

На правах рукописи

Голяшов Владимир Андреевич

Физико-химические свойства и электронная структура поверхности  
трехмерных топологических изоляторов на основе халькогенидов и  
халькогалогенидов висмута и сурьмы

1.3.11 – физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Новосибирск, 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель:

**Терешенко Олег Евгеньевич**, профессор РАН, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, и. о. заведующего лабораторией №3 физики и технологии гетероструктур Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

1) **Грузнев Дмитрий Вячеславович**, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории технологии полупроводников и диэлектриков Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт автоматизации и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук.

2) **Кунцевич Александр Юрьевич**, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник отдела «Центр высокотемпературной сверхпроводимости и квантовых материалов им. В.Л. Гинзбурга» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук.

Ведущая организация: **Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».**

Защита состоится «13» сентября 2022 года в 16:30 на заседании диссертационного совета 24.1.134.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, по адресу: 630090, Новосибирск, проспект академика Лаврентьева, 13.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук и на сайте института по адресу:

<https://www.isp.nsc.ru/institut/dissertatsionnyj-совет/zasedaniya/golyashov-vladimir-andreevich>

Автореферат диссертации разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 года

Ученый секретарь диссертационного совета,

доктор физико-математических наук

Погосов Артур Григорьевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследований

Топологические изоляторы (ТИ) представляют собой новую электронную фазу, происходящую из топологического характера волновых функций объема довольно широкого ряда материалов и соединений, и являющуюся следствием наличия сильного спин-орбитального взаимодействия в этих материалах [1]. Трехмерные ТИ являются полупроводниками в объеме, но на границах раздела их с тривиальными изоляторами появляются невырожденные по спину топологические поверхностные состояния, обладающие законом дисперсии в виде конуса Дирака. Спин-орбитальное взаимодействие жестко связывает направление спина носителей заряда на этих состояниях с волновым вектором, а наличие симметрии по отношению к обращению времени запрещает рассеяние их назад. Эти свойства ТИ оказываются интересны в плане изучения в них спин-зависимых явлений и возможности их применения в устройствах спинтроники в качестве преобразователей спина в заряд и манипулирования спиновыми состояниями.

В 2009 году свойства трехмерных ТИ были обнаружены у ряда соединений  $V_2VI_3$ , в частности, у халькогенидов висмута и сурьмы  $Bi_2Te_3$ ,  $Bi_2Se_3$  и  $Sb_2Te_3$ , ранее известных как эффективные термоэлектрики и изучавшихся к тому моменту уже более 60 лет [2]. В отличие от других ТИ (квантовые ямы  $HgTe/CdTe$  и  $InAs/GaSb/AlSb$ ,  $Bi_{1-x}Sb_x$ ,  $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ), эти материалы обладают довольно большой запрещенной зоной  $E_g \sim 100-300$  мэВ в объеме, а топологические поверхностные состояния на них имеют дисперсию в виде единственного в зоне Бриллюэна конуса Дирака, расположенного в запрещенной зоне. Однако высокая концентрация свободных носителей в объеме, обусловленная большой плотностью дефектов кристаллической структуры, и, как следствие, закрепление уровня Ферми в разрешенных зонах и сильное шунтирующее действие объема не позволяют выделить поверхностные состояния в транспортных измерениях. Решение данной проблемы является актуальной задачей для создания спинтронных устройств

на основе ТИ. Кроме того, поскольку состояние ТИ локализовано на поверхности и определяется свойствами поверхности, актуальным является вопрос о химических свойствах поверхности соединений  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , в частности, химической стабильности (инертности) этих соединений к экспозиции на воздухе и различным технологическим процессам.

Легирование  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  и их твердых растворов внешними примесями позволяет в некоторой мере снизить концентрацию носителей и общую объемную проводимость кристаллов, однако последняя уменьшается основном за счет значительного снижения подвижности носителей заряда. Поэтому наиболее подходящим для этого методом остается подбор стехиометрического соотношения элементов в кристалле для минимизации плотности или компенсации собственных дефектов. Так, например, известно, что тип проводимости  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  определяется антиструктурными дефектами  $\text{Bi}_{\text{Te}}$  (акцепторы) и  $\text{Te}_{\text{Bi}}$  (доноры), и им можно управлять меняя состав расплава, из которого выращиваются кристаллы [3]. Этот факт можно использовать для управления типом проводимости  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  при росте кристаллов вертикальным методом Бриджмена. Из-за особенностей фазовой диаграммы системы Bi-Te по мере кристаллизации  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  из расплава, происходит сегрегация атомов теллура на границе кристалл-расплав и постепенное обогащение расплава, и соответственно, кристаллизуемой части кристалла теллуrom. В этом случае можно ожидать, что при росте кристаллов из расплавов возможно получение кристаллов, меняющих тип проводимости с дырочного на электронный в направлении оси роста. Таким образом можно говорить об управлении положением уровня Ферми «химическим» способом и возможности создания «встроенного» p-n перехода. Это же справедливо и для системы Bi-Sb-Te. Такой «встроенный» p-n переход представляет интерес тем, что на его границе формально может существовать область собственной проводимости (с уровнем Ферми внутри запрещенной зоны и минимальным количеством собственных точечных дефектов) либо область компенсации; объемная проводимость такой структуры может иметь диодную характеристику, и,

соответственно при обратном смещении ее вклад в транспортные свойства может быть уменьшен; для такого «топологического» р-п перехода был теоретически предсказан ряд интересных спиновых явлений. Например, предполагается, что такой р-п переход будет эффективным спин-фильтром.

Актуальной задачей является поиск и исследование новых систем, обладающих топологическими свойствами, а также изучение возможности трансформации тривиальных систем в топологические. Интерес представляет соединение  $\text{BiTeI}$ . Сильное спин-орбитальное взаимодействие в условиях отсутствия центра инверсии в объеме, приводит к появлению гигантского Рашбовского расщепления объемных и поверхностных зон в нём [4]. Теоретически показано, что в напряженных кристаллах  $\text{BiTeI}$ , либо в сверхрешетках  $\text{BiTeI}/\text{Bi}_2\text{Te}_3$  может появляться фаза топологического изолятора [5]. Исследование свойств гетероструктур  $\text{BiTeI}/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , сочетающих сильное Рашбовское расщепление с существованием поверхностного топологического состояния, представляет научный интерес, однако экспериментальная реализация таких структур ростовыми методами затруднена. Известно, что полярная поверхность скола  $\text{BiTeI}$  нестабильна во времени вследствие адсорбции остаточных газов даже в сверхвысоком вакууме [6], кроме того, поверхность скола  $\text{BiTeI}$  нестабильна при термическом воздействии из-за десорбции йода. Последнее позволяет предполагать, что прогревом кристалла в вакууме можно менять стехиометрический состав и структуру поверхности  $\text{BiTeI}$ , но остается открытым вопрос, можно ли таким образом сформировать гетерограницу  $\text{BiTeI}/\text{Bi}_2\text{Te}_3$  с топологическим поверхностным состоянием.

### **Цель и задачи работы.**

**Целью работы** являлось изучение возможности управления уровнем Ферми в объеме и на поверхности трехмерных топологических изоляторов на основе твердых растворов  $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_y\text{Se}_{3-y}$  путем изменения их стехиометрического состава, а также возможности получения топологических

изоляторов на основе полупроводника с гигантским расщеплением Рашбы  $\text{BiTeI}$ .

Для достижения поставленных целей ставились следующие задачи:

1) Провести эксперименты по изучению химической стабильности поверхностей скола кристаллов  $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_y\text{Se}_{3-y}$  к воздействию атмосферы.

2) Реализовать встроенный p-n переход в монокристаллах  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$  путем роста кристаллов модифицированным вертикальным методом Бриджмена из нестехиометричных расплавов и изучить поведение термоэлектрических и гальваномагнитных свойств в них вблизи области p-n перехода.

3) Изучить электронную структуру поверхностей скола полученных кристаллов методом фотоэмиссионной спектроскопии с угловым и спиновым разрешением.

4) Исследовать влияние дестехиометризации поверхности в процессе прогревов в вакууме на химический состав, структурные и электронные свойства поверхности скола (0001)  $\text{BiTeI}$ .

#### **Научная новизна работы:**

1) Впервые экспериментально показана инертность поверхности скола монокристаллов  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  к окислению в воздухе в нормальных условиях.

2) Предложен и реализован метод получения кристаллов ТИ  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$  со встроенным p-n переходом. Вблизи p-n перехода наблюдалось максимальное для n- $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  значение коэффициента Зеебека  $S \sim -350$  мкВ/К при комнатной температуре и холловской подвижности электронов  $\mu_n \sim 70000$  см<sup>2</sup>В<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup> при  $T = 4.2$  К.

3) Обнаружено, что прогрев поверхности (0001)  $\text{BiTeI}$  в вакууме приводит к перестройке поверхности с образованием слоев трехмерного топологического изолятора  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{I}$  и формированием гетерограницы  $\text{BiTeI}/\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{I}$  Рашбовский полупроводник – трехмерный топологический изолятор.

### **Практическая значимость работы.**

Исследование возможности управления уровнем Ферми в объеме трехмерных топологических изоляторов необходимо для создания любых спинтронных устройств на их основе. Кроме того, поскольку состояние ТИ локализовано на поверхности, и параметры таких устройств будут определяться свойствами поверхности, требуется знание влияния внешних химических воздействий на химическое состояние и электронную структуру поверхности. Полученные в работе данные о поведении электрофизических свойств монокристаллов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$  вблизи области р-п перехода могут быть использованы для оптимизации параметров термоэлектрических приборов на их основе. Предложенный способ формирования гетероструктуры  $\text{BiTeI}/\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{I}$ , в которой сочетается существование Дираковского поверхностного состояния с сильным расщеплением Рашбы объемных зон, может найти применение в новых типах спинтронных устройств.

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

1) Атомно гладкая поверхность (0001) монокристаллов  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  с низкой плотностью дефектов инертна к окислению в среде  $\text{O}_2$  и  $\text{NO}_2$ . Адсорбция кислорода на поверхность  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  происходит при наличии вакансий Se на поверхности.

2) Кристаллизация расплавов  $\text{Bi}_{1,9}\text{Te}_{3,1}$  вертикальным методом Бриджмена позволяет получить монокристаллы, содержащие продольный встроенный р-п переход, механизм формирования которого связан с эффектом сегрегации компонентов в процессе кристаллизации. В области р-п перехода происходит компенсация примесей. В кристаллах  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  со встроенным р-п переходом, в области электронного типа проводимости вблизи р-п перехода происходит увеличение подвижности носителей (до величины  $70000 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$  при  $T = 4.2 \text{ К}$  и концентрации  $n = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), связанное с эффектом экранирования заряженной примеси свободными носителями.

3) При прогреве  $\text{BiTeI}$  в вакууме при температурах 180-230 °С вследствие изменения стехиометрического состава поверхностного слоя, происходит структурный фазовый переход в поверхностных слоях с образованием квинтислоев  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{I}$ , имеющих топологическое поверхностное состояние с формированием гетерограницы Рашбовский полупроводник – трехмерный топологический изолятор.

#### **Апробация работы.**

Основные результаты работы были представлены и обсуждались на следующих российских и международных конференциях: XX и XXII Международный симпозиум «Нанозлектроника» (Нижний Новгород, 2016 и 2018г), XXI и XXII Уральская международная зимняя школа по физике полупроводников (Екатеринбург, 2016 и 2018), XIII, XII Российская конференция по физике полупроводников (Екатеринбург, 2017; Звенигород, 2015).

#### **Публикации.**

Материалы диссертации опубликованы в 7 статьях в рецензируемых журналах [A1-A7], индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus и РИНЦ, и в виде тезисов и материалов конференций [A8-A14].

**Достоверность** полученных результатов обеспечивается применением современных экспериментальных методов приготовления и исследования образцов, повторяемостью результатов. Результаты экспериментов и выводы работы не имеют противоречий с литературными данными.

#### **Личный вклад автора.**

Постановка целей и задач работы, идей экспериментов осуществлялась автором совместно с научным руководителем. Рост кристаллов, исследуемых в работе, производился совместно с К.А. Кохом. Изготовление образцов, измерение термоэлектрических и гальваномагнитных свойств, эксперименты по фотоэмиссии и обработка экспериментальных данных проводились автором лично. Измерения АСМ – совместно с А.С. Кожуховым, СТМ – совместно с К.Н. Романюком и Т. Батоном.



## Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы из 95 наименований. Общий объем диссертации составляет 94 страницы, включая 34 рисунка.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, указаны её новизна и практическая ценность, изложены основные положения, выносимые на защиту, описана структура диссертации.

**Первая глава** носит обзорный характер. В ее первой части описываются атомная и электронная структура халькогенидов висмута и сурьмы  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  и обсуждаются вопросы получения кристаллов данных соединений с низкой проводимостью. Вторая часть посвящена электронным свойствам поверхности соединения с гигантским расщеплением Рашбы  $\text{BiTeI}$  и вопросам получения топологической фазы в нем.

Во **второй главе** рассматриваются использованные в работе методы получения, приготовления и исследования образцов:

- 1) Модифицированный вертикальный метод Бриджмена, и его применение для роста кристаллов ТИ со встроенным p-n переходом;
- 2) Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) и фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением и разрешением по спине (ФЭСУР);
- 3) Методики измерения электрофизических параметров;
- 4) СТМ и СТС методики.

**Третья глава** посвящена изучению химических и электронных свойств поверхностей скола (0001) монокристаллов  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

Кристаллы селенида и теллурида висмута обладают совершенной спайностью по направлению  $\{0001\}$  и легко скалываются с образованием зеркально-гладкой поверхности (0001), терминированной атомами селена или

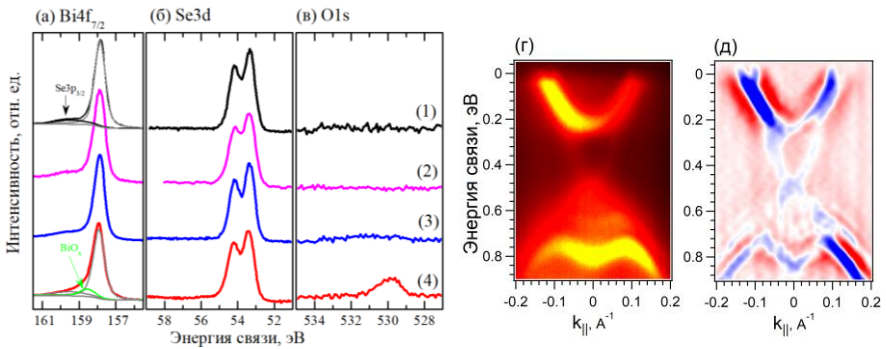


Рисунок 1. Спектры РФЭС линий (а)  $Bi4f_{7/2}$ , (б)  $Se3d$  и (в)  $O1s$  поверхности (0001)  $Bi_2Se_3$  после скола (1), хранения на воздухе в течение 30 дней (2), скола и экспозиции 5 кЛ  $NO_2+O_2$  (3), травления ионами  $Ar^+$  и экспозиции 3 кЛ  $NO_2+O_2$  (4). (г) картина дисперсионных зависимостей, полученных методом ФЭСУР, для поверхности (0001)  $Bi_2Se_3$  после скола и экспозиции в течение 15 мин на воздухе ( $h\nu = 17$  эВ, направление  $\Gamma$ -М зоны Бриллюэна) и ее производная  $d^2I/dk^2$  (д).

теллура. Исследование получаемых поверхностей скола методами СТМ и АСМ показало, что поверхности скола (0001) исследуемых кристаллов  $Bi_2Se_3$  и  $Bi_2Te_3$  атомно гладкие, среднеквадратичная шероховатость на них не превышает 0.1 нм в пределах террас, ширина которых для  $Bi_2Se_3$  составляла более 10 мкм, а для  $Bi_2Te_3$  не превышала 1 мкм. Изучение морфологии с течением времени показало, что рельеф поверхности не меняется в течение месяцев хранения образцов на воздухе. Это может означать однородное окисление поверхности, либо высокую стабильность (пассивность) по отношению к взаимодействию с газовой атмосферой окружающей среды. Для проверки этих утверждений был изучен химический состав поверхности скола методом РФЭС после непосредственно скола кристаллов в атмосфере  $N_2$  и после экспозиции их на воздухе.

На рисунке 1 (1, 2) показаны спектры РФЭС линий  $Bi4f_{7/2}$ ,  $Se3d$  и  $O1s$  поверхности (0001)  $Bi_2Se_3$  после скола и после 30 дней хранения образца на воздухе в условиях лаборатории. Видно, что в спектрах поверхности  $Bi_2Se_3$  после скола и после длительного хранения в воздухе не детектируются линия кислорода  $O1s$  и химически сдвинутые компоненты линий висмута и селена.

Таким образом, воздействие атмосферы в течении 30 дней не приводило к образованию оксидов на поверхности, из чего можно сделать вывод о том, что поверхность скола (0001) монокристаллов  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  инертна к окислению и сохраняет идеальные поверхностные свойства в течение месяцев. Этот результат противоречит данным, приведенным в работе [7], где образование оксидов Bi и Se наблюдалось в течение первых минут нахождения на воздухе. Такое расхождение с результатами данной работы можно объяснить различным кристаллическим совершенством исходных поверхностей исследуемых кристаллов. Для проверки этого предположения, было изучено взаимодействие поверхности (0001)  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  с  $\text{O}_2$  и  $\text{NO}_2$  после скола и после дополнительного травления поверхности скола ионами  $\text{Ag}^+$ , которое, как предполагалось, приведет к увеличению плотности дефектов поверхности. На рисунке 1 (3, 4) видно, что поверхность скола изначально инертна к  $\text{O}_2$  и  $\text{NO}_2$  (в пределах чувствительности метода РФЭС), однако после бомбардировки поверхности ионами  $\text{Ag}^+$  и последующей экспозиции в газовой смеси  $\text{NO}_2+\text{O}_2$  с суммарной дозой в 3000 Л в спектрах появилась линия кислорода  $\text{O}1s$  и химически сдвинутая компонента линии  $\text{Bi}4f_{7/2}$  с энергией связи  $\sim 158.5$  эВ, соответствующая образованию оксида висмута  $\text{BiO}_x$ . При этом в спектрах отсутствуют компоненты линий  $\text{Se}3d$ , соответствующих образованию оксидов  $\text{SeO}_x$ . Поскольку поверхность идеального кристалла терминирована атомами Se, окисление атомов Bi возможно только при наличии дефектов (вакансий селена  $V_{\text{Se}}$  и антиструктурных дефектов  $\text{Bi}_{\text{Se}}$  в верхнем слое Se). В таком случае оборванные связи Bi, присутствующие на поверхности, могут взаимодействовать с молекулами окислителя.

Исследование электронной структуры экспонированной на воздухе поверхности (0001)  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  методом ARPES (рисунок 1, г) показало, что несмотря на инертность поверхности к окислению, на поверхности присутствует изгиб зон вниз на величину  $\sim 0.3$  эВ, связанный, по-видимому, с адсорбцией молекул атмосферных газов, и приводящий к формированию на поверхности двумерного электронного газа, имеющего значительное

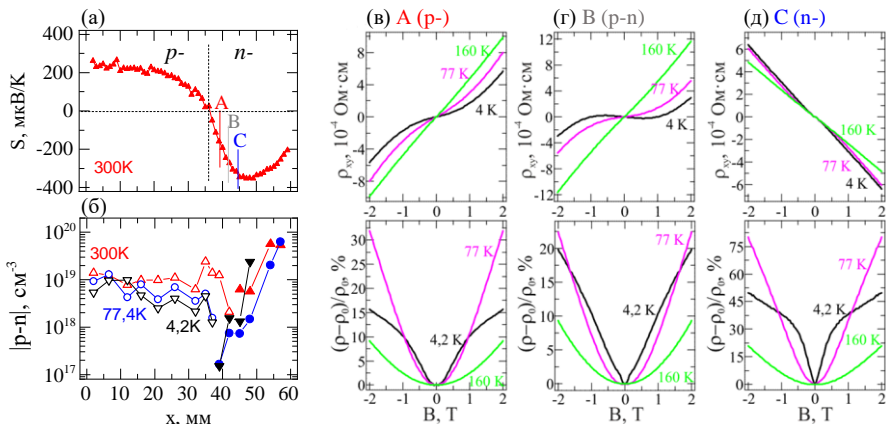


Рисунок 2. (а) Распределение величины коэффициента термоЭДС, измеренное вдоль оси роста кристалла  $\text{Bi}_{1.9}\text{Te}_{3.1}$  при комнатной температуре. (б) Распределение холловской концентрации в кристалле  $\text{Bi}_{1.9}\text{Te}_{3.1}$  при различных температурах (пустые символы – дырки, заполненные символы – электроны). (в-д) Холловское сопротивление и магнетосопротивление при различных температурах, измеренные в точках А, В и С кристалла.

расщепление Рашбы. При этом на поверхности сохраняются топологические поверхностные состояния в запрещенной зоне, что хорошо видно на картине второй производной  $d^2I/dk^2$  дисперсионных зависимостей (рисунок 1, д).

Исследование поверхности скола (0001)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  методом РФЭС также показало её инертность к окислению при длительном хранении в воздухе, однако, в отличие от  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , экспозиция поверхности скола в  $\text{O}_2$  и  $\text{NO}_2$  приводила к образованию оксидов Bi и Te на поверхности.

**Четвертая глава** посвящена изучению электрофизических свойств кристаллов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}\text{Te}_3$  со встроенным p-n переходом. Были исследованы коэффициент Зеебека, проводимость и эффект Холла в образцах, взятых в различных частях кристаллов вдоль оси роста. Методом ФЭСУР исследована электронная структура поверхности (0001) в различных областях кристаллов.

В первой части главы исследован p-n переход в кристаллах  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , полученных вертикальным методом Бриджмена из расплавов со стехиометрическим составом  $\text{Bi}_{1.9}\text{Te}_{3.1}$ . На рисунке 2 (а, б) показаны

распределения величин термоЭДС и холловской концентрации носителей, измеренные вдоль оси роста кристалла  $\text{W}_{1,9}\text{Te}_{3,1}$ . Смена знаков коэффициента термоЭДС и знака эффекта Холла с положительных на отрицательные на расстоянии  $\sim 40$  мм от начала кристалла указывают на смену типа проводимости с дырочной на электронную. Для детального изучения были отобраны образцы в точках А, В и С, указанных на рисунке 2 (а). Зависимости удельного сопротивления от температуры во всех трех точках имеют металлический характер, однако величина удельного сопротивления в точке В, непосредственно соответствующей области р-п перехода, оказалась наибольшей.

На рисунке 2 (в-д) показаны полевые зависимости холловского сопротивления и магнетосопротивления для точек А, В и С. Нелинейность эффекта Холла и высокое значение магнетосопротивления в образцах, взятых в точках кристалла А и В указывают на присутствие нескольких типов носителей заряда, причем в точке В происходит смена знака коэффициента Холла в зависимости от магнитного поля. Подгонка измеренных при температуре 4,2 К зависимостей с использованием двухкомпонентной модели Друде дает для точек А и В концентрации носителей  $p \sim 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и  $n \sim 8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  с подвижностями  $\mu_p \sim 3000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  и  $\mu_n \sim 13000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  в точке А и  $\mu_p \sim 1000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  и  $\mu_n \sim 8000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  в точке В при  $T = 4.2 \text{ К}$ . В точке С преобладают электроны, и расчёты дают  $n \sim 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и  $p \sim 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  с подвижностями  $\mu_n \sim 53000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  и  $\mu_p \sim 54000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  при  $T = 4.2 \text{ К}$ , с холловской подвижностью электронов  $\sim 70000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ . Уменьшение подвижности носителей в точке В, соответствующей области кристалла с р-п переходом, можно объяснить эффектами компенсации, тогда как увеличение подвижности в п-области при большей общей концентрации носителей – эффектами экранирования заряженных дефектов кристаллической структуры свободными носителями. Возможным объяснением относительно высокой концентрации обоих типов носителей в области кристалла, содержащей р-п переход, является наличие

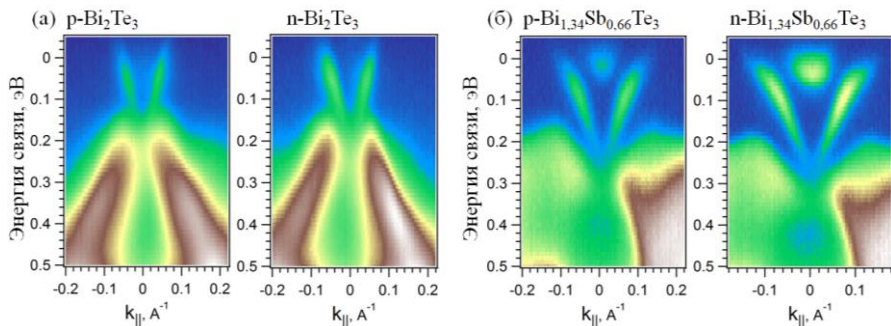


Рисунок 3. Дисперсионные зависимости, полученные методом ФЭСУР, для поверхности (0001) в *p*- и *n*- областях кристаллов  $Bi_{1,9}Te_{3,1}$  (а) и  $Bi_{1,34}Sb_{0,66}Te_3$  (б) (направление  $\Gamma$ - $K$ ,  $h\nu = 23$  эВ)

флуктуаций состава и, как следствие, флуктуации электрохимического потенциала в объеме кристалла.

На картинах СТМ поверхностей скола полученного кристалла  $Bi_{1,9}Te_{3,1}$  в условиях сверхвысокого вакуума в *p*- и *n*- областях кристалла наблюдались 8 типов различных точечных дефектов (по 4 типа для кристаллов каждого типа проводимости). Сравнение экспериментальных картин СТМ с картинками, рассчитанными методом функционала плотности, позволило установить, что в областях кристаллов *p*-типа присутствуют дефекты  $Vi_{Te(1)}$ ,  $Vi_{Te(5)}$ ,  $V_{Te(1)}$  и  $V_{Te(3)}$ ; в областях *n*-типа -  $Te_{Bi(2)}$ ,  $Te_{Bi(4)}$ ,  $V_{Bi(2)}$  и  $V_{Bi(4)}$ . В области *p*-*n* перехода наблюдается наличие дефектов, свойственных областям кристаллов как *n*-, так и *p*-типа, что подтверждает предположение о компенсации примесей на *p*-*n* переходе. При измерении спектров туннельной проводимости удалось обнаружить границу *p*-*n* перехода и установить, что в полученных кристаллах ширина *p*-*n* перехода составляет  $\sim 40$  нм.

При этом, однако, данные, полученные методом ФЭСУР (рисунок 3 а) показывают, что уровень Ферми на поверхности (0001) кристалла после скола в сверхвысоком вакууме как в *n*-, так и для *p*- областей кристалла находится вблизи зоны проводимости. Т.е. на поверхности присутствует изгиб зон вниз. Его наличие можно может быть объяснено как адсорбцией остаточных газов из вакуумной камеры, так и закреплением уровня Ферми на «обыкновенных»

поверхностных состояниях, обусловленных образующимися в процессе скола дефектами поверхности.

Во второй части главы исследован р-п переход, полученный в кристалле с составом ростового расплава  $\text{Bi}_{1,34}\text{Sb}_{0,66}\text{Te}_3$ . Результаты, полученные для кристалла  $\text{Bi}_{1,34}\text{Sb}_{0,66}\text{Te}_3$  с р-п переходом, в целом оказались аналогичны результатам, полученным для кристаллов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Можно отметить, что уровень Ферми на поверхности (0001) кристалла  $\text{Bi}_{1,34}\text{Sb}_{0,66}\text{Te}_3$  в области р-типа оказался выше дна зоны проводимости, и изгиб зон вниз привел к формированию двумерного электронного газа (рисунок 3 б). Кроме того, в отличие от кристаллов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , в области п-типа наблюдается резкое повышение концентрации носителей до величины  $\sim 1.4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  с уменьшением подвижности до  $\sim 1000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ .

В пятой главе изучено влияние прогрева в вакууме на атомную структуру, химический состав и электронные свойства поверхности скола (0001) соединения с гигантским Рашбовским расщеплением  $\text{BiTeI}$ .

Для изучения модификации атомной структуры поверхности исследовано изменение морфологии поверхности (0001)  $\text{BiTeI}$  после скола в вакууме и последующих прогревов методом СТМ. Соответствующие картины СТМ показаны на рисунке 4. Из-за наличия дефектов упаковки в объеме кристалла  $\text{BiTeI}$  на поверхности скола сосуществуют области, оканчивающиеся атомами Те (светлые области) и I (темные области). Разница высот между террасами на поверхности составляет 0,7 нм и соответствует толщине трехслойного пакета Те-Вi-I. После прогрева поверхности в вакууме при температуре 200 °С в течение 15 минут происходит подавление I-терминации поверхности, связанное, с сублимацией I с поверхности, и появление губкообразной структуры у Те-терминированных поверхностей. После последующего прогрева при 230 °С в течение 15 минут морфология поверхности становится гомогенной, при этом разница высот между террасами на поверхности

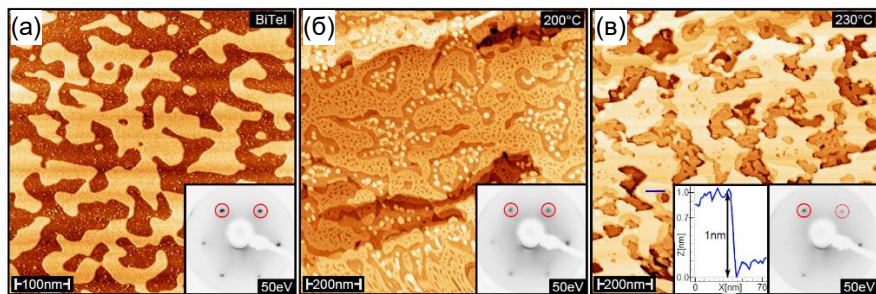


Рисунок 4. СТМ изображение поверхности (0001)  $\text{BiTeI}$  после скола в вакууме (а), прогрева в вакууме при температуре 200 °С (б) и 230 °С (в). На врезках – картины дифракции медленных электронов для соответствующих поверхностей ( $E = 50$  эВ) и профиль высоты вдоль линии на рисунке (в).

составляет 1 нм и близка к толщине квинтислоя  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Картины дифракции медленных электронов показывают, что при прогревах сохраняется структура поверхности ( $1 \times 1$ ). Скол ранее прогретых образцов дает картины, характерные для поверхности скола  $\text{BiTeI}$ , что указывает на то, что структурные изменения происходят только в поверхностных слоях  $\text{BiTeI}$ . Кроме того, работа выхода перестроенной поверхности  $\text{BiTeI}$  составляет  $\sim 4.4$  эВ, и сильно отличается от работы выхода  $\text{BiTeI}$  (5.2 эВ) и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (5.1 эВ).

Изучение химического состава поверхности методом фотоэмиссионной спектроскопии показало (рисунок 5 а), что при последовательных прогревах происходит уменьшение концентрации йода в приповерхностном слое, что подтверждает предположение о его сублимации с поверхности. Соотношение  $\text{Bi}/\text{Te}$  незначительно увеличивается.

Разница высот в 1 нм между террасами на перестроенной поверхности (0001)  $\text{BiTeI}$  указывает на то, базовый слой перестроившейся поверхности с большой вероятностью является пятислойным квинтетом. Отличия в энергии связи фотоэмиссионных линий, низкая работа выхода поверхности, присутствие в поверхностном слое I и данные ДМЭ говорят, что на поверхности  $\text{BiTeI}$  формируется промежуточная фаза  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{I}_x)_3$ , например, квинтеты трехмерного топологического изолятора  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{I}$ .



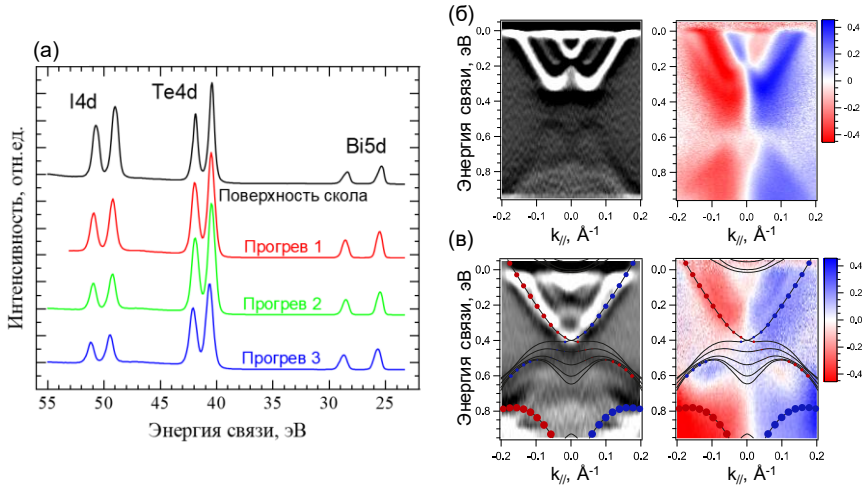


Рисунок 5. (а) Изменение фотоэмиссионных спектров линий I4d, Te4d и Bi5d при прогревах поверхности (0001) BiTeI в вакууме. Картины производных  $d^2I/dk^2$  дисперсионных зависимостей, полученных методом ФЭСУР, и соответствующие им картины циркулярного дихроизма фотоэмиссии для поверхности (0001) BiTeI после скола (б) и после прогрева при 230 °C (в) с наложенной картиной поверхностных состояний  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{I}$ , полученной из расчёта методом DFT. Цвет наложенных точек отражает знак компоненты  $S_y$  спиновой поляризации, а размер точек – плотность состояний. Направление  $\Gamma$ -K,  $h\nu = 23$  эВ,  $T = 30\text{K}$ .

Значительные изменения наблюдаются и в электронной структуре поверхности. На картинах дисперсии зон для поверхности скола (0001) BiTeI (рисунок 5 б) вблизи уровня Ферми присутствуют параболические электронные состояния, имеющие расщепление Рашбы по квазиимпульсу. Такая зонная структура хорошо известна для BiTeI и соответствует эмиссии электронов с поверхностных состояний Te-терминированных поверхностей. При больших энергиях связи видна эмиссия с поверхностных состояний I-терминированных участков поверхности.

После прогрева поверхности BiTeI при 230 °C (рисунок 5 в) в спектрах появляются новые состояния валентной зоны и зоны проводимости, отличные от состояний исходной поверхности BiTeI. Наложение результатов DFT расчета зонной структуры соединения  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{I}$  дает хорошее качественное согласие с экспериментом.

Картины циркулярного дихроизма фотоэмиссии на перестроенной при 230 °С поверхности BiTeI показывают, что состояния валентной зоны сформированного поверхностного слоя имеют противоположный знак циркулярного дихроизма относительно чистой поверхности BiTeI в полном соответствии с результатами расчётов спиновой структуры поверхности соединения Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>I. При непосредственном измерении компоненты S<sub>y</sub> поляризации электронов, эмитированных из зоны проводимости, сформированного поверхностного слоя, по спине показало наблюдалось её малое, но ненулевое значение, что подтверждает топологический характер сформированных поверхностных состояний.

Можно сделать итоговый вывод, что при прогреве поверхности (0001) BiTeI в вакууме при температурах 200-230 °С вследствие изменения стехиометрического состава поверхностного слоя, происходит структурный фазовый переход в поверхностных слоях с образованием квинтислоев Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>I, имеющих топологическое поверхностное состояние. Получаемая зонная структура сочетает в себе расщепление Рашбы и существование топологических поверхностных состояний.

В заключении приведены **основные результаты и выводы работы:**

1) Исследованы элементный и химический состав поверхности (0001) монокристаллов Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> и Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, полученных методом Бриджмена. Показано, что поверхности скола (0001) монокристаллов Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> и Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> инертны к воздействию атмосферного воздуха. Обнаружено, что атомно гладкая поверхность (0001) монокристаллов Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> с низкой плотностью дефектов инертна к окислению в среде O<sub>2</sub> и NO<sub>2</sub>. Показано, что адсорбция кислорода на поверхность происходит при наличии вакансий Se на поверхности Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Установлено, что топологическое поверхностное состояния сохраняется после экспозиции поверхности на воздухе.

2) На основании равновесной фазовой диаграммы и условий роста вертикальным методом Бриджмена был предсказан и реализован встроенный p-n переход в соединениях Bi<sub>2-x</sub>Sb<sub>x</sub>Te<sub>3</sub> и Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, механизм формирования

которого связан с эффектом сегрегации компонентов в процессе кристаллизации. Изменяя соотношение  $\text{Bi}(\text{Sb})/\text{Te}$  в растворе-расплаве удалось получить p-n переход в кристаллах с начальными стехиометрическими составами расплавов  $\text{Bi}_{1.9}\text{Te}_{3.1}$  и  $\text{Bi}_{1.34}\text{Sb}_{0.66}\text{Te}_3$ . Изучено распределение термоэлектрических, гальваномангнитных свойств и электронная структура поверхности (0001) вдоль направления роста полученных кристаллов.

3) Обнаружено, что в кристаллах  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  со встроенным p-n переходом в области электронного типа проводимости вблизи p-n перехода происходит увеличение Холловской подвижности носителей до величины  $70000 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$  при  $T = 4.2\text{К}$  и концентрации  $n = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , связанное с эффектом экранирования заряженной примеси свободными носителями, так же достигается максимум коэффициента Зеебека  $\sim -350 \text{ мкВ/К}$ .

4) В кристаллах  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}\text{Te}_3$  со встроенным p-n переходом в областях вблизи p-n перехода происходит компенсация примесей, но всегда наблюдается присутствие двух типов носителей заряда вследствие флуктуаций состава и, соответственно, флуктуаций электрохимического потенциала в объеме кристаллов.

5) На поверхности (0001) кристаллов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}\text{Te}_3$  со встроенным p-n переходом, подготовленной путем скола в вакууме, как в p- так и n- областях уровень Ферми находится вблизи зоны проводимости, что может быть связано с изгибом зон вниз на поверхности вследствие адсорбции остаточных газов из вакуумной камеры, или закрепления уровня Ферми на «обыкновенных» поверхностных состояниях, обусловленных образующимися в процессе скола дефектами поверхности.

6) Изучено влияние прогрева в вакууме на химический состав и электронную структуру поверхности скола (0001) соединения с гигантским Рашбовским расщеплением  $\text{BiTeI}$ . Установлено, что при прогреве  $\text{BiTeI}$  в вакууме при температурах  $200\text{-}230 \text{ }^\circ\text{C}$  вследствие изменения стехиометрического состава поверхностного слоя происходит структурный фазовый переход в поверхностных слоях с образованием квинтислоев  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{I}$ ,

имеющих топологическое поверхностное состояние, с формированием гетерограницы Рашбовский полупроводник – трехмерный топологический изолятор.

### **Список публикаций по теме диссертации**

- A1. Inertness and degradation of (0001) surface of  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  topological insulator / V. A. Golyashov, K. A. Kokh, S. V. Makarenko, K. N. Romanyuk, I. P. Prosvirin, A. V. Kalinkin, O. E. Tereshchenko, A. S. Kozhukhov, D. V. Sheglov, S. V. Eremeev, S. D. Borisova, and E. V. Chulkov // *J. Appl. Phys.* –2012. –Vol. 112. –P. 113702.
- A2. Formation of inert  $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$  cleaved surface / V.V. Atuchin, V.A. Golyashov, K.A. Kokh, I.V. Korolkov, A.S. Kozhukhov, V.N. Kruchinin, S.V. Makarenko, L.D. Pokrovsky, I.P. Prosvirin, K.N. Romanyuk, and O.E. Tereshchenko // *Cryst. Growth Des.* –2011. –Vol. 11. –P. 5507–5514.
- A3. Melt growth of bulk  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  crystals with a natural p–n junction / K.A. Kokh, S.V. Makarenko, V.A. Golyashov, O.A. Shegai and O.E. Tereshchenko // *CrystEngComm.* –2014. –Vol. 16, –P. 581-584.
- A4. Topological states induced by local structural modification of the polar  $\text{BiTeI}(0001)$  surface / S. Fiedler, S.V. Eremeev, V.A. Golyashov, A.K. Kaveev, O.E. Tereshchenko, K.A. Kokh, E.V. Chulkov, H. Bentmann and F. Reinert // *New Journal of Physics.* –2018. –Vol. 20. –P. 063035.
- A5. Crystal growth of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and noble cleaved (0001) surface properties V.V. Atuchin, V.A. Golyashov, K.A. Kokh, I.V. Korolkov, A.S. Kozhukhov, V.N. Kruchinin, I.D. Loshkarev, L.D. Pokrovsky, I.P. Prosvirin, K.N. Romanyuk, O.E. Tereshchenko // *Journal of Solid State Chemistry.* –2016. –Vol. 236. –P. 203–208.
- A6. Experimental Realization of a Topological p–n Junction by Intrinsic Defect Grading / T. Bathon, S. Achilli, P. Sessi, V.A. Golyashov, K. A. Kokh, O. E. Tereshchenko, M. Bode // *Adv. Mater.* –2016. –Vol. 28. –P. 2183–2188.
- A7. Стабильность поверхности (0001) топологического изолятора  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  / О.Е. Терещенко, К.А. Кох, В.В. Атучин, К.Н. Романюк, С.В. Макаренко,

- В.А. Голяшов, А.С. Кожухов, И.П. Просви́рин, А.А. Шкляев // Письма в ЖЭТФ. –2011. –Т. 94. –№ 6. –С. 500–503.
- A8. Голяшов, В.А. Градиент состава и р-п переход в топологических изоляторах  $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$  / В.А. Голяшов, К.А. Кох, О.Е. Терещенко // Тезисы докладов XXII Уральской международной зимней школы по физике полупроводников (Екатеринбург, 19 - 24 февраля 2018 г.). –Екатеринбург: Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, 2018. –С. 214-215.
- A9. Голяшов, В.А. Электрофизические свойства трехмерных топологических изоляторов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$  со встроенным р-п переходом / В.А. Голяшов, К.А. Кох, О.Е. Терещенко // Нанозифика и наноэлектроника. Труды XXII Международного симпозиума (Нижний Новгород, 12–15 марта 2018 г.). –2018. –Т. 2. –С. 572-573.
- A10. Голяшов, В.А. Формирование топологической фазы на поверхности  $\text{BiTeI}$  / В.А. Голяшов, К.А. Кох, С.В. Еремеев, Е.В. Чулков, О.Е. Терещенко // Тезисы докладов XIII Российской конференции по физике полупроводников (Екатеринбург, 2-6 октября 2017 г.). –Екатеринбург: Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, 2017. – С. 80.
- A11. Голяшов, В.А. Транспортные свойства топологических изоляторов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$  с р-п переходом / В.А. Голяшов, К.А. Кох, О.Е. Терещенко // Материалы XX международного симпозиума «Нанозифика и наноэлектроника» (Нижний Новгород, 14-18 марта 2016 г.). –2016. –Т. 2. – С. 539-540.
- A12. Голяшов, В.А. Транспортные свойства топологических изоляторов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$  с р-п переходом / В.А. Голяшов, К.А. Кох, О.Е. Терещенко // XXI Уральская международная зимняя школа по физике полупроводников. Программа и тезисы докладов (Екатеринбург, 15 - 20 февраля 2016 г.). –2016. –С. 199-200.
- A13. Голяшов, В.А. р-п переход в объеме и на поверхности топологических изоляторов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$  / В.А. Голяшов, К.А. Кох, О.А. Шегай, О.Е.

Терещенко // XII Российская конференция по физике полупроводников. Тезисы докладов (Звенигород, 21-25 сентября 2015г.). –2015. –С. 207.

- A14. Голяшов, В.А. Формирование комбинированной электронной структуры спин-поляризованных поверхностных состояний Дирака и Рашбы / О.Е. Терещенко, В.А. Голяшов, К.А. Кох, И.И. Климовских, А.М. Шикин, С.В. Еремеев, Е.В. Чулков // XII Российская конференция по физике полупроводников. Тезисы докладов (Звенигород, 21-25 сентября 2015г.). –2015. –С. 200.

### Список цитируемой литературы

1. Ortmann F. Topological Insulators / F. Ortmann, S. Roche, S. O. Valenzuela; F. Ortmann, S. Roche, S. O. Valenzuela eds. . – Weinheim, Germany : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015. – 407 p.
2. Гольцман Б. М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  / Б. М. Гольцман, В. А. Кудинов, И. А. Смирнов; Б. Я. Мойжес – Москва : Издательство “Наука,” 1972.
3. Satterthwaite C. B. Electrical and Thermal Properties of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  / C. B. Satterthwaite, R. W. Ure // *Physical Review*. – 1957. – Vol. 108. – № 5. – P. 1164-.
4. Giant Rashba-type spin splitting in bulk  $\text{BiTeI}$  / K. Ishizaka, M. S. Bahramy, H. Murakawa [et al.] // *Nature Materials*. – 2011. – Vol. 10. – № 7. – P. 521-526.
5. Engineering Topological Surface States and Giant Rashba Spin Splitting in  $\text{BiTeI}/\text{Bi}_2\text{Te}_3$  Heterostructures / J.-J. Zhou, W. Feng, Y. Zhang [et al.] // *Scientific Reports*. – 2014. – Vol. 4. – P. 1-6.
6. Defect and structural imperfection effects on the electronic properties of  $\text{BiTeI}$  surfaces / S. Fiedler, L. El-Kareh, S. V. Eremeev [et al.] // *New Journal of Physics*. – 2014. – Vol. 16.
7. Rapid surface oxidation as a source of surface degradation factor for  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  / D. Kong, J. J. Cha, K. Lai [et al.] // *ACS Nano*. – 2011. – Vol. 5. – № 6. – P. 4698-4703.