

Плазмон-фононное взаимодействие в спектрах инфракрасного отражения пленок Bi_2Se_3

© Н.Н. Новикова⁺, В.А. Яковлев⁺, И.В. Кучеренко*

⁺ Институт спектроскопии Российской академии наук,
142190 Троицк, Россия

* Физический институт им. Лебедева Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

E-mail: yakovlev@isan.troitsk.ru, kucheren@sci.lebedev.ru

(Получена 16 февраля 2016 г. Принята к печати 21 февраля 2016 г.)

Представлены результаты исследования оптического отражения в далекой и средней инфракрасной области спектра. Измерен коэффициент отражения 5 пленок топологического изолятора Bi_2Se_3 , выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложке (111)Si. Методом дисперсионного анализа для многослойной структуры определены характерные параметры фононов и плазмонов. Обнаружено, что плазменная частота в слое у границы раздела Si–пленка заметно превышает плазменную частоту в объеме пленки. Расчет функции потерь показывает, что плазмон-фононное взаимодействие играет важную роль в пленках Bi_2Se_3 . Методом нарушенного полного внутреннего отражения определена частота поверхностной плазмон-фононной моды.

1. Введение

Bi_2Se_3 является узкозонным полупроводником с определенной шириной запрещенной зоны спин-орбитального происхождения ($E_g = 0.3$ эВ) и бесщелевыми поверхностными состояниями в слое на границе с вакуумом или другим материалом [1]. Поверхностные состояния топологического изолятора (ТИ) имеют линейную дисперсию дираковского типа [2]. Исследования методом ARPES (angle resolved photoemission spectroscopy) на Bi_2Se_3 действительно показали присутствие одного конуса Дирака на поверхности кристаллов и пленок [3,4]. Bi_2Se_3 относится к сильным топологическим изоляторам, так как он стабилен к возмущениям, сохраняя симметрию относительно обращения времени. Традиционно он является важным материалом для термоэлектрических устройств. С момента открытия ТИ вызывают большой интерес не только из-за их выдающихся физических свойств, но также как материалы для потенциальных применений при создании квантовых компьютеров, детекторов терагерцового излучения и спинтронных приборов. Преимущества ТИ по сравнению с графеном состоят в том, что поверхностные состояния ТИ спонтанно создают двумерную дираковскую систему, отделенную от объема, без отщепления атомных монослоев, как это происходит в случае графена. Bi_2Se_3 кристаллизуется в ромбоэдрической структуре, принадлежащей к пространственной группе $D_{3d}^5(R3m)$. В комбинационном рассеянии света (КРС) активны моды A_{1g}^1 , E_g^2 и A_{1g}^2 [5–7]. Их частоты равны 69, 130 и 173.3 см^{-1} соответственно. E_g^2 — самая интенсивная мода, мода A_{1g}^2 — самая слабая.

Оптический фонон, активный в инфракрасном (ИК) диапазоне, был обнаружен в спектрах отражения при частоте 66 см^{-1} [8]. Кроме того, в спектры отражения вносят вклад плазмоны. Для исследования плазмонов как в объеме пленок ТИ, так и на поверхности может

быть с успехом использован метод инфракрасной спектроскопии. Плазмоны безмассовых электронов Дирака недавно обнаружены в двумерном газе графена [9]. Известно, что Bi_2Se_3 обладает высокой степенью поляризуемости. Поэтому в нем может возникать плазмон-фононное взаимодействие с активными в ИК спектрах продольными оптическими (LO) фононами в условиях, когда частота плазмона близка к частоте LO-фонона.

Целью настоящей работы является исследование пленок (111)Si/ Bi_2Se_3 , выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Номинальные толщины пленок варьировались в пределах 65–3420 нм. Особый интерес представляет изучение распределения концентрации носителей по толщине пленки, так как известно [10], что структура пленок Bi_2Se_3 изменяется в процессе роста от мелкозернистой до доменной. Это может привести к возникновению градиента концентрации носителей от интерфейса до поверхности пленки. Объемная концентрация свободных носителей (электронов) в Bi_2Se_3 определяется числом вакансий Se, возникающих в результате отклонения от стехиометрии в процессе роста [11]. Особый интерес также представляет исследование плазмон-фононного взаимодействия в пленках Bi_2Se_3 , имеющих различную концентрацию носителей.

Для исследования поверхностных плазмонов мы использовали метод нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО).

2. Результаты эксперимента и обсуждение

Исследованы инфракрасные спектры отражения, $R(\nu)$, тонких пленок топологического изолятора Bi_2Se_3 толщиной от 65 до 3420 нм, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках (111)Si в Университете г. Вюрцбург (Германия) [12]. Спектры измерены

с помощью ИК фурье-спектрометра IFS 66v/s фирмы „Bruker“ при падении излучения, близком к нормальному, в диапазоне от 50 до 4000 см⁻¹, при спектральном разрешении 4 см⁻¹. Параметры оптических фононов и плазмонов для пленок Bi₂Se₃ определялись из дисперсионного анализа спектра отражения. Экспериментальный спектр сравнивался с расчетом, использующим формулы Френеля для отражения от многослойной структуры. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости каждого слоя была представлена в виде суммы высокочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_∞ , вклада свободных носителей (формула Друде) и лоренцевского осциллятора:

$$\epsilon(\nu) = \epsilon_\infty [1 - \nu_p^2 / (\nu_p^2 + i\nu\nu_\tau) + S^2 / (\nu_{TO}^2 - \nu^2 - i\nu\gamma)]. \quad (1)$$

Здесь ν_{TO} — частота поперечного оптического (ТО) фонона, S — его сила осциллятора, γ — затухание ТО-моды, ν_p — плазменная частота, ν_τ — частота соударений свободных носителей. Эти параметры подбирались таким образом, чтобы получить наилучшее согласие с экспериментом. Для расчетов использовалась программа SCOUT [13,14].

На рис. 1–3 представлены спектры ИК отражения R (эксперимент и расчет) для пленок Bi₂Se₃ с номинальными толщинами 207, 3420 и 65 нм. Во всех спектрах отражения видна полоса с максимумом при частоте 66 см⁻¹, которая связана с поперечным оптическим фононом. Для улучшения подгонки на границе раздела Si–Bi₂Se₃ введены 2 переходных слоя: поверхностный слой кремния и слой на границе кремний–пленка. Необходимость такого предположения хорошо видна из рис. 2, особенно в области интерференции. Спектр в этой области имеет характер биения. Однако, если не учитывать переходные слои (fit, 1 layer), то интерференция определяется одной

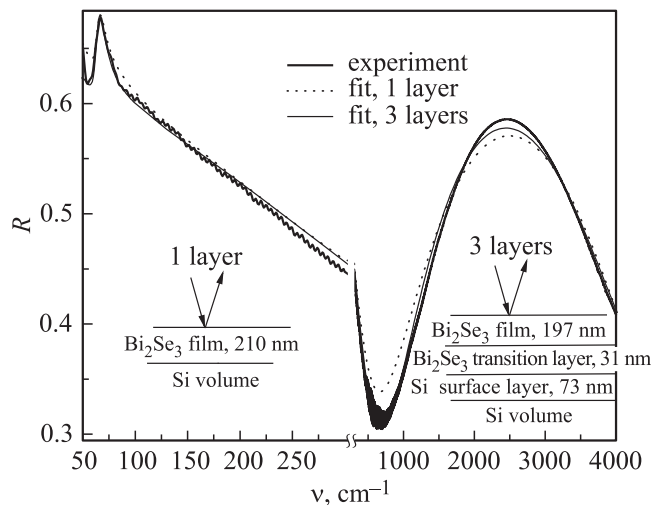


Рис. 1. Спектр внешнего отражения пленки Bi₂Se₃ (образец 147), осажденной на кремниевую подложку: эксперимент и наилучшая подгонка (fit) с 1 и 3 слоями. На вставках — геометрия эксперимента и смоделированные слои.

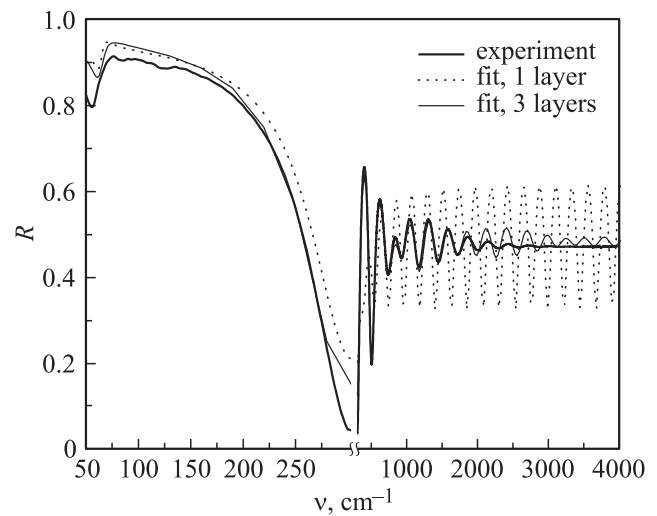


Рис. 2. Спектр внешнего отражения пленки Bi₂Se₃ (образец 362), осажденной на кремниевую подложку: эксперимент и наилучшая подгонка (fit) с 1 и 3 слоями.

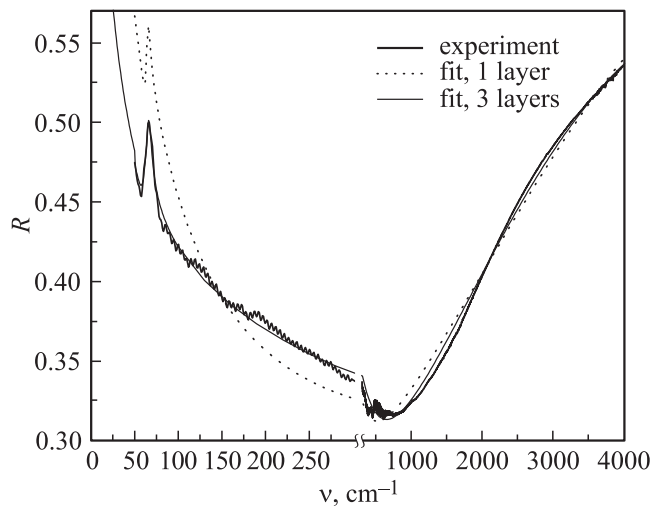


Рис. 3. Спектр внешнего отражения пленки Bi₂Se₃ (образец 388), осажденной на кремниевую подложку: эксперимент и наилучшая подгонка (fit) с 1 и 3 слоями.

частотой. Другой подгоночный спектр (fit, 3 layers) учитывает 2 переходных слоя и пленку. Наибольшие расхождения между экспериментальным и расчетным спектрами при учете только одного слоя видны на рис. 3. Таким образом, учет 3 слоев дает хорошее согласие экспериментальных и расчетных спектров.

Методом дисперсионного анализа спектров отражения для 5 пленок Bi₂Se₃ определены толщины слоев (d), высокочастотные диэлектрические проницаемости (ϵ_∞), плазменные частоты (ν_p) и параметры затухания плазмы (ν_τ), а также частота оптического фонона ν_{TO} , его сила осциллятора S и параметр затухания γ . Данные расчета параметров пленки и переходного слоя Si–пленка представлены в табл. 1 и 2 соответствен-

Таблица 1. Параметры пленок Bi_2Se_3

Образец	d , нм	ϵ_∞	ν_{TO} , см^{-1}	S , см^{-1}	γ , см^{-1}	ν_p , см^{-1}	ν_τ , см^{-1}
147	197	25.5	64.6	379	9	106	27
339	96	31	64.8	570	8	290	65
359	102	31.4	65.5	792	23	142	61
362	2780	28.3	63	561	10	240	48.5
388	66	25.7	65.8	222	4	51	83

Таблица 2. Параметры переходного слоя $\text{Si-Bi}_2\text{Se}_3$

Образец	d , нм	ϵ_∞	ν_{TO} , см^{-1}	S , см^{-1}	γ , см^{-1}	ν_p , см^{-1}	ν_τ , см^{-1}
147	31	18.3	71.8	332	9	1620	270
339	60	26.5	60.6	390	9	533	320
359	107	28.2	66.9	385	10	740	210
362	460	44	59.2	412	12	680	115
388	21	21.5	62.6	323	4	690	238

Таблица 3. Концентрации носителей n и подвижности μ в пленке и переходном слое

Номер образца	Слой	d , нм	n , см^{-3}	μ , $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$
147	h	207		
	d_1	197	$5 \cdot 10^{17}$	1400
	tr	31	$8.6 \cdot 10^{19}$	241
339	h	153		
	d_1	96	$4.7 \cdot 10^{18}$	840
	tr	60	$1.85 \cdot 10^{19}$	306
362	h	3420		
	d_1	2780	$2.9 \cdot 10^{18}$	1000
	tr	460	$3.5 \cdot 10^{19}$	513
388	h	65		
	d_1	66	$1.2 \cdot 10^{17}$	727
	tr	21	$6 \cdot 10^{18}$	175
359	h	202		
	d_1	102	$1.1 \cdot 10^{18}$	903
	tr	107	$3 \cdot 10^{19}$	282

Примечание. h — номинальная пленка, d_1 — собственно пленка согласно трехслойной модели, tr — переходный слой.

но. Параметры подложки и поверхностного слоя Si принимались одинаковыми для всех пленок. В подложке $\epsilon_\infty = 12.15$, $\nu_p = 260 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_\tau = 1300 \text{ см}^{-1}$. В поверхностном слое Si $\epsilon_\infty = 13$, $\nu_p = 368 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_\tau = 150 \text{ см}^{-1}$. Толщина поверхностного слоя Si составляет в среднем 80 нм.

Из табл. 1 и 2 видно, что плазменные частоты в переходном слое на интерфейсе в несколько раз больше, чем в объеме пленок.

В табл. 3 приведены значения концентрации свободных носителей и их подвижности μ . Концентрация вычислялась по формуле $\omega_p^2 = (4\pi n e^2 / m^* \epsilon_\infty)$, где e —

заряд электрона, $m^* = 0.15m_0$ — эффективная масса носителей, плазменная частота $\omega_p = 2\pi c \nu_p$. Мы объясняем различие в концентрациях носителей переходного слоя и объема пленок следующим образом. Исследования морфологии поверхности пленок Bi_2Se_3 , осажденных на подложки (111)InP и (111)Si [10], показывают, что на первой стадии роста, при толщине пленки ~ 20 нм, поверхность имеет вид мелкозернистой мозаики. При увеличении толщины пленки мозаичная структура трансформируется в доменную. При толщине пленки 200 нм и более размер доменов составляет 10–20 нм. Известно, что источником электронов в полупроводниках Bi_2Se_3 являются нестехиометрические вакансии Se, которые концентрируются на границах зерен. При уменьшении протяженности границ с увеличением размеров доменов уменьшаются число вакансий Se и, следовательно, концентрация электронов. Таким образом, должен возникнуть градиент концентрации носителей от границы раздела подложка–пленка до поверхности пленки, что и проявляется в оптических измерениях коэффициента отражения.

Для оценки времени релаксации импульса свободных носителей заряда используется время жизни длинноволнового плазмона $1/\nu_\tau$. Результаты расчета подвижностей $\mu = e/\nu_\tau m^*$ в пленке (d_1) и переходном слое (tr) представлены в табл. 3. Из измерений эффекта Холла в этих пленках следует, что концентрация носителей составляет $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$, а подвижность $500 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. В условиях градиента концентрации эффект Холла дает усредненные значения.

На рис. 4 и 5 показаны функции потерь $\text{Im}(-1/\epsilon)$ пленок и переходных слоев. В функцию потерь вносят вклад продольные колебания, такие как плазмоны и связанные плазмон-фононные (ЛО-фононы) колебания. На рис. 4 представлены результаты расчета для объема пленки. Видно, что каждая кривая имеет два максимума. Высоочастотные максимумы относятся к верхней

ветви плазмон-фононной моды (ν_+), низкочастотные — к нижней (ν_-). Плазмоны в исследуемых пленках могут взаимодействовать с оптическими фононами с частотами 69 и 130 см^{-1} . На рис. 5 изображены функции потерь переходных слоев Si-пленка. В этом случае кривые имеют один максимум. Плазменные частоты в переходных слоях значительно больше, чем в объеме пленки, и намного превышают частоту LO-фононов. Поэтому вероятность взаимодействия их с LO-фононами мала.

Проведем качественный анализ полученных результатов. Согласно теории [15,16], концентрационные зависимости частот нижней ветви плазмон-фононной моды (ν_-) не должны превышать частоту поперечного

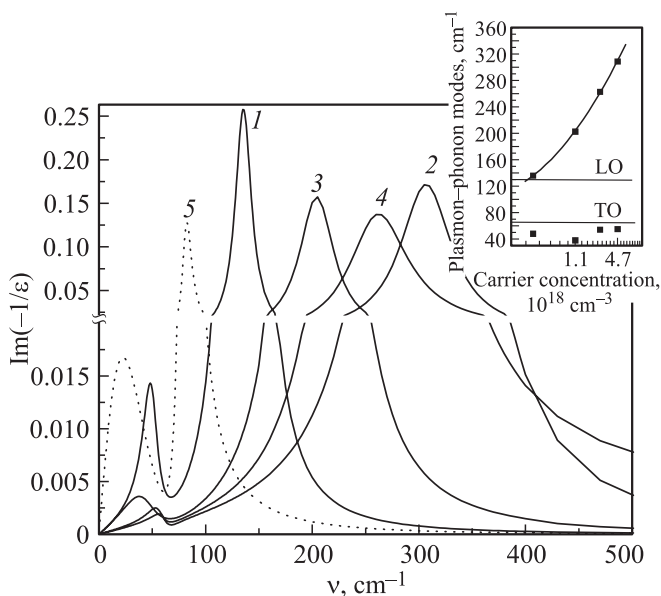


Рис. 4. Функции потерь пленок (111)Si/Bi₂Se₃. Образцы: 1 — 147, 2 — 339, 3 — 359, 4 — 362, 5 — 388. На вставке — концентрационные зависимости плазмон-фононных мод ν_{\pm} .

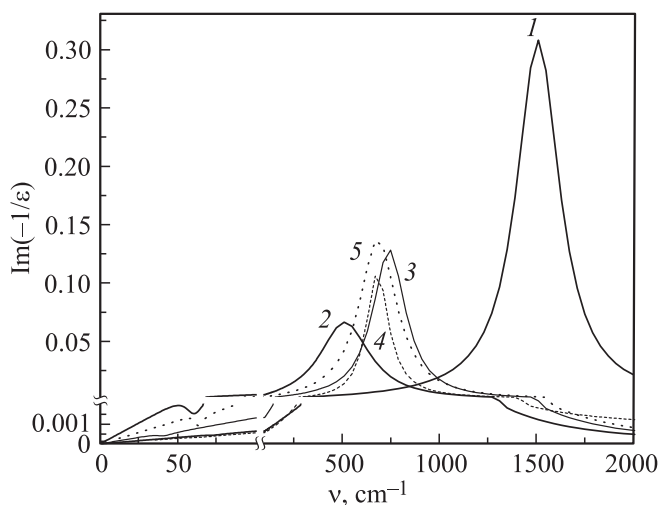


Рис. 5. Функции потерь переходных слоев Si-пленка Bi₂Se₃. Образцы: 1 — 147, 2 — 339, 3 — 359, 4 — 362, 5 — 388.

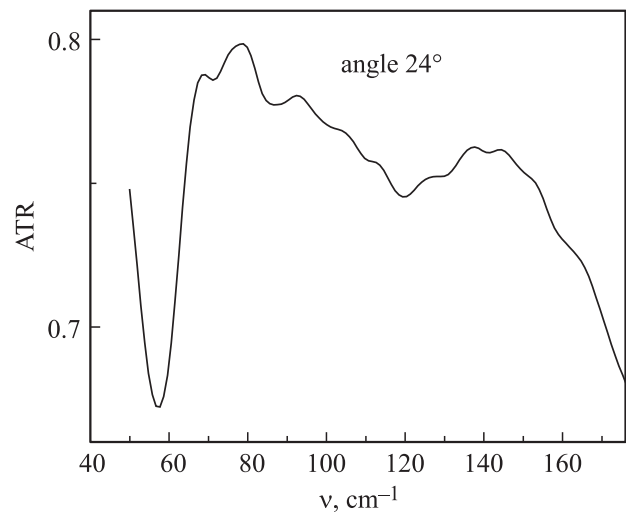


Рис. 6. Спектр НПВО (ATR) пленки Bi₂Se₃ толщиной 3420 нм (образец 362).

оптического фонона $\nu_{\text{TO}} = 65 \text{ см}^{-1}$. Моды верхней ветви (ν_+) не должны быть меньше частоты продольного фонона, с которым взаимодействует плазмон. Как видно из вставки к рис. 4, низкочастотные максимумы для всех пленок находятся в интервале 38–56 см^{-1} . Верхняя ветвь ν_+ расположена выше частоты LO-фонона $\nu_{\text{LO}} = 130 \text{ см}^{-1}$, приближаясь к этому значению при низких концентрациях носителей. В пленке 388 плазмоны, вероятно, взаимодействуют с низкочастотными LO-фононами с $\nu_{\text{LO}} = 69 \text{ см}^{-1}$.

На рис. 6 представлен спектр нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) пленки толщиной 3420 нм (образец 362) в интервале 40–175 см^{-1} при угле падения 24°. Полный спектр в интервале частот 50–2000 см^{-1} при различных углах падения света приведен в работе [17] (рис. 3). Низкочастотные минимумы 55 и 120 см^{-1} мы приписываем поверхностным плазмон-фононным модам ν_- и ν_+ . Расчет частот этих мод по аналитической формуле, приведенной в [18], дает удовлетворительное согласие с экспериментом при условии, что $\nu_{\text{TO}} = 65 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{LO}} = 69 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_p = 100 \text{ см}^{-1}$.

3. Заключение

Оптическим методом показана неоднородность распределения концентрации носителей в пленках Bi₂Se₃. Показано, что в слое на границе подложка-пленка концентрация носителей в несколько раз превышает объемную. Обнаружено, что плазмон-LO-фононное взаимодействие проявляется в пленках и отсутствует в переходных слоях Si-Bi₂Se₃. Концентрационные зависимости верхней и нижней ветвей плазмон-фононных мод согласуются с предсказаниями теории. Из спектров НПВО определена частота поверхностной плазмон-фононной моды в ТИ Bi₂Se₃.

Список литературы

- [1] L. Fu, C.L. Kane. Phys. Rev. B, **76**, 045 302 (2007).
- [2] H.J. Zang, C.X. Liu, X.L. Qi, X. Dai, Z. Fang, S.C. Zhang. Nat. Phys., **5**, 438 (2009).
- [3] Y. Xia, D. Qian, D. Hsien, L. Wray, A. Pal, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y.S. Hor, R.J. Cava, M.Z. Hasan. Nat. Phys., **5**, 398 (2009).
- [4] Liang Hi, Faxian Xiu, Yong Wang, Alexei V. Fedorov, Guan Huang, Xufeng Kou, Murong Lang, Ward P. Beyerman, Jin Zou, Kang L. Wang. J. Appl. Phys., **109**, 103 702 (2011).
- [5] W. Richter, H. Kohler, C.R. Becker. Phys. Status Solidi B, **84**, 619 (1977).
- [6] J. Qi, X. Chen, W. Yu, P.C. Zimansky, D. Smirnov, N.H. Tolk, I.I. Miotkowski, H. Cao, Y.R. Chen, J. Wu, S. Qiao, L. Jiang. Appl. Phys. Lett., **97**, 182 102 (2010).
- [7] Y. Kim, X. Chen, Z. Wang, J. Shi, T. Miotkowski, Y.P. Chen, P.A. Sharma, A.L. Lima Sharma, M.A. Hekmaty, Z. Jiang, D. Smirnov. Appl. Phys. Lett., **100**, 071 907 (2012).
- [8] S.V. Dordevic, M.S. Wolf, N. Stojilovic, Hechang Lei, C. Petrovic. J. Phys.: Condens. Matter, **25**, 075 501 (2013).
- [9] L. Ju, B. Geng, J. Horng, C. Girit, M. Martin, Z. Hao, H. Bechtel, X. Liang, A. Zetti, Y.R. Shen, F. Wang. Nat. Nano, **6**, 630 (2011).
- [10] S. Schreyeck, N.V. Tarakina, G. Karchewski, C. Schumacher, T. Borzenko, C. Bruene, H. Bahmann, C. Gould, K. Brunner, L.W. Molenkamp. Appl. Phys. Lett., **102**, 041 914 (2013).
- [11] Xiao-Liang Qi, Shou-Cheng Zhang. Rev. Mod. Phys., **83**, 1058 (2011).
- [12] H. Mass, S. Schreyeck, S. Schatz, S. Fiedler, C. Seibel, P. Lutz, G. Karczewski, H. Bentmann, C. Gould, K. Brunner, L.W. Molenkamp, R. Reinert. J. Appl. Phys., **116**, 193 708 (2014).
- [13] W. TheiB. *The SCOUT through CAOS, Manual of the Windows application SCOUT*.
- [14] W. TheiB. Surf. Sci. Rep., **29**, 91 (1997).
- [15] R.W. Stimets, B. Lax. Phys. Rev. B, **1**, 4720 (1970).
- [16] A. Mooradian, G.B. Wright. Phys. Rev. Lett., **16**, 999 (1966).
- [17] Н.Н. Новикова, В.А. Яковлев, И.В. Кучеренко. Письма ЖЭТФ, **102**, 253 (2015).
- [18] Н.Н. Сырбу, А.П. Сничур, В.А. Чумак, С.Б. Хачатурова. ФТП, **25**, 1146 (1991).

Редактор Л.В. Шаронова

Plasmon–phonon interaction in the infrared reflectivity spectra of Bi_2Se_3 films

N.N. Novikova⁺, V.A. Yakovlev⁺, I.V. Kucherenko*

⁺ Institute for Spectroscopy,
Russian Academy of Sciences,
142190 Troitsk, Moscow, Russia

* Lebedev Physical Institute,
Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russia

Abstract Infrared reflection and attenuated total reflection (ATR) spectra are measured for (111)Si/ Bi_2Se_3 topological insulator films. The characteristic parameters of plasmons and phonons in the films and in the layers close to the Si–film interface are obtained from the dispersion analysis of the reflectance spectra. It is found that the charge carrier density near the interface far exceeds that in the bulk. Plasmon–LO phonon interaction is observed in the films. Surface plasmon–phonon mode frequencies are obtained from the ATR spectrum.