Письма в ЖЭТФ, том 99, вып. 4, с. 213 – 217 © 2014 г. 25 февраля

Инфракрасная спектроскопия Bi_2Te_2Se

Ю. А. Алещенко[+*1)], *А. В. Муратов*[+], *В. В. Павлова*[+*], *Ю. Г. Селиванов*[+], *Е. Г. Чижевский*[+]

[+] *Физический институт им. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия*

[*] *Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", 115409 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 29 января 2014 г.

В спектральном диапазоне 30–10000 $см^{-1}$ при температурах 5–300 K исследованы спектры инфракрасного отражения и пропускания монокристаллов Bi_2Te_2Se, выращенных модифицированным методом Бриджмена. Определены ширина запрещенной зоны и ее температурная зависимость, спектры оптических функций и концентрации свободных носителей заряда в Bi_2Te_2Se.

DOI: 10.7868/S0370274X14040031

В последние годы широко исследуется новый класс материалов, названных топологическими изоляторами [1]. В своем объеме такие материалы имеют энергетическую запрещенную зону, обусловленную сильным спин-орбитальным взаимодействием. Однако их бесщелевые поверхностные состояния обладают металлическими свойствами и связаны с дираковскими фермионами с нулевой массой. Примерами трехмерных материалов, обнаруживающих топологические свойства на поверхности, являются халькогениды висмута Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 [2–4]. Простейшая структура поверхностных состояний в этих материалах с единственным дираковским конусом, пересекающим весьма широкую запрещенную зону (150–300 мэВ), а также устойчивые металлические поверхностные состояния, сохраняющиеся до высоких температур, привлекают интерес исследователей. Зонная структура Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 исследована весьма подробно, хотя ее исследования продолжаются до сих пор [5, 6].

Теллурид висмута Bi_2Te_3 имеет очень узкую область гомогенности (~1 %). В результате небольшой недостаток или избыток Te ведет к тому, что материал обладает p- или n-типом проводимости соответственно. Очень часто кристаллы Bi_2Te_3 имеют проводимость p-типа и высокую концентрацию дырок вследствие большого количества отрицательно заряженных дефектов, обусловленных атомами Bi в узлах Te. Напротив, в Bi_2Se_3 из-за высокой летучести Se концентрация вакансий селена превышает концентрацию антиструктурных дефектов. Поэтому кристаллы $Bi_{2+x}Se_3$ обычно имеют проводимость n-типа. Указанные факторы приводят к неупорядоченности (к возникновению антиструктурных дефектов) в структуре халькогенидов висмута. Это вызывает нарушение симметрии и собственное легирование с типичными концентрациями свободных носителей заряда 10^{19}–10^{20} $см^{-3}$. Столь высокие концентрации носителей являются серьезным препятствием для наблюдения собственных металлических свойств халькогенидов висмута, обусловленных топологическими поверхностными состояниями. Последние маскируются металлической проводимостью в объеме материала.

В литературе сообщается о различных стратегиях уменьшения объемной концентрации носителей, вызванной нестехиометрией халькогенидов висмута. Было показано [7], что легирующая примесь Ca в узлах Bi ($Bi_{2-x}Ca_xSe_3$) сдвигает химический потенциал μ_b из зоны проводимости в валентную зону, превращая выращенный Bi_2Se_3 n-типа в вырожденный полупроводник p-типа. С использованием различной химической природы легирования Bi_2Se_3 (n-тип) и Bi_2Te_3 (p-тип) лучшая компенсация была достигнута в сплавах Bi_2Se_2Te и Bi_2Te_2Se [8, 9]. При этом Bi_2Te_2Se обладает наибольшим удельным сопротивлением в семействе $Bi_2Te_{3-x}Se_x$. В нем наблюдались осцилляции Шубникова–де Гааза, связанные с поверхностными состояниями [8–11], а также пересечение поверхности Ферми одним дираковским конусом [12]. Проводились и исследования этого материала методом инфракрасной (ИК) спектроскопии [18, 14], направленные на поиск вклада топологически защищенных поверхностных состояний в электродинамику Bi_2Te_2Se. Вместе с тем даже температурная зависимость ширины его запрещенной зоны не была определена.

В настоящей работе исследованы спектры (ИК) отражения и пропускания монокристаллов Bi_2Te_2Se и определены температурные зависимости ширины

1)e-mail: yuriale@sci.lebedev.ru

запрещенной зоны и их основных оптических функций.

Тройное соединение Bi_2Te_2Se, так же как Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3, обладает структурой тетрадимитового типа, примитивная ячейка которого состоит из трех пятислойных блоков [15]. В каждом таком блоке (квинт-слое) вдоль тригональной оси c чередуются пять атомных слоев в последовательности Te–Bi–Se–Bi–Te. Наличие более прочных химических связей между атомами Se и Bi, чем связи Se–Se и Te–Te на внешних границах квинт-слоев в бинарных соединениях, приводит к снижению концентрации как вакансий Se, так и антиструктурных дефектов в тройном соединении.

Монокристаллы Bi_2Te_2Se выращивались модифицированным методом Бриджмена. Синтез тройного соединения проводился из взятых в стехиометрическом соотношении элементов высокой чистоты (99.9999) Bi, Te и Se в вакуумированной кварцевой ампуле путем выдержки расплава компонентов при 830 °C с периодическим перемешиванием в течение 10 ч и последующей закалкой на воздухе. Затем полученный слиток в той же ампуле помещался в печь с температурным градиентом в область с $T = 635$ °C (выше температуры плавления [16]) и выдерживался в течение 6 суток для гомогенизации состава. После этого температура снижалась со скоростью 7 °C/ч до 370 °C. Дальнейшее остывание кристалла до комнатной температуры происходило вместе с печью. Выращенные кристаллы имели диаметр 18 мм и длину 30–40 мм и, как правило, состояли из 3–4 блоков с естественными гранями в плоскости (0001). Отдельные пластины с толщиной до 40 мкм и площадью до 5×5 мм^2 легко скалывались по плоскостям соседних квинт-слоев, связанных слабыми ван-дер-ваальсовыми связями.

Концентрация и подвижность носителей заряда при 77 и 300 K измерялись по эффекту Холла в геометрии Ван-дер-Пау. Контакты припаивались к образцам с помощью индия. Вдоль длины слитка наблюдался градиент концентрации от $6 \cdot 10^{17}$ до $5 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$. На полученных дифрактограммах не было отмечено заметного размытия рефлексов даже для самых больших углов дифракции. Это свидетельствует о высоком кристаллическом совершенстве выращенных образцов. По данным энергодисперсионного рентгеновского анализа выколотые из слитков пластины являлись однофазными и соответствовали химической формуле Bi_2Te_2Se.

Спектры ИК-отражения и пропускания монокристаллов Bi_2Te_2Se измерялись с помощью инфракрасного фурье-спектрометра Bruker IFS 125HR с разрешением 1 см$^{-1}$ при температурах 5–300 K. Образец помещался в криостат Optistat$^{\text{CF-V}}$ производства Oxford Instruments. Температура образца контролировалась с точностью ±1 K. Спектры ИК-пропускания измерялись на чешуйках толщиной 44–60 мкм с площадью 4×6 мм^2. Измерения отражения проводились на свежих сколах Bi_2Te_2Se той же площади при падении ИК-излучения на плоскость (ab) под углом 12°. Сколы содержали ступеньки, так как получение однородной по толщине пластинки столь большой площади было затруднено. Спектры ИК-отражения нормировались на спектр отражения золотого зеркала, использовавшегося в качестве образца сравнения.

Спектры ИК-пропускания измерялись в диапазоне 600–5000 см$^{-1}$. В других спектральных диапазонах образец непрозрачен, что подтверждалось отсутствием интерференционных осцилляций вне области 600–3000 см$^{-1}$ в спектрах отражения (см. ниже). Спектр пропускания образца толщиной 50 мкм при температуре 5 K представлен на рис. 1a. Видно, что большой вклад в него дает интерференция, возникающая из-за переотражения излучения в образце. Положение интерференционных минимумов и максимумов пропускания сильно зависит от толщины образца, а также от ее изменения на размерах порядка ширины пучка падающего на образец излучения. При комнатной температуре образец оказывается прозрачным в области 600–2430 см$^{-1}$. Низкочастотное поглощение и уменьшение амплитуды интерференционных полос связаны со свободными носителями заряда. Высокочастотное поглощение и уменьшение амплитуды интерференционных полос обусловлены переходом между валентной зоной и уровнем Ферми. Таким образом, они дают завышенную оценку величины запрещенной зоны. Обнаружено, что при понижении температуры высокочастотный край поглощения смещается в более высокочастотную область, свидетельствуя об увеличении ширины запрещенной зоны.

Спектры ИК-отражения монокристаллов Bi_2Te_2Se измерялись в диапазоне 30–10000 см$^{-1}$. Экспериментальный спектр отражения в интервале 600–4000 см$^{-1}$ при температуре 5 K приведен на рис. 1b. В области, где пропускание образца было отлично от нуля, на спектрах отражения также наблюдаются интерференционные осцилляции, которые обусловлены интерференцией ИК-излучения, отраженного от передней и задней граней образца.

Величина запрещенной зоны E_g Bi_2Te_2Se может быть грубо оценена при сопоставлении спектров ИК-пропускания и отражения. В области, где в обо-

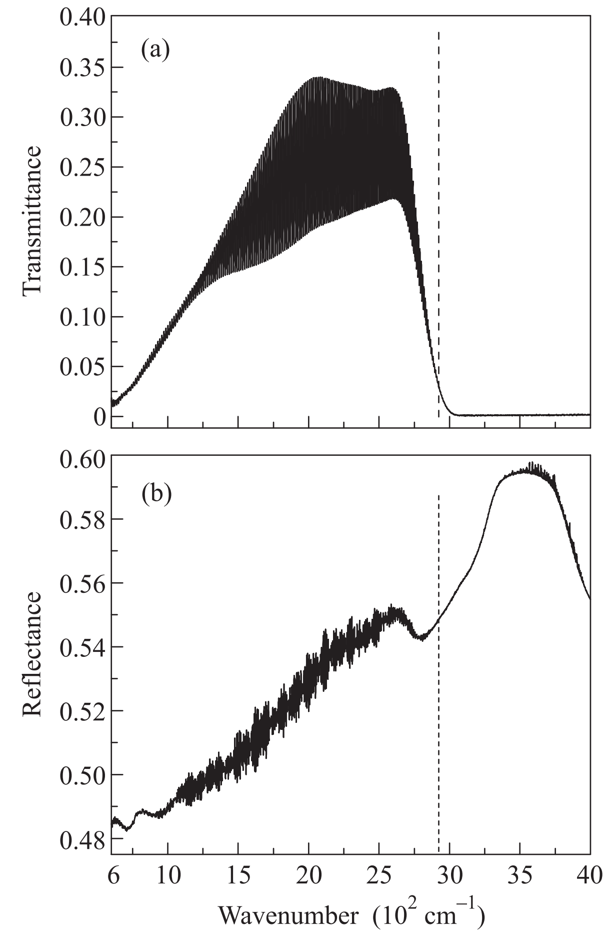

Рис. 1. (a) – Спектр пропускания через чешуйку Bi_2Te_2Se толщиной 50 мкм при температуре 5 K. (b) – Спектр отражения объемного образца Bi_2Te_2Se при температуре 5 K в том же спектральном диапазоне

их спектрах исчезают осцилляции Фабри-Перо, обусловленные интерференцией переотраженных пучков, как раз и начинается межзонное поглощение (штриховые линии на рис. 1a и b). Результаты такой оценки при различных температурах представлены на рис. 2 (кривая *1*).

Дальнейший анализ спектров ИК-пропускания и отражения монокристаллов Bi_2Te_2Se удобно проводить, удалив из спектров интерференционные осцилляции. Для этого использовалась процедура удаления побочных максимумов исходных интерферограмм [17]. Результаты для ИК-отражения без учета интерференции приведены на рис. 3. Устранение интерференции в спектрах ИК-отражения монокристалла Bi_2Te_2Se позволяет четко различить структуры, связанные с краем зоны $E_g \approx 300$ мэВ, а также межзонные переходы в более высокочастотной области. Спектры отражения в дальней ИК-области демонстрируют слабый металлический характер. Доминирующий вклад в них вносит сильная низкочастотная фононная α-мода при 64 см$^{-1}$. В области ~ 130 см$^{-1}$ на ней проявляется слабая особенность, связанная с вкладом высокочастотной фононной β-моды [14].

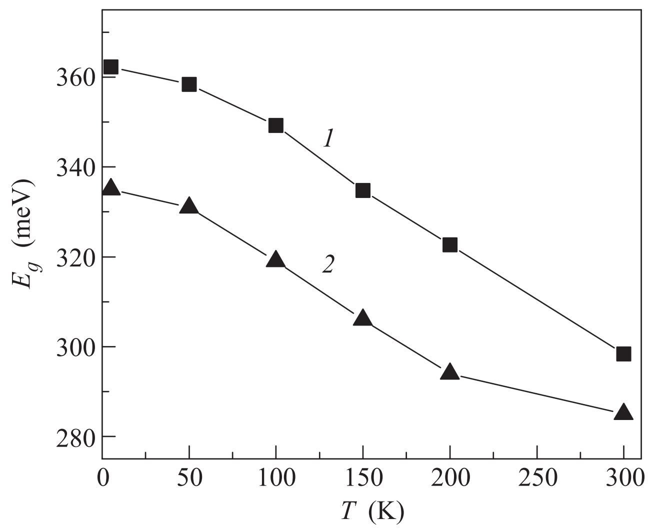

Рис. 2. Ширина запрещенной зоны Bi_2Te_2Se: *1* – оценка из сопоставления спектров пропускания и отражения с осцилляциями Фабри-Перо; *2* – результаты, полученные из подгонки рассчитанного спектра пропускания к экспериментальному

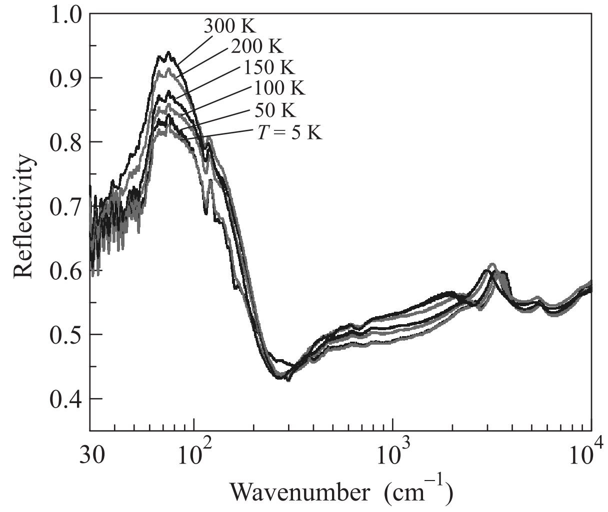

Рис. 3. Экспериментальные спектры отражения монокристалла Bi_2Te_2Se при различных температурах после устранения вклада интерференции

Используя совместный анализ отражения и пропускания чешуйки Bi_2Te_2Se толщиной 50 мкм в области прозрачности образца, а также метод Крамерса–Кронига для отражения в остальной области, мы рассчитали спектры комплексного показателя преломления Bi_2Te_2Se. На рис. 4a приведены результа-

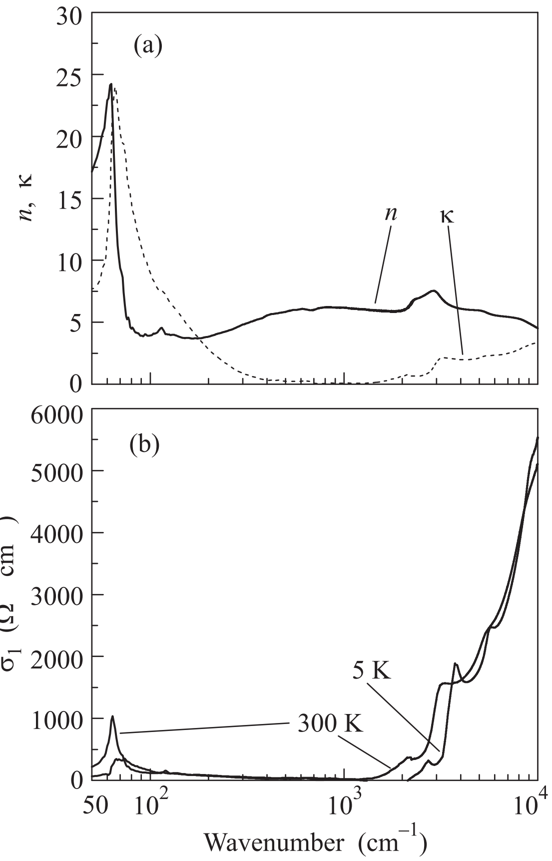

Рис. 4. (a) – Спектры действительной (n) и мнимой (κ) части комплексного показателя преломления Bi_2Te_2Se при температуре 300 K. (b) – Оптическая проводимость Bi_2Te_2Se при различных температурах

ты расчета действительной (n) и мнимой (κ) частей комплексного показателя преломления при температуре 300 K. Размерный коэффициент поглощения α может быть определен из коэффициента экстинкции κ по формуле $\alpha = 4\pi\kappa/\lambda$, где λ – длина волны.

Наиболее точное значение ширины запрещенной зоны E_g Bi_2Te_2Se можно получить из подгонки рассчитанного спектра пропускания к экспериментальному. Для расчета использовалось следующее выражение для коэффициента поглощения [18]:

$$\alpha(E) = \frac{A}{E^2} + B \exp \frac{E_g - E}{\Gamma}. \qquad (1)$$

Здесь первое слагаемое соответствует вкладу свободных носителей заряда, второе – хвосту Урбаха фундаментального края поглощения, а A, B, Γ и E_g являются параметрами модельной подгонки. Путем варьирования подгоночных параметров было достигнуто минимальное различие между экспериментальным и модельным спектрами пропускания Bi_2Te_2Se для всех температур. Значения ширины запрещенной зоны при разных температурах, полученные как параметр модели, представлены на рис. 2 (кривая *2*). При комнатной температуре ширина запрещенной зоны Bi_2Te_2Se составляет 285 мэВ, что совпадает с данными работы [13]. Насколько нам известно, температурная зависимость ширины запрещенной зоны Bi_2Te_2Se представлена нами впервые.

На рис. 4b представлена рассчитанная оптическая проводимость $\sigma_1(\omega)$ Bi_2Te_2Se при температурах 5 и 300 K. В области 100–600 см$^{-1}$ она практически не зависит от температуры. Наблюдаются сильное поглощение в области 64 см$^{-1}$ и более слабое поглощение при 130 см$^{-1}$, соответствующие частотам фононов. Описание области 2000–100 см$^{-1}$ в рамках модели Друде дает значения плазменной частоты $\omega_{pl} = \sqrt{4\pi ne^2/m^*}$, равные 1179 см$^{-1}$ (300 K), 1079 см$^{-1}$ (200 K), 1064 см$^{-1}$ (150, 100 и 50 K) и 1110 см$^{-1}$ (5 K). Здесь n – концентрация свободных носителей заряда, m^* – эффективная масса электрона, e – заряд электрона. Соответственно нормированные на эффективную массу электрона концентрации носителей составляют: $n/m^* = 1.58 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$ (300 K), $1.30 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$ (200 K), $1.29 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$ (150, 100 и 50 K) и $1.40 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$ (5 K). Поскольку для Bi_2Te_2Se $m^* = 0.11 m_0$ [8], концентрация свободных электронов в исследованных монокристаллах Bi_2Te_2Se варьируется в интервале $(1.17-1.44) \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$, т.е. практически не зависит от температуры.

Итак, нами исследованы спектры ИК-отражения и пропускания монокристаллов Bi_2Te_2Se в широком спектральном диапазоне. Впервые определена температурная зависимость ширины запрещенной зоны. Получены спектры оптических функций и концентрации свободных носителей в Bi_2Te_2Se. Достигнутые в данном тройном соединении весьма низкие концентрации носителей по сравнению с Bi_2Te_3 и Bi_2Se_3 объясняются высокой степенью компенсации антиструктурных дефектов примесью Se.

Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований и программами Президиума Российской академии наук. В.В.П. благодарит за поддержку Учебно-научный комплекс ФИАН и Целевую Программу Президиума РАН поддержки молодых ученых. Авторы благодарят В.М. Пудалова за обсуждение результатов.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФИАН "Исследования сильно-коррелированных систем".

1. M. Z. Hasan and C. L. Kane, Rev. Mod. Phys. **82**, 3045 (2010).

2. Y. Xia, D. Qian, D. Hsieh, L. Wray, A. Pal, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan, Nature Phys. **5**, 398 (2009).
3. H. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi, X. Dai, Z. Fang, and S.-C. Zhang, Nature Phys. **5**, 438 (2009).
4. Y. L. Chen, J. G. Analytis, J.-H. Chu, Z. K. Liu, S.-K. Mo, X. L. Qi, H. J. Zhang, D. H. Lu, X. Dai, Z. Fang, S. C. Zhang, I. R. Fisher, Z. Hussain, and Z.-X. Shen, Science **325**, 178 (2009).
5. I. A. Nechaev and E. V. Chulkov, Phys. Rev. B **88**, 165135 (2013).
6. I. Aguilera, C. Friedrich, and S. Blügel, Phys. Rev. B **88**, 165136 (2013).
7. Y. S. Hor, A. Richardella, P. Roushan, Y. Xia, J. G. Checkelsky, A. Yazdani, M. Z. Hasan, N. P. Ong, and R. J. Cava, Phys. Rev. B **79**, 195208 (2009).
8. Z. Ren, A. A. Taskin, S. Sasaki, K. Segawa, and Y. Ando, Phys. Rev. B **82**, 241306(R) (2010).
9. J. Xiong, A. C. Petersen, D. Qu, Y. S. Hor, R. J. Cava, and N. P. Ong, Physica E **44**, 917 (2012).
10. S. Jia, H. Ji, E. Climent-Pascual, M. K. Fuccillo, M. E. Charles, J. Xiong, N. P. Ong, and R. J. Cava, Phys. Rev. B **84**, 235206 (2011).
11. Z. Ren, A. A. Taskin, S. Sasaki, K. Segawa, and Y. Ando, Phys. Rev. B **85**, 155301 (2012).
12. H. Ji, J. M. Allred, M. K. Fuccillo, M. E. Charles, M. Neupane, L. A. Wray, M. Z. Hasan, and R. J. Cava, Phys. Rev. B **85**, 201103 (2012).
13. A. Akrap, M. Tran, A. Ubaldini, J. Teyssier, E. Giannini, D. van der Marel, P. Lerch, and C. C. Homes, Phys. Rev. B **86**, 235207 (2012).
14. P. Di Pietro, F. M. Vitucci, D. Nicoletti, L. Baldassarre, P. Calvani, R. Cava, Y. S. Hor, U. Schade, and S. Lupi, Phys. Rev. B **86**, 045439 (2012).
15. O. B. Sokolov, S. Ya. Skipidarov, N. I. Duvankov, and G. G. Shabunina, J. Cryst. Growth **262**, 442 (2004).
16. О. Б. Соколов, С. Я. Скипидаров, Н. И. Дуванков, Г. Г. Шабунина, Неорг. Матер. **43**, 10 (2007).
17. А. С. Крылов, А. Н. Втюрин, Ю. В. Герасимова, Препринт # 832, Институт физики СО РАН, Красноярск (2005).
18. R. Vilaplana, O. Gomis, F. J. Manjón, A. Segura, E. Perez-Gonzalez, P. Rodriguez-Hernandez, A. Munoz, J. Gonzalez, V. Marin-Borras, V. Munoz-Sanjose, C. Drasar, and V. Kucek, Phys. Rev. B **84**, 104112 (2011).