

УДК 538.911

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ КАЛИЯ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ Bi_2Se_3 И Bi_2Te_3

© 2022 г. К. Ш. Кахраманов^{а, *}, Н. А. Абдуллаев^а, С. Ш. Кахраманов^а, Ю. А. Абдуллаев^а, И. А. Мамедова^а, Х. В. Алигулиева^б

^аИнститут физики им. Г.М. Абдуллаева НАН Азербайджана, Баку, AZ1143 Азербайджан

^бСумгаитский государственный университет, Сумгаит, AZ 5008 Азербайджан

*e-mail: kamil.qahramanov@yahoo.com

Поступила в редакцию 26.06.2021 г.

После доработки 29.07.2021 г.

Принята к публикации 10.08.2021 г.

Обнаружены качественные изменения характера поверхностной электронной структуры при адсорбции калия на поверхности (0001) кристаллов Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 . На ранних стадиях адсорбции не происходит изменения типа проводимости поверхности. Граница раздела $\text{K}/\text{Bi}_2\text{Se}_3$; $\text{K}/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ сохраняет качественные характеристики до насыщающего покрытия. В области насыщающего покрытия обнаружен поверхностный переход в состояние с противоположным изгибом зон. На изображениях поверхности (0001) Bi_2Te_3 и Bi_2Se_3 после адсорбции видны образования пирамидальной формы и квази-одномерные линейные полосы. Периодические выпуклости, представленные полосами, приводят к плавно изменяющемуся периодическому потенциалу, который ответственен за захват носителей в одномерные потенциальные ямы, и смещению зон объемного и поверхностного состояний. Эти структуры интересны как практическая реализация одномерной квантовой нити и потенциально могут быть использованы для достижения $1D$ бездиссипативного транспорта.

Ключевые слова: адсорбция, модификация поверхности, топологический изолятор, электроотражение, поверхностный изгиб зон, электронные свойства, гибридные структуры.

DOI: 10.31857/S1028096022030104

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 , традиционно используемые в термоэлектричестве, интересны для исследования поверхностных свойств, так как являются перспективными топологическими изоляторами. Это может расширить диапазон применения этих материалов в приложениях электроники и спинтроники, в соединении наноразмерных устройств, энергоэффективных транзисторах, магнитных датчиках и в устройствах памяти.

Практическое применение состояний топологических изоляторов и двумерного электронного газа предполагается в основном на границе раздела и в приповерхностной области топологического изолятора, поэтому создание гетероструктур и нанесение примесей на рабочие поверхности кристалла являются наиболее перспективными методами [1, 2].

Топологические поверхностные состояния имеют особую спиновую структуру, которая подавляет обратное рассеяние и защищает когерентность этих состояний в присутствии немагнитных примесей, а магнитные примеси открывают канал обратного рассеяния посредством процессов переворота спина и ухудшают когерентность состояний [3, 4]. Атомы щелочных металлов широко

используются для модификации поверхности топологических изоляторов [5–7], поскольку нанесение немагнитных примесей на поверхность не нарушает симметрию относительно обращения времени и защиту от обратного рассеяния на дефектах, что позволяет сохранять режим электрического тока почти без потери энергии.

В работе [5] неустойчивость поверхностных электронных свойств была преодолена путем осаждения калия на поверхность (0001) Bi_2Se_3 . В [6] показано, что модификация поверхности Bi_2Se_3 адсорбцией калия вызывала колебания плотности заряда, распространяющиеся в объем кристалла, а также приводила к появлению дальнедействующего потенциала и изгибу приповерхностных зон, а также появлению новых состояний в зонной структуре, напоминающих состояния двумерного электронного газа. Слоистая структура считалась причиной перераспределения заряда в объеме кристалла как реакция на модификацию поверхности. Исследования, проведенные при помощи фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES) показали, что электронная структура топологических состояний поверхности (после расщепления слоистого кристалла) существенно изменяется со временем.

Для стабилизации этого эффекта старения в работе [7] использовали адсорбцию калия и наблюдали смещение точки Дирака вглубь приповерхностного объема кристалла по мере усиления переноса заряда от *K*-адсорбционного слоя в кристалл, а также провели теоретические расчеты с целью создания устройств на базе топологических изоляторов гетероструктуры путем изменения изгиба зон или толщины пленки. В нескольких работах было показано, что эффект топологической защиты сохраняется вплоть до высоких концентраций адсорбата из немагнитных атомов [8–10]. В [10] выявлена нечувствительность топологического поверхностного состояния как к немагнитным, так и к магнитным примесям при низкой концентрации примесей, при этом каналы рассеяния открываются с появлением гексагональной деформации основания Дираковского конуса при сильном легировании независимо от магнитного момента примеси. Для управления электростатическим потенциалом поверхности топологических изоляторов использовали различные адсорбаты, эффективность которых зависит от температуры и длительности процессов осаждения и отжига [5, 11]. Причем отмечали частичную десорбцию атомов *K* с поверхности Bi_2Se_3 при нагреве. Расчеты для процессов адсорбции, диффузии и интеркаляции атомов щелочных металлов на поверхности топологических изоляторов проведены в [12], обнаружено, что энергия десорбции примерно в 1.5 раза ниже средней энергии активации интеркаляции, и в режиме низкого покрытия при нагревании системы до достаточно высоких температур десорбция атомов может наступать раньше интеркаляции.

При подготовке поверхностей топологического изолятора с адсорбционными слоями основными варьируемыми параметрами являются величина переносимого заряда на адсорбированной поверхности, гибридизация между адатомами и атомами поверхности и величина запрещенной зоны в объеме, управление которыми позволит создавать рабочие поверхности с оптимальными характеристиками. В цель работы входило исследование влияния электролитического осаждения ионов калия на поверхностные свойства кристаллов Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 .

ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследовали кристаллы, полученные методом Бриджмена: образцы Bi_2Te_3 *p*-типа с концентрацией носителей заряда $p = 1.9 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и коэффициентом термоэдс $\alpha = +221 \text{ мкВ/град}$. и *n*-типа Bi_2Se_3 с $n = 1.1 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и $\alpha = -52 \text{ мкВ/град}$. Были проведены исследования морфологии поверхности кристаллов. Изображения поверхности получали на сканирующем зондовом микроскопе марки Solver Next фирмы NT-MDT при комнатной температуре. Электронные свойства исследовали модуляционной спектроскопией слабополе-

вого электроотражения света с использованием 1-мольного раствора KCl в воде, где и происходило электрохимическое осаждение ионов калия в специальной ячейке. У данного метода (по сравнению с осаждением в вакууме) имеются недостатки и преимущества: в вакуумной установке велика вероятность десорбции при относительно высокой температуре нанесения и при отжиге, а в электрохимической ячейке процесс десорбции практически отсутствует, но в приповерхностной области вероятен процесс гидрирования и влияния молекул воды. Приповерхностное поле меняли путем приложения внешней разности потенциалов к электростатическому конденсатору, одним из электродов которого являлся полупроводник, при частоте модуляции поверхностного потенциала полупроводника 512 Гц. Электрическое поле приповерхностного пространственного заряда регулировали приложением постоянного потенциала смещения.

Влияние адсорбции калия на оптические переходы вблизи критических точек зонной структуры позволяло судить о состоянии поверхности посредством изменения параметра уширения, сдвига и инверсии знака пика спектра электроотражения. У свободной поверхности сколов изгиб зон вниз определяется разрывом ван-дер-ваальсовых связей, которые значительно слабее связей внутри пятислойных пакетов. Поправку механических напряжений на величину приповерхностного заряда и изгиба зон корректировали величиной постоянного электрического смещения.

Обнаружены качественные изменения характера поверхностной электронной структуры при адсорбции калия на поверхности (0001) Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 . На ранних стадиях адсорбции не происходит изменения типа проводимости поверхности. Граница раздела $\text{K}/\text{Bi}_2\text{Se}_3$, $\text{K}/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ сохраняет качественные характеристики до насыщающего покрытия. Изменение основных свойств поверхности происходит при концентрациях адсорбата, качественно меняющих ее свойство перколяционным переходом. В области насыщающего покрытия обнаружен поверхностный переход в состояние с противоположным изгибом зон, в части исследованных образцов Bi_2Te_3 и Bi_2Se_3 наблюдалась инверсия знака спектра электроотражения при поэтапном увеличении потенциала на образце. Изменения осуществляются за счет модификации приповерхностного слоя слоистого кристалла и обогащающего сгиба зон на гетерофазной границе. Такой необратимый характер инверсии полярности спектра является свидетельством радикальных изменений состояния поверхности и, в первую очередь, направления поверхностного изгиба зон. Изгиб зон на поверхности, как известно, обусловлен в идеальных условиях обрывом связей у свободной поверхности кристалла, а в реальности определяется количеством и знаком встроенных зарядов. На рис. 1а представлены

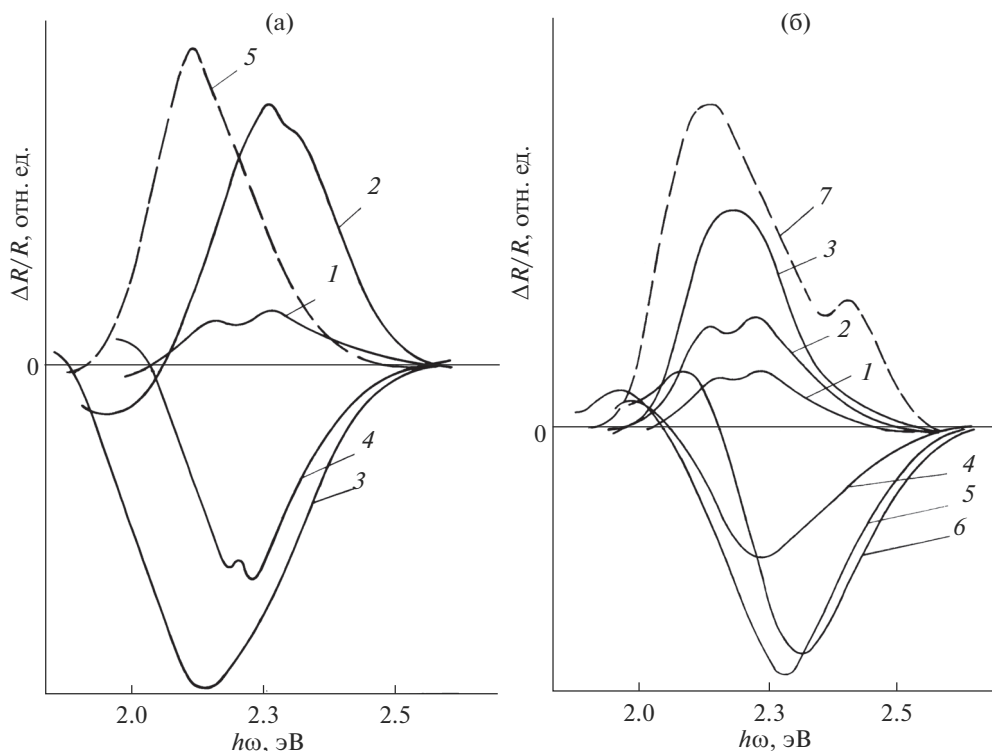


Рис. 1. Спектры электроотражения Bi_2Te_3 , полученные с поверхности (0001) последовательно через каждые 30 мин при напряжении смещения -0.3 В и модуляции $B = 0.4$ (1), 0.6 (2), 1.0 (3), 0.8 (4), 0.8 на свежем сколе (5) (а). Спектры электроотражения Bi_2Se_3 , полученные с поверхности (0001) последовательно через каждые 30 мин при отсутствии напряжения смещения и напряжении модуляции $B = -0.2$ (1), -0.4 (2), -0.7 (3), -0.9 (4), -1.3 (5), -1.0 (6), -1.0 на свежем сколе (7) (б).

спектры электроотражения Bi_2Te_3 , полученные с поверхности (0001) последовательно через каждые 30 мин при напряжении смещения -0.3 В и модуляции $B = 0.4$ (1), 0.6 (2); 1.0 (3), 0.8 (4) и 0.8 на свежем сколе (5). В кристаллах Bi_2Te_3 при напряжении модуляции -0.7 В и смещения -0.3 В достигается поверхностная инверсия, ведущая к смене знака спектра электроотражения, а в Bi_2Se_3 — при уровне модуляции -0.9 В. На рис. 1б представлены спектры электроотражения Bi_2Se_3 , полученные с поверхности (0001) последовательно через каждые 30 мин при отсутствии напряжения смещения и напряжении модуляции $B = -0.2$ (1), -0.4 (2), -0.7 (3), -0.9 (4), -1.3 (5), -1.0 (6), -1.0 на свежем сколе (7). С ростом модулирующего напряжения сигнал положительной полярности сначала увеличивается, а затем меняется полярность спектра вследствие появления на поверхности встроенного положительного заряда, изменяющего на противоположный поверхностный изгиб зон, что связано с электрохимическим процессом в системе полупроводник—электролит—противоэлектрод. При отрицательном потенциале на образце имеющиеся в электролите диссоциированные ионы K^+ внедряются в приповерхностную область и формируют поверхностный изгиб зон, противоположный исходному. При удалении такого слоя путем скалывания первоначальная полярность спектра восстанавливается. В на-

шем случае небольшой поверхностный изгиб зон вниз, существующий изначально, в результате электроадсорбции положительных ионов K^+ меняется на изгиб вверх. Это согласуется с соотношением для расчета дополнительного изгиба зон за счет адсорбции ионов [13]:

$$V_s(N) - V_s(0) = \pm(2kTe/|\sigma_B|)N^0.$$

Здесь $V_s(N) - V_s(0)$ — изгиб зон, создаваемый адсорбированными ионами, e — заряд электрона, σ_B — плотность изначального заряда поверхности, N^0 — поверхностная концентрация нейтрализованных адсорбированных ионов, верхний знак соответствует отрицательным ионам, а нижний — положительным. Аналогичное соотношение существует и для ионов, сохранивших свой заряд после адсорбции. Из приведенного выражения видно, что адсорбция отрицательных ионов вызывает изгиб зон вниз, т.е. отрицательные ионы действуют как доноры, положительные ионы изгибают зоны вверх, действуя как акцепторы. Скорость электрохимического процесса внедрения щелочного металла в полупроводник определяется природой электролита, свойствами полупроводника и потенциалом катодной выдержки.

Наиболее удобными местами встраивания атомов калия и образования ионной связи являются междоузлия в центре треугольников, состав-

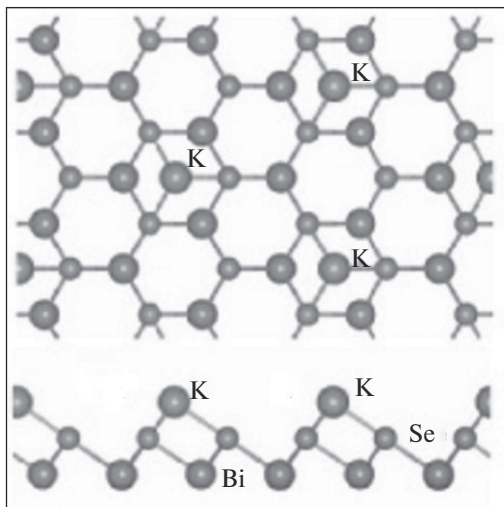


Рис. 2. Модель расположения атомов калия в междуузлиях кристаллической решетки в центре треугольников, составленных из атомов халькогена. Вид сверху – верхняя часть рисунка и вид сбоку – нижняя часть.

ленных из атомов халькогена, модель расположения которых представлена на рис. 2, а на практике распределение калия на поверхности бывает неоднородным. Из-за переноса заряда на поверх-

ность кристалла полный магнитный момент его уменьшается до нуля. Если для адатомов К магнитный момент равен нулю, то линейная дисперсия поверхностных топологических состояний может сохраняться, но перенос заряда из адатома и гибридизация адатома поверхности все-таки влияет на электронную структуру.

На рис. 3 и 4 представлены изображения поверхности (0001) Bi_2Te_3 и Bi_2Se_3 через 60 и 120 мин после начала адсорбции ионов калия, где видны образования пирамидальной формы и квази-одномерные линейные полосы.

При определенных условиях часть адатомов может проникать в межслоевые промежутки, интеркалируя слоистую матрицу кристалла. Механизм интеркаляции через проникновение с террасы под ступенькой предпочтительнее (по сравнению с проникновением через междуузлия и вакансии блока поверхностного слоя-квинтета) из-за значительного увеличения барьерной энергии.

В случае с диффузией К первый метод проникновения также оказался не очень скоростным, расчеты энергий активации диффузии адатомов на поверхности и в ван-дер-ваальсовых щелях вблизи ступеней, а также оценка длин диффузии показали [12], что интеркаляция К через ступени не эффективна,

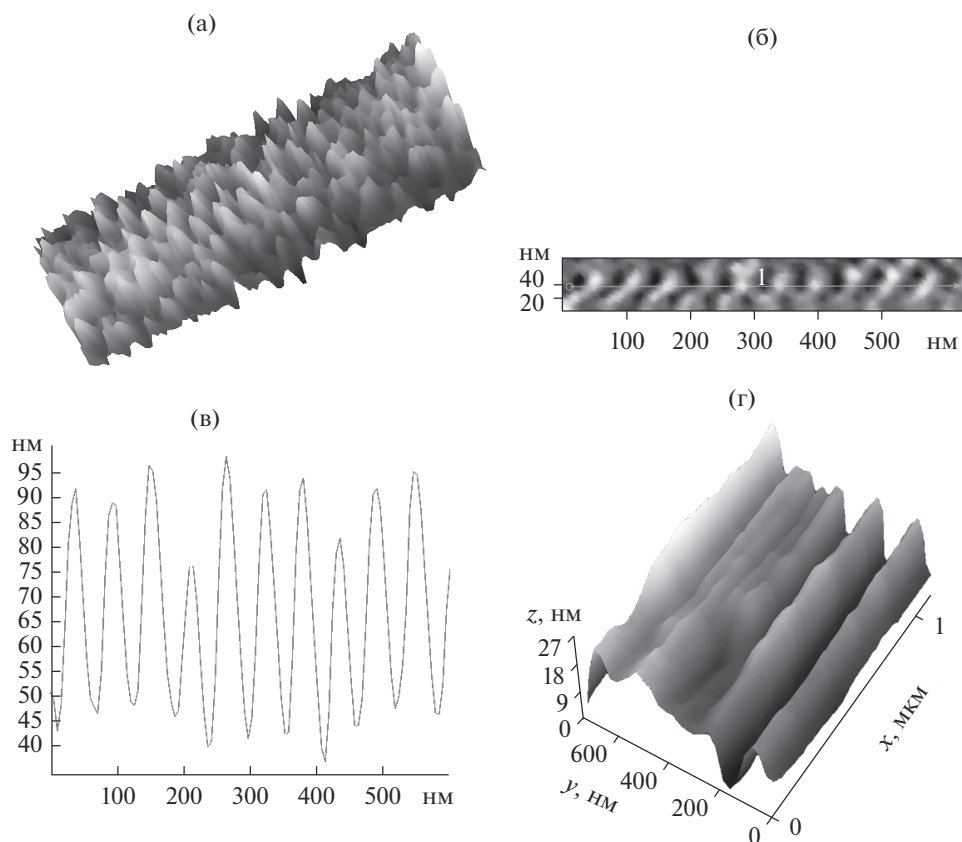


Рис. 3. Изображения поверхности (0001) Bi_2Te_3 после начала адсорбции ионов калия в 3D-масштабе: а – через 60 мин, б – в 2D-масштабе через 60 мин, в – профилограмма по отмеченной на рис. 3б линии, г – через 120 мин.

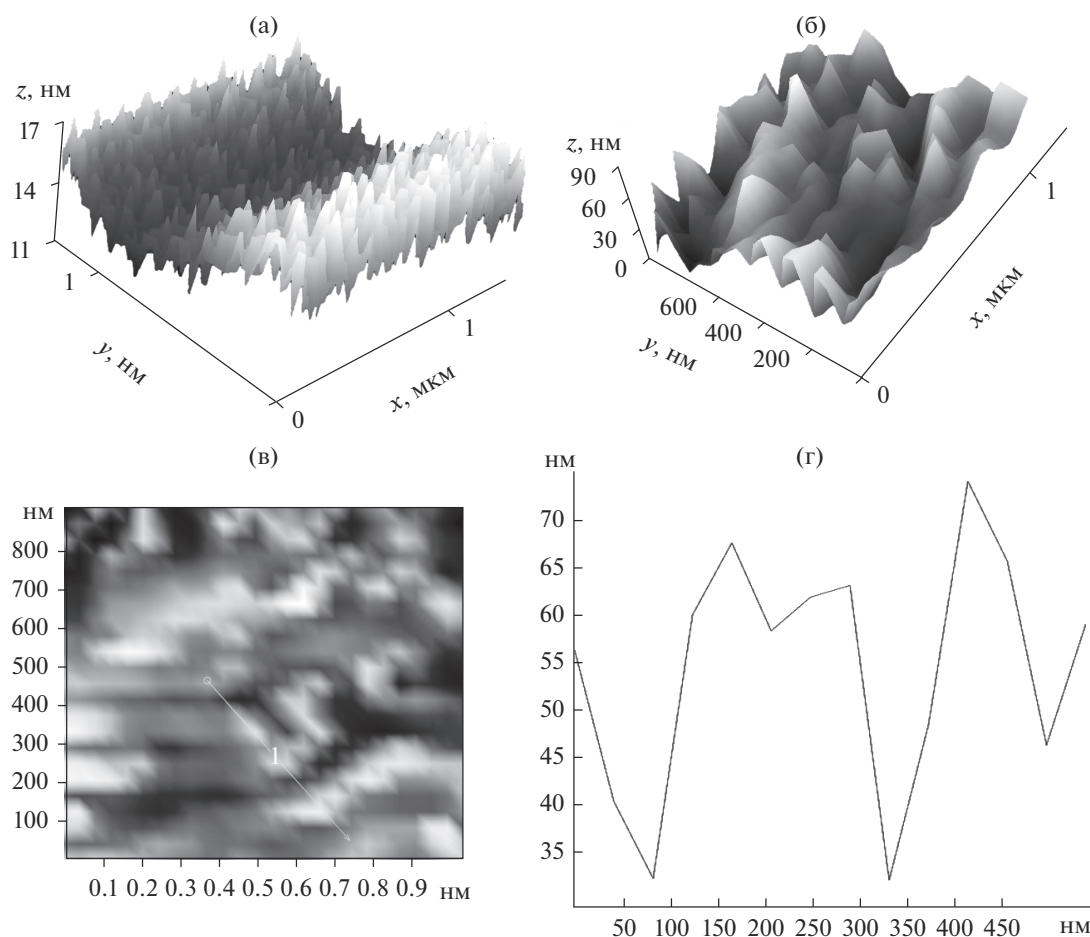


Рис. 4. Изображения поверхности (0001) Bi₂Se₃ после начала адсорбции ионов калия в 3D-масштабе: а – через 60 мин; б – через 120 мин; в – в 2D-масштабе через 120 мин, г – профилограмма по отмеченной линии на рис. 4в.

следовательно, предпочтительней ее концентрирование в основном на террасах и краях ступеней.

Адсорбция сдвигает уровень Ферми за счет переноса электронов из К, которые занимают поверхностные состояния. При переносе заряда из К на поверхность образуется дипольный слой, и при условии равномерной плотности поверхностного заряда σ электрическое дипольное поле $E = 4\pi\sigma/\epsilon = 4\pi P/d$, где ϵ – диэлектрическая проницаемость, d – расстояние связи адатома, P – дипольный момент на единицу площади поверхности. Дипольный момент можно оценить, измеряя изменение рабочей функции после атомной адсорбции $\Delta W = 4\pi enp$, где n – плотность числа адатомов, p – дипольный момент на адатом, $E = \Delta W/d$. При отрицательном потенциале на образце имеющиеся в электролите диссоциированные ионы K⁺ внедряются в приповерхностную область и формируют поверхностный изгиб зон, противоположный исходному. При удалении такого слоя путем скалывания возвращается первоначальный характер поверхности.

Согласно литературным данным, К-адатомы создают короткодействующий изгиб зон в преде-

лах 3–4 нм от поверхности из-за переноса заряда из адатомов в объем кристалла. Расстояние от поверхности с короткодействующего изгиба зон может увеличиваться до 10–20 нм в случае создания слоев при диффузии адсорбированных атомов с террас к краям ступеней и образованием одномерных цепочек. Квази-одномерные структуры более крупного формата могут образовываться при группировании и коалесценции адатомов (рис. 3г), а еще большего масштаба полосы (гофрированные структуры) могут появиться при поверхностных структурных напряжениях, создаваемых тепловыми и механическими волнами. В работе [14] показано, что энергия поверхностного состояния на гребнях полос смещается в сторону более высоких энергий на ~10 мэВ (по сравнению с таковыми во впадинах полос). Периодические выпуклости, представленные полосами, приводят к плавно изменяющемуся периодическому потенциалу, который ответствен за захват носителей в одномерные потенциальные ямы, и смещению зон объемного и поверхностного состояний. Эти структуры интересны как практическая реализация одномерной квантовой

нити и потенциально могут быть использованы для достижения 1D бездиссипативного транспорта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В области насыщающего покрытия образцов Bi_2Te_3 и Bi_2Se_3 на гетерофазной границе обнаружен поверхностный переход в состояние с противоположным изгибом зон, наблюдалась инверсия знака спектра электроотражения. На механизм изгиба зон влияет состояние поверхности между адсорбционным слоем K и Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , которое определяется в зависимости от величины переноса заряда с K. Это дает возможность создания гибридных структур с заданными свойствами путем настройки параметров, таких как адсорбционные слои и толщина пластины.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики (гранты № EIF/MQM/ Elm-Tehsil-1-2016-1(26)-71/16/1-M-01 и № EIF-BGM-3-BRFTF-2+/2017-15/02/1).

Конфликт интересов: авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Noh H.-J., Jeong J., Cho E.-J., Park J., Kim J.S., Kim I., Park B.-G., Kim H.-D. // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. № 12. P. 121110(R).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.121110>
2. Meyerheim H.L., Tusche C. // Phys. Stat. Sol. (RRL). 2018. V. 12. № 11. P. 1800078.
<https://doi.org/10.1002/pssr.201870337>
3. Shati K., Farhan M.A., Chandrasekaran S.S., Shim J.H., Lee G. // Europhysics Letters. 2017. V. 119. № 4. P. 47001.
<https://doi.org/10.1209/0295-5075/119/47001>
4. Jin K.-H., Jhi S.-H. // J. Phys.: Condens. Matter. 2012. V. 24. № 17. P. 175001.
<http://doi.org/10.1088/0953-8984/24/17/175001>
5. Zhu Z.-H., Levy G., Ludbrook B., Veenstra C.N., Rosen J.A., Comin R., Wong D., Dosanjh P., Ubal dini A., Syers P., Butch N.P., Paglione J., Elfimov I.S., Damascelli A. // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 107. № 18. P. 186405.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.186405>
6. Förster T., Krüger P., Rohlfing M. // Phys. Rev. B. 2015. V. 91. № 3. P. 035313.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.035313>
7. Park K., Beule C.D., Partoens B. // New J. Physics. 2013. V. 15. № 11. P. 113031.
<https://doi.org/10.1088/1367-2630/15/11/113031>
8. Alpichshev Z., Analytis J.G., Chu J.-H., Fisher I.R., Chen Y.L., Shen Z.X., Fang A., Kapitulnik A. // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 104. № 1. P. 016401.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.016401>
9. Hanaguri T., Igarashi K., Kawamura M., Takagi H., Sasagawa T. // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. № 8. P. 081305.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.081305>
10. Valla T., Pan Z.-H., Gardner D., Lee Y.S., Chu S. // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. № 11. P. 117601.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.117601>
11. Löptien P., Zhou L., Wiebe J., Khajetoorians A.A., Mi J.L., Iversen B.B., Hofmann P., Wiesendanger R. // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. № 8. P. 085401.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.085401>
12. Ryabishchenkova A.G., Otrokov M.M., Kuznetsov V.M., Chulkov E.V. // J. Exp. Theor. Phys. 2015. V. 121. № 3. P. 465.
<https://doi.org/10.1134/S1063776115090186>
13. Волькенштейн Ф.Ф. Физико-химия поверхности полупроводников. М.: Наука, 1973. 217 с.
14. Okada Y., Zhou W., Walkup D., Dhital C., Wilson S.D., Madhavan V. // Nat. Commun. 2012. V. 3. P. 1158.
<https://doi.org/10.1038/ncomms2150>

Effect of Potassium Adsorption on the Surface Properties of Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3

K. Sh. Gahramanov^{1,*}, N. A. Abdullayev¹, S. Sh. Gahramanov¹, Yu. A. Abdullayev¹,
I. A. Mamedova¹, H. V. Aligulieva²

¹Institute of Physics named after G.M. Abdullayev NAS of Azerbaijan, Baku, AZ1143 Azerbaijan

²Sumgait State University, Sumgait, AZ 5008 Azerbaijan

*e-mail: kamil.gahramanov@yahoo.com

Qualitative changes in the nature of the surface electronic structure during potassium K adsorption on the (0001) surface of Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3 crystals were found. In the early stages of adsorption, there is no change in the type of surface conductivity. K/ Bi_2Se_3 ; K/ Bi_2Te_3 section border retains qualitative characteristics until saturating cover. In the region of the saturating coating, a surface transition to a state with opposite bending of the zones was detected. The images of the (0001) surfaces of Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3 after adsorption show pyramidal formations and quasi-one-dimensional linear bands. Periodic bulges, represented by stripes, lead to a smoothly varying periodic potential, which is responsible for the capture of carriers in one-dimensional potential wells, and a shift in the bands of the bulk and surface states. These structures are interesting as a practical implementation of a one-dimensional quantum wire and can potentially be used to achieve 1D dissipation-free transport.

Keywords: adsorption, surface modification, topological insulator, electroreflection, surface band bending, electronic properties, hybrid structures.