

02

## Исследование плазмонного резонанса в $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ и $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ методом инфракрасной спектральной эллипсометрии

© Э.Г. Ализаде

Институт физики НАН Азербайджана,  
AZ1141 Баку, Азербайджан  
e-mail: AlizadeElv@gmail.com

Поступила в редакцию 29.07.2021 г.  
В окончательной редакции 30.09.2021 г.  
Принята к публикации 06.10.2021 г.

В инфракрасной (ИК) области спектра методом ИК спектральной эллипсометрии (СЭ) исследованы оптические свойства монокристаллических образцов узкозонных вырожденных полупроводников  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Изучены транспортные свойства из дурде-подгонки диэлектрических функций, полученных с помощью спектроскопической эллипсометрии. Детально исследовано поведение объемного и поверхностного плазмон-поляритонов. Рассчитаны дисперсия и длина свободного пробега плазмона, глубина скин-слоя для проводящей (исследуемые материалы) и диэлектрической поверхности (воздух). Оценен вклад плазмона в оптические свойства из спектральной плотности для образцов  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

**Ключевые слова:** эллипсометрия, плазмон, плазмоника, дисперсия плазмона, длина свободного пробега плазмона, глубина проникновения плазмона.

DOI: 10.21883/OS.2022.02.51991.2599-21

### Введение

Падающая электромагнитная волна на поверхность границы раздела металл-диэлектрик способна возбудить коллективные колебания свободных носителей заряда. Эти колебания бывают объемными (ОПП) и поверхностными (ППП) плазмон-поляритами [1]. Последнее время значительный интерес исследователей привлекает поверхностный плазмонный резонанс (ППР) [2–6]. Большинство исследований в данной тематике посвящено наблюдению ППР в благородных металлах (золото, серебро и т. д.) и оксиде индия-олова. Это очень удобный и чувствительный инструмент для детектирования и анализа состава соединений.

Узкозонные вырожденные полупроводники перспективны для применения в ИК плазмонике, так как имеют плазмонный резонанс в среднем ИК диапазоне. Этот эффект исследуется в рамках данной работы и будет показан на примере  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Ранее в литературе было показано, что частоты возбуждения ППП в  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  приходятся на ИК область, тем самым исследование  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  в качестве плазмонных материалов становится очень перспективным направлением. Плазменная частота зависит от концентрации свободных носителей заряда, эта зависимость описывается известной формулой [7]:

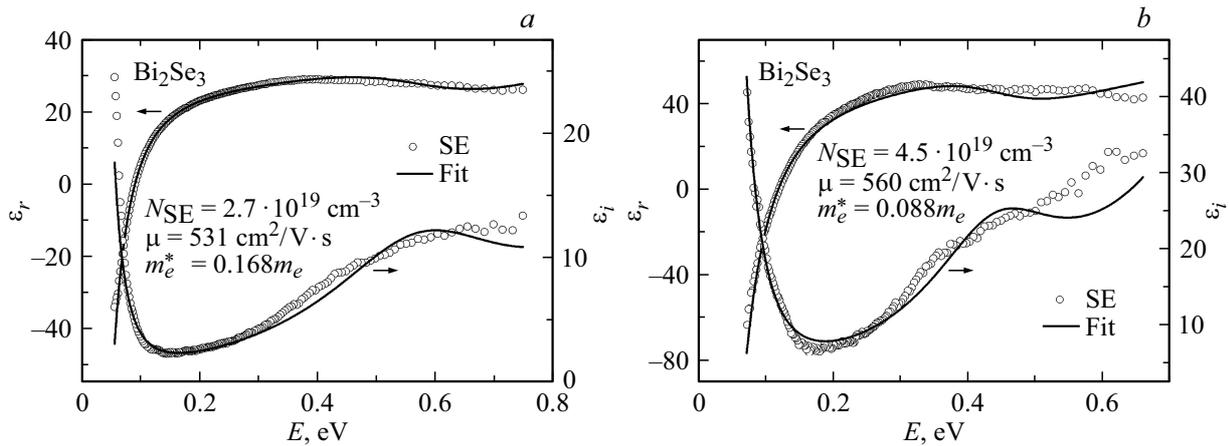
$$\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{m^* \epsilon_0 \epsilon_\infty}},$$

где  $N$  — концентрация носителей,  $e$  — заряд электрона,  $m^*$  — эффективная масса свободного носителя заряда,

$\epsilon_0$  — диэлектрическая постоянная вакуума и  $\epsilon_\infty$  — высокочастотная диэлектрическая постоянная. Таким образом, можно сдвигать максимальную частоту ППР в широкой области ИК спектра, меняя концентрацию носителей заряда за счет изменения стехиометрии проводящих соединений. Это важное преимущество перед благородными металлами.

ППР-датчик имеет конструкцию диэлектрик/проводник/диэлектрик, одним из диэлектриков в котором является лигандный слой. Лигандный слой отвечает за выборочное связывание с детектируемыми молекулами. Так как решеточные колебательные моды для большинства соединений наблюдаются в ИК области, то ППР-датчик будет наиболее чувствителен при работе в ИК спектре. Для оптической системы диэлектрик/металл/диэлектрик положение минимума отражения при поверхностном плазмоне резонансе будет зависеть от диэлектрической постоянной внешней среды [8]. Таким образом, подбором соответствующего лигандного слоя на поверхности тонкой пленки проводящего соединения за счет плазмонного резонанса реализуется селективное оптическое детектирование различных соединений. Детектирование происходит за счет сдвига положения минимума отражения при ППР, либо за счет сдвига угла минимума отражения при изменении диэлектрической постоянной внешней среды.

Возбуждение ППП возможно при условии равенства  $k_x = k_{spp}$ , где  $k_x$  — проекция волнового числа возбуждающей электромагнитной волны и  $k_{spp}$  — волновое число ППП. Волновое число возбуждающей электромагнитной волны всегда меньше волнового числа ППП  $k_{spp}$ . Для этого применяются методы призмного ввода (схема



**Рис. 1.** Экспериментальная и подгоночная диэлектрическая функция (а)  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и (b)  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,  $\varepsilon_r$  — действительная часть и  $\varepsilon_i$  — мнимая часть диэлектрической функции.

Кретчмана) или дифракция на поверхности дифракционной решетки. Проекция волнового числа электромагнитной волны для случая схемы Кретчмана равна [8]

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_a} \sin(\theta), \quad (1)$$

где  $\omega$  — частота электромагнитной волны,  $\varepsilon_a$  — диэлектрическая постоянная призмы,  $c$  — скорость света и  $\theta$  — угол падения волны.

Ранее публиковались работы по наблюдению плазмонов в данных соединениях и в других структурах типа тетрадимит [7,9,10], но сведений о ППП и его применении для ИК плазмонных устройств и исследования свойств плазмона в литературе нет. В данной работе это выполнено впервые.

## Детали эксперимента

Образцы монокристаллических образцов  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  были получены методом Бриджмена–Стокбаргера. Детали технологического режима, подробное описание структуры, рентгеновская дифрактометрия и рамановская спектроскопия для использованных образцов описаны в работах [7,11]. Полученные соединения относятся к кристаллическим материалам с пространственной группой  $R\bar{3}m$ .

Концентрация носителей зарядов определена из измерений эффекта Холла. Измерения эффекта Холла проводили стандартным четырехзондовым методом при постоянном магнитном поле 1.5 Т. Измеренные образцы были в виде параллелепипедов размерами  $2.3 \times 0.5 \times 10$  мм,  $2.1 \times 0.3 \times 9$  мм. Электрические контакты наносили индием. Измерительный ток через образец был 50 мА. Измерения эффекта Холла были проведены при двух направлениях магнитного поля и двух направлениях измерительного тока с целью исключения паразитных сигналов.

Эллипсометрические исследования проводили при комнатной температуре с помощью эллипсометра J.A. Woollam IR-VASE [7]. Измерения проводились в диапазоне энергий фотонов от 0.035 до 0.6 eV на воздухе. Исследовались образцы, отслоенные от объемных слитков с перпендикулярной к оптической оси ориентацией и зеркальной поверхностью. Плоскость падения ИК света перпендикулярна поверхностям. Диэлектрическая проницаемость ( $\varepsilon = \varepsilon_r + i\varepsilon_i$ ), извлеченная с помощью эллипсометрических параметров  $\Psi$  и  $\Delta$ , не зависела от угла, следовательно, соответствовали компоненту  $E \perp C$  ( $E$  — электрический вектор падающего света,  $C$  — оптическая ось) тензора диэлектрической функции.

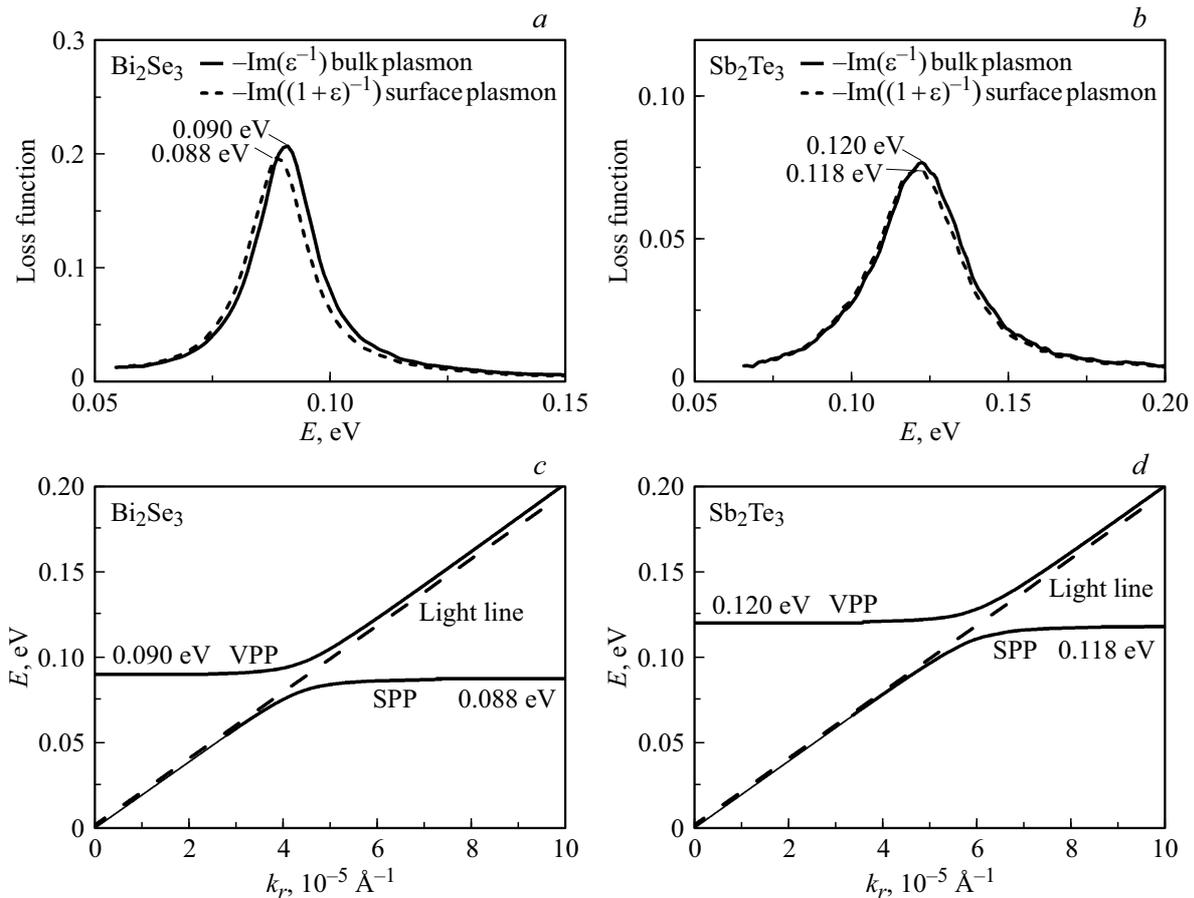
## Результаты

Как указывалось, частота ППП зависит от концентрации и эффективной массы носителей заряда. Концентрация носителей заряда, полученная из эффекта Холла на  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , равна  $n = 2.9 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  и  $p = 4.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  соответственно. Таким образом, с максимальным приближением с помощью этих данных оценены транспортные параметры оптическим способом, т.е. из эллипсометрических измерений. Спектральная зависимость диэлектрической функции от энергии фотона, связанная с наличием свободных носителей заряда, описывается осциллятором Друде [12]:

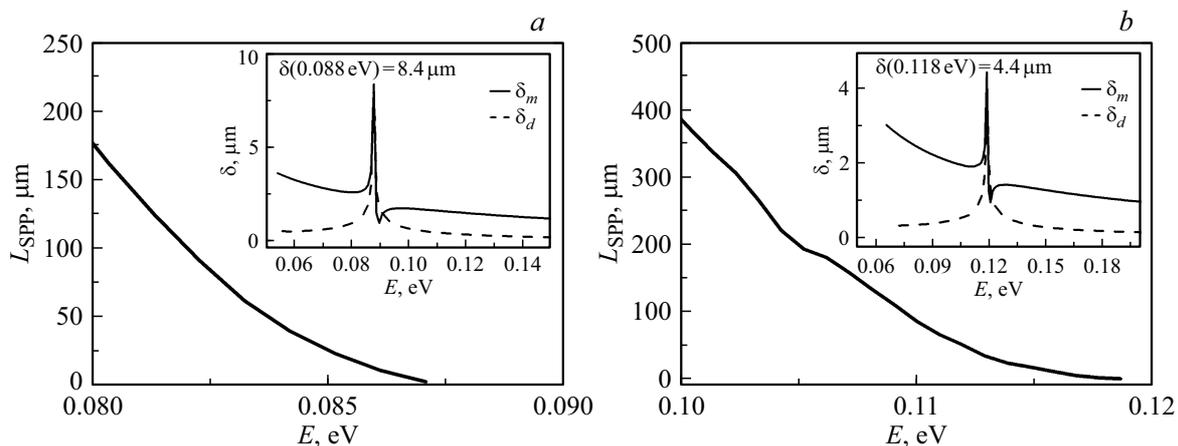
$$\varepsilon_{\text{Drude}}(E) = \frac{-\hbar^2 e^2 N \mu}{\varepsilon_0 (\mu m_{e(h)}^* E^2 + i e \hbar E)}.$$

Здесь концентрация носителей заряда  $N$ , подвижность  $\mu$  и эффективная масса  $m_{e(h)}^*$  являются подгоночными параметрами. Для учета межзонных переходов использовался осциллятор Лоренца:

$$\varepsilon_{\text{Lorenz}}(E) = \frac{A \Gamma E_C}{E_C^2 - E^2 - i E \Gamma},$$



**Рис. 2.** Функция потерь поверхностного (штриховая линия) и объемного (сплошная линия) плазмонов (a)  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и (b)  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Дисперсия объемного (VPP) и поверхностного (SPP) плазмонов для  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (c) и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (d), штриховая линия — линия света.



**Рис. 3.** Длина свободного пробега поверхностного плазмона для (a)  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и (b)  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . На вставке глубина проникновения плазмонного возбуждения в проводник (сплошная линия) и диэлектрик (штриховая линия).

где  $A$  — амплитуда осциллятора,  $\Gamma$  — уширение и  $E_C$  — энергия перехода. Таким образом, дисперсия соединения описывалась выражением  $\epsilon(E) = \epsilon_{\text{Drude}}(E) + \epsilon_{\text{Lorentz}}(E)$ .

Экспериментальные (SE) и подгоночная (Fit) диэлектрические функции для обоих соединений даны на рис. 1. Подгонка производилась с помощью метода оптими-

зации Левенберга–Марквардта. Как видно из рис. 1, подгонка хорошо описывает экспериментальные данные со средней квадратичной ошибкой 7 и 13 для  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  соответственно. В спектроскопической эллипсометрии принято считать подгонку достоверной, если средняя квадратичная ошибка не превышает 20.

Из результатов подгонки определены концентрации носителей заряда и сравнены с данными эффекта Холла. Оказалось для  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$   $N_{SE} = 2.7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  и  $N_H = 2.9 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , а для  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$   $N_{SE} = 4.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  и  $N_H = 4.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  соответственно. Видно хорошее согласие между полученными концентрациями для обоих соединений. Полученные из подгонки эффективные массы равны  $0.16m_e$  и  $0.08m_e$  для  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  соответственно. Эти данные полностью согласуются с приведенными в литературе [13]  $0.16m_e$  для  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , а для  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  значения разнятся, и изучение природы этого отличия требует отдельного анализа, что не входит в рамки данной работы. Механизм изменения эффективных масс ранее был изучен на примере кремния в [14]. Изменение происходит за счет вклада долин в зонной структуре с более тяжёлыми носителями, чей вклад в концентрацию носителей возрастает с ростом концентрации. Механизм может быть схожим с наблюдаемыми в  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Но для точного утверждения нужно дополнительное исследование образцов с разными концентрациями носителей.

Концентрация носителей заряда и эффективная масса оказывают непосредственное влияние на спектр плазмонного резонанса. Энергия плазмонного резонанса определяется по функции потерь,  $-\text{Im}(\varepsilon^{-1})$  и  $-\text{Im}((1 + \varepsilon)^{-1})$  для объемного и поверхностного плазмона соответственно [15]. На резонансной частоте потеря оптического сигнала возрастает, на функции потерь (рис. 1, *a*) для  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и (рис. 1, *b*) для  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  точное значение энергии плазмонного резонанса определяется по положению пика. Энергия объемного плазмонного резонанса равна 0.090 eV и 0.120 eV для  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  соответственно, а для ППП ожидаемо ниже — 0.088 eV и 0.118 eV для  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  соответственно.

На рис. 2, *c, d* показаны графики дисперсии объемного (VPP) и поверхностного (SPP) плазмонов для  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , рассчитанные из действительной части волнового вектора по формуле [16]:

$$k = k_1 + ik_2 = \left[ \frac{\omega}{c} \left( \frac{\varepsilon_r \varepsilon_a}{\varepsilon_r + \varepsilon_a} \right)^{1/2} \right] + i \left[ \frac{\omega}{c} \left( \frac{\varepsilon_r \varepsilon_a}{\varepsilon_r + \varepsilon_a} \right)^{3/2} \frac{\varepsilon_i}{2(\varepsilon_r)^2} \right].$$

Мнимая часть  $k_2$  характеризует распространение плазмонного возбуждения вдоль границы раздела диэлектрик/проводник, длина свободного пробега  $L_{\text{spr}} = \frac{1}{2k_2}$  (рис. 3). Длина свободного пробега соответствует расстоянию, на котором возбуждение плазмона затухает в  $e$  раз. Этот параметр позволяет охарактеризовать распространение поверхностного плазмона.

На вставках к рис. 3 показаны расчеты глубин проникновения плазмонного резонанса вглубь диэлектрической и проводящей сред. Глубина проникновения получена по формуле

$$\delta_d = \frac{c}{\omega} \left| \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_a}{\varepsilon_a^2} \right|^{1/2}$$

для диэлектрической среды и

$$\delta_m = \frac{c}{\omega} \left| \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_a}{\varepsilon_1^2} \right|^{1/2}$$

для проводящей среды [16]. Оба параметра в точке резонанса составили  $8.4 \mu\text{m}$  и  $4.4 \mu\text{m}$  для  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  соответственно. Этот параметр характеризует глубину, на которой плазмон затухает в  $e$  раз. Таким образом, можно оценить, на какую глубину плазмон способен „прощупать“ внешнюю среду. Это важный параметр для создания селективных детекторов.

## Заключение

В данной работе исследованы свойства плазмона в соединениях  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Показана перспективность применения этих вырожденных узкозонных полупроводников для ИК плазмоники. Оценены эффективные массы носителей заряда. Определены спектральные положения объемного и поверхностного плазмон-поляритонов из функции потерь и рассчитанных дисперсий, наблюдается различие между энергиями плазмонов, превышающее разрешение измерений. Рассчитаны параметры свободного пробега и глубины проникновения плазмона.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] J.M. Pitarke, V.M. Silkin, E.V. Chulkov, P.M. Echenique. Rep. Prog. Phys., **70** (1), 1–87 (2006). DOI.org/10.1088/0034-4885/70/1/R01
- [2] J. Gong, R. Dai, Z. Wang, Z. Zengming. Sci. Rep., **5**, 9279 (2015). DOI.org/10.1038/srep09279
- [3] A. Melikyan, N. Lindenmann, S. Walheim, P. M. Leufke, S. Ulrich, J. Ye, P. Vincze, H. Hahn, Th. Schimmel, C. Koos, W. Freude, J. Leuthold. Opt. Express, **19** (9), 8855 (2011). DOI.org/10.1364/OE.19.008855
- [4] А.Н. Спицын, Д.В. Уткин, О.С. Кузнецов, П.С. Ерохин, Н.А. Осина, В.И. Кочубей. Опт. и спектр., **129** (1), 100 (2021). DOI: 10.21883/OS.2021.01.50446.200-20
- [5] А.В. Дышлок, Е.В. Мицай, А.Б. Черепяхин, О.Б. Витрик, Ю.Н. Кульчин. Письма в ЖТФ., **43** (15), 87 (2017). DOI: 10.21883/PJTF.2017.15.44875.16646
- [6] А.В. Дышлок, О.Б. Витрик, Guohui Lu, Ю.Н. Кульчин. Письма в ЖТФ., **41** (12), 56 (2015).
- [7] N.T. Mamedov, E.H. Alizade, Z.A. Jahangirli, Z.S. Aliev, N.A. Abdullayev, S.N. Mammadov, I.R. Amiraslanov, Yong-Gu Shim, Kazuki Wakita, S.S. Ragimov, A.I. Bayramov, Mahammad B. Babanly, A.M. Shikin, E.V. Chulkov. J. Vac. Sci. Technol. B, **37** (6), 062602 (2019). DOI: 10.1116/1.5122776
- [8] S.A. Maier. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, 1st ed. (Springer, New York, 2007). https://DOI.org/10.1007/0-387-37825-1

- [9] Z.S. Aliev, E.C. Ahmadov, D.M. Babanly, I.R. Amiraslanov, M.B. Babanly. *Calphad*, **66**, 101650 (2019). DOI: 10.1016/j.calphad.2019.101650
- [10] P. Di Pietro, F.M. Vitucci, D. Nicoletti, L. Baldassarre, P. Calvani, R. Cava, Y.S. Hor, U. Schade, S. Lupi. *Phys. Rev. B*, **86**, 045439 (2012), DOI: 10.1103/PhysRevB.86.045439
- [11] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $Bi_2Te_3$*  (Наука, Москва, 1972).
- [12] T.E. Tiwald, D.W. Thompson, J.A. Woollam, W. Paulson, R. Hance. *Thin Solid Films*, **313–314**, 661–666 (1998). DOI.org/10.1016/S0040-6090(97)00973-5
- [13] J. Heremans, R. Cava, N. Samarth. *Nat. Rev. Mater.*, **2**, 17049 (2017). DOI.org/10.1038/natrevmats.2017.49
- [14] M. Miyao, T. Motooka, N. Natsuaki, T. Tokuyama. *Solid State Commun.*, **37** (7), 605-608 (1981). DOI.org/10.1016/0038-1098(81)90144-7
- [15] G.L. Tan, L.K. DeNoyer, R.H. French, M.J. Guittet, M. Gautier-Soyer. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **142** (2), 97–103 (2005). DOI.org/10.1016/j.elspec.2004.09.002
- [16] William L. Barnes. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, **8** (4), S87–S93 (2006). DOI.org/10.1088/1464-4258/8/4/S06