

РЕАКЦИИ  
НА ПОВЕРХНОСТИ

УДК 544.72

ПРИГОТОВЛЕНИЕ АТОМАРНО-ЧИСТОЙ И СТРУКТУРНО  
УПОРЯДОЧЕННОЙ ПОВЕРХНОСТИ  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (0001) БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ  
МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПУЧКОВ И СКОЛА В ВАКУУМЕ

© 2022 г. А. С. Тарасов<sup>1\*</sup>, В. А. Голяшов<sup>1, 2</sup>, И. О. Ахундов<sup>1</sup>, Д. В. Ищенко<sup>1</sup>,  
А. С. Кожухов<sup>1</sup>, К. А. Кох<sup>3, 4</sup>, О. Е. Терещенко<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова, Сибирского отделения  
Российской академии наук, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

<sup>3</sup>Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева, Сибирского отделения  
Российской академии наук, Новосибирск, Россия

<sup>4</sup>Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия

\*E-mail: tarasov1916@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.12.2021;

после доработки 17.01.2022;

принята в печать 20.01.2022

В данной работе получена атомарно-чистая и структурно упорядоченная поверхность  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (0001) без использования молекулярных пучков и скола в вакууме. Показано, что химическая обработка  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (0001) в безводном растворе хлороводорода в изопропиловом спирте приводит к удалению собственных оксидов и обогащению поверхности слоем элементного селена. Прогрев в сверхвысоком вакууме при температуре 170°C приводит к десорбции слоя элементного селена с поверхности и формированию структурно-упорядоченной нереконструированной поверхности  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (0001)-(1 × 1) с линейным законом дисперсии поверхностных состояний.

**Ключевые слова:** поверхность, топологический изолятор, фотоэмиссия с угловым разрешением, химическая обработка.

DOI: 10.31857/S0207401X22060139

ВВЕДЕНИЕ

Давно известно, что соединение  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  обладает слоистой структурой и хорошими термоэлектрическими свойствами [1]. В последние годы интерес к  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  еще больше вырос, что связано с обнаружением в нем свойств топологического изолятора [2] — недавно открытого класса материалов, который сочетает в себе изолирующий объем и проводящие спин-поляризованные поверхностные состояния с линейным законом дисперсии [3]. Одной из основных методик изучения топологических материалов является фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением (ARPES). Однако для данной методики требуется атомарно-чистая и структурно упорядоченная поверхность исследуемого образца [4]. Самым простым способом получения чистой поверхности слоистых материалов является скол с помощью скотча или лезвия [5, 6]. Но такой метод не подходит для тонких пленок. Поверхность пленок  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  можно приготовить с помощью травления ионами Ag и последующего отжига в вакууме, но такая обработка может приве-

сти к дополнительным дефектам и неровностям поверхности кристалла [7, 8]. Еще один способ получения чистой поверхности  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  — пассивация слоем Se, который защищает поверхность от влияния атмосферы и легко десорбируется при прогреве в вакууме [9]. Все перечисленные методики очистки поверхности пленок  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  требуют наличия молекулярных пучков, что не всегда удобно.

Данную проблему может решить методика химической обработки при выполнении некоторых условий: данная обработка удалит собственные оксиды без травления и создания поверхностных дефектов, а также сформирует на поверхности пассивирующий слой, который можно удалить с помощью прогрева в вакууме при относительно низких температурах. Для приготовления атомарно-чистой и структурно упорядоченной поверхности полупроводниковых соединений  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ ,  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  и  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  успешно применяется универсальная химическая обработка в безводном растворе хлороводорода в изопропиловом спирте (HCl-IPA) [10–15]. Мы предположили, что данная обработ-

Таблица 1. Энергии связи компонент пиков, ширины на полувысоте (ШПВ) и соотношение интенсивностей для линий Se(3*d*) и Bi(5*d*)

Состояние поверхности	Энергия связи, эВ					ШПВ, эВ		Se/Bi
	Se(3 <i>d</i> <sub>5/2</sub> )			Bi(5 <i>d</i> <sub>5/2</sub> )		Se(3 <i>d</i> )	Bi(5 <i>d</i> <sub>5/2</sub> )	
	Se <sub>bulk</sub>	Se <sup>0</sup>	SeO <sub>x</sub>	Bi <sub>bulk</sub>	BiO <sub>x</sub>			
Исходная	53.4	54.7	58.4	24.9	26.0	1.50	0.70	1.37
Обработанная в HCl-IPA	53.4	54.6	–	24.9	–	1.56	0.66	1.87
Обработанная в HCl-IPA и прогретая до 170 °C	53.4	–	–	24.9	–	1.44	0.66	1.52
Скол в вакууме	53.4	–	–	24.9	–	1.44	0.65	1.50

ка будет эффективна для удаления собственных оксидов соединения Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, а также приведет к пассивации поверхности слоем элементного Se, который защитит поверхность от влияния атмосферы на время загрузки в вакуумную камеру (по аналогии с As и Te для других соединений). Таким образом, целью данной работы является проверка применимости химической обработки Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> в растворе HCl-IPA для получения атомарно-чистой и структурно упорядоченной поверхности этого соединения.

### ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объемные кристаллы Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> были выращены методом Бриджмена (подробнее методика получения описана в работе [16]). Химическую обработку образцов проводили в два этапа: первый – травление в растворе HCl-IPA в течение 10 с и второй – промывка образца в чистом изопропиловом спирте. Образец, покрытый слоем изопропилового спирта, помещали в загрузочную камеру. Способ приготовления раствора HCl-IPA изложен в работе [10].

Для изучения состава и закона дисперсии на поверхности использовался рентгеновский фотоэлектронный спектрометр SPECS GmbH (Германия), оборудованный анализатором энергии электронов ASTRAIOS 190 и электронным детектором 2D-CMOS. Для измерений методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) использовалось монохроматизированное Al(K<sub>α</sub>)-излучение ( $h\nu = 1486.7$  эВ); спектры записывались под нормальным углом и общее разрешение составляло 0.6 эВ. Для ARPES-измерений использовалось излучение линии He(I<sub>α</sub>) с энергией 21.22 эВ. Давление в камере анализа было не выше чем  $5 \cdot 10^{-10}$  мбар.

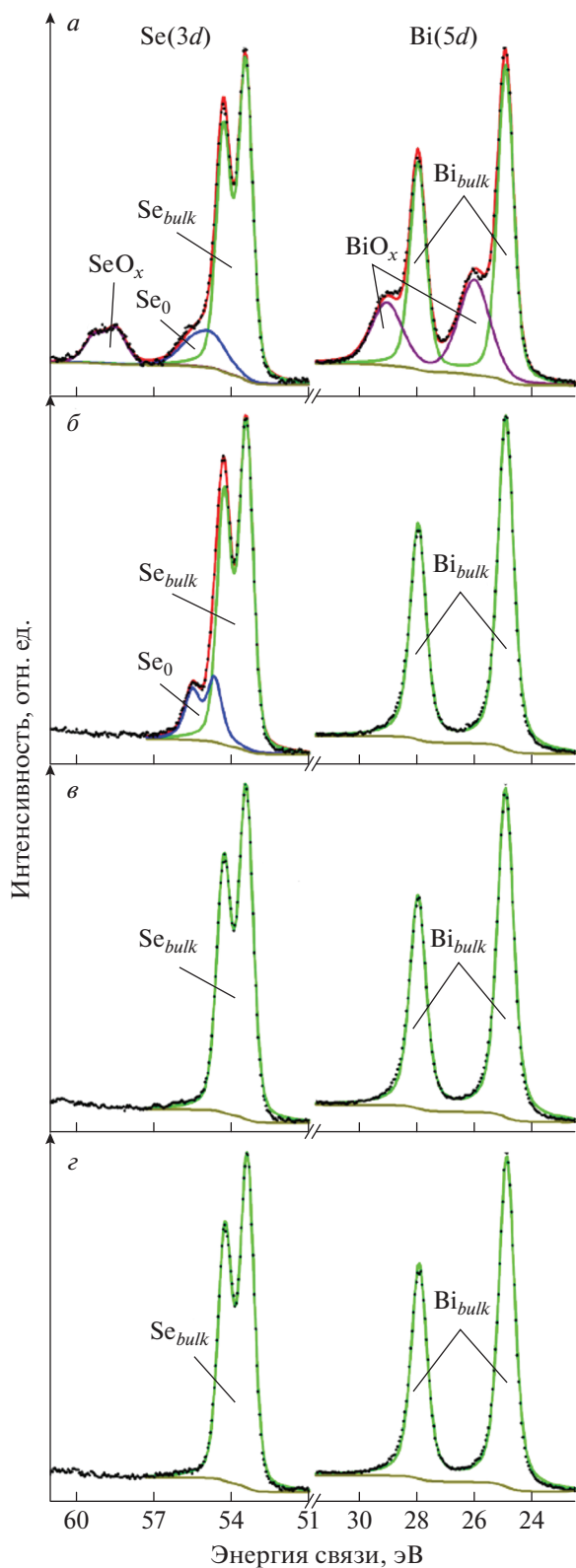
Измерения методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) проводились в атмосферных условиях (температура – 21 °C и влажность воздуха – 45%). Использовался атомно-силовой микроскоп Solver P-47H компании NT-MDT (Россия). Измерения АСМ проводились в полуконтактном режиме с ис-

пользованием кремниевого зонда NSG01 (NT-MDT) с резонансной частотой 135 кГц и радиусом кривизны менее 10 нм.

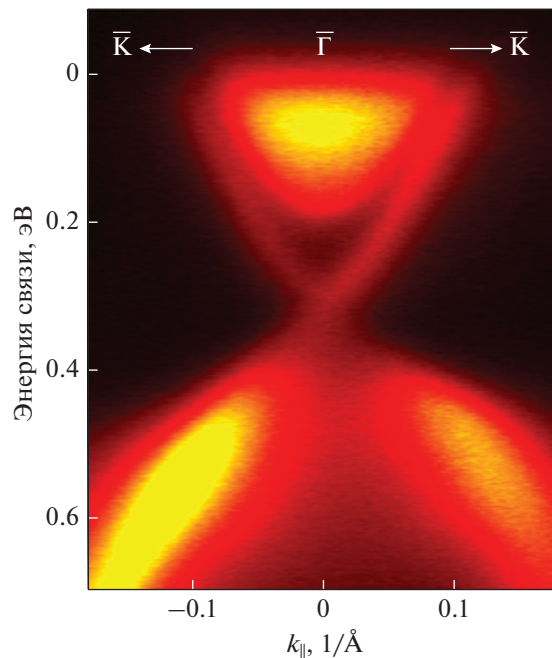
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Элементный состав и химическое состояние поверхности Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> изучали методом РФЭС. Типичные спектры линий Se(3*d*) и Bi(5*d*) для исходной, сколотой и обработанной в HCl-IPA, а также обработанной и прогретой при температуре 170 °C поверхностей Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (0001) представлены на рис. 1. Значения энергии связи компонент пиков, ширины на полувысоте и соотношения Se/Bi на поверхности приведены в табл. 1. Спектр исходной поверхности представлен на рис. 1а. Вид спектра Se(3*d*) обусловлен химическими сдвигами и спин-орбитальным расщеплением, которое составило 0.85 эВ [17]. Ширина на полувысоте составляла 1.5 эВ. Линия Se(3*d*<sub>5/2</sub>) раскладывалась на три компонента. Первая компонента с энергией в 53.4 эВ соответствовала химическим связям Se с атомами Bi. Вторая компонента имела химический сдвиг в 1.3 эВ в сторону больших энергий и соответствовала элементному селену. Из-за аморфного состояния и разного окружения атомов ширина на полувысоте компоненты Se<sup>0</sup> составляла 1.36 эВ. Третья компонента имела химический сдвиг в 5 эВ в сторону больших энергий (58.4 эВ) и относилась к оксиду селена (SeO<sub>x</sub>). Ширина на полувысоте линии Bi(5*d*<sub>5/2</sub>) составляла 0.7 эВ. Линия имела несимметричную форму и поэтому была разложена на две компоненты с энергиями связи, равными 24.9 и 26.0 эВ, которые относились к химическим связям Bi с атомами Se и BiO<sub>x</sub> соответственно. На спектре также присутствовали линии O(1s) и C(1s). Наличие элементного селена на окисленной поверхности Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> согласуется с литературными данными [18]. Соотношение Se/Bi составляет 1.37, что говорит о преимущественном обогащении поверхности Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> висмутом. Толщина оксидного слоя составляла порядка 1.4 нм.

После обработки образца Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> в растворе HCl-IPA в спектрах наблюдались значительные



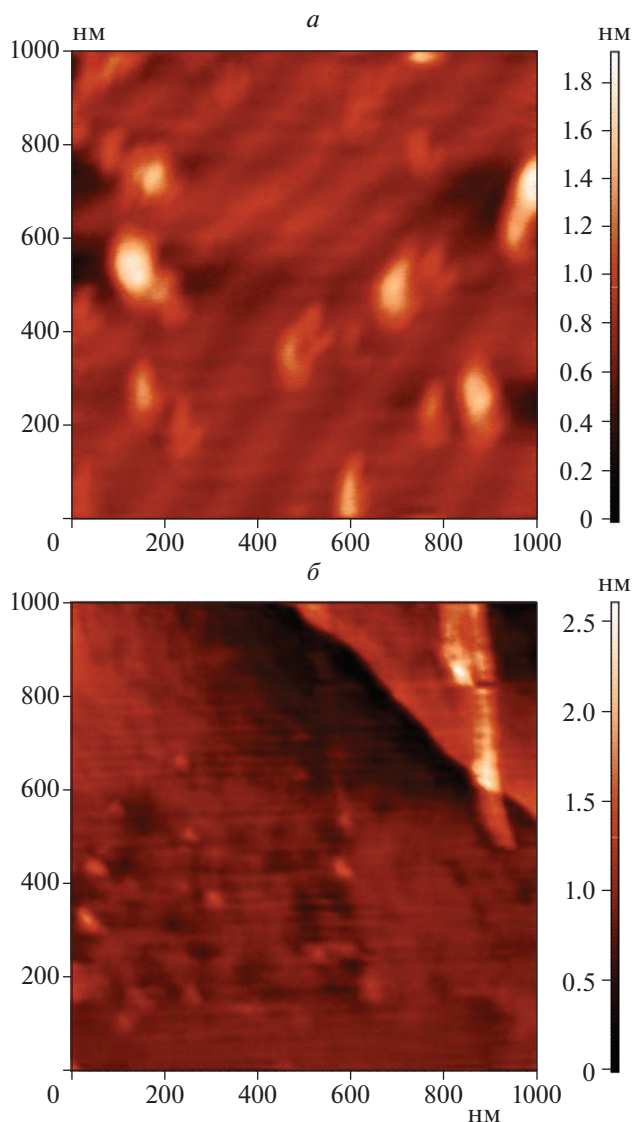
**Рис. 1.** Фотоэлектронные спектры поверхности  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (0001): *a* – исходная поверхность; *b* – после обработки в HCl-IPA; *v* – после обработки в HCl-IPA и прогрева до  $170^\circ\text{C}$ ; *z* – после скола в вакууме.



**Рис. 2.** Спектры ARPES вдоль направления  $\bar{K}-\bar{\Gamma}-\bar{K}$  образца  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  после обработки в растворе HCl-IPA и прогрева при температуре  $170^\circ\text{C}$ ;  $h\nu = 21.22$  эВ,  $T = 300$  К.

изменения (рис. 1б). Ширина на полувысоте  $\text{Se}(3d)$  увеличилась до 1.56 эВ. Линия  $\text{Se}(3d_{5/2})$  изменила свою форму и разложилась на две компоненты:  $\text{Se}_{bulk}$  (53.4 эВ) и  $\text{Se}_0$  (54.6 эВ). Оксидная компонента селена в спектре не наблюдалась. Ширина на полувысоте линии  $\text{Bi}(5d_{5/2})$  уменьшилась до 0.66 эВ. Линия имела симметричную форму и поэтому описывалась одной компонентой с энергией 24.9 эВ, которая соответствовала атомам Bi в химических связях с атомами Se. Оксидная компонента висмута исчезла. Линии O(1s) и C(1s) не наблюдались на спектре. Соотношение Se/Bi увеличилось до 1.87, что свидетельствует об обогащении поверхности слоем элементного Se толщиной 0.6 нм.

Спектры РФЭС образца  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  после обработки в растворе HCl-IPA и прогрева в сверхвысоком вакууме представлены на рис. 1в. В спектре  $\text{Se}(3d)$  наблюдались сильные изменения. Ширина на полувысоте дублета  $\text{Se}(3d)$  уменьшилась с 1.56 до 1.44 эВ. Линия  $\text{Se}(3d_{5/2})$  описывалась одной компонентой с энергией связи в 53.4 эВ, которая соответствует  $\text{Se}_{bulk}$ . Компонента  $\text{Se}^0$  в спектре отсутствовала. В спектре линии  $\text{Bi}(5d_{5/2})$  изменений не наблюдалось (энергия связи – 24.9 эВ, ширина на полувысоте – 1.44). Соотношение Se/Bi на поверхности уменьшилось до 1.52, что соответствует по стехиометрическому составу  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Чтобы убедиться в структурном упорядочении поверх-



**Рис. 3.** АСМ-изображение поверхности  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (0001): *a* – после обработки в  $\text{HCl}$ -IPA и прогрева в вакууме при температуре  $170^\circ\text{C}$ ; *б* – сколотая поверхность.

ности  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (0001) были измерены дифракция медленных электронов и спектры ARPES вдоль направления  $\bar{K}-\bar{\Gamma}-\bar{K}$  (рис. 2). В спектре наблюдаются зона проводимости и валентная зона объема, а также наличие поверхностных состояний с линейным законом дисперсии. Вид спектра согласуется с ARPES-данными работы [19].

Для проверки эффективности данной обработки поверхность другого образца  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (0001) была приготовлена методом скола в вакууме. Фотоэлектронные спектры данной поверхности показаны на рис. 1г. Спектры РФЭС сколотого  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (0001) не отличались от спектров образца  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (0001), обработанного в растворе  $\text{HCl}$ -IPA

и прогретого в вакууме. Соотношение  $\text{Se}/\text{Bi}$  на поверхности соответствовало по стехиометрическому составу  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , а картина поверхностной дисперсии сколотого образца не отличалась от представленной на рис. 2. Таким образом, химическая обработка в растворе  $\text{HCl}$ -IPA и последующий прогрев в сверхвысоком вакууме позволяют получить атомарно-чистую и структурно упорядоченную поверхность  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (0001).

Еще одним важным условием применимости любой методики подготовки поверхности является отсутствие влияния метода обработки на ее морфологию. Метод АСМ – один из основных методов наблюдения за рельефом поверхности [20]. Среднеквадратичная шероховатость поверхности  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (0001) после химической обработки и последующего прогрева на площадке размером  $1 \times 1$  мкм была равна 0.21 нм (рис. 3а), что сравнимо со среднеквадратичной шероховатостью сколотой поверхности (рис. 3б), которая составляла порядка 0.25 нм. Таким образом, изучение рельефа поверхности методом АСМ показало, что химическая обработка и последующий прогрев не ухудшают морфологию поверхности  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (0001).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что химическая обработка  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (0001) в безводном растворе  $\text{HCl}$ -IPA удаляет собственные оксиды и углеродные загрязнения с поверхности, а также обогащает поверхность элементарным селеном. Последующий прогрев в вакууме при температуре  $170^\circ\text{C}$  приводит к десорбции элементарного селена и формированию атомарно-чистой и структурно упорядоченной поверхности  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (0001)-( $1 \times 1$ ). Данная методика подготовки поверхности применима для образцов любой толщины, в том числе и для эпитаксиальных пленок.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований и Немецкого научно-исследовательского сообщества в рамках научного проекта № 21-52-12024, а также по госзаданию Института геологии и минералогии Сибирского отделения Российской академии наук.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Heremans J.P., Cava R.J., Samarth N.* // Nat. Rev. Mater. 2017. V. 2. P. 1.
2. *Xia Y., Qian D., Hsieh D. et al.* // Nat. Phys. 2009. V. 5. P. 398.
3. *Liu P., Williams J.R., Cha J.J.* // Nat. Rev. Mater. 2019. V. 4. P.479.
4. *Liu J., Hesjedal T.* // Adv. Mater. 2021. P. 2102427.
5. *Клименко И.В., Лобанов А.В., Трусова Е.А. и др.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 13. С. 74.

6. *Golyashov V.A., Kokh K.A., Makarenko S.V. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 112. P. 113702.
7. *Otrokov M.M., Ernst A., Mohseni K. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2017. V. 95. P. 1.
8. *Roy S., Polyakov A., Mohseni K. et al.* // *Phys. Stat. Sol. – Rapid Res. Lett.* 2018. V. 12. P. 10.
9. *Xu Z., Guo X., Yao M. et al.* // *Adv. Mater.* 2013. V. 25. P. 1557.
10. *Tereshchenko O.E., Chikichev S.I., Terekhov A.S.* // *J. Vac. Sci. Technol. A.* 1999. V. 17. P. 2655.
11. *Tereshchenko O.E., Paget D., Chiaradia P. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 82. P. 4280.
12. *Tereshchenko O.E.* // *Appl. Surf. Sci.* 2006. V. 252. P. 7684.
13. *Tereshchenko O.E., Shaïbler G.É., Yaroshevich A.S. et al.* // *Phys. Sol. State.* 2004. V. 46. P. 1949.
14. *Tarasov A.S., Ishchenko D.V., Akhundov I.O. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2021. V. 569. P. 150930.
15. *Тарасов А.С., Михайлов Н.Н., Дворецкий С.А. и др.* // *Физика и техника полупроводников.* 2021. Т. 55. С. 748.
16. *Tereshchenko O.E., Kokh K.A., Atuchin V.V. et al.* // *JETP Lett.* 2011. V. 94. P. 465.
17. *Liang H., Feng T., Tan S. et al.* // *Chem. Commun.* 2019. V. 55. P. 15061.
18. *Kong D., Cha J.J., Lai K. et al.* // *ACS Nano.* 2011. V. 5. P. 4698.
19. *Chen Y.L., Chu J.H., Analytis J.G. et al.* // *Science.* 2010. V. 329. P. 659.
20. *Сарвадий С.Ю., Харитонов В.А., Дохликова Н.В. и др.* // *Хим. физика.* 2019. Т. 38. № 6. С. 27.