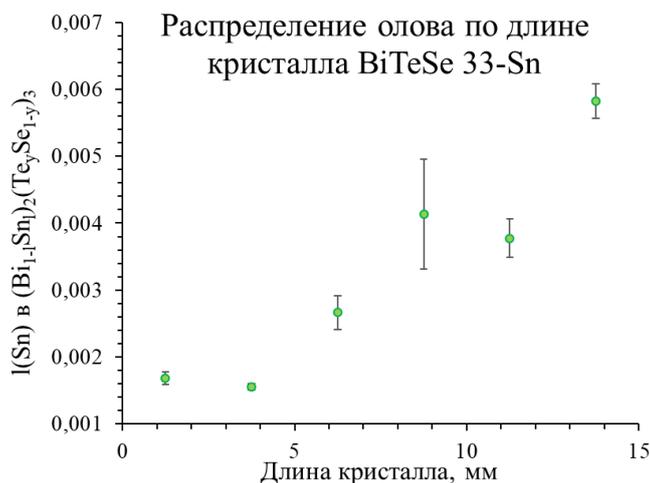


Рисунок 47. Распределение растворенного компонента, Sn, по длине кристаллов BiTeSe 33-Sn.

Для кристаллов системы $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ полученные распределения составов представлены в приложении 1. Доля селенида сурьмы по длине выросших кристаллов не меняется, что, возможно, как и в случае системы $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$, связано с тем, что расплав склонен к переохлаждению [37] и чрезвычайно медленному установлению равновесия в данной системе. Состав выращенного кристалла, полученного из шихты с $y = 0,5$, близок к составу кристалла, выращенного из расплава $y = 0,55$, и описывается формулой $\text{Sb}_2(\text{Te}_{0,55}\text{Se}_{0,45})_3$, что примечательно, так как получается, что составы выращенных кристаллов из расплавов разного состава приблизительно равны; по фазовой диаграмме состав граничной области существования твердых растворов со структурой тетрадимита, который все ещё можно получить из расплава, содержит $y(\text{Te}) = 0,66$.

Вид и наблюдаемые равновесия на фазовой диаграмме квазибинарного разреза $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{S}_3$ позволяют из расплава получить только 2 образца твердых растворов со структурой тетрадимита – состав, отвечающий твердому раствору вблизи теллурида висмута (α -фаза) и сам тетрадимит (γ -фаза), отвечающий составу $\text{Bi}_{14}\text{S}_8\text{Te}_{13}$. Но хоть область существования γ -фазы обширна, равновесие жидкое-твердое для этой фазы реализуется для очень узкой области составов (около 2 мол % Bi_2Te_3), а не как для случая твердых растворов с обширной областью равновесия. Твердое соединение $\text{Bi}_{14}\text{S}_6\text{Te}_{15}$ не может быть получено из расплава. Поэтому только эти два возможных твердых раствора и были получены из расплава, и их распределения составов по длине кристалла представлены в приложении 1. Распределение компонента по длине кристалла, полученного из шихты 94 мол. % Bi_2Te_3 захватывает практически всю область существования α -фазы и изменяется от 99 ± 1 в сторону уменьшения компонента по длине кристалла до 94 ± 1 мол. % Bi_2Te_3 , что согласуется с ходом линии ликвидуса для данного участка фазовой диаграммы; для кристалла, полученного из расплава, отвечающего максимальной

температурой плавления для γ -фазы, распределение компонента по длине кристалла также соответствует ходу линии ликвидуса, а именно, состав обогащается теллуридом висмута по мере роста кристалла.

5.2. Исследование состава кристаллов, выращенных по методу ХТР.

В случае роста методом ХТР кристаллов твердых растворов со структурой тетрадимита с анионным замещением особый интерес представляли две системы: система $Sb_2Te_3 - Sb_2Se_3$, в которой существуют составы вблизи теллурида сурьмы, обладающие p -типом проводимости, и система $Bi_2Te_3 - Bi_2S_3$, в которой по фазовым диаграммам существует перитектоидная фаза (β -тетрадимит), кристаллы которой невозможно получить направленной кристаллизацией из расплава. Рост кристаллов в атмосфере йода (создание дефекта [134-136]) I_{Te}^{\bullet} сможет понизить концентрацию носителей заряда только для системы с дырочным типом проводимости, а для сульфидной системы, где основной тип носителей заряда – электроны, создаваемые вакансиями халькогена $V_{Chal(I)}^{\bullet\bullet}$, концентрация носителей заряда будет только расти.

Условия роста кристаллов по методу химических транспортных реакций представлены в таблице 20; температурный профиль $T_x = 560-550$ °С, $T_r = 600$ °С, давление йода в ампуле около 0,3 атм, масса навески около 1 грамма. Также, как и в случае роста кристаллов твердых растворов $(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$, кристаллы твердых растворов $Sb_2(Te_{1-y}Se_y)_3$ росли в 3 зонах: зоне рекристаллизации (в горячей зоне над шихтой), зоны транспорта (холодной зоны), в середине ампулы выростала друза сросшихся больших кристаллов. В сульфидно-теллуридной системе не удалось подобрать температурный профиль роста так, чтобы рос один большой кристалл сантиметрового размера в середине ампулы.

Таблица 20 – Условия роста кристаллов по методу химических транспортных реакций.

Обозначение образца (состав шихты)	Масса навески, г					Темп. профиль, T_r - T_x , °С	Время синтеза, дни
	A(Bi/Sb)	S(Se)	Te	I ₂	$c(I_2)$, г/см ³		
« $Bi_2(Te_{0,5}S_{0,5})_3-1$ »	0,6390	0,0780	0,2922	0,0070	0,0007	603-557	7
« $Bi_2(Te_{0,5}S_{0,5})_3-2$ »*	0,6366	0,0752	0,2869	0,0201	0,0020	603-554	7
« $Bi_2(Te_{0,75}S_{0,25})_3$ »	0,5810	0,0380	0,3811	0,0099	0,0009	603-554	7
$Sb_2(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$	0,3977	0,0382	0,5634	0,0100	0,0009	603-554	7
$Sb_2(Te_{0,7}Se_{0,3})_3$	0,4640	0,3157	0,2191	0,0099	0,0009	603-554	7
$Sb_2(Te_{0,5}Se_{0,5})_3$	0,4399	0,2142	0,3459	0,0101	0,0010	603-554	7

*В ходе роста в холодной зоне оседали палочки BiSI (пр. группа *Pnma*), а на рентгенограмме порошка пластинчатых кристаллов присутствовали пики фазы BiTeI.

Несмотря на то, что кристаллы больших размеров не выросли в ходе синтеза, размер и количество кристаллов были достаточными для проведения не только рентгенофлюоресцентного, но и рентгенодифракционного анализа с перетертых порошков кристаллов твердых растворов $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-y}\text{S}_y)_3$. На полученных спектрах РФЛА также не было видно пиков йода и средний состав порошка выращенных кристаллов составляет:

« $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,5}\text{S}_{0,5})_3-1$ »	$\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,58}\text{S}_{0,42})_3$
« $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,5}\text{S}_{0,5})_3-2$ »*	$\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,62}\text{S}_{0,38})_3$
« $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,75}\text{S}_{0,25})_3$ »	$\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,95}\text{S}_{0,05})_3$

На средний состав кристаллов влияет как состав закладываемой шихты, так и используемое давление галогена. При составе шихты 0,5 мол. долей Bi_2Te_3 средний состав кристаллов соответствует области существования на фазовой диаграмме γ -тетрадимита, а при составе шихты 0,25 мол. долей Bi_2Te_3 – области существования твердого раствора на основе Bi_2Te_3 .

Для кристаллов твердых растворов селенида-теллурида сурьмы состав определялся с помощью РСМА; из-за того, что линии сурьмы, теллура и йода перекрываются, состав твердого раствора определялся методом внешних стандартов по пику селена, не перекрывающемуся с линиями других атомов (на 11,222 кэВ – $\text{K}\alpha_1$). Полученные составы для самых крупных образцов, представлены в таблице 21. Также, как и в случае теллурида висмута-сурьмы, определить количество йода и наличие отклонения от закладываемой стехиометрии 2:3 в выращенных кристаллах данным методом не удаётся.

Полученные данным методом кристаллы однородны по составу – состав кристаллов в пределах ошибки определения не меняется по длине (Рисунок 48).

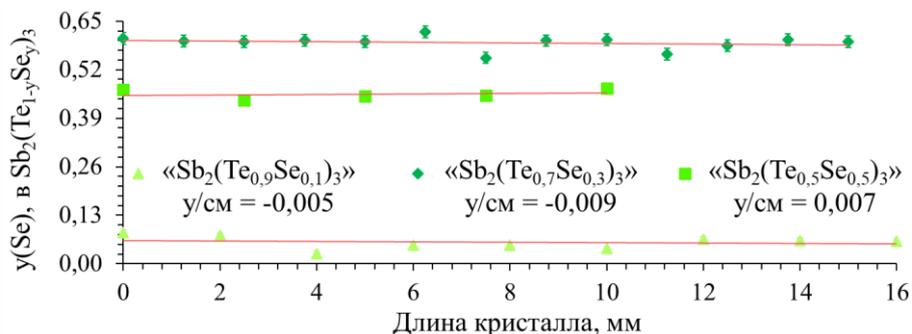


Рисунок 48. Распределение селена по длине кристаллов твердых растворов $\text{Sb}_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$, выращенных методом ХТР, определено с помощью РСМА (по площади пика $\text{K}\alpha_1$ (Se)). Составы

представлены для самых крупных образцов, полученных в ходе транспорта (без кристаллов, перекристаллизующихся над шихтой).

Составы кристаллов, полученных в ходе рекристаллизации над шихтой и при транспорте, для твердых растворов $Sb_2(Te_{1-y}Se_y)_3$ $y(Se) = 0,1$ совпадают в пределах ошибки, однако, содержание селена в кристаллах меньше, чем в закладываемой шихте. Состав выращенных кристаллов, полученных из шихты с $y(Se) = 0,3$, близок к составам, отвечающим граничной области существования твердых растворов со структурой тетрадимита (0,34 мол. долей Sb_2Te_3). В этом эксперименте в горячей зоне шихта полностью расплавилась, что может быть связано с более низкой температурой плавления фаз, обогащённых металлом по сравнению с тетрадимитовой фазой [35]; в кристаллах твердых растворов в более холодных зонах содержание селена в два раза превышает мольный состав шихты, а значит, в горячей зоне отношение сурьмы к халькогенам стало больше. При большем содержании селена в шихте рост кристалла при оптимальной температуре около 580 °С не произошел, а в зоне рекристаллизации состав кристаллов составляет $Sb_2(Te_{0,56}Se_{0,44})_3$.

Таблица 21 – Состав шихты, состав полученных кристаллов (м. РСМА) для кристаллов твердых растворов $Sb_2(Te_{1-y}Se_y)_3$, выращенных методом ХТР.

Кристалл (состав шихты)	Состав кристалла и температура места осаждения	Состав кристаллов, перекристаллизующихся над шихтой (T_r)
« $Sb_2(Te_{0,9}Se_{0,1})_3$ »	$Sb_2(Te_{0,943}Se_{0,057})_3^*$ 587-575 °С	$Sb_2(Te_{0,925}Se_{0,075})_3^*$
« $Sb_2(Te_{0,7}Se_{0,3})_3$ »	$Sb_2(Te_{0,41}Se_{0,59})_3^{**}$ 577-567 °С	шихта расплавилась
« $Sb_2(Te_{0,5}Se_{0,5})_3$ »	$Sb_2(Te_{0,54}Se_{0,46})_3^{**}$ 587-575 °С	$Sb_2(Te_{0,56}Se_{0,44})_3^{**}$

*ошибка определения состава $\Delta Se = \pm 0,006$

**ошибка определения состава $\Delta Se = \pm 0,02$

5.3. Исследование кристаллов методом РДА и уточнение структуры кристаллов твердых растворов с анионным замещением по порошковым данным методом Ритвельда.

Результаты исследования параметров кристаллической решетки для твердых растворов $Bi_2(Te_ySe_{1-y})_3$ приведены на рисунке 49. В связи с тем, что существуют различия в интерпретации наблюдаемых явлений в системе $Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3$, а значит, и в виде фазовой диаграммы,

необходимо было точно расшифровать рентгенограммы твердых растворов из данной системы. Для этого мы построили теоретические рентгенограммы и сравнивали их с рентгенограммами полученных сплавов, затем индексы hkl приписывались описанным пикам по теоретическим значениям. Нам удалось приписать все hkl для всех наблюдаемых пиков индицируемых рентгенограмм; не было обнаружено никаких дополнительных пиков, указывающих на то, что в данной системе существует расслоение или выделение дополнительной фазы « $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ » (состав $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,7}\text{Se}_{0,3})_3$ пришлось не рассматривать, так как в данных образцах присутствовали пики оксосоединений, которые влияли на состав, а значит и на параметр исследуемых соединений). Несмотря на то, что рост кристаллов данных твердых растворов велся с избытком металла, не наблюдалось появление на рентгенограммах кристаллов дополнительных пиков от обогащенных висмутом фаз, как в случае рентгенограммы селенида висмута $\text{BiSe}-\Delta_1$.

Для системы теллурида-селенида висмута правило Вегарда выполняется для зависимости параметра a от состава твердого раствора (y) и не выполняется для зависимости параметра c . Это явление можно объяснить за счет изменения полярности связи и дефектной структуры твердых растворов. Отклонения от линейности полученной концентрационной зависимости параметра элементарной ячейки c для твердых растворов $\text{Bi}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$ похожи на данные, полученные в работе [42]. Внедрение теллура в селенид висмута приводит к уменьшению полярности связи, и, как следствие, увеличению энергии образования вакансий халькогена [116] и уменьшению энергии образования антиструктурных дефектов. Аналогично системе $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$: в цепочках $[-\text{B}^{\text{I}}-\text{A}-\text{A}'_{\text{Te(II)}}-\text{A}-\text{B}^{\text{I}}-]$, разница между размерами висмута и селена ($\text{Bi} - 146$ пм, $\text{Se} - 116$ пм) значительно больше, чем для теллура и висмута; также происходит незначительное увеличение электронной плотности между двумя пятислойными пакетами, благодаря чему мы видим отклонение от правила Вегарда на начальном участке зависимости. При этом не стоит забывать, что, хоть замещение теллуrom селена происходит не только в слой B^{I} , но и в слой B^{II} , процентное содержание атомов теллура будет больше в слое B^{I} , от которого параметр структуры c в большей степени будут зависеть. Для этой системы под конец зависимости (c у(Te) > 0,7) можно наблюдать малый линейный участок зависимости параметра элементарной ячейки от состава твердого раствора.

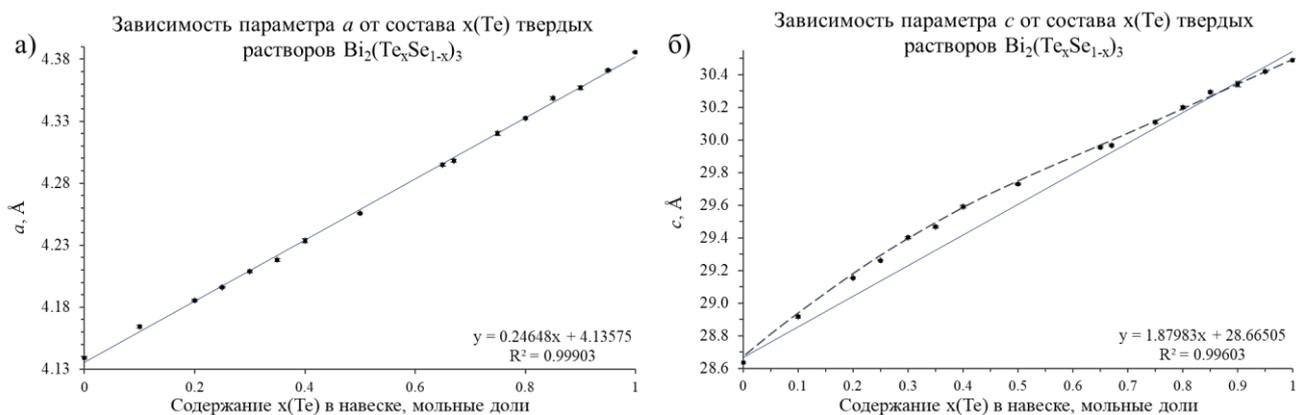


Рисунок 49. Зависимость параметров а) a и б) c от состава твердого раствора $\text{Bi}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$

Проведение исследований РДА кристаллов твердых растворов $\text{Bi}_2(\text{S}_y\text{Te}_{1-y})_3$, выращенных методом химических транспортных реакций, осложнялось тем, что в ходе роста образовывалась друза кристаллов как в горячей зоне, так и в холодной зоне, каждый кристаллик которой имел недостаточную массу для РДА, а поэтому для исследования приходилось брать несколько кристаллов, состав которых мог отличаться. Поэтому, на порошкограммах образцов можно наблюдать наличие пиков от нескольких фаз. Так, для образца « $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,75}\text{S}_{0,25})_3$ » идентифицируются пики от двух тетрадимитовых фаз, параметры элементарной ячейки которых близки к твердому раствору на основе теллурида висмута, α -фазе, а параметры второй фазы не соответствуют ни одному известному твердому раствору на данном квазибинарном разрезе (Таблица 22). Стоит отметить, что бинарные халькогениды не растворяют в себе триодид сурьмы или висмута в значительном количестве, поэтому такое несоответствие параметров элементарной ячейки не может относиться к образованию твердого раствора $\text{Bi}_2(\text{I}_{1-n}(\text{Te},\text{S}))_3$ [154]. При увеличении содержания серы в закладываемой шихте (кристаллы « $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,5}\text{S}_{0,5})_3$ -1») на рентгенограмме также появляются пики от двух фаз со структурой тетрадимита, одна из которых по параметрам элементарной ячейке близка к γ -фазе, а вторая фаза неизвестная. Для кристаллов « $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,5}\text{S}_{0,5})_3$ -2», в котором было увеличено содержание транспортного агента, на рентгенограмме помимо пиков двух тетрадимитовых фаз, одна из которых – γ -фаза, появились пики фаз BiTeI и $\text{Bi}_{6,33}\text{IS}_9$ (пр. группа $P6_3/m$), поэтому проведение синтеза кристаллов твердых растворов теллурида сульфида висмута при такой концентрации транспортного агента ($c(\text{I}_2) = 0,002 \text{ г/см}^3$) нецелесообразно. Определенные значения параметров элементарной ячейки для неизвестных фаз таковы, что не соответствуют параметрам для α - и γ -фазам, описанным в литературных данных [57,60]; сульфиды-теллуриды висмута не могут в себе растворить достаточно йода для такого значительного изменения в параметрах элементарной ячейки; можно

предполагать, что с помощью газотранспортных реакций можно получить составы твердых растворов между двумя известными α - и γ - фазами.

Таблица 22 – Параметры элементарных ячеек фаз со структурой тетрадимита на дифрактограммах порошков кристаллов твердого раствора $\text{Bi}_2(\text{S}_y\text{Te}_{1-y})_3$.

	$a, \text{Å}$	Состав твердого раствора, $(1-y)\text{Te}$ по [60]	$c, \text{Å}$	Параметры a, c для α - и γ -фазы [60]
« $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,75}\text{S}_{0,25})_3$ »				α -фаза $a, \text{Å}: 4,3877 - 4,384$ $c, \text{Å}: 30,504 - 30,45$
α	4,38017(4)	0,966(1)	30,4393(4)	
N_1	4,2707(1)	0,677(1)	29,4169(6)	γ -фаза $a, \text{Å}: 4,17 [57] - 4,255$ $c, \text{Å}: 29,45 [57] - 29,61$
« $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,5}\text{S}_{0,5})_3-1$ »				
N_2	4,3466(4)	0,878(2)	30,037(3)	γ -фаза $a, \text{Å}: 4,17 [57] - 4,255$ $c, \text{Å}: 29,45 [57] - 29,61$
γ	4,2320(1)	0,575(1)	29,5436(8)	
« $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,5}\text{S}_{0,5})_3-2$ »				γ -фаза $a, \text{Å}: 4,17 [57] - 4,255$ $c, \text{Å}: 29,45 [57] - 29,61$
N_3	4,3148(4)	0,794(1)	30,203(5)	
γ	4,2161(1)	0,534(1)	29,459(1)	

Твердые растворы с анионным замещением со структурой тетрадимита имеют упорядоченность в расположении различных атомов халькогенов в структуре, а именно, более электроотрицательный халькоген будет стремиться занять внутренний слой в анионной подрешетке (позиция V^{II}). Для изучения разупорядоченности в анионной позиции методом Ритвельда были уточнены несколько структур твердых растворов с анионным замещением $\text{Bi}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$ и $\text{Sb}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$, для которых, для начального приближения, параметры тепловых колебаний атомов были взяты из уточнения структур трех бинарных халькогенидов (Таблица 8) и из литературных данных нейтронной дифракции для твердых растворов со структурой тетрадимита [155]. При изучении этим методом структур разбавленных твердых растворов – в составе которых наблюдалось минимальная разупорядоченность – не возникало проблем с определением и заселённости позиций, и/или параметров тепловых колебаний. Здесь стоит отметить, что для твердых растворов с анионным замещением облегчается сходимость результатов в приближении уточнения структур с отсутствием разупорядочения в анионной структуре, что не совсем корректно с химической точки зрения, так как есть данные о наличии разупорядочения в анионной подрешетке для составов $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ [73, 76,79]. Но данные о наличии разупорядочения для твердых растворов $\text{Sb}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$ отсутствуют.

Из системы $\text{Bi}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$ для уточнения структуры твердого раствора был взят кристалл BiTeSe 33, который был выращен из расплава, обогащенного висмутом. На рисунке 50

представлена рентгенограмма порошка твердого раствора состава $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,54}\text{Se}_{0,46})_3$ и уточненная из порошковых данных структура твердого раствора. На рентгенограммах черточками обозначены фазы германия (пр. группа $Fd\bar{3}m$) и твердого раствора (tetr). Также для лучшего отображения экспериментальных данных фон был вычтен. Состав твердого раствора $y(\text{Te})$ определен по правилу Вегарда (линейная концентрационная зависимость параметра a элементарной ячейки твердого раствора). Определённый этим методом состав совпадает в пределах ошибки с данными, полученными методом РФЛА для тв. р-ра BiTeSe 33. Значения состава твердого раствора использовались в качестве заселенностей позиций анионного слоя, начальные значения параметров атомного смещения брались из данных уточненных структур бинарных халькогенидов. В составе твердого раствора мольная доля селена $> 1/3$, а значит, в случае отсутствия разупорядочения внутренний слой B^{II} должен быть уже полностью заполнен атомами селена, а внешний B^{I} – содержать в себе около 19 % атомов селена (Таблица 23). Уточнение заселенности позиций во внутреннем слое B^{II} показало наличие около 1,4 % атомов селена, что достаточно близко к малым значениям разупорядочения заселенности селена в позиции B^{II} в твердом растворе $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ в 8,5 %, полученным тоже при уточнении структуры методом Ритвельда [76]. Сравнивая данные, можно предположить, что при увеличении содержания селена в твердом растворе уменьшается доля разупорядочения.

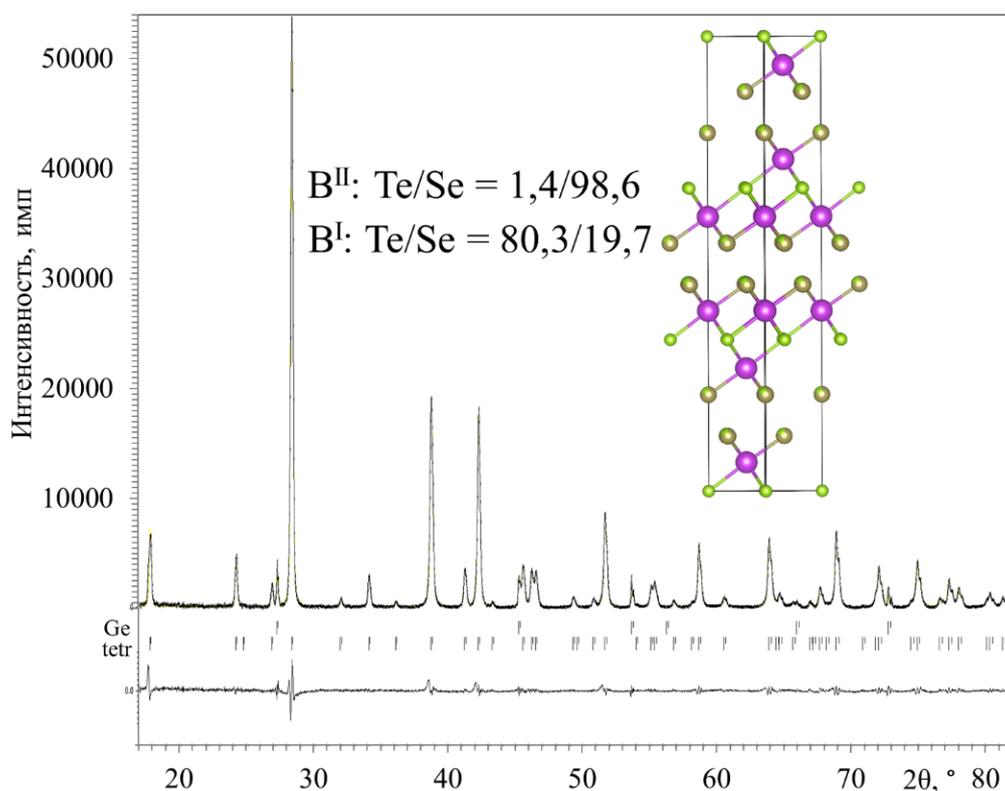


Рисунок 50. Рентгенограмма кристалла твердого раствора $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,54}\text{Se}_{0,46})_3$ и изображение элементарной ячейки уточненной структуры методом Ритвельда по порошковой рентгенограмме.

Таблица 23 – Уточнение структуры кристалла твердого раствора BiTeSe 33 смешанного теллурида-селенида висмута $\text{Bi}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$ методом Ритвельда.

Длина волны (Å)		$\lambda k\alpha_1=1,540593, \lambda k\alpha_2=1,544427; I(k\alpha_1)/I(k\alpha_2)=0,497$				
Параметры эл ячейки:		Пр. гр.: $R\bar{3}m, a = b, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$				
Температура измерений	298 К	a (Å)	4,28709(6)			
Диапазон углов 2θ (°)	17 - 82	c (Å)	29,9285(8)			
Шаг сканирования (°2 θ)	0,005	V (Å ³)	476,21(1)			
Сдвиг нуля (°2 θ)	0,1070 (4)	χ^2	1,96			
		Rp	3,72			
		wRp	5,48			
	Позиция	Симметрия позиции	x	y	z	Заселенность
Bi1	6c	3m	0	0	0,39650(5)	1,000
B ^{II} : Te1	6c	3m	0	0	0,21210(3)	0,803(4)
Se1	6c	3m	0	0	0,21210(3)	0,197(4)
B ^I : Te2	3a	$\bar{3}m$	0	0	0	0,014(4)
Se2	3a	$\bar{3}m$	0	0	0	0,986(4)
ADP	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Bi1	0,0375(7)	0,0375(7)	0,030(1)	0,0188(4)	0	0
B ^{II} : Te1	0,033(2)	0,033(2)	0,037(3)	0,017(1)	0	0
Se1	0,033(2)	0,033(2)	0,037(3)	0,017(1)	0	0
B ^I : Te2	0,006(2)	0,006(2)	0,002(2)	0,003(1)	0	0
Se2	0,006(2)	0,006(2)	0,002(2)	0,003(1)	0	0

Для твердых растворов $\text{Sb}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$ уточнялась структура по методу Ритвельда для составов $y \approx 0,9, 0,7$ и $0,5$. При решении использовались те же подходы, что и при обработке данных предыдущих твердых растворов: в порошок добавлялся монокристаллический германий для точного определения сдвига нуля и параметров элементарной ячейки твердого раствора. По концентрационной зависимости параметра a элементарной ячейки твердого раствора определялся состав твердого раствора $y(\text{Te})$, и полученное значение сравнивалось с данными, полученными для РФЛА. Значения состава твердого раствора использовались в качестве

заселенностей позиций анионного слоя, начальные значения параметров атомного смещения брались из данных, полученных при уточнении структуры бинарных халькогенидов. Полученные данные представлены в таблице 24.

Таблица 24 – Уточнение структур методом Ритвельда образцов SbTeSe 10, SbTeSe 30, SbTeSe 50 твердых растворов смешанных теллуридов-селенидов сурьмы $Sb_2(Te_ySe_{1-y})_3$.

	SbTeSe 10	SbTeSe 30	SbTeSe 50			
Длина волны (Å)	$\lambda k\alpha_1=1,540593, \lambda k\alpha_2=1,544427; I(k\alpha_1)/I(k\alpha_2)=0,497$					
Температура измерений	298 К					
Диапазон углов 2θ (°)	10 - 82					
Шаг сканирования (° 2θ)	0,02					
Сдвиг нуля (° 2θ)	0,0924(5)	0,0979(5)	0,0600(3)			
Параметры эл ячейки: Пр. гр.: $R\bar{3}m, a = b, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$						
a (Å)	4,24600(5)	4,19494(5)	4,15885(3)			
c (Å)	30,3459(6)	29,9856(5)	29,7861(4)			
V (Å ³)	473,80(1)	456,98(1)	446,160(6)			
χ^2	2,36	2,44	2,82			
Rp	2,23	2,28	2,67			
wRp	3,77	3,88	4,21			
Позиция	Симметрия позиции	x	y	z	Заселенность	
SbTeSe 10						
Sb1	6c	3m	0	0	0,39769(3)	1,000
B ^{II} : Te1	6c	3m	0	0	0,21297(2)	0,926(2)
Se1	6c	3m	0	0	0,21297(2)	0,074(2)
B ^I : Te2	3a	$\bar{3}m$	0	0	0	0,877(7)
Se2	3a	$\bar{3}m$	0	0	0	0,123(7)
SbTeSe 30						
Sb1	6c	3m	0	0	0,39439(3)	1,009(8)
B ^{II} : Te1	6c	3m	0	0	0,21428(3)	0,947(2)
Se1	6c	3m	0	0	0,21428(3)	0,053(2)
B ^I : Te2	3a	$\bar{3}m$	0	0	0	0,300(7)
Se2	3a	$\bar{3}m$	0	0	0	0,700(7)
SbTeSe 50						
Sb1	6c	3m	0	0	0,39439(2)	1,001(2)

B ^{II} : Te1	6c	3m	0	0	0,21486(2)	0,795(2)
Se1	6c	3m	0	0	0,21486(2)	0,207(2)
B ^I : Te2	3a	$\bar{3}m$	0	0	0	0,060(4)
Se2	3a	$\bar{3}m$	0	0	0	0,937(4)
ADP	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
SbTeSe 10						
Sb1	0,021(3)	0,021(3)	0,033(4)	0,014(3)	0	0
B ^{II} : Te1	0,020(4)	0,020(4)	0,022(3)	0,010(4)	0	0
Se1	0,020(4)	0,020(4)	0,022(3)	0,010(4)	0	0
B ^I : Te2	0,024(1)	0,024(1)	0,01(1)	0,012(1)	0	0
Se2	0,024(1)	0,024(1)	0,01(1)	0,012(1)	0	0
SbTeSe 30						
Sb1	0,017(1)	0,017(1)	0,033(4)	0,009(1)	0	0
B ^{II} : Te1	0,017(1)	0,017(1)	0,022(3)	0,009(1)	0	0
Se1	0,017(1)	0,017(1)	0,022(3)	0,009(1)	0	0
B ^I : Te2	0,020(2)	0,020(2)	0,008(4)	0,011(1)	0	0
Se2	0,020(2)	0,020(2)	0,008(4)	0,011(1)	0	0
SbTeSe 50						
Sb1	0,021(3)	0,021(3)	0,033(4)	0,011(3)	0	0
B ^{II} : Te1	0,020(4)	0,020(4)	0,022(3)	0,010(4)	0	0
Se1	0,020(4)	0,020(4)	0,022(3)	0,010(4)	0	0
B ^I : Te2	0,018(5)	0,018(5)	0,008(4)	0,010(4)	0	0
Se2	0,018(5)	0,018(5)	0,008(4)	0,010(4)	0	0

Для определения разупорядоченности структуры полученные значения заселенностей позиций В^I и В^{II} представлены в таблице 25 с заселенностями позиций полностью упорядоченного твердого раствора. Видно, что чем больше содержание селена в твердом растворе, тем распределение анионов в структуре становится более упорядоченным, что подтверждает вышеприведенные данные для твердых растворов $\text{Bi}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$.

Таблица 25 – Заселенность позиций В^I и В^{II}, полученная из уточнения структуры методом Ритвельда для кристаллов $\text{Sb}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$.

Состав	$\text{Sb}_2(\text{Te}_{0,9306(2)}\text{Se}_{0,0694(2)})_3$		$\text{Sb}_2(\text{Te}_{0,7222(2)}\text{Se}_{0,2778(2)})_3$		$\text{Sb}_2(\text{Te}_{0,5748(1)}\text{Se}_{0,4252(1)})_3$	
Заселенность позиции	Te	Se	Te	Se	Te	Se

B^I	92,6(2)	7,4(2)	94,7(2)	5,3(2)	79,5(2)	20,7(2)
B^{II}	87,7(6)	12,3(6)	30,0(2)	70,0(2)	6,0(4)	93,7(4)
Полностью упорядоченный твердый раствор						
B^I	100	0	100	0	82,4	17,6
B^{II}	72,9	27,1	19,4	80,6	0	100

5.4. Результаты исследования структуры твердых растворов с анионным замещением методом РФЭС и ПЭМ ВР в сочетании с РСМА-картированием.

Были исследованы картины ПЭМ ВР в сочетании с РСМА-картированием с атомным разрешением (Рисунок 51) для твердых растворов с анионным замещением $Sb_2(Te_ySe_{1-y})_3$ (а) $SbTeSe$ 10 с $y \approx 0,9$; б) $SbTeSe$ 30 с $y \approx 0,7$) для лучшего понимания того, как происходит заполнение анионной подрешетки халькогенами для твердого раствора, имеющего несколько халькогенов в составе. Усредненные карты для Se показывают, что внешние слои пятислойных пакетов содержат Se, хотя состав твердого раствора еще не достиг $y = 0,66$, при котором средний слой B^{II} должен полностью заполниться более электроотрицательным халькогеном, а заполнение позиции B^I должно начаться после этого состава. При этом были оценены заселенности слоев в анионной подрешетке, и состав пятислойных пакетов для твердого раствора $SbTeSe$ 10 можно записать как $-[Te_{0,94}Se_{0,06}-Sb-Te_{0,81}Se_{0,19}-Sb-Te_{0,94}Se_{0,06}]$ -, а для $SbTeSe$ 30 $-[Te_{0,86}Se_{0,14}-Sb-Te_{0,30}Se_{0,70}-Sb-Te_{0,86}Se_{0,14}]$ -. Эти данные не очень хорошо согласуются с данными, полученными из уточнения структур твердых растворов по порошкограммам методом Ритвельда твердых растворов.

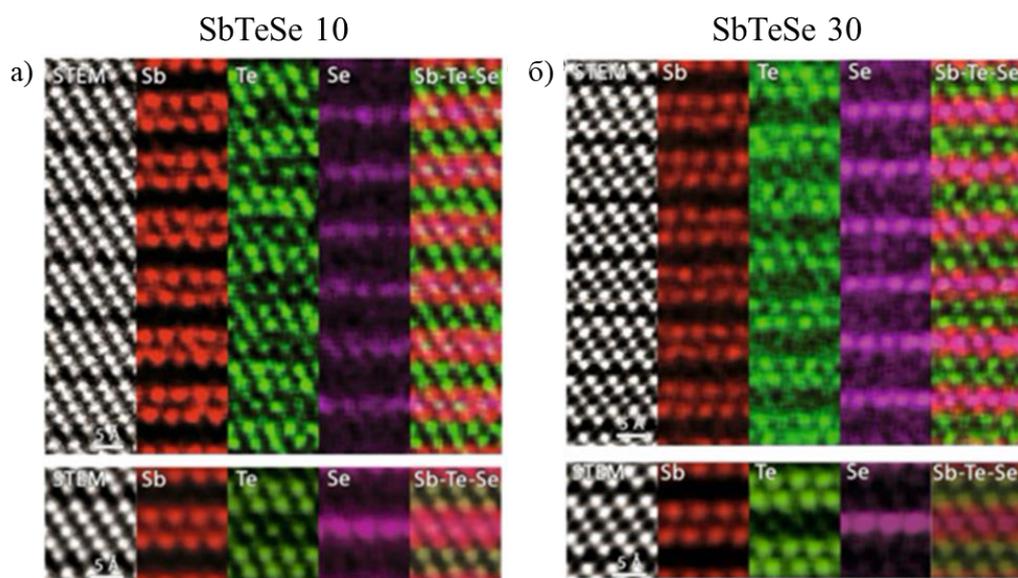


Рисунок 51. Поперечное сечение изображения ПЭМ ВР и композиционных карт для объемного кристаллов твердого раствора для образцов $Sb_2(Te_ySe_{1-y})_3$ с а) $y \approx 0,9$ и б) $y \approx 0,7$. Небольшие

карты РСМА в нижней части были получены из верхней карты РСМА путем усреднения по различным пятикратным слоям.

5.5. Результаты исследования структуры твердых растворов с анионным замещением методом ФЭД.

Изучение заселенностей позиции V^I и V^{II} проводили на примере твердых растворов $Sb_2(Te_ySe_{1-y})_3$. Так как заселённость позиции и соответствующий коэффициент упорядочения могут варьироваться в зависимости от состава твердого раствора, то было выбрано 3 состава с $y(Te) \approx 0,9, 0,7$ и $0,5$ ($SbTeSe$ 10 с $y \approx 0,9$; $SbTeSe$ 30 с $y \approx 0,7$ и $SbTeSe$ 50 с $y \approx 0,5$). Картины ФЭД поверхностей этих трех кристаллов, полученных скалыванием в сверхвысоком вакууме, показали различие в картинах, полученных для Se и Te, особенно для центральной части картин из-за разного локального окружения. При моделировании картин ФЭД оказалось, что более электроотрицательный халькоген действительно предпочитает заселять позицию V^{II} , но наилучшее описание экспериментальных данных выполняется при добавлении атомов теллура в эту позицию. Так, оказалось, что для всех составов твердого раствора наблюдается разупорядоченность, причем она уменьшается с возрастанием содержания Se. При низком содержании Se (образец $SbTeSe$ 10) расстояние $Sb-V^{II}-Sb$ в основном определяется атомным размером Te, что может привести к меньшему энергетическому выигрышу для атомов Se, занимающих эту позицию.

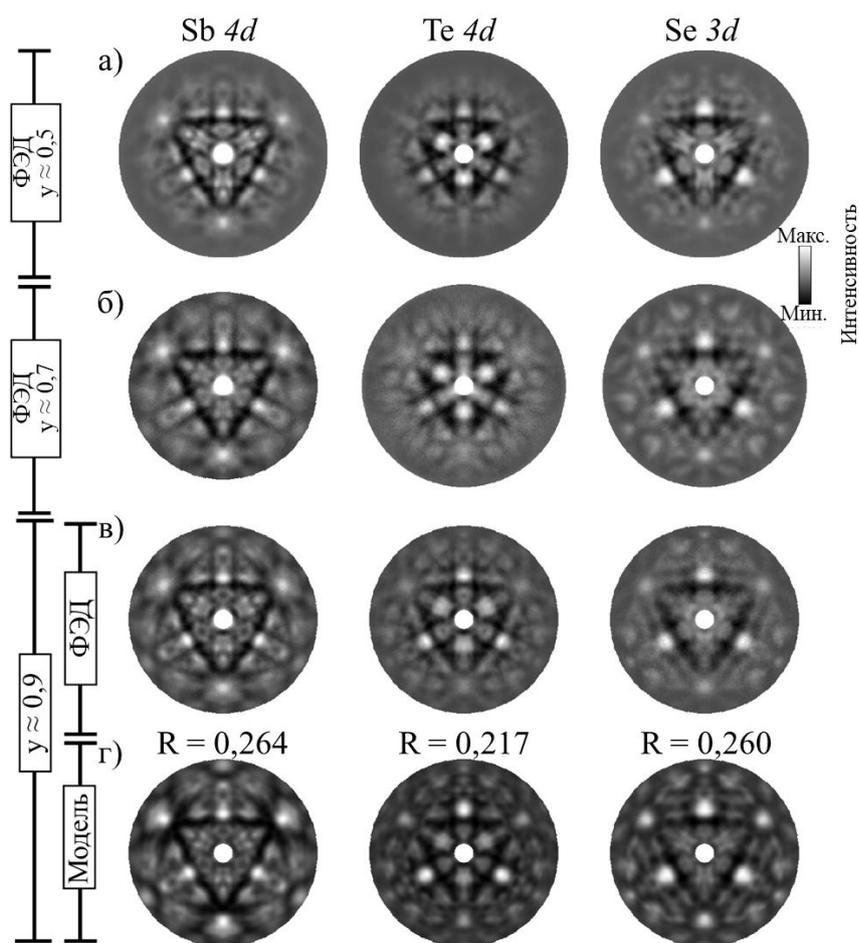


Рисунок 52. Азимутальные проекции экспериментальных картин ФЭД кристаллов $Sb_2(Te_ySe_{1-y})_3$ при кинетической энергии электронов 600 эВ для Sb 4d (слева), Se 3d (в центре) и Te 4d (справа) для различных составов (а) $y \approx 0,5$, б) $y \approx 0,7$, в) $y \approx 0,9$), отмеченных на слева и г) смоделированные ФЭД картины для состава $y \approx 0,9$ с соответствующими значениями R-фактора.

Следует отметить, что качество экспериментальных картин ФЭД Te 4d для образцов $y(Te) \approx 0,7$ и $0,5$ хуже, чем для $0,9$. Это связано не только с более низкой концентрацией Te, но также может быть связано с проблемой чувствительности поверхности ФЭД. Основной вклад в это вносит то, что в третьем атомном слое от поверхности содержание Te становится мало из-за преимущественного замещения его селеном. Первый слой дает преимущественно рассеяние вперед, которое не так хорошо моделируется в рамках формализма EDAC, тогда как пятый слой дает слабую интенсивность на картинах ФЭД при кинетической энергии электронов 600 эВ. Полученные значения заселенности халькогенами позиций V^I и V^{II} представлены в таблице 26. Заселенности позиций, полученные для данного метода, хорошо совпадают с заселенностями позиций, полученных из ПЭМ ВР с PCMA-картированием.

Таблица 26 – Заселенность позиций В^I и В^{II}, рассчитанная из моделирования картин ФЭД для кристаллов Sb₂(Te_ySe_{1-y})₃ указанного состава (состав определялся по РФЛА).

Состав	Sb ₂ (Te _{0,912(6)} Se _{0,089(6)}) ₃		Sb ₂ (Te _{0,710(6)} Se _{0,290(6)}) ₃		Sb ₂ (Te _{0,550(6)} Se _{0,450(6)}) ₃	
	Te	Se	Te	Se	Te	Se
В ^I	95,2	4,8	88,3	11,7	77	23
В ^{II}	82,9	17,1	36,5	63,5	11	89

5.6. Электрофизические исследования образцов.

Было проведено два типа электрофизических измерений образцов – определение типа проводимости и концентрации носителей заряда (по холловскому сопротивлению). Результаты исследований представлены в таблице 27.

Таблица 27 – Электрофизические измерения образцов, выращенных по модифицированному методу Бриджмена и методу ХТР.

Система	Кристалл	Тип проводимости	Концентрация носителей заряда, см ⁻³ и подвижность носителей заряда, см ² /(В·с)
Bi _{2+δ} (Te _y Se _{1-y}) ₃	BiTeSe 10	<i>p</i>	$p = 2,31 \cdot 10^{19} \mu = 112,3$ ^{б)}
	BiTeSe 15	<i>p</i>	
	BiTeSe 25-Δ ₂	<i>n</i>	
	BiTeSe 33	<i>n/p</i>	$n = 1,64 \cdot 10^{18} \mu = 124,8$
	BiTeSe 33-Sn	<i>n/p</i>	$n = 5,69 \cdot 10^{17} \mu = 50,4$
	BiTeSe 40-Δ ₂	<i>n</i>	Нет области <i>p-n</i> перехода
Bi _{2+δ} (Te _y S _{1-y}) ₃	BiTeS 6	<i>n</i>	$8,56 \cdot 10^{19} \mu = 112,3$ ^{б)}
	BiTeS 38	<i>n</i>	$1,56 \cdot 10^{19} \mu = 382,9$ ^{б)}
	«Bi ₂ (Te _{0,5} S _{0,5}) ₃ -1»	<i>n</i>	$1,26 \cdot 10^{21} \mu = 60,1$ ^{б)}
	«Bi ₂ (Te _{0,5} S _{0,5}) ₃ -2»	<i>n</i>	$8,27 \cdot 10^{20} \mu = 67$ ^{б)}
ХТР Sb ₂ (Te _y Se _{1-y}) ₃ <I>	«Sb ₂ (Te _{0,9} Se _{0,1}) ₃ »	<i>p</i>	$7,9 \cdot 10^{19} \mu = 14,2$ ^{б)}
	«Sb ₂ (Te _{0,7} Se _{0,3}) ₃ »	<i>p</i>	$1,4 \cdot 10^{19} \mu = 2670$ ^{б)}
	«Sb ₂ (Te _{0,5} Se _{0,5}) ₃ »	<i>p</i>	$1 \cdot 10^{19} \mu = 3400$ ^{б)}

а) Измерения проведены в ИРЭ РАН им. В.А. Котельникова

б) Измерения проведены на кафедре общей физики и физики конденсированного состояния физического факультета МГУ

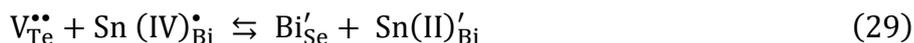
в) Измерения проведены в МФТИ, в Лаборатории фотоэлектронной спектроскопии квантовых функциональных материалов

1. **Система $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$.** В данной системе был получен кристалл, содержащий участок с p -типом проводимости, так и с n -типом (p - n – переход). Состав шихты, из которой был выращен этот кристалл, обогащён висмутом, и записывается как $\text{Bi}_{2,1}\text{Te}_2\text{Se}$. Состав участка, отвечающего смену типа проводимости внутри кристалла, может быть записан как $\text{Bi}_{2+\delta}(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$, $y(\text{Te}) = 0,53 - 0,55$. Также был получен кристалл того же состава, но легированный оловом и тоже включающий в себя p - n – переход при том же соотношении селена к теллуру в составе твердого раствора (на рисунке 46 BiTeSe_{33} (« $\text{Bi}_{2,1}(\text{Te}_{0,66}\text{Se}_{0,33})_3$ ») и $\text{BiTeSe}_{33}\text{-Sn}$ (« $\text{Bi}_{2,09}\text{Sn}_{0,01}(\text{Te}_{0,66}\text{Se}_{0,33})_3$ »); фиолетовая полоса разграничивает области с разным типом проводимости у кристаллов твердых растворов $\text{Bi}_{2+\delta}(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$). В литературе есть данные о том, что в этой системе существует состав с минимальной концентрацией носителей заряда, а именно, $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,66}\text{Se}_{0,34})_3$ [24,73], а про состав с $y(\text{Te}) = 0,53 - 0,55$ нет данных о том, что данный состав может обладать p - n – переходом в этой системе.

Кристаллы $\text{BiTeSe}_{25-\Delta_2}$ и $\text{BiTeSe}_{40-\Delta_2}$ были выращены из шихты с иным отклонением от стехиометрии. Состав кристалла $\text{BiTeSe}_{25-\Delta_2}$, выращенного из шихты с отклонением в 2,5 мол. % металла, лежит в пределах $x = 0,68-0,8$ и обладает n -типом проводимости, в то время как кристалл BiTeSe_{20} , выращенный из шихты с отклонением в 5 мол. % металла, имеет примерно такое же распределение состава по длине кристалла, но обладает p -типом проводимости. Очевидна закономерность – чем меньше избыток металла находится в расплаве при росте кристалла, тем меньше образуется дефектов $\text{Bi}'_{\text{B(II)}}$, которые компенсируют $\text{V}_{\text{Te}}^{\bullet\bullet}$ и $\text{Na}_{\text{Bi}}^{\bullet}$, и тем больше теллура нужно в составе твердого раствора для того, чтобы произошла смена типа носителей заряда внутри кристалла. Так несмотря на то, что состав кристалла $\text{BiTeSe}_{40-\Delta_2}$ меняется с $y(\text{Te}) = 0,5 - 0,7$, он обладает только n -типом проводимости (отклонение от стехиометрии 0,5 мол. % Bi).

2. **Легирование оловом в системе $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$.** В связи с тем, что олово – элемент 4 группы, высказывается предположение, что в твердых растворах со структурным типом тетрадимита, олово, вставая на позицию металла, сможет проявлять как степень окисления +2, так и степень окисления +4, соответственно, являясь или акцептором, или донором [24]. Известно, что олово в окружении селена может проявлять степень окисления как +4, так и +2, соответственно, в SnSe_2 или SnSe . С теллуrom олово образует только SnTe , с формальной степенью окисления +2. При легировании твёрдого раствора $\text{Bi}_{2+\delta}(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$, обладающего как дырочной так и электронной проводимостью в объеме, от такого допанта можно ожидать 2 типа

поведения. Если олово действительно может проявлять и донорные и акцепторные свойства, то при добавлении такой примеси состав твердого раствора, при котором происходит смена типа проводимости, не изменится (уравнение 29). Либо, если примесь ведет себя однозначно, то состав, при котором происходит *p-n* переход, изменится, так как к равновесию дефектов добавится еще один компонент, понижая концентрацию противоположно заряженных носителей тока, по сравнению с теми, которые дает олово в систему (уравнения 29 или 30). Однако не стоит исключать тот вариант, что его воздействие на систему мало, и увидеть напрямую его влияние на состав, при котором происходит *p-n* переход, не представится возможным.



Сравнивая свойства двух кристаллов BiTeSe 33 и BiTeSe 33-Sn, а именно концентрацию и подвижность носителей заряда, а также состав, при котором произошел *p-n* переход, оказалось, что состав твердого раствора, выращенного из расплава с избытком металла, не изменился по сравнению с нелегированным образцом, но концентрация носителей заряда *n*-типа понизилась в 2 раза, как и их подвижность. Значит, олово в данном случае выступило как акцепторный допант, проявляя степень окисления +2.

3. **Система Bi₂Te₃ – Bi₂S₃.** Было выращено 2 кристалла из шихты Bi_{2,1}(Te_{1-y}S_y)₃, содержащей избыток металла по сравнению со стехиометрическим составом. Однако, как соединение, выращенное из шихты Bi_{2,1}(Te_{0,62}S_{0,38})₃, так и кристалл твердого раствора, выращенного из шихты Bi_{2,1}(Te_{0,94}S_{0,06})₃, обладают *n*-типом проводимости, несмотря на то, что рост кристаллов проводили из расплава, обогащенного металлом по сравнению со стехиометрией, а значит, благоприятны для создания антиструктурного дефекта Bi'_{B(II)}. Состав твердого раствора меняется в диапазоне от *x* = 1 до 3 мол. % Bi₂S₃, а значит, был очень близок к теллуриду висмута, для которого легко получить кристалл *p*-типа, даже проводя рост из стехиометрического состава. Возможно, необходимо увеличение избытка висмута для получения составов, обладающего *p*-типом проводимости.

4. **Легирование йодом в системе Bi₂Te₃ – Bi₂S₃.** Кристалл, выращенный по методу ХТР из системы теллурида-сульфида висмута «Bi₂(Te_{0,5}S_{0,5})₃», обладает *n*-типом проводимости с большой концентрацией носителей заряда $n=1,26 \cdot 10^{21}$ ^{б)} и $8,27 \cdot 10^{20}$ ^{в)} см⁻³. Это связано с тем, что основной тип дефектов в данной системе – вакансии халькогена V_{Te}^{••}, и кристаллы, обладая *n*-типом проводимости, еще дополнительно в ходе роста легируются донорным допантом – йодом

I_{Te}^{\bullet} , вследствие чего создается большая концентрация носителей заряда. При высоком уровне легирования подвижность носителей заряда заметно снижается.

5. **Легирование йодом в системе $Sb_2Te_3 - Sb_2Se_3$.** Для твердых растворов теллурида-селенида сурьмы так же, как и в случае теллурида-селенида висмута, дырочная проводимость создается за счет наличия антиструктурного дефекта $Sb'_{B(II)}$, концентрация которого велика в теллуриде сурьмы. При добавлении атомов более электроотрицательного и меньшего по размеру селена должно происходить увеличение энергии образования антиструктурного дефекта за счет усиления ионности связи А-В и постепенное изменение концентрации вакансий халькогена с возрастанием доли содержания селена в твердом растворе за счет увеличения разницы радиусов катионной и анионной подрешетки [101]. Как видно из значений концентраций носителей заряда для серии твердых растворов, она уменьшается при увеличении содержания селена в твердом растворе, и для состава $Sb_2(Te_{0,54}Se_{0,46})_3$ обладает $p = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, что как минимум на порядок меньше литературных данных по к.н.з. для Sb_2Te_3 ($p = 5 \times 10^{20}$ [30], 2×10^{21} [72] и $1,1 \times 10^{20}$ [74] см^{-3}). Легирование твердого раствора донорным допантом I_{Te}^{\bullet} ускоряет процесс снижения концентрации дырок, но состав с *n*-типом проводимости не был получен. Также, как и в случае кристаллов $(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$, полученные методом ХТР, рост кристаллов при 0,3 атм. йода приводит к слабому легированию $Sb_2(Te_{1-y}Se_y)_3$, что для целей получения кристаллов с низкими значениями к.н.з. предпочтительнее, но, возможно, для получения *p-n* перехода в данной системе стоит увеличить давление йода в синтезе для большей степени легирования растущих кристаллов.

5.7. Результаты исследования электронной структуры твердых растворов с анионным замещением.

Дисперсии электронных состояний для поверхности кристаллов твердых растворов с анионным замещением, полученных в системе $Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3$, состав которых был близок к области *p-n* – перехода, вблизи точки Γ поверхности зоны Бриллюэна представлены на рисунке 53 для а), в) $BiTeSe$ 33 и б), г) $BiTeSe$ 33-Sn. На рисунке 53 отмечены объемные валентная зона (ВВВ) и зона проводимости (ВСВ), а также топологические поверхностные состояния (ТСС) и их линейный закон дисперсии; пунктирными линиями отмечены положение энергий относительно уровня Ферми (желтая линия) следующих энергий: дно зоны проводимости (розовая), потолок валентной зоны (зеленая) и точка Дирака (белая).

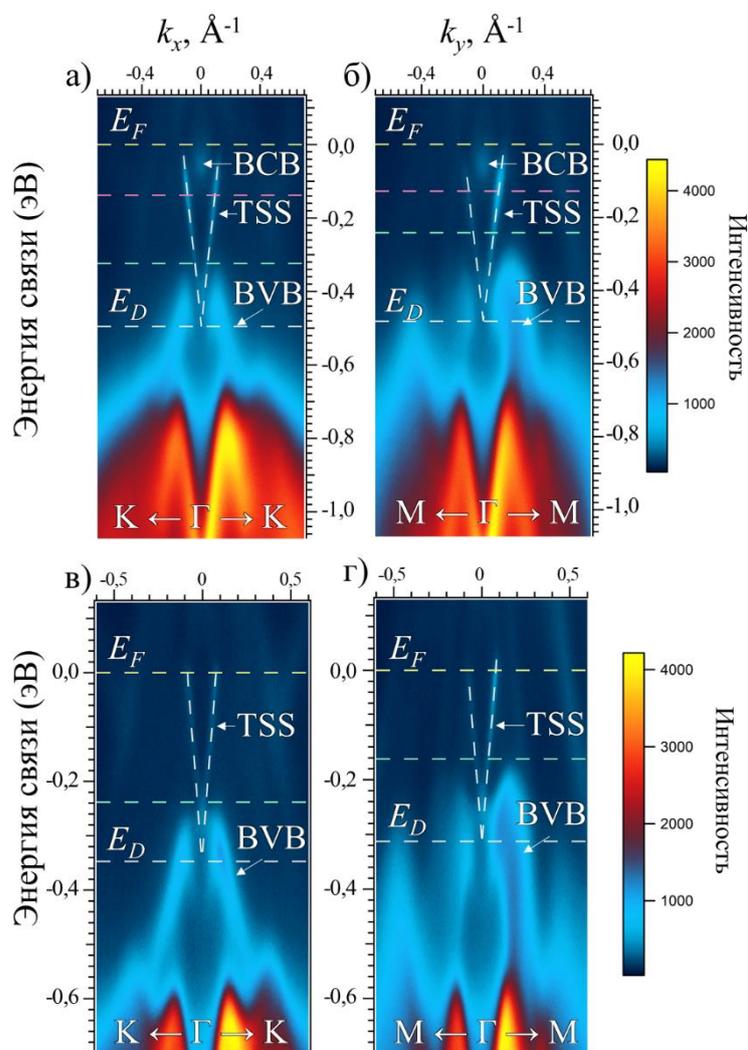


Рисунок 53. Дисперсии энергия-импульс топологических поверхностных состояний для поверхности (111)_R твердых растворов $\text{Bi}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$ кристаллов BiTeSe 33 и BiTeSe 33-Sn . а), в) Γ -K и б), г) Γ -M сечения полученные вблизи Γ -точки поверхности зоны Бриллюэна с помощью метода ФЭС УР.

Мы наблюдаем вклад интенсивности от топологических поверхностных состояний (TSS, имеющих линейные закон дисперсии, так называемый конус Дирака), состояния валентной зоны (BVB), и для нелегированного кристалла BiTeSe 33 зоны проводимости (BCB). Для обоих образцов точка Дирака поверхностных состояний расположена ниже потолка валентной зоны, образцы демонстрируют электронный тип проводимости с маленькой концентрацией носителей заряда для данного типа веществ (при комнатной температуре $k \sim 10^{18} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$). Уровень Ферми для кристалла BiTeSe 33 расположен в объемной зоне проводимости, а значит образец – вырожденный полупроводник. Для второго образца уровень Ферми, должно быть, запиннигован внутри 33 на примесных уровнях олова, поэтому на спектре не наблюдается дно зоны проводимости для него. Стоит отметить, что рассматриваемые полупроводники не

являются прямозонными: дно зоны проводимости и потолок валентной зоны разнесены в пространстве обратных волновых векторов; для BiTeSe 33 наблюдаемая ширина ЗЗ составляет 0,11 эВ. Положение уровня Ферми выше точки Дирака на 0,495 и 0,327 эВ для нелегированного образца и легированного, соответственно, а наблюдаемая линейная дисперсия для поверхностных состояний свидетельствует о наличии безмассовых Дираковских фермионах со скоростями 3,88 (4,28) и 3,65 (3,96) эВ·Å вдоль Γ - K и Γ - M направлений. Разница в скоростях между направлениями незначительная, и она связана с гибридизацией с объемных зон с поверхностными (наличие электрон-фононного взаимодействия). По направлению Γ - M потолок валентной зоны находится ближе к уровню Ферми, чем наблюдаемый максимум валентной зоны по направлению Γ - K , а значит, влияние объемной зоны на поверхностные состояния будет сильнее по направлению Γ - M , и групповая скорость фермионов будет меньше. Данный факт наблюдается и для других ТИ со структурой тетрадимита. Так, для Bi₂Te₃ вдоль направлений Γ - K и Γ - M групповые скорости составляют $4,05 \times 10^5$ м/с (2,67 эВ·Å) и $3,87 \times 10^5$ м/с (2,55 эВ·Å), соответственно [87].

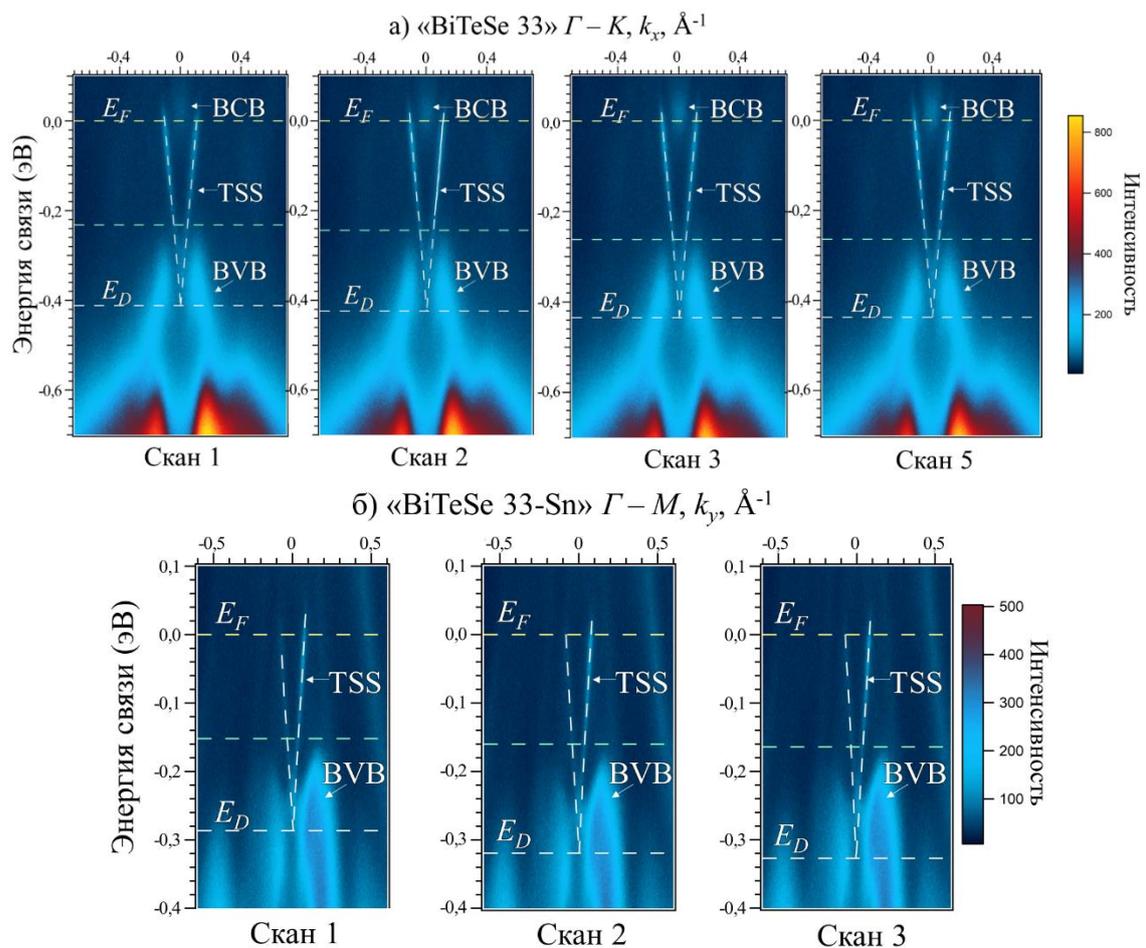


Рисунок 54. Дисперсии энергия-импульс поверхностных зон (а) Γ - K - и б) Γ - M - сечения, полученные в ходе последовательного во времени сканирования одного и того же участка (скан

1 → скан 5) поверхности (111)_R кристалла твердого раствора $\text{Bi}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$ а) BiTeSe 33 и (скан 1 → скан 3) б) BiTeSe 33-Sn. Смещение положения уровня Ферми отчетливо наблюдается по смещению положения точки Дирака.

При регистрации спектров наблюдался сдвиг уровня Ферми вглубь зоны проводимости (Рисунок 54), что можно объяснить тем, что на поверхность осаждались остаточные газы камеры. Известно, что молекулы CO вызывают донорное легирование поверхности полупроводников. Сдвиг положения уровня Ферми наблюдается по отношению к положению точки Дирака – для BiTeSe 33 на первом скане $E_D = -0,411$ эВ, на пятом $E_D = -0,438$ эВ, а при накоплении данных (Рисунок 53 а)) $E_D = -0,495$ эВ по отношению к уровню Ферми (для BiTeSe 33-Sn на первом скане $E_D = -0,286$ эВ, на третьем $E_D = -0,327$ эВ, а при накоплении данных (Рисунок 53 г)) $E_D = -0,32$ эВ). Так, при длительном нахождении поверхности кристалла в камере отчетливее проявляется объемная зона проводимости (дно зоны проводимости не было отмечено на спектрах для лучшей визуализации данных). Такое сильное смещение может наблюдаться только для полупроводников, обладающих не очень большой концентрацией носителей заряда в объеме.

Как и в случае смешанного селенида висмута-сурьмы, в системе $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ тоже ограниченная область существования твердых растворов со структурой тетрадимита и второй крайний компонент – Sb_2Se_3 – тривиальный изолятор. Здесь область существования твердых растворов гораздо шире, а именно при замене 2/3 атомов теллура на селен все еще будет устойчива структура тетрадимита (Рисунок 13). При разбавлении теллурида сурьмы селенидом сурьмы должен произойти фазовый переход из состояния топологического изолятора в состояние тривиального изолятора вследствие ослабления спин-орбитального взаимодействия, и, при такой широкой области существования твердых растворов, такой переход может произойти до области распада твердого раствора. Хотя максимальная растворимость селенида сурьмы в теллуриде сурьмы составляет 66 мол. % Sb_2Se_3 , но твердые растворы с составом $x(\text{Sb}) > 0,5$ сложно получить из-за возможности ухода из области первичной кристаллизации, и, как следствие, возможного ухудшения качества получаемых образцов.

Для установления отсутствия или наличия в этой системе концентрационного топологического фазового перехода изучалась поверхность кристалла SbTeSe 50, что соответствует полученному нами составу с максимальной долей замещения теллура атомами селена $\text{Sb}_2(\text{Te}_{0,55}\text{Se}_{0,45})_3$, и сравнивали полученные данные с электронной структурой топологически нетривиального исходного соединения Sb_2Te_3 . На рисунке 55 а) Sb_2Te_3 и б) $\text{Sb}_2(\text{Te}_{0,55}\text{Se}_{0,45})_3$ показаны соответствующие дисперсии энергии-импульса, измеренные с помощью ФЭС УР с использованием фотонов с энергией 6 эВ от фемтосекундного лазерного

источника. Из-за того, что образцы проявляют проводимость p -типа, топологические поверхностные состояния невозможно наблюдать, используя классический метод ФЭС УР, который исследует только занятые состояния ниже уровня Ферми. 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. Действительно, после оптического возбуждения на рисунке 55 с) и d) отчетливо проявляются инверсия зон и поверхностные состояния (TSS) как для Sb_2Te_3 , так и для кристалла твердого раствора $\text{Sb}_2(\text{Te}_{0,55}\text{Se}_{0,45})_3$. Наличие топологических поверхностных состояний подтверждает, что система для данного состава твердого раствора все еще остается топологически нетривиальной, несмотря на уменьшение спин-орбитального взаимодействия.

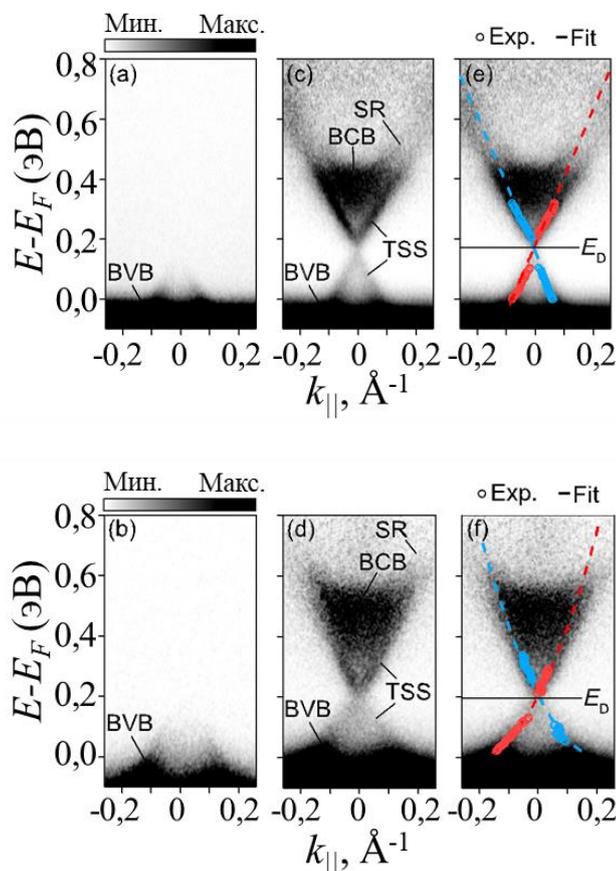


Рисунок 55. Электронная структура а) Sb_2Te_3 и кристалла твердого раствора б) SbTeSe_{50} , полученная вблизи Γ -точки поверхности зоны Бриллюэна с помощью ФЭС УР. с) и d) Эквивалентные спектры выше уровня Ферми (E_f), полученные с помощью метода ФЭС УР с лазерным возбуждением. (e-f) Спектры (с-d) с дисперсией состояний TSS для каждого соединения. Красный и синий цвета обозначают противоположные спиновые состояния TSS. Для каждого соединения указаны топологические поверхностные состояния (TSS),

поверхностные резонансные состояния (SR), объемные зона проводимости (BCB) и валентная зона (BVB).

Но есть изменения в дисперсии поверхностных состояний. Так, если в Sb_2Te_3 их форма хорошо аппроксимируется линейной зонной дисперсией на протяженной области вдали от точки Дирака (штриховые линии на e)), то в твердом растворе топологические поверхностные состояния существенно отклоняются от линейности (пунктирные линии на f)). Это отклонение связано с увеличением эффективной массы, что соответствует уменьшению групповой скорости Дираковских фермионов в 0,82 раза. Это согласуется с сужением инвертированной запрещенной зоны при замещении атомов теллура селеном, несмотря на небольшой сдвиг точки Дирака на ~ 30 мэВ.

5.8. Исследования реакционной способности поверхности (111) кристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ и $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se}$ по отношению к кислороду.

Аналогично твердым растворам с катионным замещением, можно ожидать сложного процесса окисления поверхности (111) тетрадимитов с анионным замещением, так как упорядочение, которое наблюдается в таких системах, приводит к преимущественной заселенности атомами более реакционноспособного теллура слоя V(I) – самого поверхностного слоя. Как было уже показано, твердые растворы висмута и сурьмы проявляют промежуточную реакционную способность по сравнению с двумя крайними компонентами; в случае селенидов-теллуридов крайние бинарные халькогениды проявляют заметную разницу в реакционной способности: поверхность (111) Bi_2Se_3 и Sb_2Se_3 достаточно устойчивы по отношению к кислороду, в то время как теллуриды гораздо более реакционноспособны. Тут стоит сосредоточиться на влиянии эффекта упорядочения анионов на реакционную способность, а значит, особый интерес представляют составы, соответствующие максимальному упорядочению – $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ и $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se}$.

In situ исследования выявили аномально высокую реакционную способность поверхности (111) теллурида-селенида висмута по сравнению с бинарным теллуридом висмута. Окисление поверхности смешанного халькогенида приводит к появлению в РФЭ-спектрах региона Te $3d$ двух новых компонент – интенсивной компоненты с химическим сдвигом +3,52 эВ (соответствует состоянию Te^{+4}) и с химическим сдвигом +1,36 эВ (промежуточная степень окисления теллура (>0), например, в Bi-Te-O). Вторая компонента представляет из себя интермедиат, исчезающий через час эксперимента, и её доля не превышает 10% ни в какой момент времени. В отличие от Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 , здесь не наблюдается пик с химическим сдвигом

+ (0,6–0,8) эВ, отвечающий Te^0 . В спектрах $\text{Bi } 4f$ обнаружена одна дополнительная компонента, сдвинутая на + (0,8–1,1) эВ по сравнению с чистой поверхностью и отвечающая Bi^{3+} в Bi_2O_3 . Также наблюдается некоторое окисление селена: как и в случае с теллуридом можно наблюдать две дополнительные компоненты в регионе $\text{Se } 3d$, а именно, слабого интермедиата со сдвигом +1,63 эВ (случай, когда селен связан с кислородом, например, в Bi-Se-O) и со сдвигом +4,96 эВ (Se^{4+} в SeO_2) по сравнению с пиком, наблюдаемым для чистой поверхности кристалла.

Первый этап окисления начинается с взаимодействия как теллура, так и висмута с кислородом; скорость окисления теллура оказывается выше скорости окисления висмута, что можно объяснить большей выгодой от образования связи Te-O . Соответствующая энергия образования ($-\Delta H_f^0$) для TeO_2 составляет 322 кДж/(моль Te), для Bi_2O_3 - (284–289) кДж/(моль Bi), а для SeO_2 - 226 кДж/(моль Se). [153, 156, 157]. Второй этап начинается, когда количество интермедиата (связанный с кислородом теллур, Bi-Te-O), возникающего при окислении теллура, проходит свой максимум и начинает идти на спад; в этот же момент начинается окисление атомов селена: можно наблюдать возрастание доли компонента-интермедиата при окислении селена (Bi-Se-O) до Se^{4+} . При дальнейшем окислении не изменяется только содержание компонента-интермедиата, возникающего при окислении селена до Se^{4+} , доля всех остальных неокисленных компонент падает за счет возрастания доли Te^{4+} , Se^{4+} и Bi^{3+} . Если посмотреть на графики зависимости толщины оксидного слоя от времени окисления для $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ и Bi_2Te_3 , полученные при одинаковых условиях окисления, видно, что скорость роста оксидного слоя на начальных этапах окисления одинаковая, но рост оксидного слоя в случае смешанного халькогенида не останавливается на 15 Å, а продолжает увеличиваться со временем, что можно объяснить тем, что образующийся оксидный слой не плоский и однородный, как в случае Bi_2Te_3 .

Следует отметить, что оксидный слой обогащён атомами теллура, а общее содержание селена в окисленном слое минимально и не превышает 1,5 %. В то же время слой $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ вблизи границы оксид-кристалл оказывается обогащенным Se . Состав окисленного слоя можно приблизительно описать как $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{O}_{11}$, что хорошо согласуется с составом окисленного слоя при окислении теллурида висмута во влажном воздухе $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{O}_7(\text{OH})_4$.

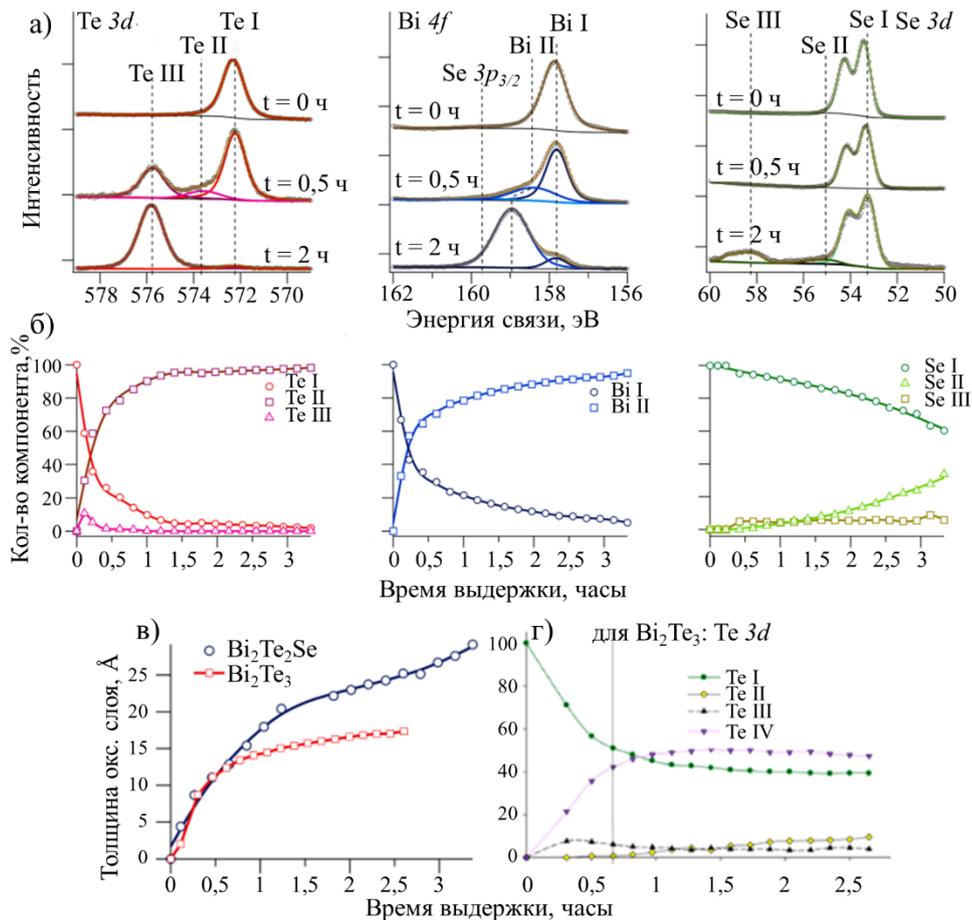


Рисунок 56. Результаты *in situ* окисления $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ при давлении кислорода 0,5 мбар и $T = 298$ К; кинетическая энергия 200 эВ: а) спектры $\text{Te } 3d_{5/2}$, $\text{Bi } 4f_{7/2}$, $\text{Se } 3d$ чистой поверхности и при одинаковом времени экспозиции в кислороде 0,5 ч (вверху) 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 , полученная при одинаковых условиях эксперимента; г) изменение доли спектральных компонент региона $\text{Te } 3d_{5/2}$ со временем для поверхности Bi_2Te_3 (111).

При окислении поверхности (111) кристалла $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se}$, как и в случае с бинарным теллуридом сурьмы, в РФЭ-спектрах регионов $\text{Te } 3d$ и $\text{Sb } 3d$ появляются те же три дополнительные спектральные особенности для теллура, с химическими сдвигами +0,6 эВ (Te^0), +1,1 эВ (промежуточная степень окисления теллура (>0), например, в Sb-Te-O) и +3,8 эВ (Te^{4+}) и одна дополнительная компонента для сурьмы с химическим сдвигом +1,4 эВ (близка по энергии связи к Sb^{3+} в Sb_2O_3). Так же, как и в случае окисления поверхности Sb_2Te_3 компонента, отвечающая состоянию Te^{+4} , возникает с некоторой задержкой. В спектрах $\text{Se } 3d$ возникает интенсивная промежуточная компонента с химическим сдвигом +0,85 эВ, что соответствует

состоянию Se^0 , тогда как компоненты, отвечающие степеням окисления Se^{4+} и Se , со степенью окисления > 0 , отсутствуют, что существенно отличается от продуктов окисления *ex situ* данных, полученных при окислении других селенидов Sb_2Se_3 , Bi_2Se_3 и *in situ* данных выше описанного $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$. Но эта особенность может быть связана с тем, что данные компоненты появляются при больших временах воздействия – скорость окисления селена значительно медленнее, чем время, за которое толщина оксидной пленки на поверхности смешанного халькогенида уже составила 30 Å. Такую толщину пленки на поверхности Sb_2Te_3 в тех же условиях можно получить только при экспозиции поверхности не менее одного часа.

Можно сказать, что механизм реакции окисления такой же, как и в случае окисления теллурида сурьмы. Сначала происходит образование связи А-О, после чего происходит диффузия кислорода вглубь материала, со связыванием металла и халькогена. На спектрах окисленной поверхности при этом наблюдается возникновение компоненты Te^0 на спектрах теллура, образующейся вследствие быстрой миграции к поверхности атомов сурьмы и более медленного движения атомов теллура из своих позиций. На последнем этапе мы видим, как на РФЭ-спектрах возрастает интенсивность компоненты Te^{4+} за счет уменьшения содержания всех остальных компонент, что означает дальнейшее окисление образовавшегося элементарного теллура с кислородом. Как и в случае теллурида сурьмы, оксидный слой обогащен сурьмой по сравнению с чистой поверхностью, атомное отношение сурьмы к теллуру в окисленном слое уменьшается со временем; доля селена в приповерхностном и окисленном слое – незначительна. Скорость окисления сурьмы выше, чем теллура и гораздо выше, скорости окисления селена, что можно объяснить меньшей энергией образования ($-\Delta H_f^0$) для Sb_2O_3 составляет 358 кДж/(моль Sb), по сравнению с TeO_2 (322 кДж/(моль Te)) и SeO_2 (226 кДж/(моль Se)). Однако состав оксидного слоя описывается стехиометрией $\text{Sb}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$, а не $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{O}_7$. Это может быть связано с тем, что сурьма может быть частично окислена до Sb^{5+} , положение пика для которой в Sb_2O_5 лежит очень близко к положению пика Sb^{3+} в Sb_2O_3 . Для такого случая стехиометрия оксидного слоя будет $\text{Sb}_3\text{Te}_2\text{O}_{11,5}$, что уже достаточно близко к описываемой стехиометрии состава оксидного слоя ($\text{Sb}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$).

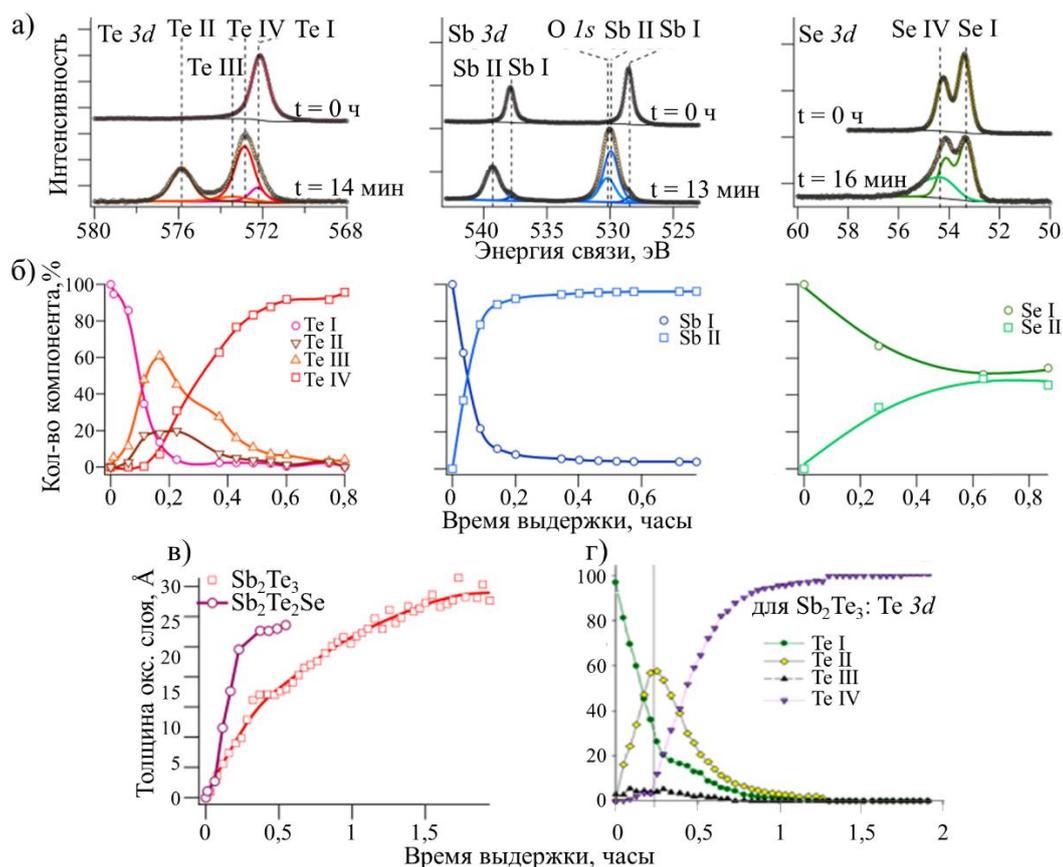


Рисунок 57. Результаты *in situ* окисления Sb_2Te_2Se при давлении кислорода 0,5 мбар и $T = 298$ К; кинетическая энергия 200 эВ: а) спектры $Te 3d_{5/2}$, $Sb 3d_{5/2}$, $Se 3d$ чистой поверхности и при одинаковом времени экспозиции в кислороде 0,25 ч (внизу) соответственно; б) изменение доли спектральной компоненты со временем; в) зависимость толщины оксидного слоя от времени окисления поверхности (111) Sb_2Te_2Se в сравнении с Sb_2Te_3 , полученная при одинаковых условиях эксперимента; г) изменение доли спектральных компонент региона $Te 3d_{5/2}$ со временем для поверхности Sb_2Te_3 (111).

Следует подчеркнуть, что окисление Sb_2Te_2Se протекает заметно быстрее, чем окисление Sb_2Te_3 , аналогично аномальному эффекту, наблюдаемому для Bi_2Te_3Se по отношению к Bi_2Te_3 . Если сравнивать кинетику окисления смешанных халькогенидов и их самых реакционноспособных бинарных аналогов, то видно, что доля интермедиата теллура, связанного с кислородом $A-Te-O$ – теллура в степени окисления > 0 – больше, и доля компоненты Te^{4+} возрастает гораздо быстрее, чем в бинарных аналогах. Самая медленная стадия окисления связана с диффузионными ограничениями, когда замедляется реакция по причине возникающих осложнений перемещения реагентов друг к другу. Таким препятствием выступает образующийся слой теллура в конце 2 стадии окисления, который должен быть поврежден для того, чтобы у молекул кислорода и/или атомов наиболее реакционноспособного реагента, появилась

возможность проникнуть через этот слой и продолжить взаимодействовать друг с другом. Так и происходит на третьей стадии окисления – доля компоненты Te^0 уменьшается за счет увеличения доли компонента, отвечающего за теллур в степени окисления Te^{4+} в TeO_2 . Судя по изменениям долей компонентов теллура со временем, в случае окисления теллуридов висмута скорость окисления интермедиата Bi-Te-O в TeO_2 происходит быстрее, чем начальная реакция окисления Te^{2-} или Te^0 в Bi-Te-O . Для смешанного халькогенида компоненту Te^0 мы в спектрах даже не наблюдаем; также мы видим резкое падение доли компоненты Te^{2-} по сравнению с кинетическими кривыми для Bi_2Te_3 . В случае с теллуридами сурьмы скорости окисления компонентов иные: скорость окисления Te^0 в Sb-Te-O и Sb-Te-O до Te^{4+} сопоставимы, и меньше скорости окисления Te^{2-} в Te^0 . Но так как скорость образования оксидного слоя в разы увеличивается по сравнению с бинарным теллуридом, то можно сделать вывод, что увеличение доли компонента Sb-Te-O в случае окисления смешанного халькогенида связано не с тем, что падает скорость реакции превращения Sb-Te-O до Te^{4+} , а с тем, что ускоряется реакция образования данного компонента при неизменной скорости реакции превращения до Te^{4+} .

Эффект аномального быстрого окисления смешанных халькогенидов, очевидно, связан с большим количеством интермедиата A-Te-O , который из себя представляет уже частично окисленный теллур по сравнению с Te^0 , что в свою очередь связано с тем, что в твердых растворах понижается энергия активации превращения Te^0 в TeO_x или увеличивается скорость этой реакции. Два фактора могут повлиять на энергию активации реакции: энергетический фактор – увеличение энергии начального состояния для реакции $\text{Te}^0 + \text{O}_{\text{ат}}$ и реакции $\text{Te}^{2-} + \text{O}_{\text{ат}}$ до состояния A-Te-O (уменьшение энергии переходного состояния не даст эффект при сравнение реакций окисления чистого теллурида и смешанного теллурида), и геометрический фактор – снятие стерической затруднённости, а именно, предоставление большей пространственной доступности реагентов друг к другу.

Энергия начального состояния для реакции может увеличиться при изменении начального зарядового состояния теллура в слое V(I) ; пики региона $\text{Te } 3d$ для теллурида висмута и сурьмы находятся при энергии связи 572,18 и 572,39 эВ, соответственно, а для смешанных халькогенидов – 572,38 (+0,20) эВ для $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$, 572,33 (+0,15) эВ для Bi_2TeSe_2 и 572,44 (+0,05) эВ для $\text{Sb}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$ (Рисунок 58). Данные смещения в положениях пиков явно выше значений статистической погрешности определения положения пика на РФЭ-спектрах. Химический сдвиг в сторону положительных значений может говорить о том, что электронная плотность на теллуре в смешанных теллуридах-селенидах чуть меньше, чем в чистом теллуриде висмута, что может быть связано с несколькими обстоятельствами. Во-первых, в смешанных теллуридах-селенидах наблюдается упорядочение в расположениях атомов халькогенов, и в позиции V(II) будет

преимущественно находится более электроотрицательный селен, оттягивая на себя сильнее электронную плотность с висмута, чем теллур, находящийся во внешнем слое В(I), а значит, эффективный отрицательный заряд в слое В(I) будет меньше, чем в слое В(II), и адсорбция молекул кислорода облегчена по сравнению с чистыми теллуридами. Во-вторых, не стоит забывать о дефектной структуре смешанных халькогенидов: при добавлении атомов селена в состав бинарных теллуридов количество антиструктурных дефектов понижается с одновременным понижением энергии образования вакансий халькогена в слое В(I). Вакансии дважды положительные, дают 2 электрона в систему; адсорбция молекулярного кислорода на место вакансии с последующей атомизацией может происходить быстрее, более того, под вакансией будет сразу же располагаться слой металла – что тоже может облегчить окисление вещества на начальной стадии при образовании связи А-О. Образование такой связи преимущественно на начальной стадии окисления твердых растворов с сурьмой, но также возможно для случая твердых растворов с висмутом.

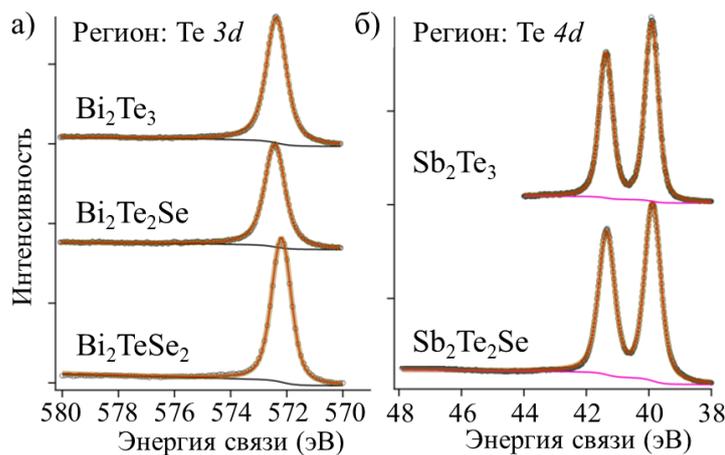


Рисунок 58. РФЭ-спектры чистой поверхности кристаллов твердых растворов а) $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$, Bi_2TeSe_2 и б) $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se}$ в сравнении с данными для бинарных теллуридов а) Bi_2Te_3 и б) Sb_2Te_3 .

Геометрический фактор может реализоваться при изменении геометрии связи из-за образования упорядоченного соединения. Были сравнены данные, полученные при уточнении структуры методом Ритвельда бинарных халькогенидов Sb_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 и твердых растворов близких к составу полностью упорядоченных халькогенидов – $\text{Bi}_2\text{Te}_{1,8}\text{Se}_{1,2}$ и $\text{Sb}_2\text{Te}_{2,1}\text{Se}_{0,9}$ (Таблица 28). Также было произведено моделирование Sb_2Se_3 в структурном типе тетрадимита методом DFT с полной оптимизацией структуры включая постоянные элементарной ячейки, так как его устойчивая кристаллическая структура относится к типу антимонида (пр. гр. $Pnma$).

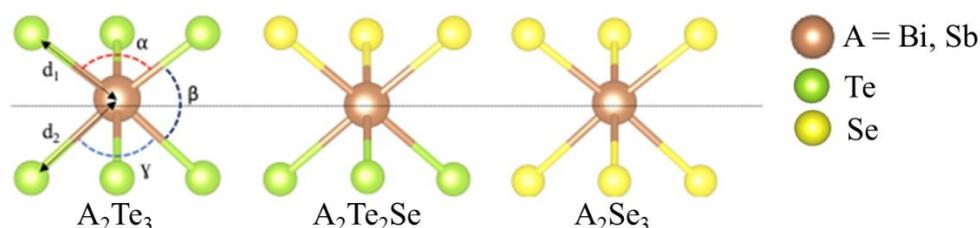


Рисунок 59. Сравнение длин и углов связи октаэдрического окружения металла в бинарных и смешанных халькогенидах висмута и сурьмы.

В частности, для $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ длина связи Bi-Te составляет $3,073 \text{ \AA}$, что на $0,049 \text{ \AA}$ (1,6%) короче, чем в чистом теллуриде висмута; длина связи Bi-Se составляет $3,114 \text{ \AA}$, что на $0,039 \text{ \AA}$ (1,3%) больше, чем в чистом селениде висмута соответственно. Изменения значений валентного угла для соответствующих связей гораздо более выражены: валентный угол Te-Bi-Te изменяется с $91,11^\circ$ до $90,29^\circ$ для тройного соединения, а угол Se-Bi-Se увеличивается с $84,58^\circ$ до $86,99^\circ$. В случае $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se}$ соответствующие изменения длины связи менее выражены: длина связи Sb-Te составляет $2,974 \text{ \AA}$, что на $0,02 \text{ \AA}$ (0,7 %) меньше, чем в чистом Sb_2Te_3 ; угол Te-Sb-Te также уменьшается с $90,88^\circ$ до $89,71^\circ$. Параметр элементарной ячейки a для $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ по сравнению с Bi_2Te_3 и Bi_2Se_3 на 0,4% меньше значения, рассчитанного по закону Вегарда, а параметр c – на +0,6 % по сравнению с расчетным значением.

Таблица 28 – Длины и углы связи в бинарных и смешанных халькогенидах висмута и сурьмы.

Для Sb_2Se_3^* были произведены моделирование и полная оптимизация структуры в пространственной группе $R\bar{3}m$.

	$d_1, \text{ \AA}$	$d_2, \text{ \AA}$	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$
Sb_2Se_3^*	2,821	3,014	92,40	91,20	84,98
Sb_2Te_3	2,994	3,167	90,88	92,13	84,71
$\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se}$	2,974	3,039	89,71	91,49	87,29
Bi_2Se_3	2,859	3,075	92,75	91,19	84,58
Bi_2Te_3	3,073	3,258	91,11	92,04	84,65
$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$	3,024	3,114	90,29	91,34	86,99

Аномально быстрое окисление поверхностей (111) кристаллов $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se}$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ по сравнению с бинарными халькогенидами можно объяснить увеличением скорости окисления теллура до Te^{4+} за счет уменьшения энергии активации реакции взаимодействия теллура с кислородом. Здесь играют роль два фактора: уменьшение геометрического фактора на реакцию и изменение зарядового состояния теллура в слое В(І) из-за образования упорядоченных

структур, где более ЭО атом халькогена (Se) занимает внутренний слой, оттягивая на себя большую электронную плотность с атомов металла, а менее ЭО атом халькогена (Te) – внешний слой. Несмотря на то, что в случае окисления поверхности $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ в РФЭ-спектрах не наблюдается компонента Te^0 , слои которого могут накапливаться в приповерхностном слое и мешать диффузии реагентов, скорость окисления поверхности ниже, чем для $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se}$ и Sb_2Te_3 , и это связано в первую очередь с термодинамикой, так как наиболее выгодно в этой системе начинать окисление поверхности с образование связи Te-O, а не A-O, в отличие от соединений, содержащих сурьму. При окислении поверхности (111) $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ образующийся оксидный слой не плоский и однородный, как в случае Bi_2Te_3 , что тоже может сказаться на увеличении реакционной способности поверхности смешанного халькогенида.

Глава 6. Исследования твердых растворов с катионным и анионным замещением.

Область существования составов со структурой тетрадимита в системе $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ обширна, поэтому не возникало проблем получения кристаллов твердых растворов с различными составами, тогда как данные о фазовой диаграмме для тройной взаимной системы $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ с ограниченной растворимостью немногочисленны и представлены граничными квазибинарными разрезами рассматриваемой системы. В ходе роста кристаллов твердых растворов состав кристаллов не будет постоянным по длине кристалла; для тройных взаимных систем будет наблюдаться одновременное изменение в соотношении как металлов, так и халькогенов. Предсказать изменение состава кристаллов по длине в ходе роста можно будет только для составов с диагоналей тройных взаимных теллуридно-селенидных систем. Однако, при одновременном варьировании как соотношения металлов, так и соотношения халькогенов, в тройных взаимных системах можно ожидать получения не отдельных точечных составов с низкой концентрацией носителей заряда, а линии составов, пересекающих область тройной взаимной системы, предположительный ход которой будет представлен для кристаллов, выращенных из шихт с избытком металла.

Одновременное изменение состава катионной и анионной решетки может вызвать сложности в интерпретации получаемых зависимостей изменения параметров элементарной ячейки и привязке этих значений к дефектной структуре кристаллов. Так же, как и в случае фазовой диаграммы системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{S}_3$, ожидается, что фазовая диаграмма для тройной взаимной системы $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ может иметь специфичные и ограниченные области существования твердых растворов со структурой тетрадимита. Поэтому при росте кристаллов твердых растворов $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2(\text{Te}_{1-y}\text{S}_y)_3$ отправной точкой был выбран состав « $\text{Bi}_{1,1}\text{Sb}_{0,9}\text{Te}_2\text{S}$ », про которого есть информация о возможности получения твердого раствора смешанного теллурида-сульфида висмута-сурьмы из расплава данного состава. Также, на пробу был выращен кристалл из шихты $(\text{Bi}_{0,55}\text{Sb}_{0,45})_{2,1}(\text{Te}_{0,8}\text{S}_{0,2})_3$ с большим содержанием теллура, фазовый анализ которого подтвердил предположение об ограниченных областях существования твердых растворов.

Исследование объемной проводимости кристаллов для данных систем дает значения концентрации носителей заряда порядка $k \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$, что для рассматриваемых систем уже относительно мало. Найден состав кристалла твердого раствора теллурида-селенида висмута-сурьмы, содержащего в себе участок с дырочной и с электронной проводимостью (p - n – переходом), для которого конценцентрация носителей заряда вблизи области смены типа носителей заряда при 4К составляет $n = 2,4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, что является минимальным значением для

нелегированных кристаллов с *p-n* переходом. Дополнительное легирование найденных составов оловом, которое добавлялось к шихте при росте кристаллов из расплава, еще снизило электронную проводимость полученных кристаллов. Кристалл, обладающий наименьшей концентрацией носителей заряда в объеме, был получен при росте кристалла твердого раствора из стехиометрического расплава $(\text{Bi}_{0,49}\text{Sb}_{0,50}\text{Sn}_{0,01})_2(\text{Te}_{0,5}\text{Se}_{0,5})_3$, содержащего малое количество Sn, добавленного в расплав в качестве допанта. Состав такого 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 4 К. Определение к.н.з. проводились измерением эффекта Холла; также были даны объяснения наблюдаемым изменениям концентрации носителей заряда.

6.1. Исследование состава и фазового состава кристаллов с катионным и анионным замещением, выращенных по методу Бриджмена.

Состав выращенных 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 $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ кристаллов и однородность их по составу определялись методом РФЛА по градуировочным зависимостям. Результаты представлены в таблице 29 и таблице 30, а сами распределения составов выращенных кристаллов из систем представлены в приложении 1. Участки, на которых изменяется состав кристалла или изменяется градиент концентрации указаны в скобках после распределения состава по длине кристалла, где 0 мм – начало роста кристалла. На поверхности сколов (Рисунок 32 в)) определяли состав в точках, расположенных друг от друга на расстоянии 0,1-0,2 см. О соответствии распределения компонентов по длине кристалла фазовой диаграмме для тройной взаимной системе с серой можно было бы судить, если бы была известна поверхность ликвидуса и ход линий солидуса в ней. Для системы $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ поверхность ликвидуса известна, но она построена для стехиометрического разреза.

Таблица 29 – Выращенные кристаллы и их составы, определенные по РФЛА.

Система	Обозначение образца	Состав шихты	Средний состав кристалла
$(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_{2+\delta}(\text{Te}_y\text{S}_{1-y})_3$	S	$(\text{Bi}_{0,55}\text{Sb}_{0,45})_2\text{Te}_2\text{S}_1$	$n-(\text{Bi}_{0,55}\text{Sb}_{0,45})_2(\text{Te}_{0,62}\text{S}_{0,38})_3$
	S+ Δ_1	$(\text{Bi}_{0,55}\text{Sb}_{0,45})_2(\text{Te}_{0,67}\text{S}_{0,33})_{3,075}$	$n-(\text{Bi}_{0,62}\text{Sb}_{0,38})_2(\text{Te}_{0,6}\text{S}_{0,4})_3$
	S+ Δ_2	$(\text{Bi}_{0,55}\text{Sb}_{0,45})_2(\text{Te}_{0,67}\text{S}_{0,33})_{3,15}$	$n-(\text{Bi}_{0,62}\text{Sb}_{0,38})_2(\text{Te}_{0,62}\text{S}_{0,38})_3$
	S- Δ_1	$(\text{Bi}_{0,55}\text{Sb}_{0,45})_{2,1}(\text{Te}_{0,67}\text{S}_{0,33})_3$	$n-(\text{Bi}_{0,62}\text{Sb}_{0,38})_2(\text{Te}_{0,6}\text{S}_{0,4})_3$

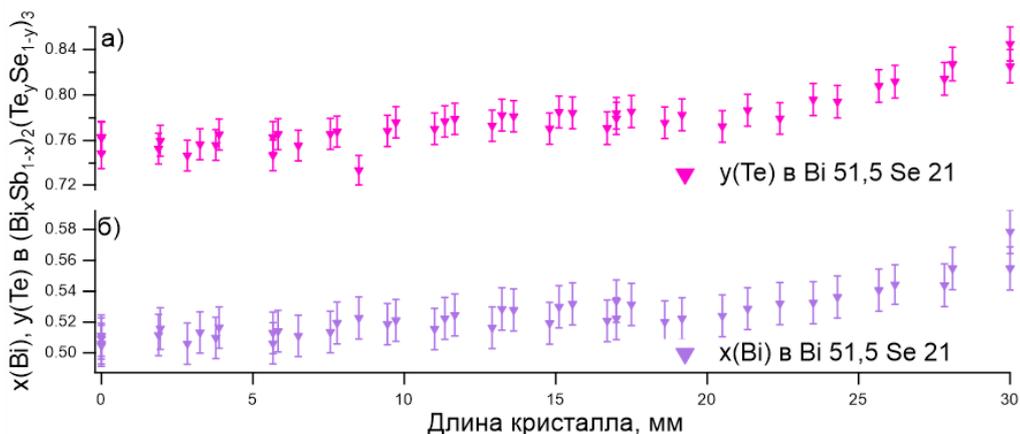
	S-Sn1-1	$(\text{Bi}_{0,54}\text{Sb}_{0,45}\text{Sn}_{0,01})_2\text{Te}_2\text{S}$	$n\text{-(Bi}_{0,63}\text{Sb}_{0,47})_2(\text{Te}_{0,6}\text{S}_{0,4})_3$
	S-Sn1-2	$(\text{Bi}_{0,54}\text{Sb}_{0,45}\text{Sn}_{0,01})_2\text{Te}_2\text{S}_1$	$n\text{-(Bi}_{0,6}\text{Sb}_{0,4})_2(\text{Te}_{0,62}\text{S}_{0,38})_3$
	S-Sn2	$(\text{Bi}_{0,545}\text{Sb}_{0,45}\text{Sn}_{0,005})_2\text{Te}_2\text{S}_1$	$n\text{-(Bi}_{0,59}\text{Sb}_{0,41})_2(\text{Te}_{0,65}\text{S}_{0,35})_3$
	S 20-Δ1	$(\text{Bi}_{0,55}\text{Sb}_{0,45})_{2,1}(\text{Te}_{0,8}\text{S}_{0,2})_3$	$n\text{-(Bi}_{0,62}\text{Sb}_{0,38})_2(\text{Te}_{0,85}\text{S}_{0,15})_3$
$(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_{2+\delta}$ $(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$	Bi 51,5 Se 21	$(\text{Bi}_{0,515}\text{Sb}_{0,485})_2(\text{Te}_{0,79}\text{Se}_{0,21})_3$	$p\text{-(Bi}_{0,52}\text{Sb}_{0,48})_2(\text{Te}_{0,78}\text{Se}_{0,22})_3$
	Bi 50 Se 50-1	$(\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5})_2(\text{Te}_{0,5}\text{Se}_{0,5})_3$	$p\text{-(Bi}_{0,53}\text{Sb}_{0,47})_2(\text{Te}_{0,46}\text{Se}_{0,54})_3$
	Bi 50 Se 50-2	$(\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5})_2(\text{Te}_{0,5}\text{Se}_{0,5})_3$	$p\text{-(Bi}_{0,54}\text{Sb}_{0,46})_2(\text{Te}_{0,46}\text{Se}_{0,54})_3$
	Bi 50 Se 50-Sn1	$(\text{Bi}_{0,49}\text{Sb}_{0,50}\text{Sn}_{0,01})_2(\text{Te}_{0,5}\text{Se}_{0,5})_3$	$p\text{-(Bi}_{0,52}\text{Sb}_{0,48})_2(\text{Te}_{0,48}\text{Se}_{0,52})_3$
	Bi 55 Se 45	$(\text{Bi}_{0,55}\text{Sb}_{0,45})_2(\text{Te}_{0,55}\text{Se}_{0,45})_3$	$p\text{-(Bi}_{0,59}\text{Sb}_{0,42})_2(\text{Te}_{0,45}\text{Se}_{0,55})_3$
	Bi 90 Se 40	$(\text{Bi}_{0,9}\text{Sb}_{0,1})_{2,1}(\text{Te}_{0,6}\text{Se}_{0,4})_3$	$p\text{-(Bi}_{0,93}\text{Sb}_{0,07})_2(\text{Te}_{0,49}\text{Se}_{0,51})_3$
	Bi 80 Se 40	$(\text{Bi}_{0,8}\text{Sb}_{0,2})_{2,1}(\text{Te}_{0,6}\text{Se}_{0,4})_3$	$(\text{Bi}_{0,81}\text{Sb}_{0,19})_2(\text{Te}_{0,51}\text{Se}_{0,49})_3, p\text{-}n$
	Bi 60 Se 45	$(\text{Bi}_{0,6}\text{Sb}_{0,4})_{2,1}(\text{Te}_{0,55}\text{Se}_{0,45})_3$	$p\text{-(Bi}_{0,6}\text{Sb}_{0,4})_2(\text{Te}_{0,51}\text{Se}_{0,49})_3$
	Bi 55 Se 70	$(\text{Bi}_{0,55}\text{Sb}_{0,45})_{2,1}(\text{Te}_{0,3}\text{Se}_{0,7})_3$	$p\text{-(Bi}_{0,57}\text{Sb}_{0,43})_2(\text{Te}_{0,31}\text{Se}_{0,69})_3$
	Bi 40 Se 80	$(\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{0,6})_{2,1}(\text{Te}_{0,2}\text{Se}_{0,8})_3$	$p\text{-(Bi}_{0,47}\text{Sb}_{0,53})_2(\text{Te}_{0,21}\text{Se}_{0,79})_3$
	Bi 15 Se 65	$(\text{Bi}_{0,15}\text{Sb}_{0,85})_{2,1}(\text{Te}_{0,35}\text{Se}_{0,65})_3$	$p\text{-(Bi}_{0,18}\text{Sb}_{0,82})_2(\text{Te}_{0,4}\text{Se}_{0,6})_3$
	Bi 10 Se 60	$(\text{Bi}_{0,1}\text{Sb}_{0,9})_{2,1}(\text{Te}_{0,4}\text{Se}_{0,6})_3$	$p\text{-(Bi}_{0,11}\text{Sb}_{0,89})_2(\text{Te}_{0,46}\text{Se}_{0,54})_3$
	Bi 70 Se 70	$(\text{Bi}_{0,7}\text{Sb}_{0,3})_{2,1}(\text{Te}_{0,3}\text{Se}_{0,7})_3$	$n\text{-(Bi}_{0,73}\text{Sb}_{0,27})_2(\text{Te}_{0,26}\text{Se}_{0,74})_3$
	Bi 25 Se 80	$(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_{2,1}(\text{Te}_{0,2}\text{Se}_{0,8})_3$	$p\text{-(Bi}_{0,32}\text{Sb}_{0,68})_2(\text{Te}_{0,24}\text{Se}_{0,76})_3$
Bi 55 Se 90	$(\text{Bi}_{0,55}\text{Sb}_{0,45})_{2,1}(\text{Te}_{0,1}\text{Se}_{0,9})_3$	$n\text{-(Bi}_{0,61}\text{Sb}_{0,39})_2(\text{Te}_{0,09}\text{Se}_{0,91})_3$	

Таблица 30 – Распределение состава $x(\text{Bi})$ и $y(\text{Te})$ по длине кристалла и градиент концентрации для твердых растворов с катионным и анионным замещением.

Система	Состав шихты	Распределение состава и по длине кристалла (участки изменения состава указаны в мм)		Градиент концентрации	
		$x(\text{Bi})$	$y(\text{Te})$	$x/\text{см}$	$y/\text{см}$
$(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_{2+\delta}$ $(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$	$(\text{Bi}_{0,515}\text{Sb}_{0,485})_2$ $(\text{Te}_{0,79}\text{Se}_{0,21})_3$	0,505 – 0,555	0,748 – 0,845	0,014	0,022
	$(\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5})_2(\text{Te}_{0,5}\text{Se}_{0,5})_3$	0,536 – 0,496	0,433 – 0,486	-0,034	0,042
	$(\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5})_2(\text{Te}_{0,5}\text{Se}_{0,5})_3$	0,534 – 0,539	0,451 – 0,441	0,002	-0,002
	$(\text{Bi}_{0,49}\text{Sb}_{0,50}\text{Sn}_{0,01})_2$ $(\text{Te}_{0,5}\text{Se}_{0,5})_3$	0,490 – 0,555 (0-15 мм) 0,555 – 0,553 (15-22 мм)	0,555 – 0,490 0,555 – 0,553	0,036 -0,003	-0,038 -0,004
	$(\text{Bi}_{0,55}\text{Sb}_{0,45})_2(\text{Te}_{0,55}\text{Se}_{0,45})_3$	0,583 – 0,578	0,464 – 0,457	-0,007	-0,007
	$(\text{Bi}_{0,9}\text{Sb}_{0,1})_{2,1}(\text{Te}_{0,6}\text{Se}_{0,4})_3$	0,136 – 0,048	0,460 – 0,328	-0,023	-0,028
	$(\text{Bi}_{0,8}\text{Sb}_{0,2})_{2,1}(\text{Te}_{0,6}\text{Se}_{0,4})_3$	0,799 – 0,814 (0-5 мм) 0,814 – 0,805 (5-15 мм)	0,505 – 0,495 0,495 – 0,556	0,031 -0,006	-0,020 0,054
	$(\text{Bi}_{0,6}\text{Sb}_{0,4})_{2,1}(\text{Te}_{0,55}\text{Se}_{0,45})_3$	0,603 – 0,600 (0-4 мм) 0,600 – 0,593 (4-10 мм)	0,492 – 0,494 0,491 – 0,543	-0,009 -0,017	0,007 0,082

	$(\text{Bi}_{0,55}\text{Sb}_{0,45})_{2,1}(\text{Te}_{0,3}\text{Se}_{0,7})_3$	0,612 – 0,568 (0-15 мм) 0,568 – 0,514 (15-23 мм)	0,266 – 0,297	-0,027 -0,064	0,013
	$(\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{0,6})_{2,1}(\text{Te}_{0,2}\text{Se}_{0,8})_3$	0,485 – 0,450 (6-19 мм)	0,206 – 0,211 (5–19 мм)	-0,026	0,004
	$(\text{Bi}_{0,15}\text{Sb}_{0,85})_{2,1}$ $(\text{Te}_{0,35}\text{Se}_{0,65})_3$	0,164 – 0,196 (0-9 мм) 0,196 – 0,161 (9-21 мм)	0,380 – 0,410 0,410 – 0,397	0,037 -0,033	0,034 -0,012
	$(\text{Bi}_{0,1}\text{Sb}_{0,9})_{2,1}(\text{Te}_{0,4}\text{Se}_{0,6})_3$	0,136 – 0,086	0,46 – 0,43	-0,019	-0,015
	$(\text{Bi}_{0,7}\text{Sb}_{0,3})_{2,1}(\text{Te}_{0,3}\text{Se}_{0,7})_3$	0,721 – 0,754 (0-5 мм) 0,749 – 0,695 (5-22 мм)	0,264 – 0,242 0,242 – 0,286	0,077 -0,033	-0,023 0,025
	$(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_{2,1}(\text{Te}_{0,2}\text{Se}_{0,8})_3$	0,335 – 0,261	0,266 – 0,231	-0,056	-0,024
	$(\text{Bi}_{0,55}\text{Sb}_{0,45})_{2,1}(\text{Te}_{0,1}\text{Se}_{0,9})_3$	0,637 – 0,569	0,090 – 0,102	-0,033	0,057
Ошибка определения состава $\Delta x = \pm (0,003-0,006)$ и $\Delta y = \pm (0,001-0,007)$					
$(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_{2+\delta}$ $(\text{Te}_y\text{S}_{1-y})_3$	$(\text{Bi}_{0,55}\text{Sb}_{0,45})_2\text{Te}_2\text{S}_1$	0,550 – 0,638 (0-10 мм) 0,638 – 0,599 (10-19 мм)	0,626 – 0,630	0,093 -0,045	0,002
	$(\text{Bi}_{0,55}\text{Sb}_{0,45})_2$ $(\text{Te}_{0,67}\text{S}_{0,33})_{3,075}$	0,641 – 0,559	0,614 – 0,617	-0,045	0,006
	$(\text{Bi}_{0,55}\text{Sb}_{0,45})_2(\text{Te}_{0,67}\text{S}_{0,33})_{3,15}$	0,664 – 0,559	0,605 – 0,665	-0,053	0,025
	$(\text{Bi}_{0,55}\text{Sb}_{0,45})_{2,1}(\text{Te}_{0,67}\text{S}_{0,33})_3$	0,649 – 0,571	0,571 – 0,617	-0,044	0,021
	$(\text{Bi}_{0,54}\text{Sb}_{0,45}\text{Sn}_{0,01})_2\text{Te}_2\text{S}$	0,538 – 0,636 (4-20 мм)	0,761 – 0,621	0,041	-0,019
	$(\text{Bi}_{0,54}\text{Sb}_{0,45}\text{Sn}_{0,01})_2\text{Te}_2\text{S}_1$	0,542 – 0,611(2-29 мм)	0,761 – 0,610	0,036	-0,044
	$(\text{Bi}_{0,545}\text{Sb}_{0,45}\text{Sn}_{0,005})_2\text{Te}_2\text{S}_1$	0,597 – 0,658 (0-13 и 13-16 мм)	0,606 – 0,591	0,046 -0,036	-0,011
	$(\text{Bi}_{0,55}\text{Sb}_{0,45})_{2,1}(\text{Te}_{0,8}\text{S}_{0,2})_3$	0,608 – 0,622 (0-16 мм) 0,561 – 0,550 (16-21 мм)	0,838 – 0,819 0,654 – 0,627	0,008 -0,024	-0,016 -0,031
Ошибка определения состава $\Delta x = \pm 0,009$ и $\Delta y = \pm 0,02$					

В выращенных кристаллах по длине значительно меняется состав. Наибольшее изменение наблюдалось при росте кристалла твердого раствора из неквазибинарного разреза «Bi 51,5 Se 21» – $\Delta x = 0,014$, $\Delta y = 0,022$, «S-Sn₂» – $\Delta x = 0,046$ (на участке кристалла 0-13 мм), $\Delta y = -0,011$ (Рисунок 60). Но в этих кристаллах можно выделить достаточно однородный по составу участок.



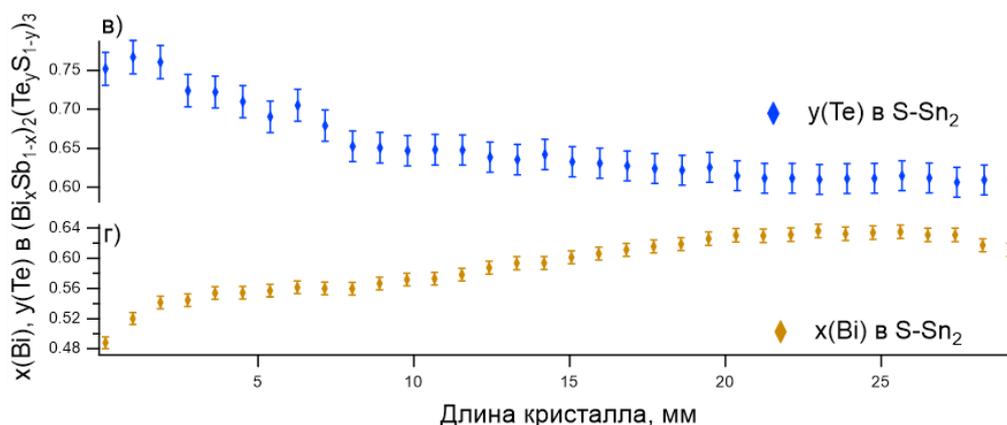


Рисунок 60. Распределение состава а), в) теллура и б), г) висмута по длине кристалла $\text{Bi}_{51,5}\text{Se}_{21}$ и S-Sn_2

Дополнительные распределения составов выращенных кристаллов приведены в приложении 1. Сильный разброс данных в начале и конце слитка можно объяснить плохим качеством «краев» образцов, которые были тонкими и негладкими.

На рисунке 61 на имеющиеся литературные данные о поверхности ликвидуса в селенидно-теллуридной системе [62] были нанесены составы выращенных кристаллов (синие и красные точки) и крестиками обозначены составы шихт, из состава расплава которых и были получены образцы; черными стрелочками указаны направление изменение состава по длине кристалла при его росте. Голубыми точками обозначены составы кристаллов, проявляющие дырочную проводимость, а красными – составы, проявляющие электронную проводимость. Среди смешанного теллурида-селенида висмута-сурьмы был получен 1 образец при изменении состава которого наблюдалось смена типа носителей заряда (p - n переход); однако, глядя на то как изменяется тип проводимости у выращенных кристаллов в зависимости от состава, 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). На данное сечение также были нанесены литературные данные по составам расплавов из которых растут кристаллы, обладающие большим сопротивлением или даже p - n переходом (зеленая [74] и синяя линии [158], соединяющие точки найденных составов). Данные составы были получены из стехиометричных расплавов; они идут близко, но местами сильно расходятся – так, составы конечных точек близи области фазовой диаграммы со структурой антимонита $(\text{Bi}_{0,375}\text{Sb}_{0,625})_2(\text{Te}_{0,167}\text{Se}_{0,833})_3$ [74] и $(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_2(\text{Te}_{0,217}\text{Se}_{0,783})_3$ [158], для которых, например, зонная структура, очевидно, будет сильно отличаться. Только из состава шихты $(\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{0,6})_{2,1}(\text{Te}_{0,2}\text{Se}_{0,8})_3$, лежащего вблизи этих

линий, но обогащенной металлом по сравнению со стехиометрией, удалось получить кристалл искомыми электрофизическими характеристиками; остальные кристаллы, даже если были получены из расплавов, составы которых лежали на линиях, или если составы кристаллов пересекали эти линии, не обладали участками с *p-n* переходами (но стоит отметить, что кристаллы $\text{Bi}_{50}\text{Se}_{50}$ обладают большим сопротивлением для кристаллов данной структурной группы). Если рассматривать разрез $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$, то состав кристалла, обладающего *p-n* переходом записывается как $\text{Bi}_{2+\delta}(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$, $y(\text{Te}) = 0,53 - 0,55$, и выращен он из шихты состава $\text{Bi}_{2,1}\text{Te}_2\text{Se}$. По данным статей только для [74] был примерно предсказан состав расплава, из которого стоит вырастить кристалл $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0,65}\text{Se}_{0,35})_3$ (в статье состав выращенного кристалла совпадает с составом расплава), но данный кристалл в статье был получен из стехиометрического расплава. Из приведенных данных может следовать два вывода: 1) необходимо точно проводить определение условия роста и характеризацию полученных кристаллов, или 2) изменяя параметры роста кристаллов, можно получать широкие области составов кристаллов, обладающих одними и теми же электрофизическими характеристиками.

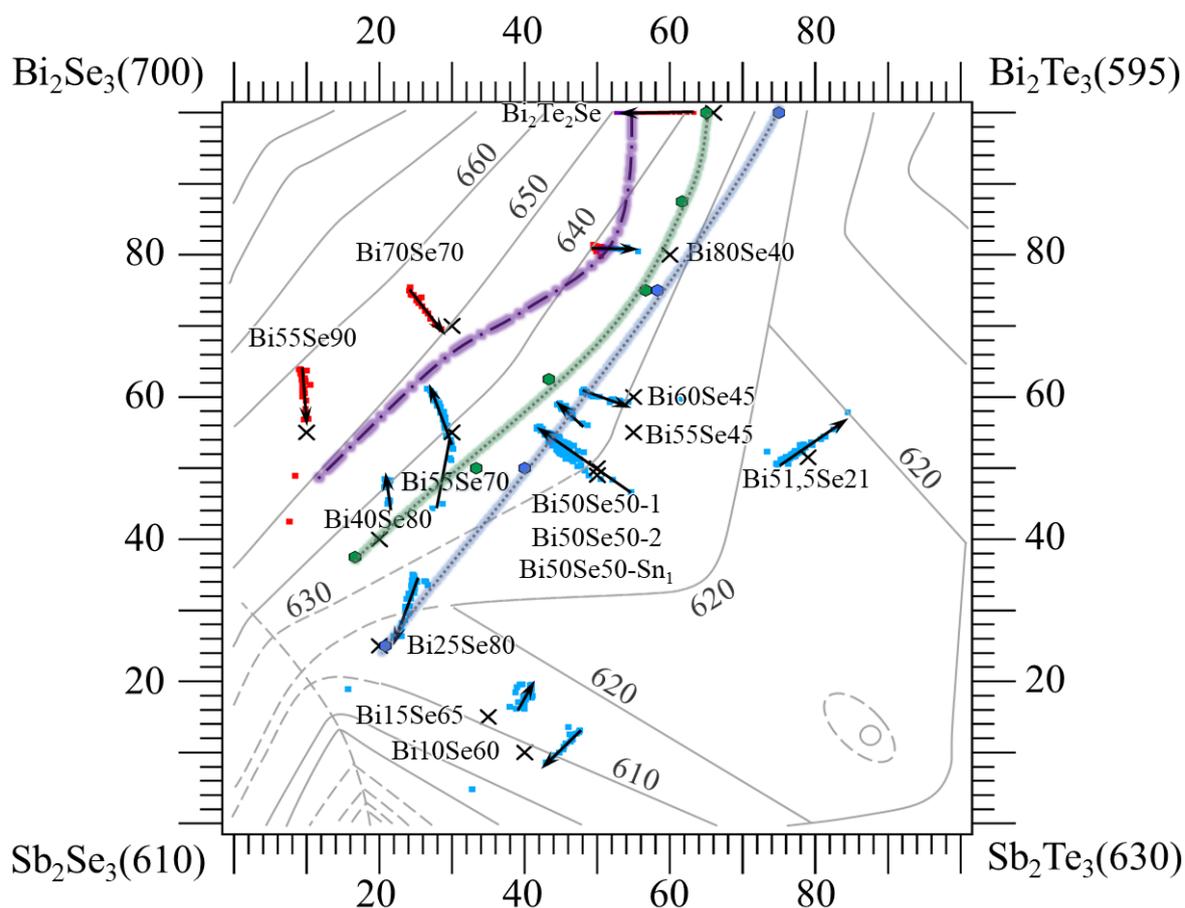


Рисунок 61. Поверхность ликвидуса системы $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ с нанесенными на нее данными составов шихт (крестики) и распределений компонентов (красные и голубые

точки) в составе выращенных из этих расплавов кристаллов. Температура указана в °С, а изменение составов – в мол. %. Дополнительно были нанесены имеющиеся данные по составам расплавов (зеленые [74] и синие точки [158]), из которых растут кристаллы, обладающие большим сопротивлением или даже *p-n* переходом.

Для кристалла Bi 50 Se 50-Sn₁ (состав шихты – (Bi_{0,49}Sb_{0,50}Sn_{0,01})₂(Te_{0,5}Se_{0,5})₃) получено распределение олова по длине выросшего кристалла, определенного с помощью АЭС-ИСП. Как видно из распределения элемента по длине кристалла (Рисунок 62) коэффициент распределения олова в твердом растворе (Bi_xSb_{1-x-l}Sn_l)₂(Te_ySe_{1-y})₃, как и для случая твердых растворов Bi₂(Te_ySe_{1-y})₃, меньше единицы. Под конец длины кристалла концентрация олова уменьшается. Также была определена концентрация олова в кристалле из теллуридно-сульфидной системы, а именно, для кристалла S-Sn₁₋₂ полученное значение сопоставимо со значениями, полученными для теллуридно-селенидной системой, а именно $I(\text{Sn}) = 0,0031(2)$.

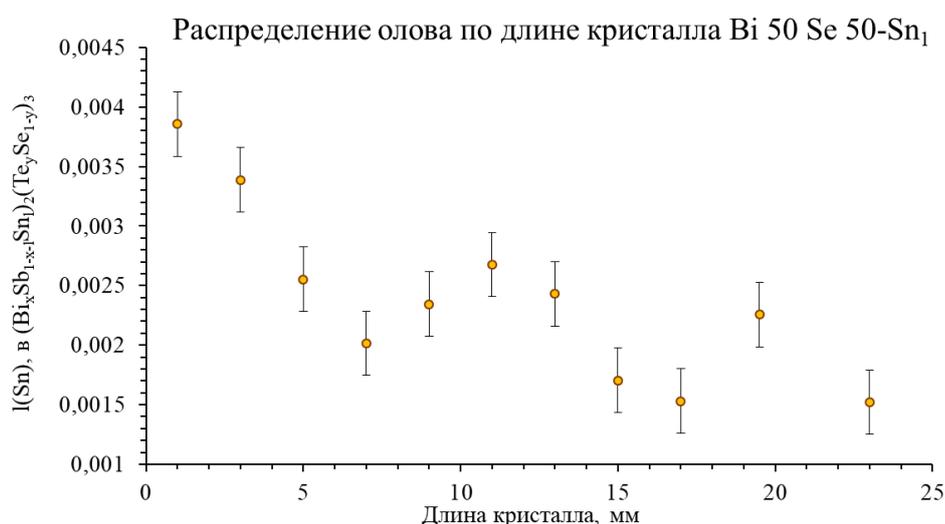


Рисунок 62. Распределение растворенного компонента, Sn, по длине кристалла Bi 50 Se 50-Sn₁, полученное с помощью АЭС-ИСП.

Область существования составов со структурой тетрадимита в системе Bi₂Se₃ – Sb₂Te₃ ↔ Bi₂Te₃ – Sb₂Se₃ обширна [63], поэтому не возникало проблем получения кристаллов твердых растворов с различными составами. Необходимо отдельно рассмотреть кристаллы, полученные из тройной взаимной системы Bi₂S₃ – Sb₂Te₃ ↔ Bi₂Te₃ – Sb₂S₃. При росте кристаллов твердых растворов (Bi_xSb_{1-x})₂(Te_{1-y}S_y)₃ отправной точкой был выбран состав «Bi_{1,1}Sb_{0,9}STe₂», про который есть информация о возможности получения твердого раствора смешанного теллурида-сульфида висмута-сурьмы из расплава данного состава [87]. Рост проводился из шихты, в котором соотношение металлов к халькогенам стехиометрическое. При изучении распределения состава

кристалла, выращенного из этой шихты, оказалось, что в ходе роста изменяется соотношение металлов друг к другу, однако если мы посмотрим на распределение халькогенов, то окажется, что, как только мольная доля теллура составит 60%, то дальнейший состав кристалла по халькогену не изменяется. Данную особенность относим к тому, что при содержании $x(\text{Bi})$ в твердом растворе 0,6-0,7 достигается максимальная растворимость сульфида в теллуриде $y(\text{Te}) = 0,6-0,7$. Был также выращен кристалл S 20- Δ_1 с составом шихты $(\text{Bi}_{0,55}\text{Sb}_{0,45})_{2,1}(\text{Te}_{0,8}\text{S}_{0,2})_3$. Кристалл состоял из двух сросшихся блоков, и состав конца кристалла – второго блока – скачкообразно изменяется к $x(\text{Bi}) \approx 0,55$ и $y(\text{Te}) \approx 0,63$ мол. долей. Пример распределения состава выращенных кристаллов из сульфидных систем представлен на рисунке 63.

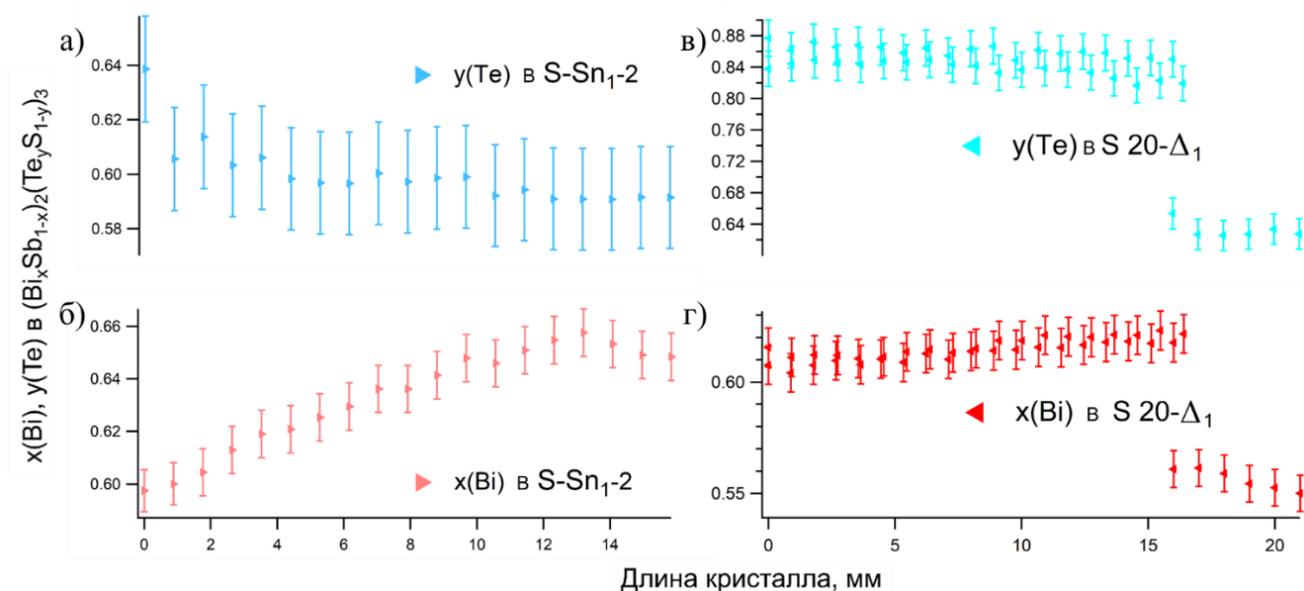


Рисунок 63. Распределение составов выращенных кристаллов из систем $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2(\text{Te}_{1-y}\text{S}_y)_3$ по длине. Распределение а), в) Te и б), г) Bi по длине кристалла S-Sn₁₋₂ и S 20- Δ_1 , соответственно.

Для лучшего понимания наблюдаемых зависимостей распределений составов по длине кристалла был произведен фазовый анализ двух сросшихся блоков кристалла S 20- Δ_1 . Были взяты два куска кристалла – из начального участка кристалла (состав $(\text{Bi}_{0,61}\text{Sb}_{0,39})_2(\text{Te}_{0,85}\text{S}_{0,15})_3$) и из конца кристалла (состав $(\text{Bi}_{0,55}\text{Sb}_{0,45})_2(\text{Te}_{0,63}\text{S}_{0,39})_3$) на рисунке 64 дифрактограммы а) и б), соответственно. Для точного определения определяемых параметров элементарных ячеек в порошок был добавлена фаза германия (пр. группа $Fd\bar{3}m$), пики для которого были отдельно обозначены «□» на рентгенограммах. Перед разностной кривой черточками обозначены фазы германия и двух фаз твердых растворов со структурой тетрадимита.

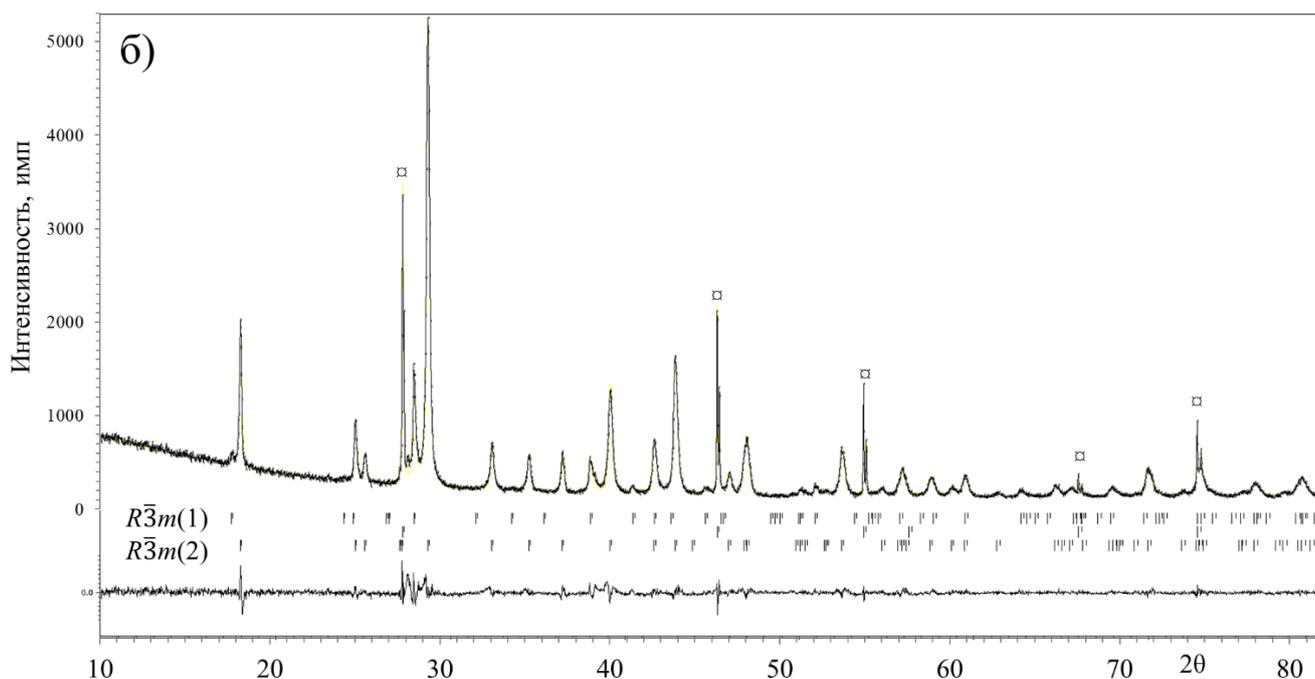
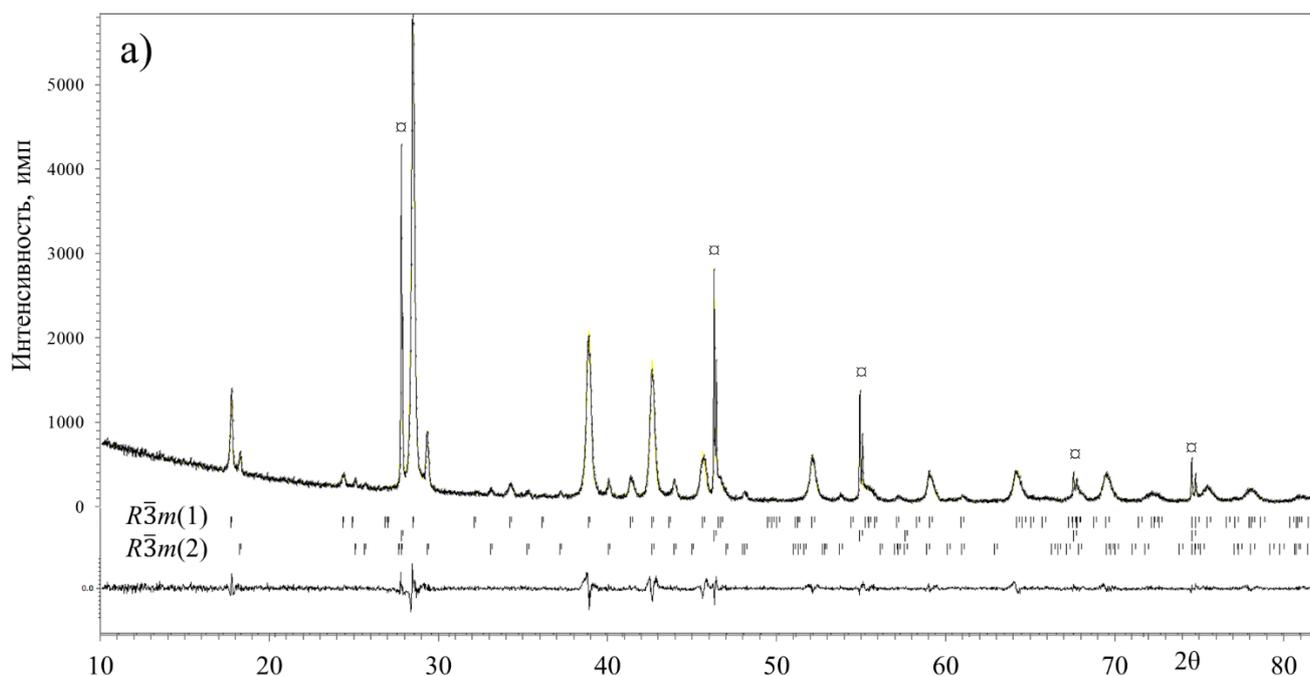


Рисунок 64. Рентгенограммы кристалла S 20- Δ_1 , полученные из а) начального и б) конечного участка кристалла. Рисками под экспериментальными данными обозначены пики тетрадимитовых фаз и германия (пр. группа $Fd\bar{3}m$), добавленного в качестве стандарта для точного определения параметров элементарной ячейки.

Исходя из знаний о структурах граничных бинарных халькогенидов и твердых растворов квазибинарных разрезов, имеющих в литературе данных о структуре смешанного теллурида-

сульфида висмута-сурьмы, очевидно, что при росте кристаллов из тройной взаимной системы можно получить 2 типа структур – антимонита (пр. группа $Pnma$) и тетрадимита (пр. группа $R\bar{3}m$). Пики самой интенсивной фазы определялись пространственной группой $R\bar{3}m$; пики второй фазы дублировали пики основной фазы и недалеко отстояли от них, в связи с чем было высказано предположение, что при росте кристалла из расплава данного состава мы попали в область вторичной кристаллизации двух тетрадимитовых фаз. На квазибинарном разрезе $Bi_2Te_3 - Bi_2S_3$ наблюдается подобная ситуация: между твердым раствором на основе Bi_2Te_3 и β -тетрадимитом, как и между β -тетрадимитом и γ -тетрадимитом, находятся области двухфазных равновесий, несмотря на то, что структуры этих трех фаз идентичны, а параметры элементарных ячеек изменяются незначительно [60]. Это связывают с тем, что сера и теллур имеют слишком большую разницу в радиусе, в связи с чем становятся устойчивыми только структуры с определенным типом упорядочения: α -фаза – легирование малыми количествами серы (меньше 5%) теллурида висмута, соединение β -тетрадимит $Bi_{14}Te_{13}S_8$, в котором пентаслой можно записать как $[-Te_{0,86}S_{0,14}-Bi-Te_{0,14}S_{0,86}-Bi-Te_{0,86}S_{0,14}-]$, и полностью упорядоченное соединение γ -тетрадимит, состав которого простирается от 33 до 50 мол. % Bi_2Te_3 , структура которого такова, что атомы серы заполняют полностью внутренний слой V^II , а максимальное отклонение от состава будет соответствовать следующему составу пятислойного пакета: $[-Te_{0,75}S_{0,25}-Bi-S-Bi-Te_{0,75}S_{0,25}-]$.

Таблица 31 – Параметры элементарных ячеек тетрадимитовых фаз, полученных в ходе фазового анализа дифрактограмм порошков кристалла S 20- Δ_1 , взятых из начального и конечного участка выросшего кристалла.

	Фаза 1		Фаза 2	
	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
Начало*	4,3289(1)	30,437(1)	4,2058(3)	29,592(3)
Конец**	4,3305(4)	30,439(5)	4,21490(9)	29,601(1)

Параметры съемки: развертка $10-80^\circ 2\theta$, шаг – 0,02; $\lambda k\alpha_1=1,540593$, $\lambda k\alpha_2=1,544427$ $I(k\alpha_1)/I(k\alpha_2) = 0,497$, $T = 298$ К; Пр. гр.: $R\bar{3}m$, $a = b$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$.

* $\chi^2 = 1,36$ Rp = 6,12 wRp = 8,45; ** $\chi^2 = 1,53$ Rp = 6,61 wRp = 9,37.

Как можно заметить, полученные параметры элементарных ячеек (Таблица 31) для фаз из начала и из конца кристалла очень близки друг к другу. Более того, если сравнивать данные значения с данными параметров элементарных ячеек (Таблица 22) для твердых растворов $Bi_2(Te_{1-y}S_y)_3$ мы увидим, что фаза 1 по параметру c элементарной ячейки близка к теллуриду висмута-

сурьмы – это твердый раствор со структурой тетрадимита вблизи теллурида висмута-сурьмы с малым содержанием серы. Фаза 2 по параметру c близка к γ -фазе; что можно себе представить как твердый раствор с практически полным упорядочением анионной подрешетки. Если внимательнее рассмотреть рентгенограммы, то можно увидеть, что в начале кристалла фазы 1 больше, чем фазы 2 (6:1), а в конце кристалла соотношение интенсивности пиков фаз иное – фазы 1 значительно меньше фазы 2 (1:4). Тогда такое изменение на распределениях состава по длине кристалла твердого раствора можно объяснить так: двигаясь по линии вторичной кристаллизации, вначале кристалла происходило осаждение преимущественно фазы, близкой по составу к чистому теллуриду висмута-сурьмы с малым количеством второй фазы, в которой соотношение халькогенов близко к упорядоченному $Te:S = 2:1$. При долгой протяжке кристалла расплав сильно обеднился теллуrom, и начал осаждаться преимущественно состав, обогащенный серой и в малом количестве тетрадимит с малым замещением теллура серой. Это и отражается в изменении распределения твердого раствора, где начальный участок кристалла описывается составом – $(Bi_{0,61}Sb_{0,39})_2(Te_{0,85}S_{0,15})_3$, а конечный – $(Bi_{0,55}Sb_{0,45})_2(Te_{0,63}S_{0,39})_3$.

6.2. Электрофизические исследования образцов.

Было проведено три типа электрофизических измерений образцов – определение типа проводимости, концентрации носителей заряда (по холловскому сопротивлению) и удельного сопротивления образца. Результаты исследований представлены в таблице 32.

Таблица 32 – Электрофизические измерения образцов, выращенных по модифицированному методу Бриджмена и методу ХТР.

Система	Обозначение образца	Тип проводимости	Концентрация носителей заряда, $см^{-3}$	Удельное сопротивление, $мОм \cdot см$
$(Bi_xSb_{1-x})_2(Te_{1-y}Se_y)_3$	Bi 51,5 Se 21	p		0,0830
	Bi 55 Se 45	p		0,5552
	Bi 50 Se 50-1	p	$3,742 \cdot 10^{18} \mu = 254,5^a)$ $1,76 \cdot 10^{18} \mu = 70^b)$	0,8452
	Bi 80 Se 40	n	$2,4 \cdot 10^{16} \mu = 158,9^b)$	
	Bi 50 Se 50-Sn ₁	n	$4,06 \cdot 10^{14} \mu = 1346,3^b)$	
	Bi 50 Se 50	n	$2,72 \cdot 10^{18} \mu = 263,3^b)$	
$(Bi_xSb_{1-x})_2(Te_{1-y}S_y)_3$	S	n	$1,11 \cdot 10^{19} \mu = 151,4^b)$	
	S-Sn ₁ -1	n	$1,51 \cdot 10^{18} \mu = 81,1^b)$ $5,8 \cdot 10^{17} \mu = 60,1^b)$	

- а) Измерения проведены в ИРЭ РАН им. В.А. Котельникова
- б) Измерения проведены на кафедре общей физики и физики конденсированного состояния физического факультета МГУ
- в) Измерения проведены в МФТИ, в Лаборатории фотоэлектронной спектроскопии квантовых функциональных материалов

Кристалл, обладающий наименьшей концентрацией носителей заряда в объеме, а значит, и наилучшими характеристиками для использования его в качестве материала для спин-зарядовой конверсии, был получен при росте твердого раствора из стехиометрического расплава $(\text{Bi}_{0,49}\text{Sb}_{0,50}\text{Sn}_{0,01})_2(\text{Te}_{0,5}\text{Se}_{0,5})_3$, содержащего малое количество Sn, добавленного в расплав в качестве допанта. 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). Данный кристалл проявляет особенности как на кривой температурной зависимости сопротивления, представленной на рисунке 65 а), так и на зависимости холловского сопротивления от магнитного поля, представленной на рисунке 65 б).

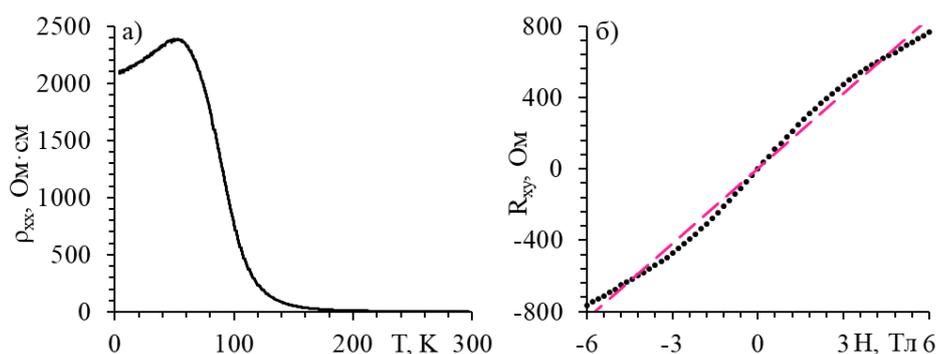


Рисунок 65. Электрофизические исследования образца Bi 50 Se 50-Sn₁. а) Температурная зависимость продольного удельного сопротивления и б) полевая зависимость холловского сопротивления (на графике представлена линейная аппроксимация для лучшего отображения нелинейности экспериментальных данных).

Главной особенностью изменения удельного сопротивления от температуры является её немонотонность, а именно разное поведение в различных диапазонах температур. Изучаемый материал нельзя отнести ни к металлу, ни к изолятору. При 4 К кристалл показал очень низкое объемное сопротивление (для шестиконтактной геометрии R_{xx} составило около 2100 Ом или для удельного сопротивления $\rho_{xx} = 12 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ при нулевом поле). На кривой удельного сопротивления от температуры можно отчетливо различить 2 участка – полупроводниковый ход зависимости удельного сопротивления от температуры на участке от 300 до 60 К (сопротивление быстро растёт, что свойственно материалам с запрещённой зоной), и металлический тип поведения

системы на участке от 60 до 4 К (снижение сопротивления при понижении температуры). В топологических изоляторах такой ход температурной зависимости сопротивления наблюдался до этого в работе [24], и там дано было следующее объяснение наблюдаемому явлению: выращенный кристалл имеет два параллельных канала проводимости. Он обладает низкой концентрацией носителей заряда в объеме (температурно активированными «полупроводниковыми» носителями), и при охлаждении системы происходит вымораживание объемных носителей заряда до тех пор, пока поверхностная металлическая проводимость не становится доминирующим источником транспорта тока в системе, после чего и начинает наблюдаться металлический ход температурной зависимости сопротивления. Температура перехода между режимами в таком случае – место пересечения графиков температурных зависимостей сопротивлений объема (отрицательный наклон) и поверхности (положительный наклон). Для нашего кристалла такая температура – 60 К.

Также особенности наблюдаются и для полевой зависимости холловского сопротивления. В самом обычном случае невзаимодействующих одинаковых носителей заряда соотношение между R_{xy} и B должно оставаться постоянным, а график $R_{xy}(B)$ – линейным. Однако наблюдаемая зависимость, очевидно, нелинейная и немонотонная. Отсутствие гистерезиса при развороте по полю исключает влияние какой-либо внутренней намагниченности. В высокоомном топологическом изоляторе имеются два параллельных канала проводимости с принципиально различными транспортными свойствами, сказывающимися среди прочего и поперечном сопротивлении. Известно, что групповая скорость носителей заряда в топологических поверхностных состояниях велика, вследствие линейного закона дисперсии поверхностных состояний [24], в отличие от объемных носителей заряда. Разные подвижности носителей могут приводить к различным откликам поверхностных и объемных носителей заряда в образце на магнитное поле.

1. Система $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$. В данной тройной взаимной системе в широких пределах изменяются соотношения долей металлов друг к другу, как и халькогенов с сохранением структурного типа тетрадимита; такая тонкая регулировка состава твердого раствора должна приводить к тому, что имеется возможность получения не единичного состава твердого раствора, отвечающего смене типа носителей заряда в объеме, а целой серии таких составов. Предыдущие исследования в этой области немногочисленны: так, в работе [76] была получена серия твердых растворов, которые проявляли низкую проводимость, и, таким образом, имели малую концентрацию носителей заряда. Однако не было получено кристалла твердого раствора с p - n – переходом. В качестве ориентира по поиску составов для начала был выбран

состав из разреза $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$, для которого известно, что при 42 мол. % Sb_2Te_3 состав кристалла обладает малой проводимостью [125]. Был также выращен твердый раствор среднего состава $(\text{Bi}_{0,53}\text{Sb}_{0,47})_2(\text{Te}_{0,45}\text{Se}_{0,55})_3$ из стехиометрического расплава, обладающий наименьшей концентрацией носителей заряда среди нелегированных кристаллов без p - n перехода, а именно, $p = 3,742 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3 \text{ а}}$.

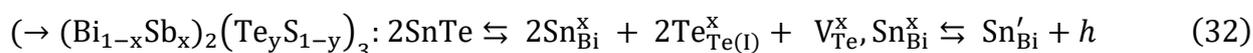
Также был проведен эксперимент по росту кристалла из стехиометрического расплава и обогащенного металлом расплава (соотношению металлов (и халькогенов) друг к другу в шихте составы были идентичны). При росте кристалла из расплава, обогащенного металлом, тип проводимости сменился с p на n , но порядок концентрации носителей заряда остался таким же ($k \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Это можно объяснить тем, что при росте кристаллов тройной взаимной системы из расплава, как и в случае рассмотрения системы теллурида-селенида висмута, основными типами дефектов будут $A'_{\text{B(II)}}$ и $V_{\text{B(I)}}^{\bullet\bullet}$. При росте кристаллов из стехиометрического расплава наблюдается дырочная проводимость, которая обусловлена преимущественно количеством единственно возможного точечного акцепторного дефекта $A'_{\text{B(II)}}$ в рассматриваемой системе. А при росте кристаллов из расплавов, обогащенных металлом по отношению к стехиометрии, в системе концентрация дефектов $V_{\text{B(I)}}^{\bullet\bullet}$ возрастет по сравнению с антиструктурными дефектами, сменяя дырочную проводимость на электронную.

Зная дефектную структуру твердых растворов с катионным и с анионным замещением, удалось подобрать состав расплава, для получения кристалла твердого раствора теллурида-селенида висмута-сурьмы со сменой типа проводимости при изменении его состава по длине кристалла (p - n – переход). Состав кристалла, отвечающего переходу: $(\text{Bi}_{0,81}\text{Sb}_{0,19})_2(\text{Te}_{0,51}\text{Se}_{0,49})_3$, и он был выращен из шихты, обогащенной металлом по отношению к стехиометрии. Если сравнивать данный состав с составом p - n – перехода в твердых растворах с катионным замещением, то он смещен в сторону большего содержания сурьмы; а если с анионным – в сторону большего содержания селена. Это представляется логичным: для твердого раствора с катионным замещением необходимо было бы создать большее кол-во дырок, возникающих вследствие образования антиструктурного дефекта $A'_{\text{B(II)}}$, для компенсации электронов, созданных вакансиями халькогена $V_{\text{B(I)}}^{\bullet\bullet}$ (и для анионного замещения – наоборот). Концентрация носителей заряда для этого состава при 4К составляет $n = 2,4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3 \text{ в}}$, что является минимальным значением для кристаллов с p - n переходом для нелегированных кристаллов.

2. Система $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$. В данной системе было выращено 8 составов, 2 кристалла были выращены заново, так как получились поликристаллические блоки.

Для роста кристаллов данной системы был оптимизирован синтез. Состав $(\text{Bi}_{0,6}\text{Sb}_{0,4})_2(\text{Te}_{0,63}\text{S}_{0,37})_3$, выращенный из стехиометрического расплава, обладает *n*-типом проводимости и концентрацией носителей заряда порядка $k \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$. По сравнению с кристаллом $(\text{Bi}_{0,53}\text{Sb}_{0,47})_2(\text{Te}_{0,45}\text{Se}_{0,55})_3$, обладающего дырочной проводимостью, содержание теллура и висмута больше, но тип проводимости электронный. Такое же поведение твердых растворов мы можем наблюдать для кристаллов твердых растворов системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{S}_3$, для которых, даже для составов твердого раствора вблизи теллурида висмута, не удалось получить кристаллы *p*-типа проводимости из-за образования большого количества дефектов $V_{\text{B(I)}}^{\bullet\bullet}$. Большое количество дефектов связано с увеличением эффективного расстояния между катионной и анионной подрешеткой.

3. **Легирование оловом.** В связи с тем, что олово – элемент 4 группы, то высказывается предположение, что в твердых растворах со структурным типом тетрадимита, олово, вставая в позицию металла, сможет проявлять как степень окисления +2, так и степень окисления +4, соответственно являясь или акцептором, или донором. При легировании состава образцов из теллуридно-селенидной «Bi 50 Se 50-1» и теллуридно-сульфидной системы «S» оловом, изначально обладающих *n*-типом проводимости, были получены кристаллы, обладающий также *n*-типом проводимости, только концентрация носителей заряда в них меньше, чем для нелегированных образцов. (В таблице 29 в названии легированных кристаллов указано Sn). В данном случае олово проявило себя как акцептор; и ни в одной из рассматриваемых системах олово не проявило себя как донорная примесь:



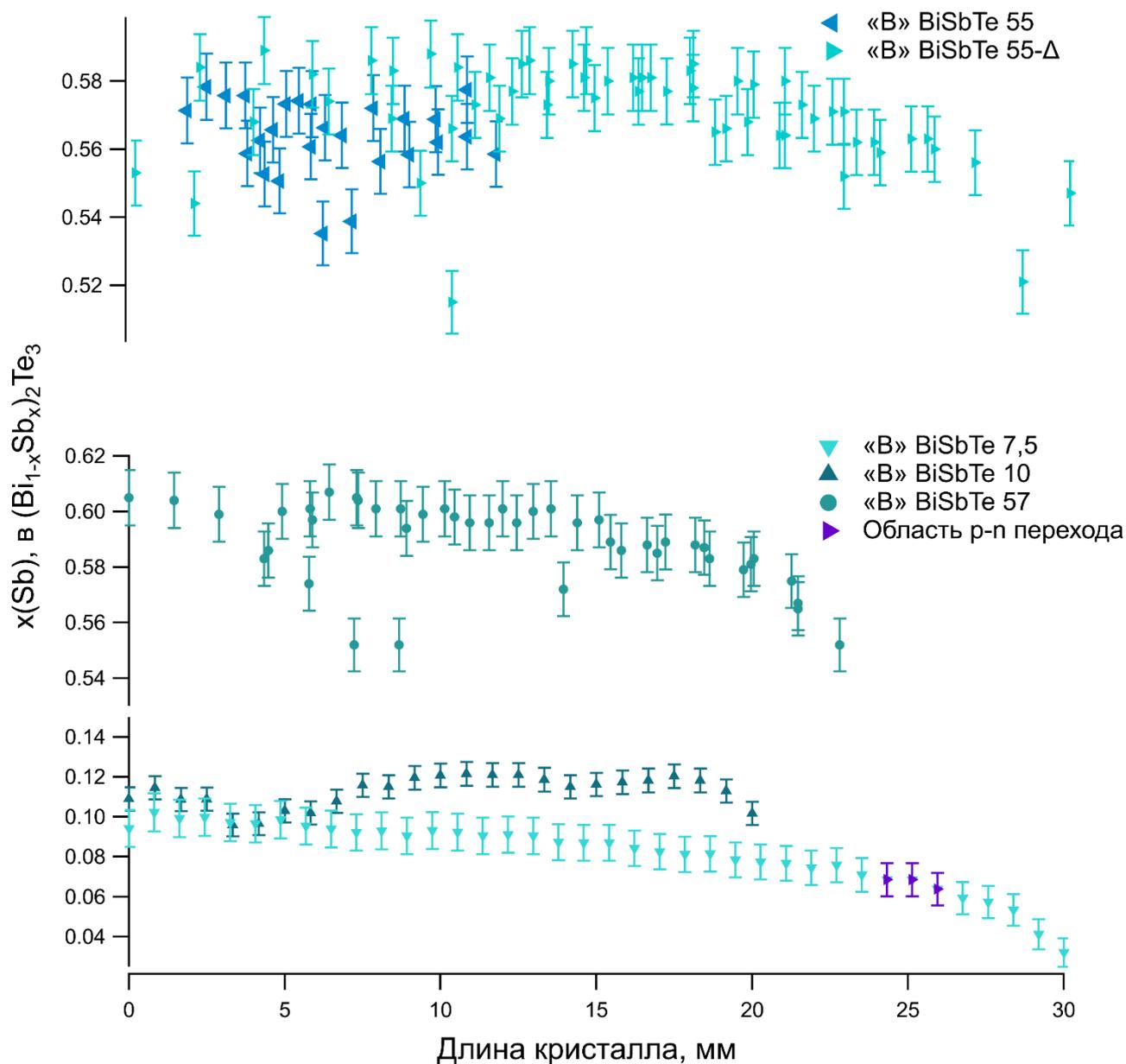
ВЫВОДЫ

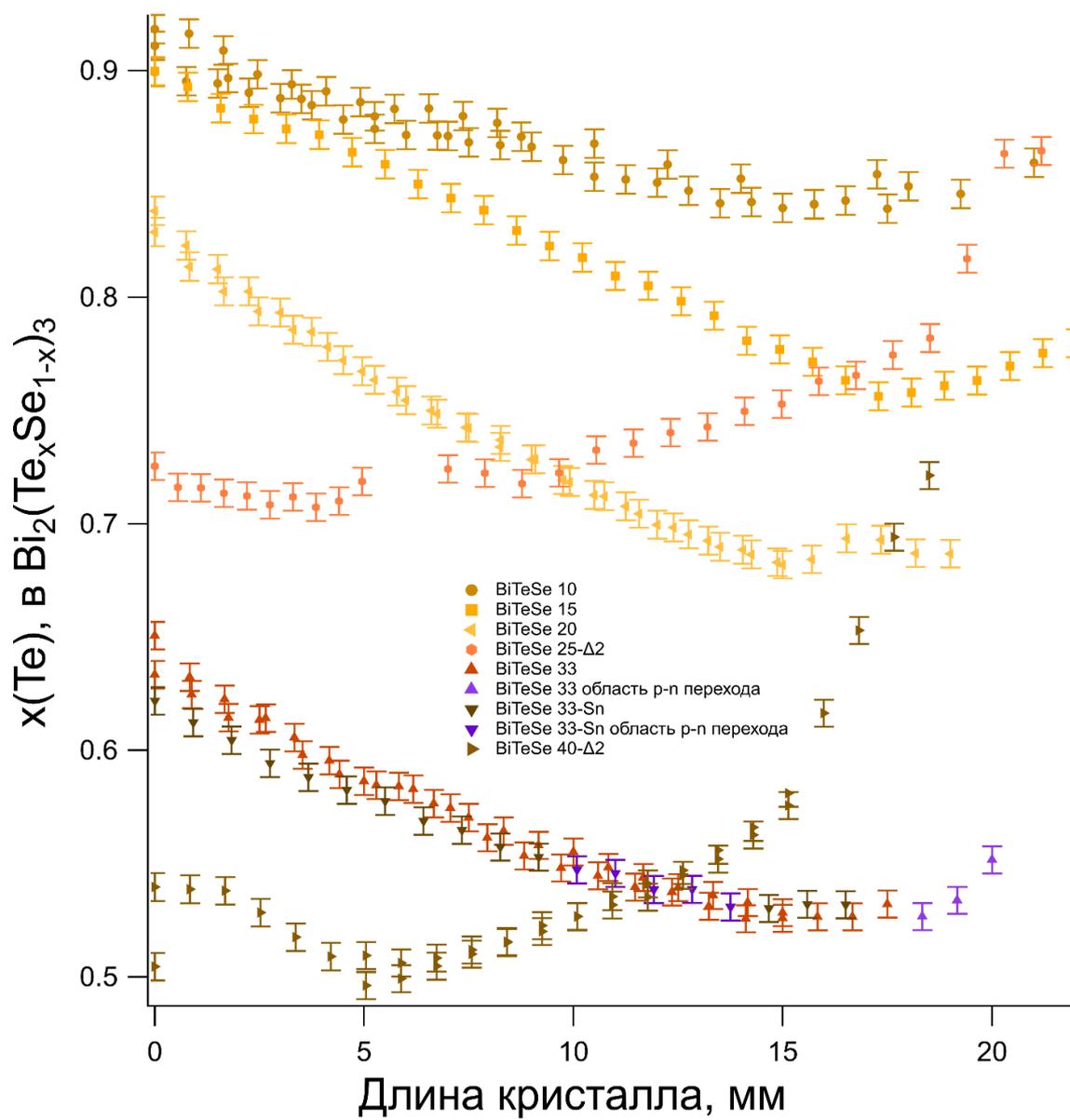
1. Направленной кристаллизацией расплава синтезированы кристаллы твердых растворов в тройных взаимных системах $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ и $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$. Установлено, что для систем с катионным замещением необходимо использовать расплав, обогащенный 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.

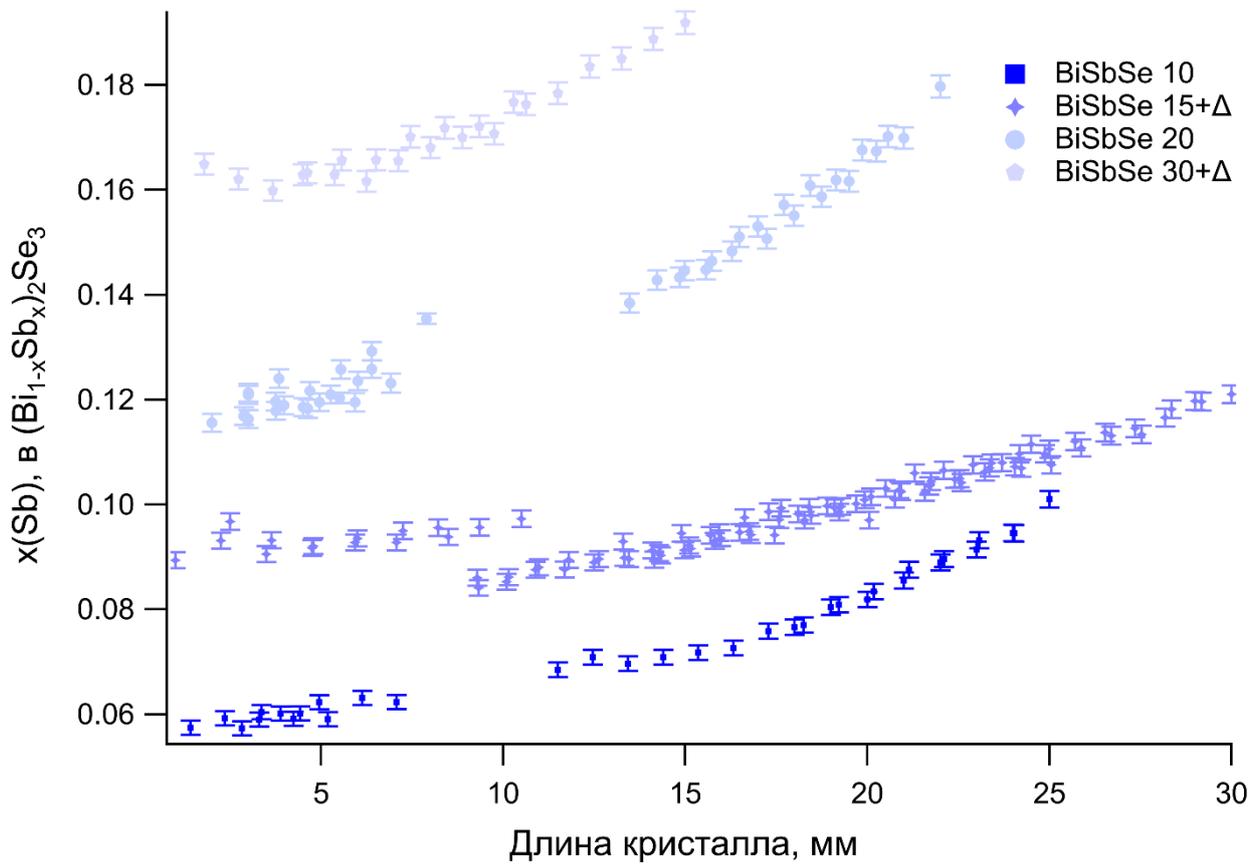
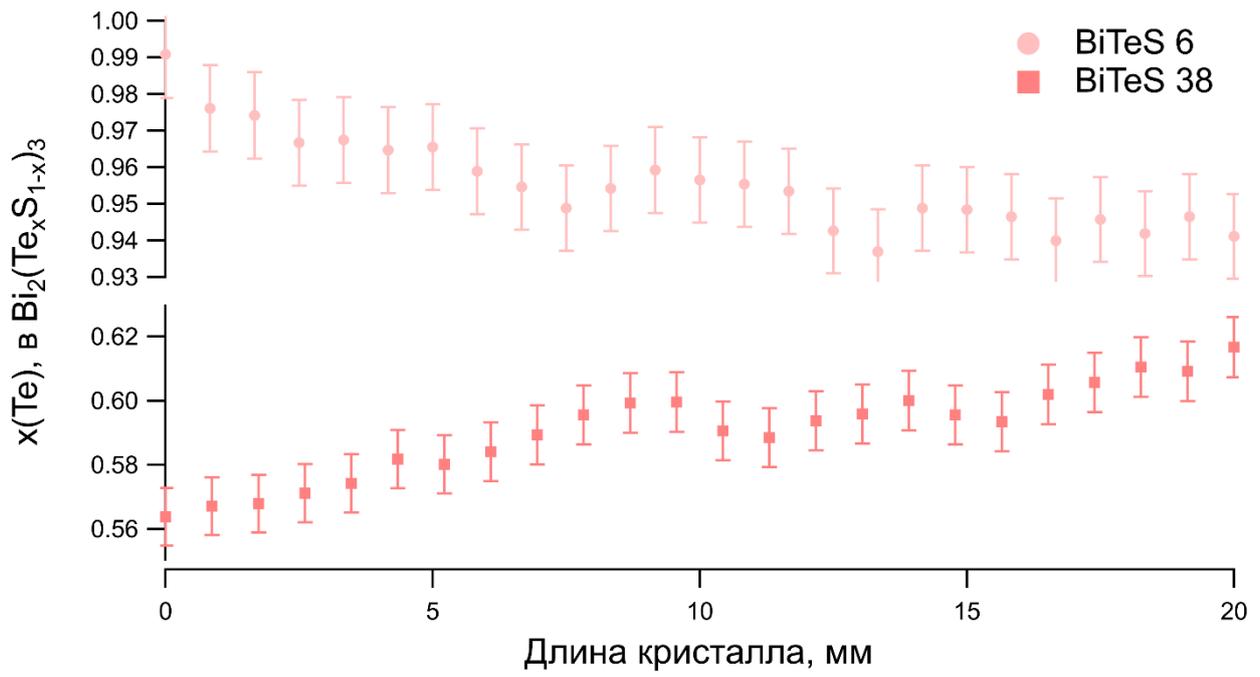
5. Твердые растворы $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$, $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$, $\text{Sb}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$ и $\text{Bi}_2(\text{Te}_y\text{Se}_{1-y})_3$ со структурой тетрадимита во всей области существования являются топологическими изоляторами. При изменении 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.

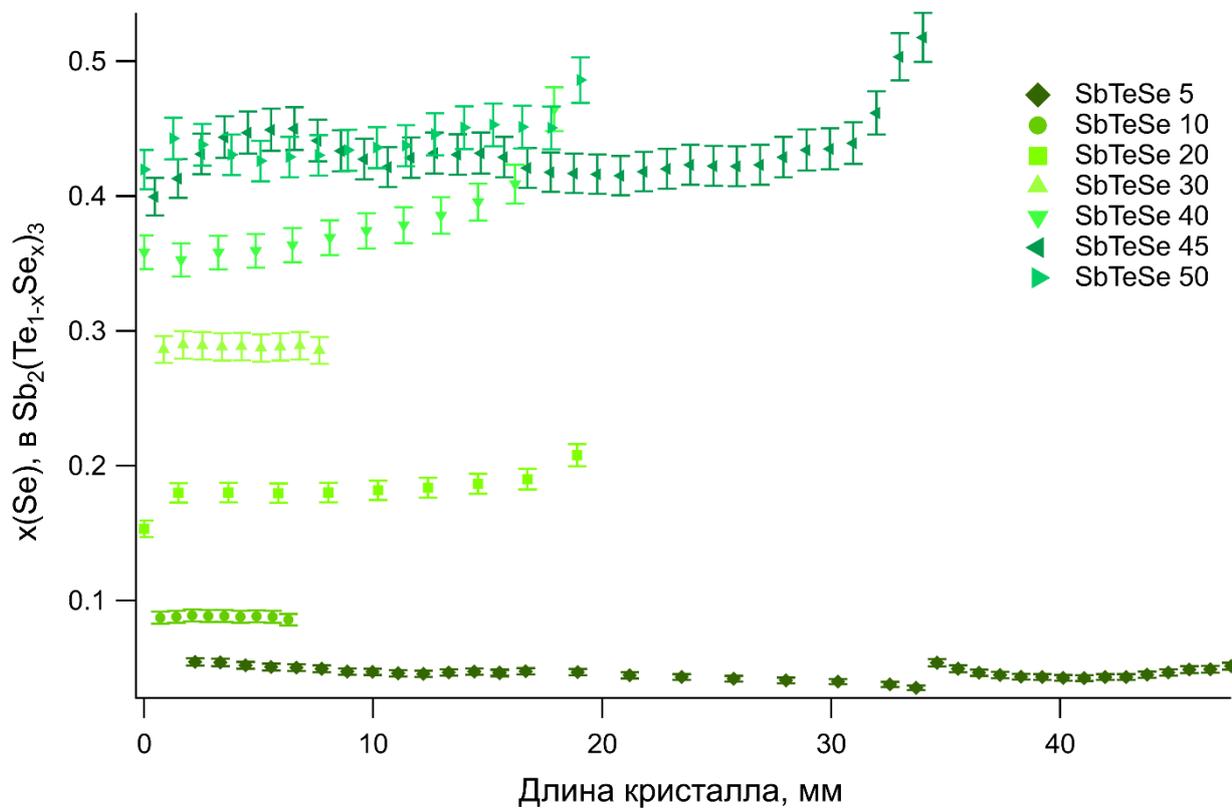
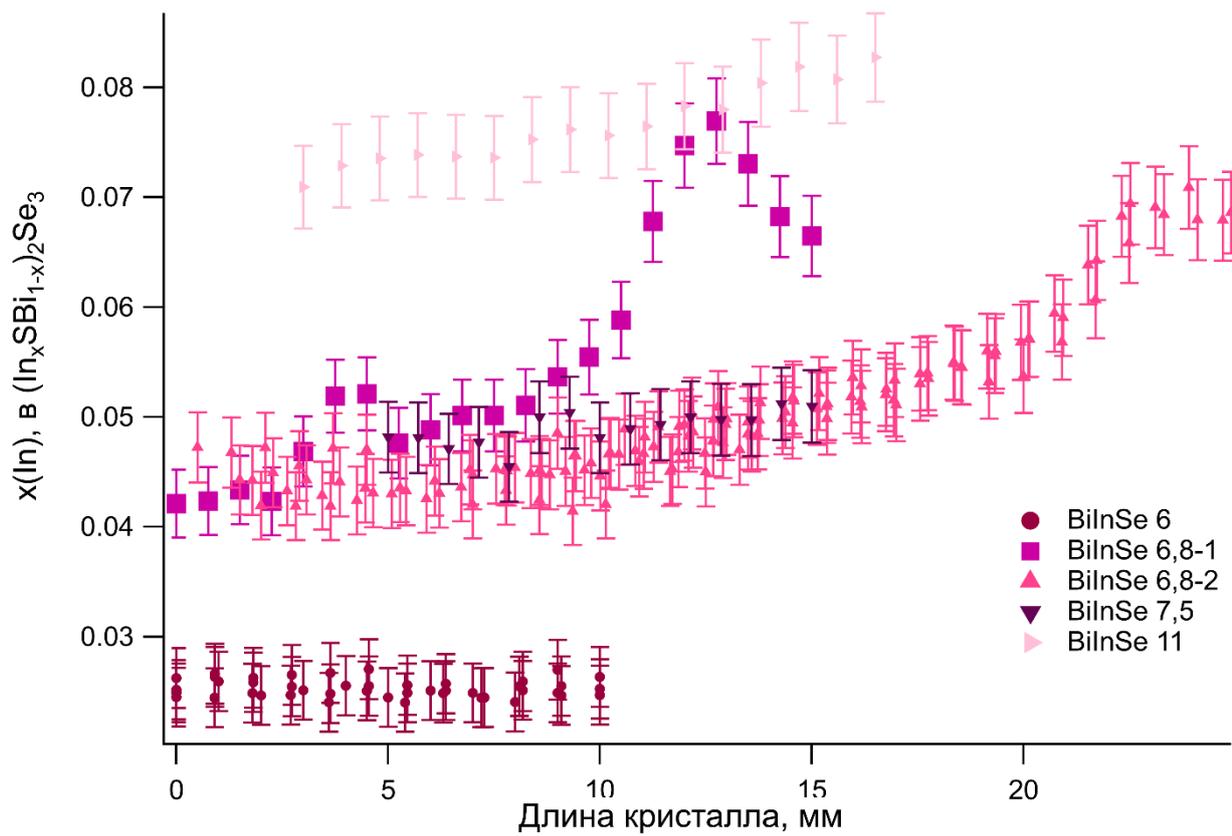
Приложение

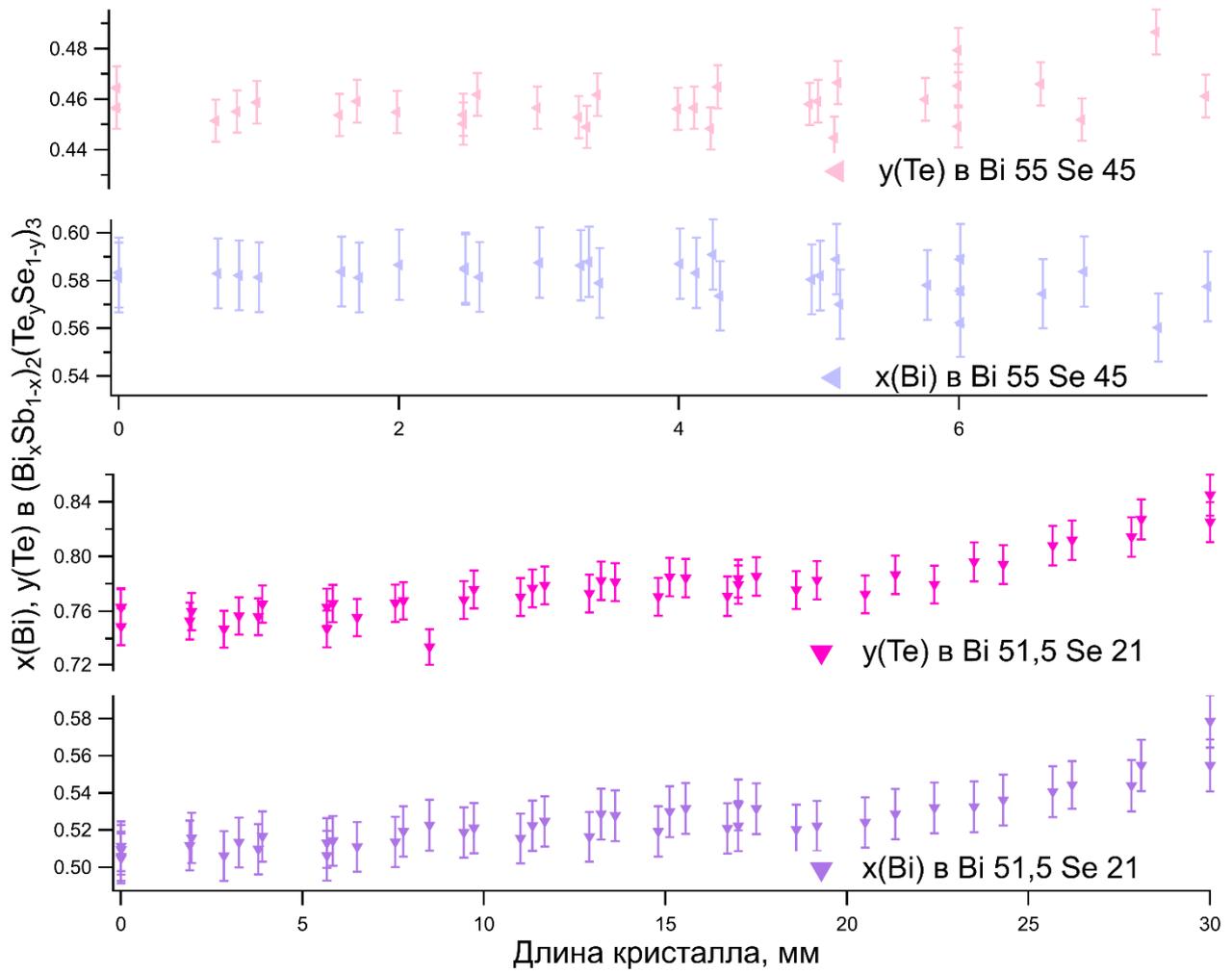
Приложение 1. Дополнительные распределения составов по длине кристалла для некоторых образцов из систем $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$, $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{In}_2\text{Se}_3$ (фиолетовым выделены области p - n переходов для кристаллов BiTeSe 33, BiTeSe 33-Sn, «В» BiSbTe 7,5 и Bi 80 Se 40), полученные с помощью РФЛА.

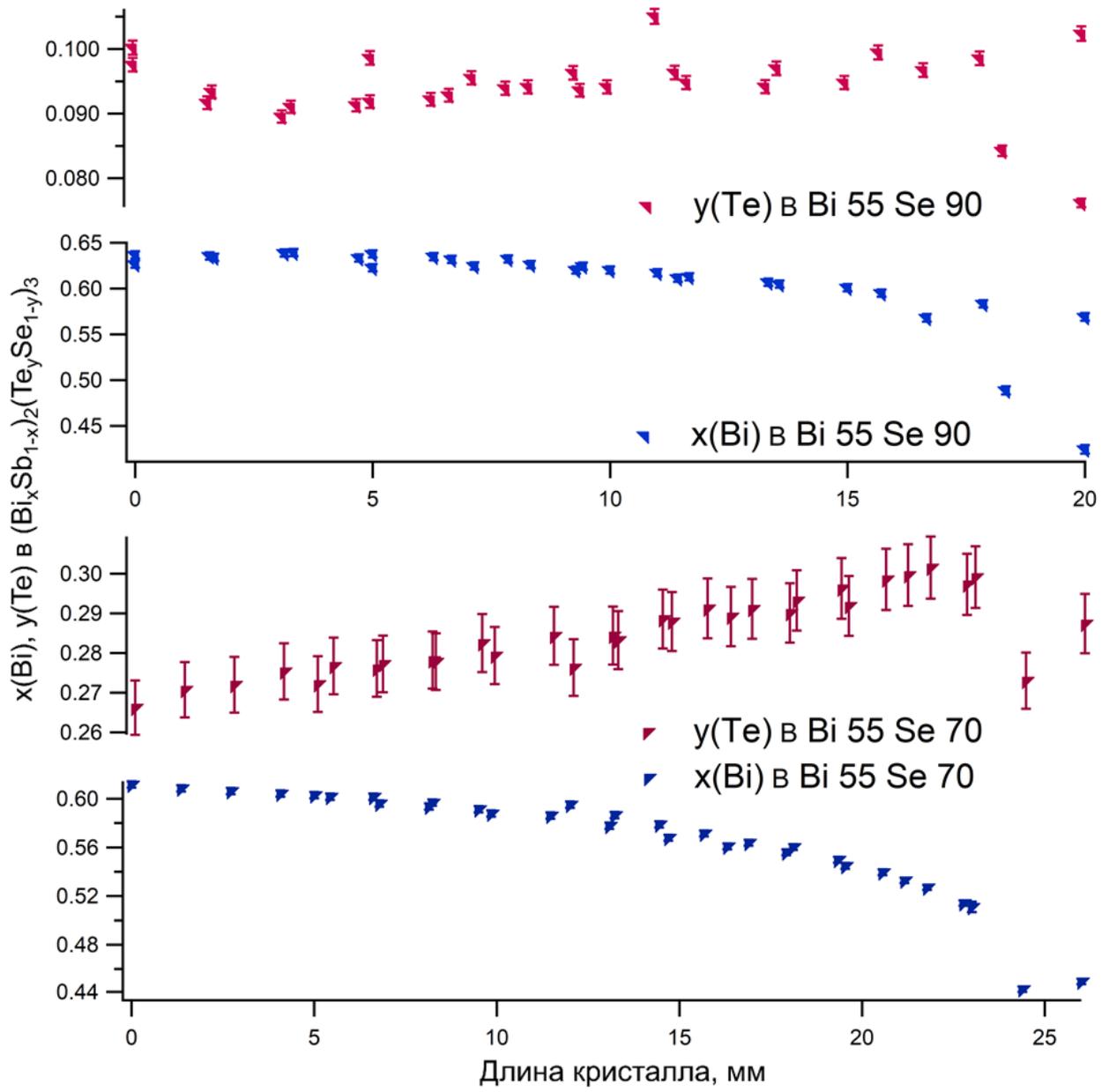


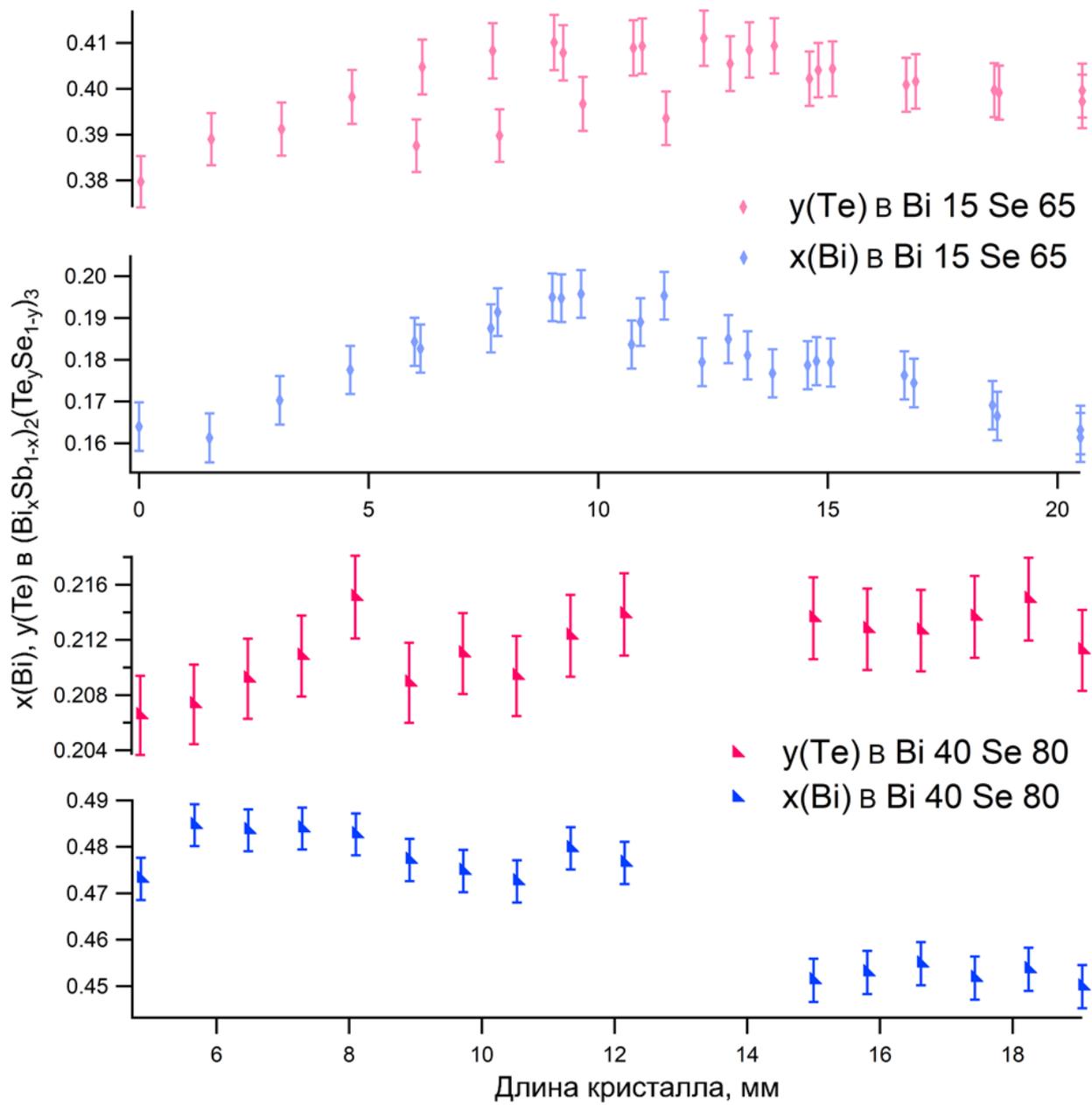


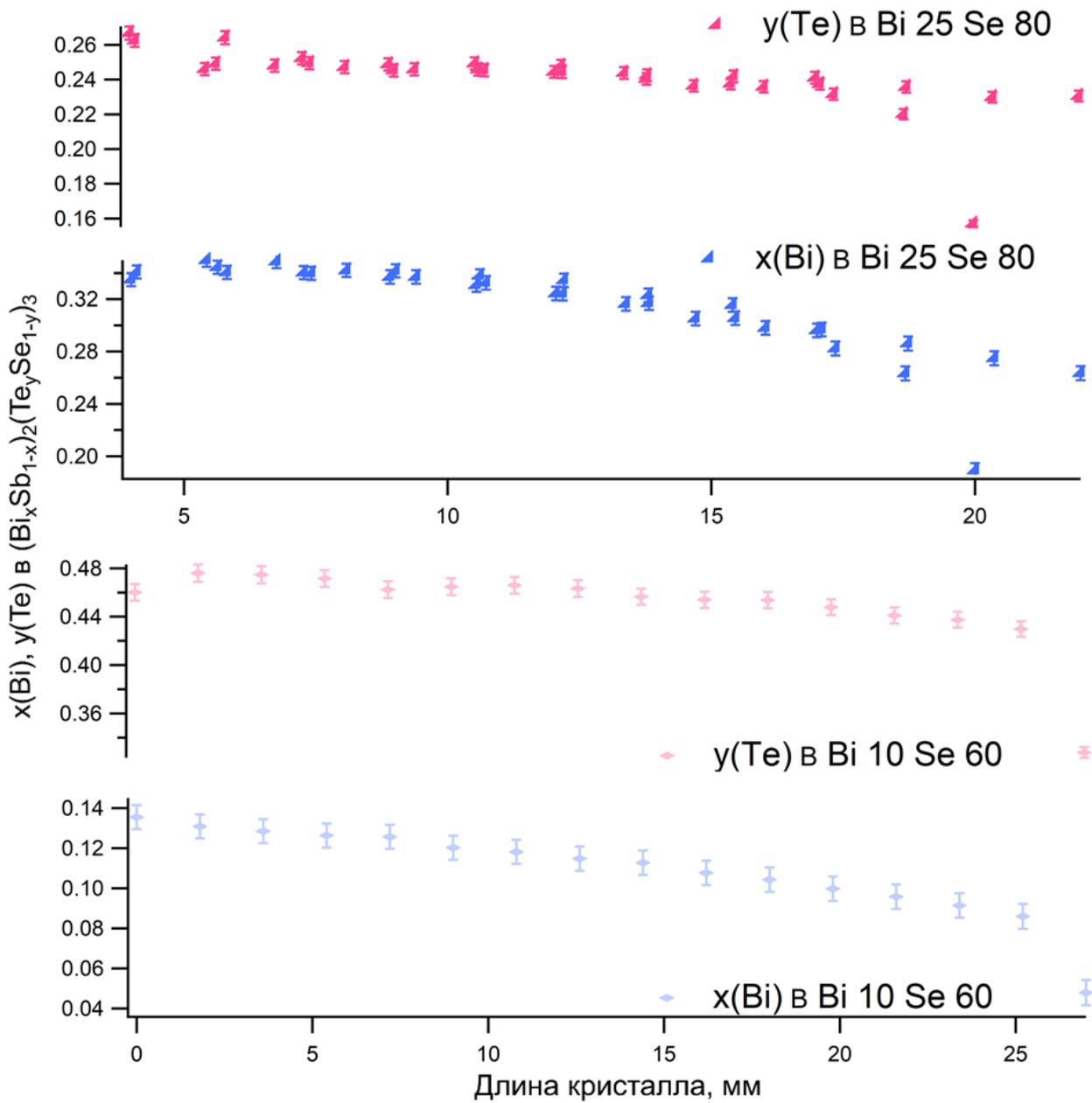


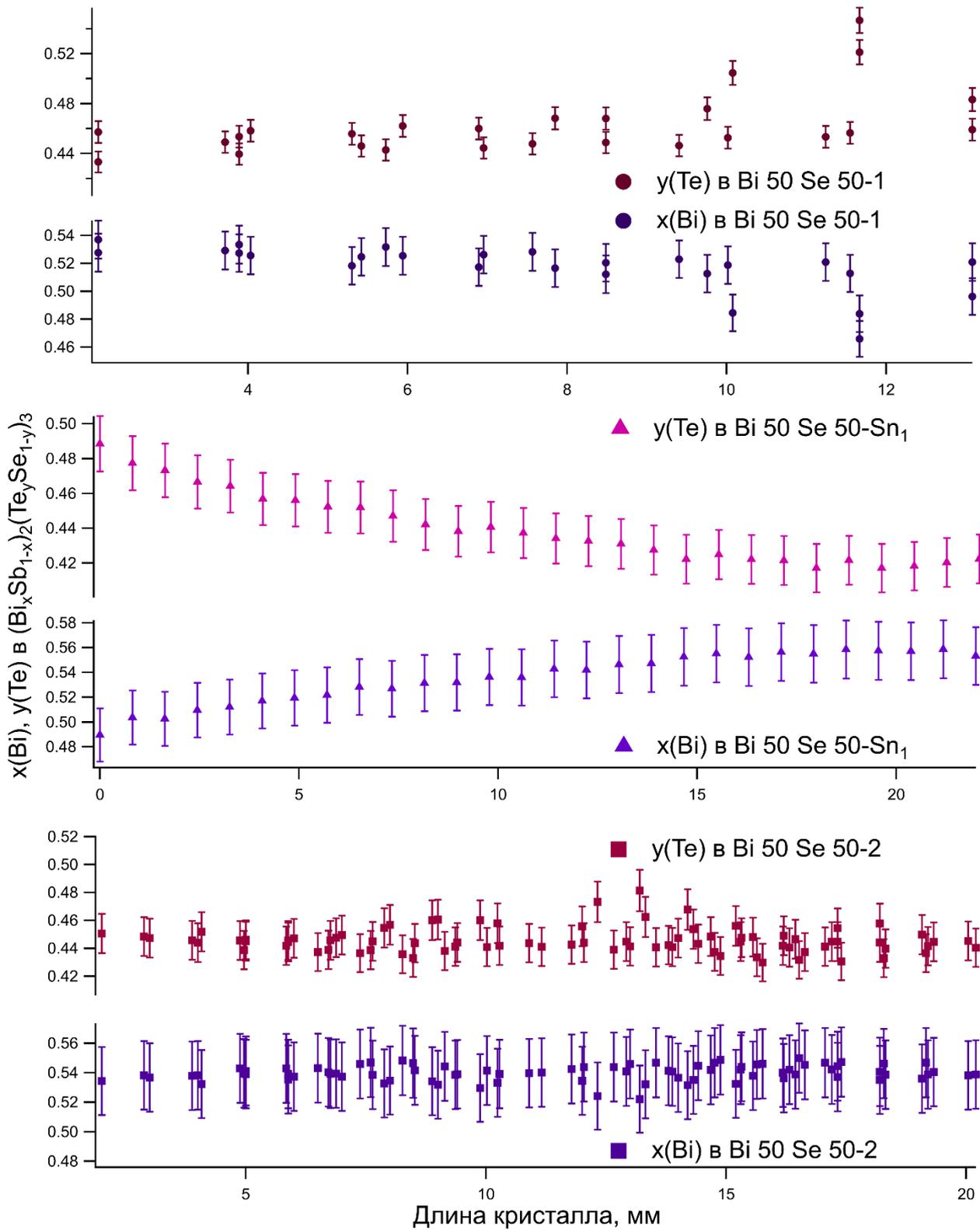


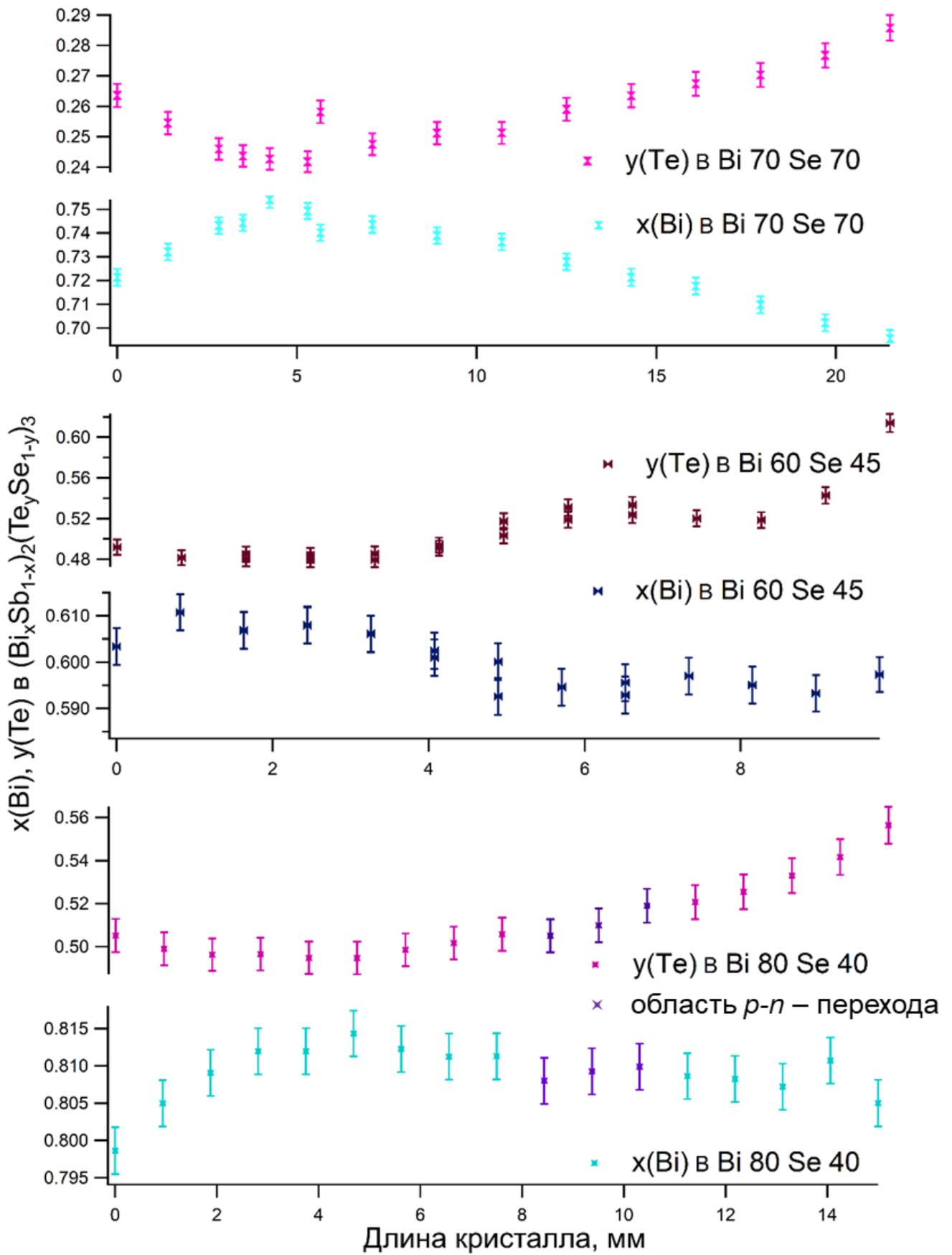


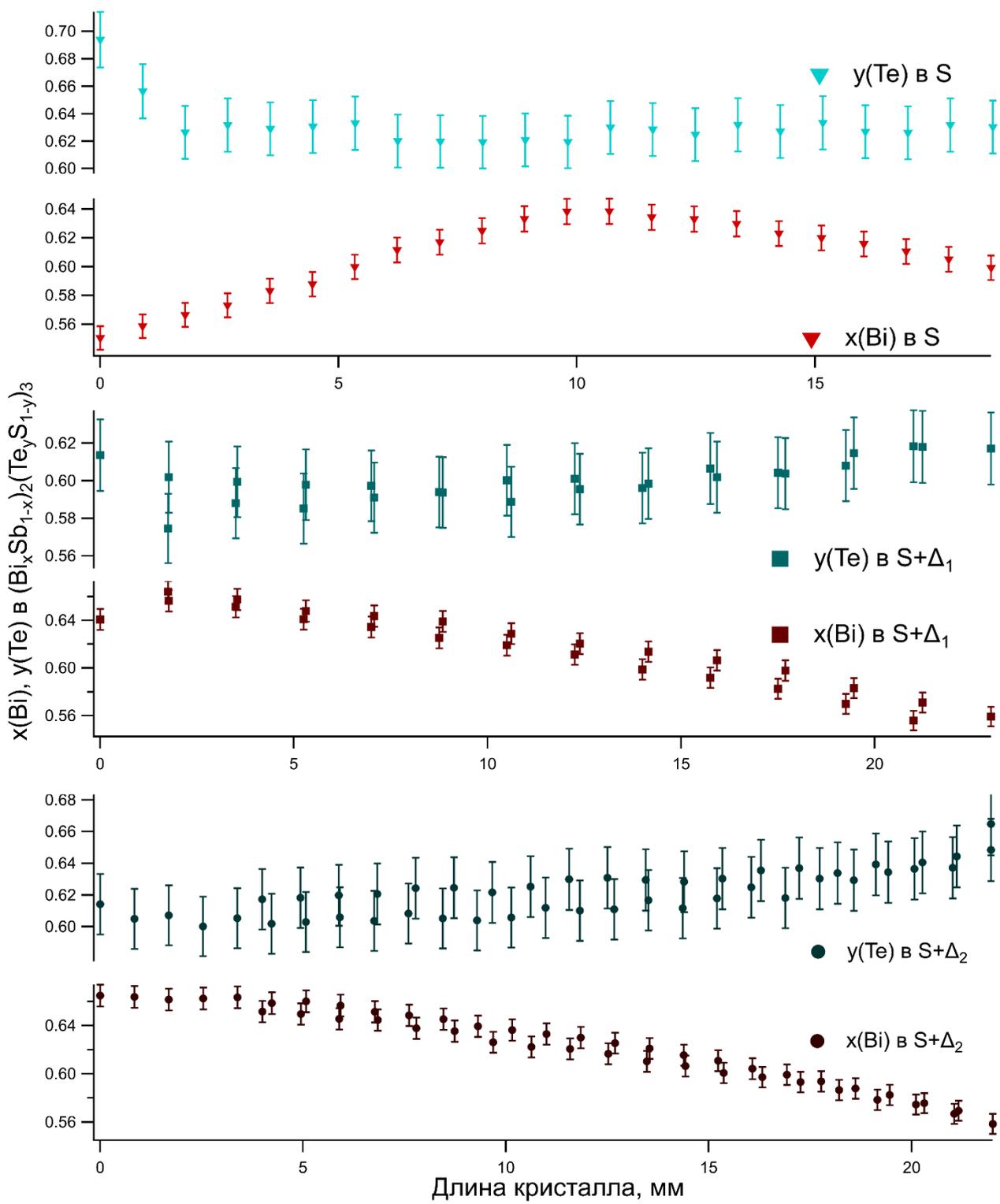


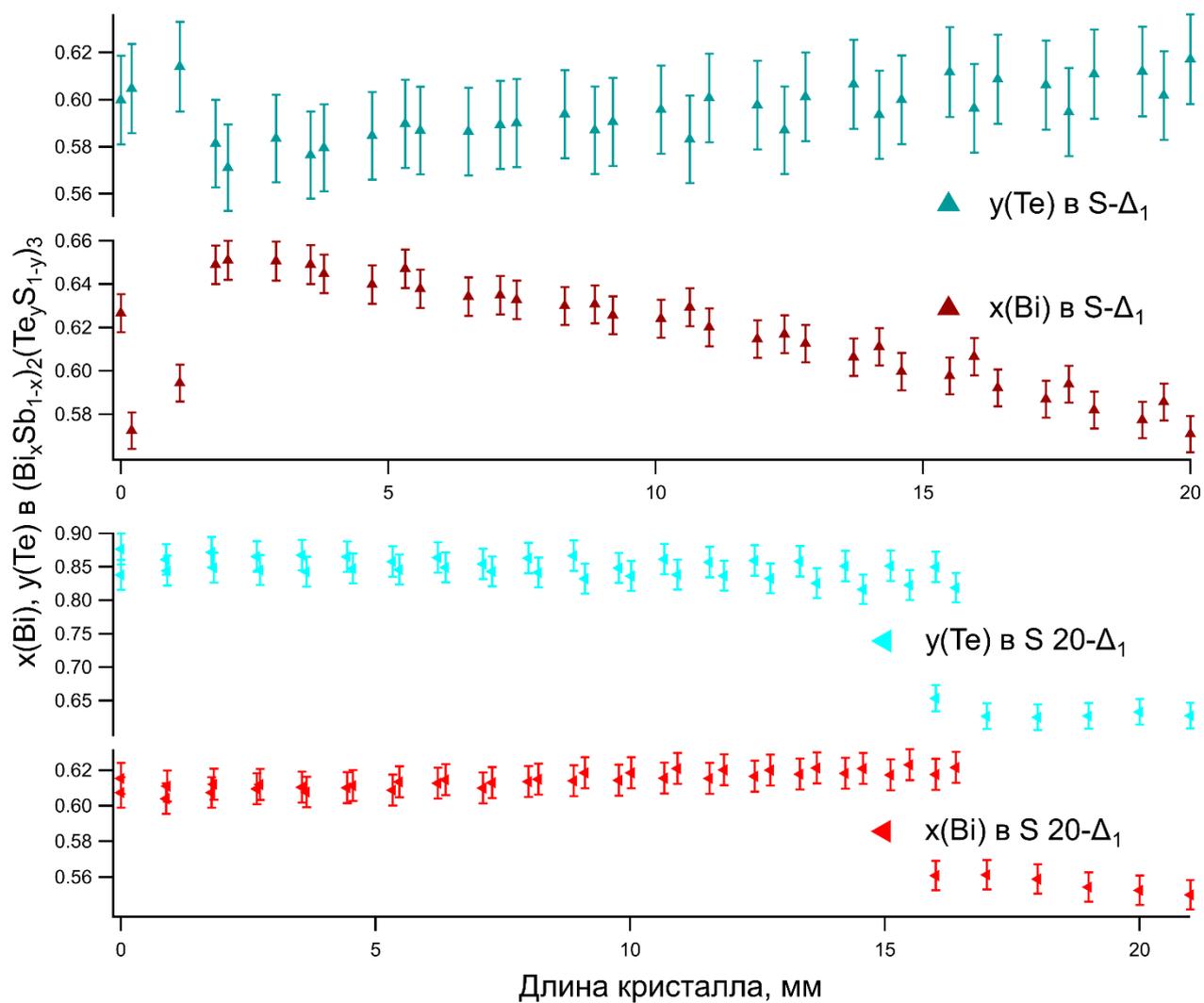


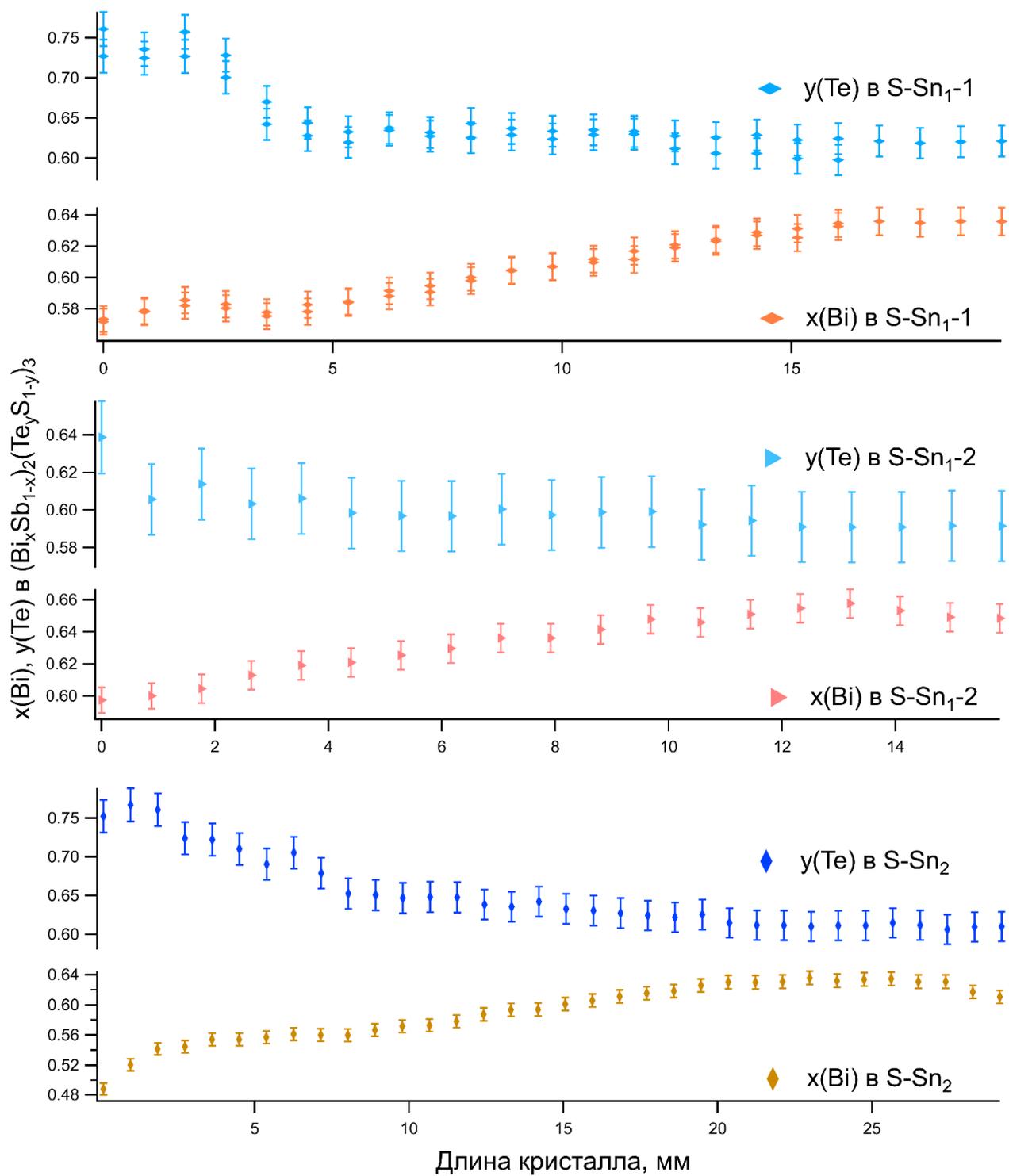












Благодарности

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

Список литературы

- 1) Hofmann Ph. Surface Electronic Structure of Topological Insulators. In: Ortmann F., Roche S., Valenzuela S. Topological insulators: Fundamentals and perspectives. John Wiley & Sons: USA, 2015. P. 191–215.
- 2) Волков Б.А., Панкратов О. А. Двумерные безмассовые электроны в инверсном контакте. // Журн. Письма в ЖЭТФ. 1985. Т. 42. №4. С. 145-148.
- 3) Haijun Zh., Chao-Xing L., Xiao-Liang Q., Xi D., Zhong F., Shou-Cheng Zh. Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac cone on the surface. // Nature Phys. 2009. V.5. P. 438-442.
- 4) Lin Y.M., Rabin O., Cronin, S.B., Ying J.Y., Dresselhaus M.S. Semimetal-semiconductor Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac cone on the surface properties. // Appl. Phys. Lett. 2002. V.81. P. 2403–2405.
- 5) 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).
- 6) Liu J., Hsieh T. H., Wei P., Duan W., Moodera J., Fu L. Spin-filtered edge states with an electrically tunable gap in a two-dimensional topological crystalline insulator. // Nat. Mater. 2014. V. 13. Iss. 2. P. 178-183.
- 7) Volobuev V.V., Mandal P.S., Galicka M., Caha O., Sánchez-Barriga J., Di S.D., Varykhalov A., Khair A., Picozzi S., Bauer G. Giant Rashba splitting in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ (111) topological crystalline insulator films controlled by Bi doping in the bulk. // Adv. Mater. 2017. V. 29. Iss. 3. P. 1604185 (1-9).
- 8) Weng H.M., Dai X., Fang Z. Transition-metal pentatelluride ZrTe_5 and HfTe_5 : A paradigm for large-gap quantum spin Hall insulators. // Phys. Rev. X. 2014. V. 4. Iss. 1. P. 339-345.
- 9) Zhang Y., Wang C.L., Yu L., Liu G.D., Liang A.J., Huang J.W., Nie S.M., Sun X., Zhang Y.X., Shen B. Electronic evidence of temperature-induced Lifshitz transition and topological nature in ZrTe_5 . // Nat. Commun. 2017. V. 8. P. 15512 (1-9).
- 10) Yuan X., Zhang C. Liu, Y.W., Narayan A., Song C.Y., Shen S.D., Sui X., Xu J., Yu H.C., An Z.H., Zhao J., Sanvito S., Yan H. Observation of quasi-two-dimensional Dirac fermions in ZrTe_5 . // NPG Asia Mater. 2016. V.8. Iss. 11. P. e325 (1-9).
- 11) Burkov, A.A., Balents, L. Weyl semimetal in a topological insulator multilayer. // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 107. Iss. 12. P. 127205 (1-4).

- 12) Weng H.M., Fang C., Fang Z., Bernevig B.A., Dai X. Weyl semimetal phase in non-centrosymmetric transition-metal monophosphides. // *Phys. Rev. X*. 2015. V. 5. Iss. 1. P. 011029 (1-10).
- 13) Xu S.Y., Belopolski I., Alidoust N., Neupane M., Bian G., Zhang C.L., Sankar R., Chang G.Q., Yuan Z.J., Lee C.C., Huang Sh.M., Zheng H., Ma J., Sanchez D.S., Wang B.K., Bansil A., Chou F., Shibaev P.P., Lin Hs., Jia Sh., Hasan M.Z. Discovery of a Weyl fermion semimetal and topological Fermi arcs. // *Science*. 2015. V. 349. Iss. 6248. P. 613–617.
- 14) Soluyanov A.A., Gresch D., Wang Z.J., Wu Q.S., Troyer M., Dai X., Bernevig B.A. Type-II Weyl semimetals. // *Nature*. 2015. V. 527. Iss. 7579. P. 495–498.
- 15) Wu Y., Mou D.X., Jo N.H., Sun K.W., Huang L.N., Bud'ko S.L., Canfield P.C., Kaminski A. Observation of Fermi arcs in the type-II Weyl semimetal candidate WTe₂. // *Phys. Rev. B*. 2016. V. 94. Iss. 12. P. 121113 (1-5).
- 16) Зайцев-Зотов С.В., Кон И.А. Неквадратичное поперечное магнетосопротивление дираковского полуметалла с узловой линией InBi. // *Письма в ЖЭТФ*. 2020. Т. 111. №1. С. 45-49.
- 17) Yu R., Fang Z., Dai X., Weng H. Topological nodal line semimetals predicted from first-principles calculations. // *Front. Phys*. 2017. V. 12. P. 1-14.
- 18) Hsieh, D., Xia, Y., Qian, D., Wray, L., Dil, J.H., Meier, F., Osterwalder, J., Patthey, L., Checkelsky, J.G., Ong, N.P., Fedorov A.V., Lin H., Bansil A., Grauer D., Hor Y.S., Cava R.J., Hasan M.Z. A tunable topological insulator in the spin helical Dirac transport regime. // *Nature*. 2009. V. 460. Iss. 7259. P. 1101–1105.
- 19) Mishra S.K., Satpathy S., Jepsen O. Electronic structure and thermoelectric properties of bismuth telluride and bismuth selenide. // *J. Phys. Condens. Matter*. 1997. V. 9. Iss. 2. P. 461–470.
- 20) Tan J., Kalantarzadeh K., Wlodarski W., Bhargava S., Akolekar D., Holland A., Rosengarten G. Thermoelectric Properties of Bismuth Telluride Thin Films Deposited by Radio Frequency Magnetron Sputtering. // *Microtechnologies for the New Millennium (Proceedings on SPIE 5836)*. Smart Sensors, Actuators, and MEMS II. Spain. Sevilla. May 9–11, 2005. P. 711–718.
- 21) He H., Tai L., Wu H., Wu D., Razavi A., Gosavi T. A., Walker E. S. Conversion between spin and charge currents in topological-insulator/nonmagnetic-metal systems. // *Phys. Rev. B: Condens. Matter*. 2021. V. 104. V. 22. P. L220407 (1-6).
- 22) Qi X.L., Zhang S.C. The quantum spin Hall effect and topological insulators. // *Phys. Today*. 2010. V. 63. Iss. 1. P. 33–38.

- 23) Ивлиева В.И. Исследования разрезов Sb_2Te_3 - Sb_2S_3 и $Sb_2Te_{2,9}$ - Sb_2S_3 тройной взаимной системы Sb-Te-S. // Ж. Неорганические материалы. 1971. Т. 7. С. 1334-1337
- 24) Kushwaha S.K., Pletikosić I., Liang T., Gyenis A., Lapidus S.H., Tian Y., Cava R.J. Sn-doped $Bi_{1.1}Sb_{0.9}Te_2S$ bulk crystal topological insulator with excellent properties. // J. Nature communications. 2016. V. 7. Iss. 1. P. 1-9.
- 25) Абрикосов Н. Х., Банкаина В. Ф., Порецкая Л. В., Скуднева Е. В., Чижевская С. Н. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука. 1975. 167.
- 26) Martinez G., Piot B.A., Nakl M., Potemski M., Hor Y.S., Materna A, Orlita M. Determination of the energy band gap of Bi_2Se_3 . // Sci. Rep. 2017. V. 7. I.1. P. 1-5.
- 27) Rönnlund B., Beckman O., Levy H.. Doping properties of Sb_2Te_3 indicating a two valence band model. // J. Phys. Chem. Solids. 1965. V. 26. I.8. P. 1281-1286.
- 28) Michiardi M., Aguilera I., Bianchi M., Carvalho V.E., Ladeira L.O., Teixeira N.G., Hofmann P. Bulk band structure of Bi_2Te_3 . // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. I. 7. P. 075105.
- 29) Dumon A., Lichanot A., Gromb S. Propriétés électroniques du séléniure de bismuth Bi_2Se_3 fritté: domaine d'existence // Journal de Chimie Physique. 1973. Т. 70. С. 1546-1554.
- 30) Scherrer H., Martin-Lopez R., Lenoir B., Dauscher A., Scherrer S. Thermoelectric materials of P and N type from the (Bi, Sb, Te) phase diagram. // XX International Conference on IEEE. Proceedings ICT 2001. In Thermoelectrics. 2001. P. 13-17.
- 31) 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. // J. Phys. Chem. Solids. 1969. V. 30. Iss. 3. P. 719-731.
- 32) Л.В. Порецкая, И.Х. Абрикосов, В.М. Глазов. Исследование системы Sb-Te в области соединения Sb_2Te_3 в твердом и жидком состояниях. // Ж. Неорг. Химии. 1963. Т. 8. № 5. С. 1196 -1198.
- 33) Caputo M., Panighel M., Lisi S., Khalil L., Santo G. D., Papalazarou E., Babanly M.B., Hruban A., Konczykowski M., Krusin-Elbaum L., Aliev Z.S., Otrokov M.M., Politano A., Chulkov E.V., Arnau A., Marinova V., Das P.K., Fujii J., Vobornik I., Perfetti L., Mugarza A., Goldoni A., Marsi M. Manipulating the topological interface by molecular adsorbates: adsorption of Co-phthalocyanine on Bi_2Se_3 . // Nano Lett. 2016. V. 16. Iss. 6. P. 3409-3414.
- 34) William, M.H. CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press: Boca Raton, USA, 2011. P. 2704.
- 35) Pierre Villars (Chief Editor). Pauling file. In: Inorganic solid phases, SpringerMaterials (online database) <http://www.himikatus.ru/art/phase-diagr1/diagrams.php>; 2016 [Springer, Heidelberg (ed.) SpringerMaterials].

- 36) Крегер Ф. и др. Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир. 1969. 654.
- 37) Caillat T., Carle M., Perrin D., Scherrer H., Scherrer S. Study of the Bi-Sb-Te ternary phase diagram. // *J. Phys. Chem. Solids*. 1992. V. 53. Iss. 2. P. 227-232.
- 38) Abrikosov N.K., Bankina V.F., Kolomoets L.A., Dzhaliashvili N.V. Deviation of the solid solution from the stoichiometric cross-section $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ in the $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ composition region. // *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 1977. V. 13. Iss. 5. P. 827-829.
- 39) Matsumura A., Hayashi A. On the Equilibrium Phase Diagram of Bi-Sb-Te System. // *Sumitomo Elect. Tech. Rev.* 1968. V. 11. P. 103-111.
- 40) Abrikosov N.K., Bankina V.F., Kolomoets L.A. Deviation of the Solid Solution from the Stoichiometric Cross-Section $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ for a Relationship $\text{Bi} : \text{Sb} = 1 : 2$ and $2 : 1$. // *Izv. Akad. Nauk SSSR. Neorg. Mater.* 1978. V. 14. Iss. 2. P. 247-249.
- 41) Bouanani H.G., Eddike D., Liautard B., Brun G. Solid state demixing in $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ and $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-In}_2\text{Se}_3$ phase diagrams. // *Mater. Res. Bull.* 1996. V. 31. Iss. 2. P. 177-187.
- 42) McHugh J.P., Tiller W.A. Solid-liquid phase equilibria in the pseudo-binary system $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$. // *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.* 1959. V. 215. Iss. 4. P. 651-655.
- 43) Dumas J.F., Brun G., Liautard B., Tedenac J.C., Maurin, M. New contribution in the study of the $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ system. // *Thermochim. Acta.* 1987. V. 122. Iss. 1. P. 135-141.
- 44) Соколов О.Б., Скипидаров С.Я., Дуванков Н.И., Шабунина Г.Г. Химические реакции и термоэлектрические свойства на разрезе $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$. // *Термоэлектричество*. 2005. № 2. С. 79-86.
- 45) Küpers M., Konze P. M., Meledin A., Mayer J., Englert U., Wuttig M., Dronskowski R. Controlled crystal growth of indium selenide, In_2Se_3 , and the crystal structures of $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$. // *Inorganic chemistry*. 2018. V. 57. Iss. 18. P. 11775-11781.
- 46) Likforman, A., Fourcroy, P. H., Guittard, M., Flahaut, J., Poirier, R., & Szydlo, N. (1980). Transitions de la forme de haute température α de In_2Se_3 , de part et d'autre de la température ambiante. *Journal of Solid State Chemistry*, 33(1), 91-97.
- 47) Belotskii D.P., Demyanchuk N.V. Study of the bismuth selenide-indium selenide ($\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-In}_2\text{Se}_3$) system. *Inorganic Materials (translated from Neorganicheskie Materialy)* 5 (1969) 1289-1291.
- 48) Абрикосов Н.Х., Ивлиева В.И. Исследование фазового равновесия в системах, образованных халькогенидом сурьмы. // *Доклады АН СССР*. 1964. Т. 159. № 6. С. 1326-1329.
- 49) Кузнецов В.Г., Палкина К.К., Рещикова А.А. Исследование системы $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Sb}_2\text{Se}_3$. // *Изв. АН СССР. Неорг. Матер.* 1968. Т. 4. № 5. С. 670-677.

- 50) Jafarov Y. I., Babanly M. B., Amiraslanov I. R., Gasimov V. A., Shevelkov A. V., Aliev Z. S. Study of the $3\text{Tl}_2\text{S} + \text{Sb}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow 3\text{Tl}_2\text{Te} + \text{Sb}_2\text{S}_3$ reciprocal system. // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. V. 582. P. 659-669.
- 51) Reimann J., Gdde J., Kuroda K., Chulkov E. V., Hfer U. Spectroscopy and dynamics of unoccupied electronic states of the topological insulators Sb_2Te_3 and $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}$. // *Physical Review B*. 2014. V. 90. I. 8. P. 081106.
- 52) Grauer D., Xia Y., Qian D., Hsieh D., Wray L., Pal A., Lin H., Bansil A., Hor Y. S., Cava R. J., Hasan M. Z. Observation of a large-gap topological-insulator class with a single Dirac cone on the surface. // *Nature physics*. 2009. V. 5. I. 6. P. 398.
- 53) D'yachkova, J. B. // *Trudy Inst. Mineral., Geokhim. i. Kristalloghim. Redkikh Elementov*. 1961. V. 7. P. 150.
- 54) Бегларян М. Л., Абрикосов Н. Х. Исследование системы $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{—Bi}_2\text{S}_3$. // *Докл. АН СССР*. 1959. V. 128. I. 2. P. 345-347.
- 55) Neumann G., Scheidegger R. Uber die existenz verschiedener phasen im quasibinaren system $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3$. // *Helvetica Physica Acta*. 1967. V. 40. I. 3. P. 293-300.
- 56) Godovikov A.A., Пыашева N.A.: Phase Diagram of the System Bi-Bi₂S₃-Bi₂Se₃, Laitakarite and Ikunolite. *Geologiya Rudnykh Mestorozhdenii (Geology of Ore Deposits)* 9 (1967) 84-86
- 57) Абрикосов Н. Х., Бегларян М. Л. Исследование системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Bi}_2\text{S}_3$. // *Докл. АН СССР*. 1959. V. 129. I. 1. P. 145-147.
- 58) Кузнецов В.Г., Канищева А.С. Рентгенографическое исследование сплавов системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Bi}_2\text{S}_3$. // *Неорганические материалы*. V. 6. I. 7. P. 1268-1271.
- 59) Soonpaa, H. H. Anisotropy of the electrical conductivity and the seebeck coefficient of $\text{Bi}_8\text{Te}_7\text{S}_5$. // *Journal of Applied Physics*. 1962. V. 33. Iss. 8. P. 2542-2546.
- 60) Glatz A. C. The $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3$ 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.
- 61) Kitakaze, A. Phase relation of some sulfide systems-(3). // *Mem. Fac. Eng. Yamaguchi Univ*. 2017. V. 68. P. 1-31.
- 62) Kuznetsov V.G., Palkina, K.K. Phase Relations and Structure of Alloys in the Systems $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$ and $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Se}_3$. // *Zh. Neorg. Khim*. 1963. V. 8. Iss. 5. P. 1204–1218.
- 63) Палкина К.К., Кузнецов В.Г. Исследование микроструктуры сплавов систем $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$, $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Se}_3$ и растворимости Bi_2Te_3 в Sb_2Se_3 . // *Неорг. матер*. 1965. Т. 1. № 168. С. 68-76.

- 64) Бондарь Н.М., Рентгенографическое исследование системы $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$. Изв. АН СССР. Неорг. Матер. 1966. Т. 2. № 37. С. 37-42.
- 65) Luk'yanova L. N., Kutasov V. A., Konstantinov P. P. Multicomponent n-(Bi,Sb)₂(Te,Se,S)₃ solid solutions with different atomic substitutions in the Bi and Te sublattices. // *Physics of the Solid State*. 2008. V. 50. Iss. 12. P. 2237-2244.
- 66) Liu W., Lukas K. C., McEnaney K., Lee S., Zhang Q., Opeil C. P., Ren Z. Studies on the $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3$ system for mid-temperature thermoelectric energy conversion. // *Energy & Environmental Science*. 2013. V. 6. Iss. 2. P. 552-560.
- 67) Cook N. J., Ciobanu C. L., Wagner T., Stanley C. J. Minerals of the system Bi-Te-Se-S related to the tetradymite archetype: review of classification and compositional variation. // *The Canadian Mineralogist*. 2007. V. 45. Iss. 4. P. 665-708.
- 68) Grauer D. C., Hor Y. S., Williams A. J., Cava R. J. Thermoelectric properties of the tetradymite-type $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S-Sb}_2\text{Te}_2\text{S}$ solid solution. // *Materials Research Bulletin*. 2009. V. 44. Iss. 9. P. 1926-1929.
- 69) Heremans J.P., Cava R.J., Samarth N. Tetradymites as thermoelectrics and topological insulators. // *J. Nature Reviews Materials*. 2017. V. 2. Iss. 10. P. 1-21.
- 70) Ando Y. Topological insulator materials. // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2013. V. 82. Iss. 10. P. 102001 (1-36).
- 71) Carey J. J., Allen J. P., Scanlon D. O., Watson G. W. The electronic structure of the antimony chalcogenide series: Prospects for optoelectronic applications. // *J. Solid State Chem.* 2014. V. 213. P. 116-125.
- 72) 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).
- 73) Jia S., Beidenkopf H., Drozdov I., Fucillo M.K., Seo J., Xiong J., Cava, R.J. Defects and high bulk resistivities in the Bi-rich tetradymite topological insulator $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{2-x}\text{Se}$. // *Phys. Rev. B*. 2012. V. 86. Iss. 16. P. 165119 (1-7).
- 74) Ren Z., Taskin A.A., Sasaki S., Segawa K., Ando Y. Optimizing $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ solid solutions to approach the intrinsic topological insulator regime. // *Phys. Rev. B*. 2011. V. 84. Iss. 16. P. 165311 (1-6).
- 75) Scanlon D.O., King P.D.C., Singh R.P., De La Torre A., Walker S.M., Balakrishnan G., Catlow C.R.A. Controlling Bulk Conductivity in Topological Insulators: Key Role of Anti-Site Defects. // *Adv. Mater.* 2012. V. 24. Iss. 16. P. 2154-2158.

- 76) Jia S., Ji H., Climent-Pascual E., Fuccillo M.K., Charles M.E., Xiong J., Ong N.P., Cava R.J. Low-Carrier-Concentration Crystals of the Topological Insulator $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$. // *J. Phys. Rev. B*. 2011. V. 84. Iss. 23. P. 235206.
- 77) Benbow R. L., Thuler M. R., Hurych Z., Lau K. H., Tong S. Y. Photoelectron diffraction from layered $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se}$. // *J. Phys. Rev. B*. 1983. V. 28. I. 8. P. 4160.
- 78) Anderson T. L., Krause H. B. Refinement of the Sb_2Te_3 and $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se}$ structures and their relationship to nonstoichiometric $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ compounds. // *J. Acta Crystallogr., Sect. B*. 1974. V. 30. I. 5. P. 1307-1310.
- 79) Pauling, L. The formula, structure, and chemical bonding of tetradymite, $\text{Bi}_{14}\text{Te}_{13}\text{S}_8$, and the phase $\text{Bi}_{14}\text{Te}_{15}\text{S}_6$. // *J. American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*. 1975. V. 60. Iss. 11-12. P. 994-997.
- 80) Ji H., Allred J.M., Fuccillo M.K., Charles M.E., Neupane M., Wray L.A., Cava R.J., et al. $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.6}\text{S}_{1.4}$: A topological insulator in the tetradymite family. // *J. Physical Review B*. 2012. V. 85. Iss. 20. P. 201103.
- 81) Cava R. J., Ji H., Fuccillo M. K., Gibson Q. D., Hor Y. S. Crystal structure and chemistry of topological insulators. // *Journal of Materials Chemistry C*. 2013. V. 1. Iss. 19. P. 3176-3189.
- 82) Qi X.L., Li R., Zang J., Zhang S.C. Inducing a magnetic monopole with topological surface States. // *Science*. 2009. V. 323. Iss. 5918. P. 1184–1187.
- 83) Qu D.X., Hor Y.S., Xiong J., Cava R.J., Ong N.P. Quantum oscillations and Hall anomaly of surface states in the topological insulator Bi_2Te_3 . // *Science*. 2010. V. 329. Iss. 5993. P. 821–824.
- 84) Li L. Preparation and Electromagnetic Properties of Doped and Compostied Topological Insulator Bi_2Se_3 . M.E. Dissertation. China. Southwest Jiaotong University. 2013.
- 85) Li J., Liua Y., White S.C., Wahl P., Xie X.M., Jiang M.H., Lin C.T. Single Crystal Growth and Transport Properties of Cu-Doped Topological Insulator Bi_2Se_3 . // *Phys. Procedia*. 2012. V. 36. P. 638–643.
- 86) Kuroda K., Arita M., Miyamoto K., Ye M., Jiang J., Kimura A., Shimada K. Hexagonally deformed Fermi surface of the 3D topological insulator Bi_2Se_3 . // *Phys. Rev. Lett*. 2010. V. 105. Iss. 7. P. 076802 (1-4).
- 87) Chen Y.L., Analytis J.G., Chu J.H., Liu Z.K., Mo S.K., Qi X.L., Zhang H.J., Lu D.H., Dai X., Fang Z., Zhang S.C., Fisher I.R., Hussain Z., Shen Z.-X. Experimental realization of a three-dimensional topological insulator, Bi_2Te_3 . // *Science*. 2009. V. 325. Iss. 5937. P. 178–181.

- 88) Ren Z., Taskin A.A., Sasaki S., Segawa K., Ando Y. Observations of two-dimensional quantum oscillations and ambipolar transport in the topological insulator Bi_2Se_3 achieved by Cd doping. // *Phys. Rev. B*. 2011. V. 84 Iss. 7. P. 2989–2996.
- 89) Checkelsky J.G., Hor Y.S., Cava R.J., Ong N.P. Bulk band gap and surface state conduction observed in voltage-tuned crystals of the topological insulator Bi_2Se_3 . // *Phys. Rev. Lett.* 2011. V. 106. Iss. 19. P. 196801 (1-4).
- 90) Hor Y.S., Checkelsky J.G., Qu D., Ong N.P., Cava R.J. Superconductivity and non-metallicity induced by doping the topological insulators Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3 . // *J. Phys. Chem. Solids*. 2011. V. 72. Iss. 5. P. 572–576.
- 91) Sushkov A.B., Jenkins G.S., Schmadel D.C., Butch N.P., Paglione J., Drew H.D. Far infrared cyclotron resonance and Faraday effect in Bi_2Se_3 . // *Phys. Rev. B*. 2010. V. 82. Iss. 12. P. 4079–4085.
- 92) Tse W.K., Macdonald A.H. Giant magneto-optical Kerr effect and universal Faraday effect in thin-film topological insulators. // *Phys. Rev. Lett.* 2010. V. 105. Iss. 5. P. 057401 (1-5).
- 93) Kim H.J., Kim K.S., Wang J.F., Kulbachinskii V.A., Ogawa K., Sasaki M., Ohnishi A., Kitaura M., Wu Y.Y., Li L., Yamamoto I., Azuma J., Kamada M., Dobrosavljević V. Topological phase transitions driven by magnetic phase transitions in $\text{Fe}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ($0 \leq x \leq 0.1$) single crystals. // *Phys. Rev. Lett.* 2013. V. 110. Iss. 13. P. 136601 (1-5).
- 94) Hsieh D., Xia Y., Qian D., Wray L., Meier F., Dil J.H., Osterwalder J., Patthey L., Fedorov A.V., Lin H. Observation of time-reversal protected single Dirac cone topological insulator states in Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 . // *Phys. Rev. Lett.* 2009. V. 103. P. 146401.
- 95) Zhang D., Richardella A., Rench D.W., Xu S.Y., Kandala A., Flanagan T.C., Beidenkopf H., Yeats A.L., Buckley B.B., Klimov P.V., Awschalom D.D., Yazdani A., Schiffer P., Hasan M.Z., Samarth N. Interplay between ferromagnetism, surface states, and quantum corrections in a magnetically doped topological insulator. // *Phys. Rev. B*. 2012. V. 86. Iss. 20. P. 205127 (1-9).
- 96) Hor Y.S., Roushan P., Beidenkopf H., Seo J., Qu D., Checkelsky J.G., Wray L.A., Hsieh D., Xia Y., Xu S.Y., Qian D., Hasan M. Z., Ong N. P. Yazdani A., Cava R. J. Development of ferromagnetism in the doped topological insulator $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$. // *Phys. Rev. B*. 2010. V. 81. Iss. 19. P. 2498–2502.
- 97) Mogi M., Yoshimi R., Tsukazaki A., Yasuda K., Kozuka Y., Takahashi K.S., Kawasaki M., Tokura Y. Magnetic modulation doping in topological insulators toward higher-temperature quantum anomalous Hall effect. // *Appl. Phys. Lett.* 2015. V. 107. Iss. 18. P. 182401 (1-5).

- 98) Fan Y., Kou X., Upadhyaya P., Shao Q., Pan L., Lang M., Che X., Tang J., Montazeri M., Murata K., Chang L.T., Akyol M., Yu G., Nie T., Wong K.L., Liu J., Wang Y., Tserkovnyak Ya., Wang K.L. Electric-field control of spin-orbit torque in a magnetically doped topological insulator. // *Nat. Nanotechnol.* 2016. V. 11. P. 352–359.
- 99) Kröger F. A., Vink H. J. Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids // *J. Solid state physics.* Academic Press. 1956. V. 3. P. 307-435.
- 100) Козлова О. Г. Рост и морфология кристаллов. 3-е изд // Москва: Изд-во Моск. ун-та. – 1980.
- 101) Van Vechten J. A. Simple Theoretical Estimates of the Schottky Constants and Virtual-Enthalpies of Single Vacancy Formation in Zinc-Blende and Wurtzite Type Semiconductors. // *J. The Electrochemical Society.* 1975. V. 122. Iss. 3. P. 419
- 102) Horák J., Koudelka L., Klikorka J., Šiška L. Transport properties and plasma resonance of bismuth selenide crystals doped with cadmium. // *J. physica status solidi (b).* V. 111. Iss. 2. P. 575-580.
- 103) Bludská J., Jakubec I., Drašar Č., Lošťák P., Horak J. Structural defects in Cu-doped Bi_2Te_3 single crystals. // *J. Philosophical Magazine.* 2007. V. 87. Iss. 2. P. 325-335.
- 104) Vaško A., Tichý L., Horák J., Weissenstein J. Amphoteric nature of copper impurities in Bi_2Se_3 crystals. // *J. Applied physics.* 1974. V. 5. Iss. 3. P. 217-221.
- 105) Wang L.L., Huang M., Thimmaiah S., Alam A., Bud'ko S.L., Kaminski A., Lograsso T.A., Canfield P., Johnson D.D. Native defects in tetradymite $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{3-x})$ topological insulators. // *Phys. Rev. B.* 2013. V. 87. Iss. 12. 125303 (1-6).
- 106) Jiang Y., Sun Y.Y., Chen M., Wang Y., Li Z., Song C., Ma, X. Fermi-level tuning of epitaxial Sb_2Te_3 thin films on graphene by regulating intrinsic defects and substrate transfer doping. // *Phys. Rev. Lett.* 2012. V. 108. Iss. 6. P. 066809 (1-5).
- 107) Horak J., Sary Z., Lošťák P., Pancíř J. Anti-site defects in n- Bi_2Se_3 crystals. // *J. of Physics and Chemistry of Solids.* 1990. V. 51. Iss. 12. P. 1353-1360.
- 108) Horák J., Navrátil J., Starý Z. Lattice point defects and free-carrier concentration in $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_3$ and $\text{Bi}_{2+x}\text{Se}_3$ crystals. // *J. of Physics and Chemistry of Solids.* 1992. V. 53. Iss. 8. P. 1067-1072.
- 109) Horak J., Karamazov S., Lošťák P. Point defects in Pb-doped Bi_2Se_3 single crystals. // *J. Radiation effects and defects in solids.* 1997. V. 140. Iss. 2. P. 181-196.
- 110) Drašar Č., Lošťák P. Preparation and characterization of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ single crystals. // *J. Scientific papers of the University of Pardubice. Series A, Faculty of Chemical technology.* 1999. V. 4. P. 1998.

- 111) Drasar C., Lostak P., Uher C. Doping and defect structure of tetradymite-type crystals. // J. of electronic materials. 2010. V. 39. Iss. 9. P. 2162-2164.
- 112) Miller G.R., Li C.Y. Evidence for the existence of antistructure defects in bismuth telluride by density measurements. // J. of Physics and Chemistry of Solids. 1965. V. 26. Iss. 1. P. 173-177.
- 113) Horák J., Drašar Č., Novotný R., Karamazov S., Lošťák P. Non-stoichiometry of the crystal lattice of antimony telluride. //J. physica status solidi (a). 1995. V. 149. Iss. 2. P. 549-556.
- 114) Horák J., Starý Z., Klikorka J. Relations between structure, bonding, and nature of point defects in layered crystals of tetradymite structure. //J. physica status solidi (b). 1988. V. 147. Iss. 2. P. 501-510.
- 115) Karamazov S., Nesladek P., Horak J., Matyas M. Vegard's rule and $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ crystals. // Phys. Status Solidi B. 1996. V. 194. Iss. 1. P. 187-194.
- 116) Horák J., Star Z., Votinsk J. Point defects in the mixed chalcogenides $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{X}_x$ (X = S, Se). // J. Philosophical Magazine B. 1994. V. 69. Iss. 1. P. 31-38.
- 117) Horak J., Karamazov S., Nesladek P., Lošťák P. Point Defects in $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ Crystals. // J. of Solid State Chemistry. 1997. V. 129. Iss. 1. P. 92-97.
- 118) Horak J., Lošťák P., Koudelka L., Novotný R. Inversion of conductivity type in $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{S}_x$ crystals. // J. Solid state communications. 1985. V. 55. Iss. 11. P. 1031-1034.
- 119) Novotný R., Lošťák P., Beneš L., Horak J. Preparation and some physical properties of $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{S}_x$ mixed crystals. // J. of crystal growth. 1984. V. 69. Iss. 2-3. P. 301-305.
- 120) Starý Z., Horak J., Stordeur M., Stölzer M. (1988). Antisite defects in $\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_3$ mixed crystals. // J. of Physics and Chemistry of Solids. 1988. V. 49. Iss. 1. P. 29-34.
- 121) Plecháček T., Navratil J., Horak J. Free current carrier concentration and point defects in $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$ crystals. // J. of Solid State Chemistry. 2002. V. 165. Iss. 1. P. 35-41.
- 122) Navrátil J., Plecháček T., Horak J., Karamazov S., Lošťák P., Dyck J.S., Uher C., et al. Transport Properties of $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_3$ Single Crystals. // J. of Solid State Chemistry. 2001. V. 160. Iss. 2. P. 474-481.
- 123) Lošťák P., Beneš L., Civiš S., Süßmann H. Preparation and some physical properties of $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_3$ single crystals. // J. of materials science. 1990. V. 25. Iss. 1. P. 277-282.
- 124) Fuccillo, M. K., Charles, M. E., Hor, Y. S., Jia, S., & Cava, R. J. Low temperature thermoelectric properties of $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{TeSe}_2$ crystals near the n-p crossover. // Solid State Commun. 2012. V. 152. Iss. 14. P. 1208-1211.

- 125) Иоффе А.В., Кузнецов В.Г., Палкина К.К. Теплопроводность и величина эффективности Z твердых растворов систем $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$. // Ж. Неорг. Химии. 1963. Т. 8. № 9. С. 2132-2135.
- 126) Horak J., Lošťák P., Matyáš M. Point Defects in Sn-Doped Sb_2Te_3 Single Crystals. // J. physica status solidi (b). 1985. V. 129. Iss. 1. P. 381-386.
- 127) Matyáš M., Závětová M., Horák J., Lošťák P. Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3 single crystals doped with Sn atoms. // J. Physics of Narrow Gap Semiconductors. Springer, Berlin, Heidelberg. 1982. P. 405-409.
- 128) Kulbachinskii V.A., Brandt N.B., Cheremnykh P.A., Azou S.A., Horak J., Lošťák P. Magnetoresistance and Hall Effect in Bi_2Te_3 in Ultrahigh Magnetic Fields and under Pressure. // J. physica status solidi (b). 1988. V. 150. Iss. 1. P. 237-243.
- 129) Zhitinskaya M.K., Nemov S.A., Svechnikova T.E. Specific features of Bi_2Te_3 doping with Sn. // J. Physics of the Solid State. 1998. V. 40. Iss. 8. P. 1297-1300.
- 130) Tamura H. Preparation and electrical properties of Bi_2Te_3 -Ge alloys. // J. Japanese Journal of Applied Physics. 1966. V. 5. Iss. 7. P. 593.
- 131) Fuccillo M.K., Jia S., Charles M.E., Cava R.J. Thermoelectric properties of $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ compensated by native defects and Sn doping. // J. of electronic materials. 2013. V. 42. Iss. 6. P. 1246-1253.
- 132) Ren Z., Taskin A.A., Sasaki S., Segawa K., Ando Y. Fermi level tuning and a large activation gap achieved in the topological insulator $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ by Sn doping. // J. Physical Review B. 2012. V. 85. Iss. 15. P. 155301.
- 133) Kushwaha S.K., Gibson Q.D., Xiong J., Pletikoscic I., Weber A.P., Fedorov A.V., Cava R.J., et al. Comparison of Sn-doped and nonstoichiometric vertical-Bridgman-grown crystals of the topological insulator $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$. // J. of Applied Physics. 2014. V. 115. Iss. 14. P. 143708.
- 134) Horák J., Tichý L., Frumar M., Vaško A. The influence of iodine impurities on the electrical conductivity of Sb_2Te_3 crystals. // J. physica status solidi (a). 1972. V. 9. Iss. 1. P. 369-376.
- 135) Shoemaker G.E., Rayne J.A., Jr. Ure R.W. Specific heat of n- and p-type Bi_2Te_3 from 1.4 to 90 K. // J. Physical Review. 1969. V. 185. Iss. 3. P. 1046.
- 136) 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.
- 137) Lee G.E., Kim I.H., Lim Y.S., Seo W.S., Choi B.J., Hwang C.W. Preparation and thermoelectric properties of doped Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 solid solutions. // J. of electronic materials. 2014. V. 43. Iss. 6. P. 1650-1655.

- 138) Lee G.E., Kim I.H., Lim Y.S., Seo W.S., Choi B.J., Hwang C.W. Preparation and thermoelectric properties of iodine-doped $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ solid solutions. // *J. of the Korean Physical Society*. 2014. V. 65. Iss. 5. P. 696-701.
- 139) Сиротина А.П. Сравнительная реакционная способность кристаллов топологических изоляторов со структурой тетрадимита по отношению к кислороду и воде: дис. ... канд. хим. наук 02.00.21 / Сиротина А.П. – Москва, 2022. – 205 с.
- 140) Sirotnina 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? // *J. Phys. Chem. C*. 2019. V. 123. I. 43. P. 26201-26210.
- 141) Yashina L.V., Sanchez-Barriga J., Scholz M.R., Volykhov A.A., Sirotnina 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 Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3 towards oxygen and water // *J. ACS Nano*. 2013. V. 7. I. 6. P. 5181-5191.
- 142) Volykhov A.A., Sanchez-Barriga J., Sirotnina 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 Sb_2Te_3 as indication for a universal trend in the chemical reactivity of tetradymite topological insulators // *J. Chem. Mater*. 2016. V. 28. I. 24. P. 8916-8923.
- 143) Köhler H. Conduction Band Parameters of Bi_2Se_3 from Shubnikov-de Haas Investigations. // *Phys. Status. Solidi. B*. 1973. V. 58. Iss. 1. P. 91-100.
- 144) Штанов В.И. Условие образования монокристалла в методе Бриджмена. // *Кристаллография*. 2004. Т. 49. № 2. С. 343-349.
- 145) Медведьев С.А. Введение в технологию полупроводниковых материалов. М.; Высшая школа. 1970. 504 с.
- 146) Флемингс М. Процессы затвердевания. / М. Флемингс; пер. с англ. В.Н. Вигдоровича, В.Г. Глебовского, П.П. Поздеева, Б.М. Рубинчика и Е.З. Спектор, науч. ред. д.т.н. А.А. Жукова и д.т.н. Б.В. Рабиновича М: Мир. 1977. 423 с.
- 147) Binnewies M., Glaum R., Schmidt M., Schmidt P. Chemical Vapor Transport Reactions. Walter de Gruyter GmbH & Co. Berlin. 2012. P. 645.
- 148) Schöneich M., Schmidt M.P., Schmidt P. Chemical vapour transport of bismuth and antimony chalcogenides M_2Q_3 (M= Sb, Bi, Q= Se, Te). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2010. V. 636. Iss. 9-10. P. 1810-1816.

- 149) Catano A., Kun Z.K. Growth and characterization of ZnSe and homogeneous ZnS_xSe_{1-x} crystals. // *J. Cryst. Growth*. 1976. V. 33. Iss. 2. P. 324-330.
- 150) Starý Z., Novotný R., Horák J., Navrátil J., pn junction on monocrystalline structure of Sb_2Te_3 doped with Se or S. // *J. Mater. Sci. Lett.* 1993. V. 12. I. P. 359-360.
- 151) Yeh J.J. Atomic Calculation of Photoionization Cross-Sections and Asymmetry Parameters. Gordon & Breach Science Publishers; AT&T Bell Laboratories. 1993. P. 223.
- 152) Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Изд. 2-е, испр. и доп. — Л.: ХИМИЯ. 1978. — 392 с.
- 153) Database “Thermodynamic constants of substances” show =welcome. html&_ga =2.174006947.1428104881.1519653884-172022318.1455030626.
- 154) Aliev Z.S. The $A^V-B^{VI}-I$ Ternary Systems: A Brief Review on the Phase Equilibria Review. // *J. Condensed Matter and Interphases*. 2019. V. 21 Iss. 3. P. 338-349.
- 155) Serrano-Sánchez F., Gharsallah M., Nemes N.M., Biskup N., Varela M., Martínez J.L., Fernández-Díaz M.T., Alonso J.A. Enhanced figure of merit in nanostructured $(Bi,Sb)_2Te_3$ with optimized composition, prepared by a straightforward arc-melting procedure. // *J. Scientific reports*. 2017. V. 7. Iss. 1. P. 1-10.
- 156) Aspiala M., Sukhomlinov D., Taskinen P. Standard thermodynamic properties of Bi_2O_3 by a solid-oxide electrolyte EMF technique. // *J. Chem. Thermodyn.* 2014. V. 75. P. 8–12.
- 157) Cordfunke E.H.P., Ouweltjes W., Prins G. Standard enthalpies of formation of tellurium compounds I Tellurium dioxide. // *J. Chem. Thermodyn.* 1987. V.19. P. 369–375.
- 158) Teramoto I., Takayanagi S. Relations between the electronic properties and the chemical bonding of $Sb_xBi_{2-x}Te_{3-y}Se_y$ system. // *J. Phys. Chem. Solids*. 1961. V. 19. Iss. 1-2. P. 124-129.