

УДК 621.315.592

Детектор терагерцового излучения на основе термоэлектрического материала $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ *

© Е.С. Макарова¹, А.В. Асач¹, И.Л. Тхоржевский¹, А.Д. Сединин¹, Д.В. Зыков¹, А.Д. Зайцев¹,
П.С. Демченко¹, М.Г. Новоселов¹, В.А. Комаров², А.С. Тукмакова¹,
А.В. Новотельнова¹, Н.С. Каблукова^{1,3}, М.К. Ходзицкий¹

¹ Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

² Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
191186 Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,
191186 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: makarova_helena_2011@mail.ru

Поступила в Редакцию 24 сентября 2021 г.

В окончательной редакции 20 ноября 2021 г.

Принята к публикации 20 ноября 2021 г.

Излучение терагерцового диапазона частот перспективно для визуализации, детектирования и передачи данных. Общим для всех этих применений является проблема поиска высокочувствительного, быстродействующего, компактного терагерцового детектора, работающего при комнатной температуре. Поэтому в настоящий момент стоит проблема поиска новых материалов для использования в системах детектирования терагерцового излучения. Значительным потенциалом для решения данной проблемы обладают термоэлектрические материалы на основе твердых растворов висмута и сурьмы. В данной работе впервые исследован отклик в пленках толщиной 70 и 150 нм из термоэлектрического материала $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ при воздействии терагерцового излучения на частоте 0.14 ТГц.

Ключевые слова: терагерцовое излучение, фотоотклик, висмут, сурьма, термоэлектрические материалы, тонкие пленки.

DOI: 10.21883/FTP.2022.04.52192.7a

1. Введение

Излучение терагерцового (ТГц) диапазона частот перспективно для решения различных практически важных задач и может быть использовано в системах спектроскопии [1], визуализации [2], детектирования и передачи данных [3]. Для ТГц технологий актуальна проблема, связанная с отсутствием доступных и эффективных терагерцовых устройств [4]. Так, несмотря на то, что за последние два десятилетия значительное количество исследований было посвящено разработке высокочувствительного, быстродействующего, компактного детектора ТГц излучения, работающего при комнатной температуре, в этом направлении остается много нерешенных задач [5]. Одна из основных задач заключается в поиске новых материалов с высокой чувствительностью к ТГц излучению при комнатной температуре, для их использования в качестве функциональной среды в системах детектирования. Большинство предлагаемых к настоящему моменту терагерцовых датчиков либо обладают высокой скоростью отклика, но имеют низкую чувствительность, либо об-

ладают высокой чувствительностью при низком быстродействии [6].

Значительным потенциалом для решения данной проблемы обладают термоэлектрические материалы на основе твердых растворов висмута и сурьмы [7]. Благодаря малой ширине запрещенной зоны они относятся к классу полуметаллов с хорошими термоэлектрическими характеристиками. Поглощение ТГц излучения полуметаллами приводит к возникновению дополнительных пар носителей заряда за счет поглощения энергии, достаточной для перевода электрона в зону проводимости, что аналогично возникновению горячих электронов (дырок) при термоэлектрическом эффекте. Сигнал, возникающий за счет фототермоэлектрического эффекта, возможно усилить. Для этого необходимо использовать материал с максимальной термоэлектрической добротностью для заданной температуры окружающей среды [8].

В данной работе изучается отклик в термоэлектрических пленках $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ с толщиной 70 и 150 нм при поглощении излучения ТГц диапазона частот разной поляризации в зависимости от расстояния между генератором и детектором. Также анализируется работа детектора при приложении внешнего электрического поля.

* Доклад на XXVII Межгосударственной конференции „Термоэлектрики и их применения“ (ISCTA 2021), Санкт-Петербург, 13–16 сентября 2021 г.

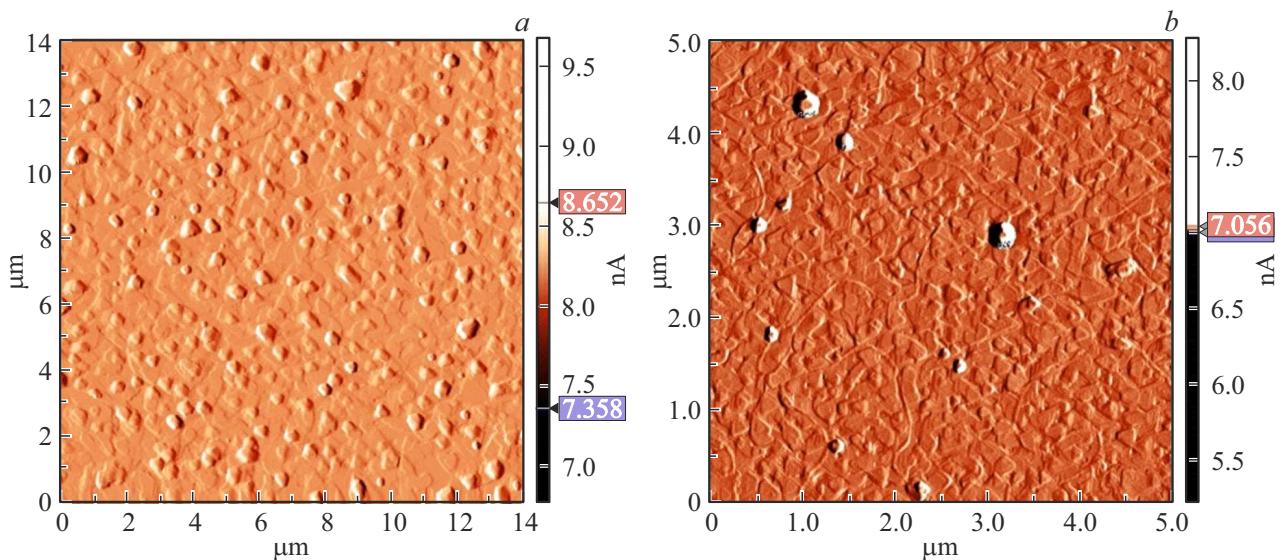


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности пленки $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ на слюде; толщина пленки: a — 150 нм, b — 70 нм.

2. Материалы и методы

2.1. Подготовка образцов

Для исследования были получены образцы пленок твердого раствора висмут–сурьма на слюде толщиной 21 мкм. Изготовление пленок производилось методом термического испарения в вакууме. Для получения пленок однородного состава по всему объему использовалось дискретное испарение. Пленки формировались в вакууме при давлении $2 \cdot 10^{-3}$ Па. Все пленки были получены в одинаковых технологических режимах: во время осаждения вещества температура подложки поддерживалась равной 393 К, затем они отжигались непосредственно в испарительной камере под вакуумом при температуре 493 К в течение 30 мин. В результате были получены пленки твердого раствора висмут–сурьма размерами 0.8×1 мм, толщиной 150 и 70 нм, и концентрацией сурьмы 12%. Толщина пленок измерялась методом оптической интерферометрии с помощью интерферометра Линника МИИ-4 (погрешность измерения не превышает 5 нм). Анализ структуры пленок проводился с помощью метода атомно-силовой микроскопии (АСМ). Исследование проводилось на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47-PRO в полуконтактном режиме. На рис. 1 представлен рельеф поверхности пленок $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ толщиной 150 и 70 нм. Пленки имеют два типа неоднородностей: выпуклые трехмерные образования в виде бугорка и треугольные фигуры роста. Треугольная текстура отражает ромбоэдрическую кристаллическую структуру Bi [9]. Такая форма фигур роста указывает на то, что кристаллографическая ориентация этой пленки соответствует направлению оси C_3 параллельно нормали пленки [10,11], а оси C_1 и C_2 лежат в плоскости подложки и они параллельны и противоположно

направлены в соседних кристаллитах [12]. По взаиморасположению фигур роста на поверхности пленки определяется размер кристаллитов пленок [11,13]: для пленки толщиной 150 нм размер кристаллитов может достигать 3 мкм (см. рис. 1, a), для пленки толщиной 70 нм размер кристаллитов не превышает 1.5–2 мкм (см. рис. 1, b).

2.2. Ожидаемые эффекты и явления

При поглощении веществом электромагнитного излучения будет проявляться внутренний фотоэффект, если энергия кванта излучения достаточна для переброса электронов из валентной зоны в зону проводимости. Это условие выполнимо при взаимодействии твердого раствора $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ с ТГц излучением в широком диапазоне частот от 0.1 до 10 ТГц. В работе [14] было показано, что плазменная частота носителей заряда, определяющая верхнюю частотную границу возможности детектирования излучения, в объемном висмуте лежит в диапазоне от 93 до 99 ТГц (в зависимости от поляризации излучения) при температуре 300 К. В случае охлаждения до температуры 80 К плазменная частота снижается до значений 59–62 ТГц, что хорошо согласуется с результатами работы [15], в которой исследовались особенности спектров отражения легированных кристаллов висмут–сурьма в длинноволновой инфракрасной области спектра. Однако, как было показано в работе [16], при снижении толщины пленки висмута до значений порядка от 40 до 150 нм при температуре 300 К также наблюдается уменьшение плазменной частоты (по сравнению с объемными образцами) до 55 ТГц при толщине 40 нм и до 67 ТГц при толщине 150 нм. Следовательно, под воздействием монохроматического

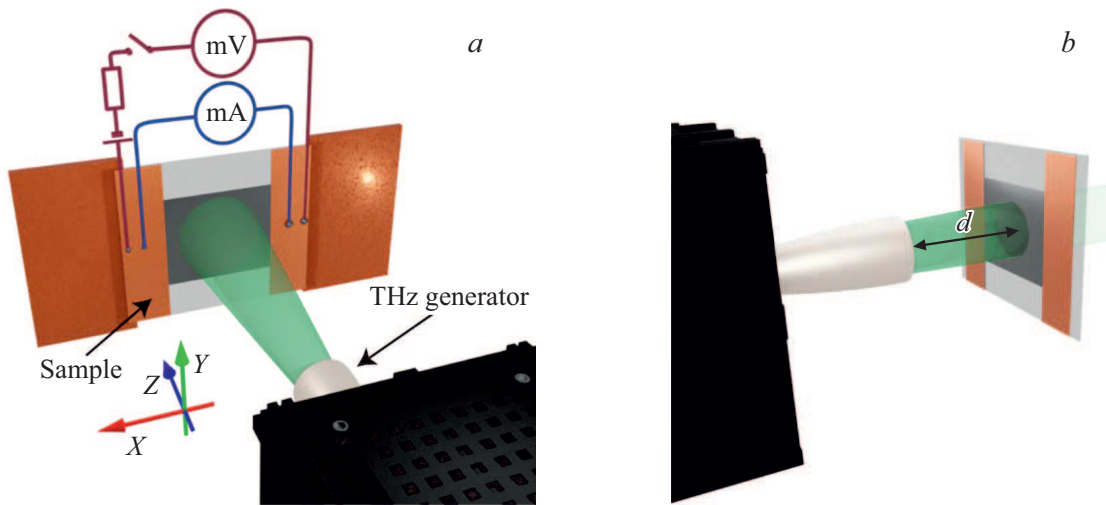


Рис. 2. Схема установки: *a* — ориентация поляризации и четырехзондовый метод, *b* — изменение расстояния между источником и пленкой.

излучения 0.14 ТГц в $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ при 300 К будет наблюдаться поглощение излучения, и для описания процессов можно использовать теорию внутреннего фотоэффекта для полупроводников. Проводимость пленки может быть описана формулой

$$\sigma = \sigma_0 + \Delta\sigma = q\mu_e n_{0e} + q\mu_p n_{0p} + (q\mu_e n_{de} + q\mu_p n_{dp}), \quad (1)$$

где σ_0 и $\Delta\sigma$ — темновая проводимость и фотопроводимость, n_{0e} и n_{0p} — концентрации электронов и дырок соответственно, n_{de} и n_{dp} — концентрации генерируемых излучением электронно-дырочных пар, μ_e и μ_p — подвижность зарядов, q — модуль заряда электрона.

2.3. Методика проведения эксперимента

В данной работе были проведены эксперименты по исследованию отклика в пленках твердого раствора $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ при поглощении терагерцового излучения. Исследовалось влияние величины приложенного напряжения, угла поляризации падающего излучения, и расстояния от источника излучения до пленки на величину внутреннего фотоэффекта. Суть эксперимента заключалась в последовательном фотовозбуждении неравновесных носителей заряда. В качестве источника терагерцового излучения использовался коммерческий источник непрерывного излучения с частотой 0.14 ТГц и мощностью 30 мВт марки Terasense. Индуцированная терагерцовым излучением фотоэдс регистрировалась с помощью четырехзондового метода (рис. 2). От источника постоянного напряжения 1.5 В через образец и магазин сопротивлений до 5 кОм подавался ток, не приводящий к нагреву образца. Измерения проводились

при двух ориентациях поляризации вектора напряженности электрического поля ТГц излучения: параллельно и перпендикулярно направлению протекания тока. В первой серии экспериментов тонкие пленки $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ исследовались под воздействием терагерцового излучения с протекающим постоянным током вдоль пленок. Фотоотклик регистрировался милливольтметром Keithley DMM7510.

Во второй серии экспериментов, вследствие изменения расстояния (d) между рупорной антенной источника ТГц излучения и поверхностью пленки, была зарегистрирована стоячая ТГц волна. Так как стоячая волна возникает из-за множественных переотражений между рупором и образцом, предполагается, что отклик, измеряемый милливольтметром пропорционально мощности излучения, будет меняться от расстояния между образцом и источником. Таким образом, при увеличении d от 0 до 1500 мкм возникают несколько минимумов и максимумов значений мощности сигнала с периодом $\lambda/2$ (где длина волны $\lambda \approx 2141$ мкм).

3. Результаты

На рис. 3 и 4 представлена характерная зависимость падения напряжения на образце при отсутствии и наличии излучения. Для пленок поддерживалось постоянное значение силы тока: для пленок толщиной 150 и 70 нм ток составлял 0.107 мА и 0.010 мА.

На рис. 3, *a* и 4, *a* для пленки толщиной 70 нм приведены две зависимости напряжения от времени, которые показывают влияние поляризации излучения. На рис. 3, *b* и 4, *b* предоставлена зависимость падения напряжения в пленках при перпендикулярном направлении поляризации излучения току, проходящему через пленку. На основе анализа данных, представленных на рис. 3

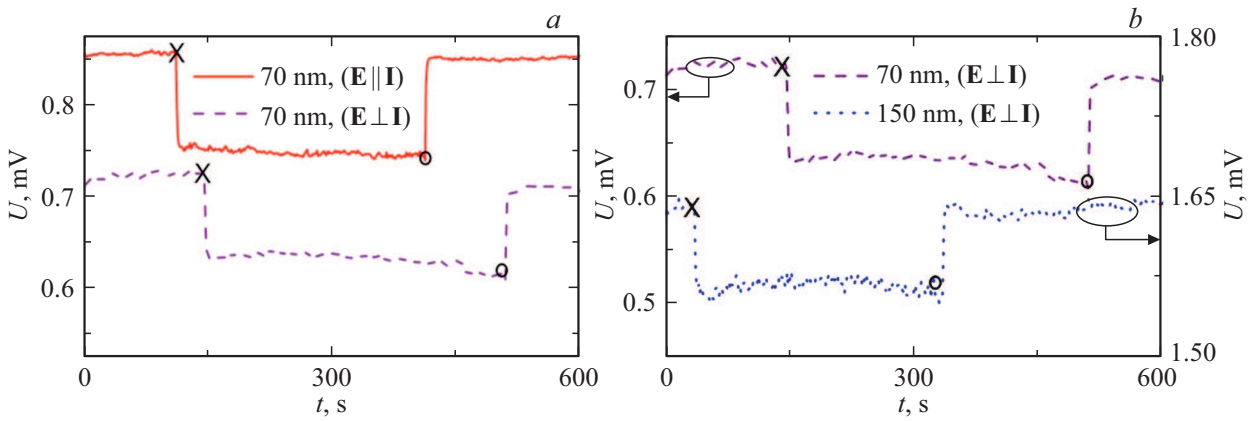


Рис. 3. Зависимости падения напряжения на пленках толщиной 70 и 150 нм от времени: *a* — для пленки толщиной 70 нм при различных направлениях поляризации; *b* — для пленок толщиной 70 и 150 нм при перпендикулярном направлении поляризации излучения. На графике обозначены моменты включения (×) и выключения (○) падающего напряжения.

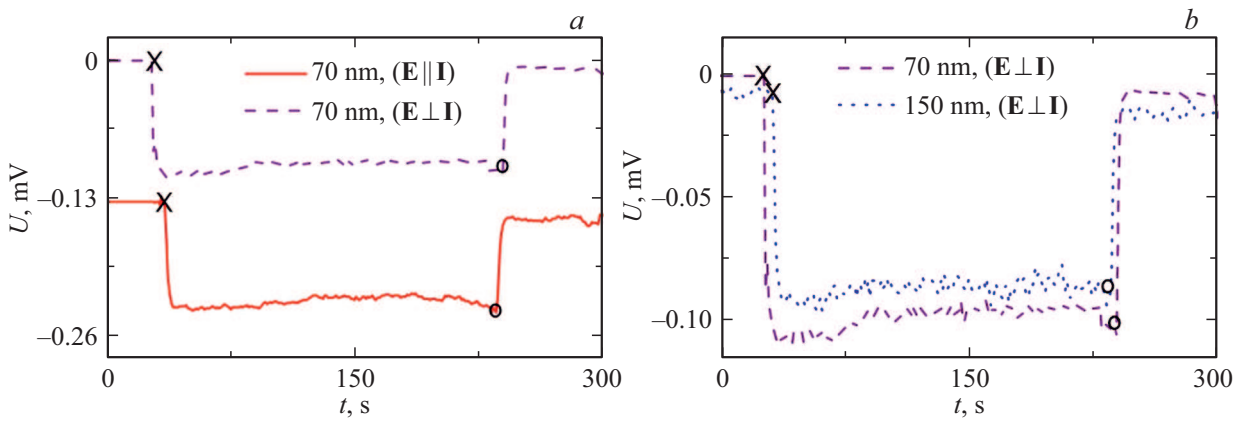


Рис. 4. Зависимость фотоэдс в пленках толщиной 70 и 150 нм от времени. Ток через образец отсутствует: *a* — для пленки толщиной 70 нм при различных направлениях поляризации; *b* — для пленок толщиной 70 и 150 нм при перпендикулярном направлении поляризации излучения. На графике обозначены моменты включения (×) и выключения (○) падающего напряжения.

и 4, можно рассчитать удельную фотопроводимость по разности падения напряжения во всех приведенных случаях, используя формулу

$$\Delta\sigma = \frac{I}{\Delta U} \cdot \frac{L}{S}, \tag{2}$$

где $\Delta\sigma$ — фотопроводимость, I — сила тока, ΔU — фотоэдс, L — длина пленки, S — площадь поперечного сечения пленки.

Для пленки 70 нм (рис. 3, *a*) можно заметить значительное различие в падении напряжения для разного направления поляризации. Если поляризация излучения перпендикулярна направлению тока ($\mathbf{E} \perp \mathbf{I}$), то $\Delta U = -0.089$ мВ, а удельная фотопроводимость составляет $\Delta\sigma_1 = 1.28 \cdot 10^6$ (Ом·м)⁻¹. Если поляризация излучения параллельна направлению тока ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{I}$), то $\Delta U = -0.101$ мВ, а удельная фотопроводимость $\Delta\sigma_2 = 1.13 \cdot 10^6$ (Ом·м)⁻¹. Разные результаты $\Delta\sigma_1$ и $\Delta\sigma_2$ указывают на влияние направления поляризации излучения на подвижность носителей заряда. Такое поведение

зависимости от поляризации излучения наблюдалось во всех проведенных экспериментах.

Для пленки толщиной 150 нм (рис. 3, *b*) и поляризации, перпендикулярной направлению тока ($\mathbf{E} \perp \mathbf{I}$), значение фотоэдс составляет $\Delta U = -0.067$ мВ, а значение удельной фотопроводимости равно $\Delta\sigma_3 = 0.85 \cdot 10^6$ (Ом·м)⁻¹. При сравнении величины отклика от пленок разной толщины (см. рис. 3, *b*) заметно, что величина сигнала от более толстой пленки больше, но значение фотоэдс на 0.022 мВ меньше, чем от пленки толщиной 70 нм. Данный эффект может быть связан с небольшим изменением электронного спектра из-за толщины пленки.

На рис. 4, *a* для пленки толщиной 70 нм приведена зависимость величины фотоэдс от направления поляризации излучения. Если поляризация излучения перпендикулярна оси тока ($\mathbf{E} \perp \mathbf{I}$), то величина фотоэдс составляет $\Delta U = -0.10$ мВ, а поляризация излучения параллельна оси тока ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{I}$) — $\Delta U = -0.22$ мВ. Для пленки толщиной 150 нм (рис. 4, *b*) при перпендикулярной

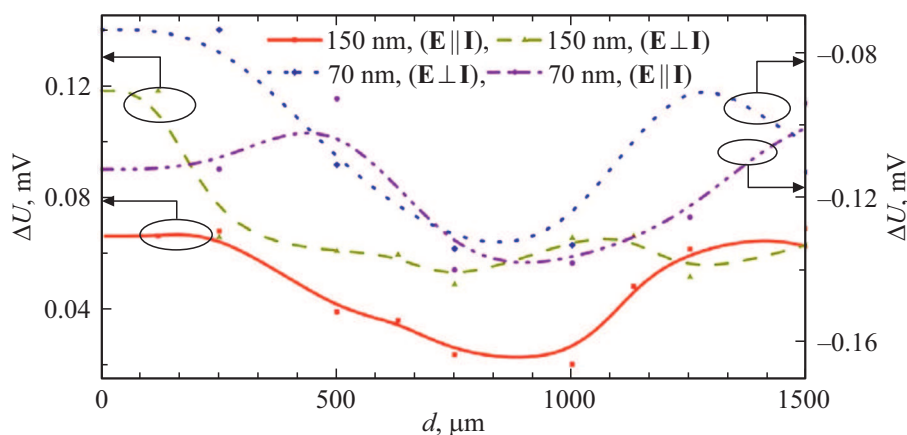


Рис. 5. Зависимость фотоэдс в пленках толщиной 70 и 150 нм от расстояния и поляризации излучения.

поляризации величина фотоэдс составляет -0.09 мВ. Рис. 4 хорошо демонстрирует дрейф носителей заряда за напряженностью электрического поля излучения ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{I}$), так как нет другого воздействия на носители заряда, кроме ТГц излучения.

4. Исследование зависимости отклика на ТГц излучение от расстояния между генератором и образцом

При нормальном падении излучения на пленку $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ возникает эффект стоячих волн из-за суперпозиции падающей и отраженной волн в пространстве перед детектором. Это приводит к изменению мощности излучения в пространстве между генератором и детектором. Образец фиксировался в заданных точках пространства от источника излучения (см. рис. 2, b), затем в этом положении проводился эксперимент, описанный выше. На рис. 5 хорошо заметно уменьшение фотоэдс в определенной точке пространства, т.е. наблюдается уменьшение энергии, а следовательно, появляется узел стоячей волны. Так как $\sim 25\%$ излучения отражается от поверхности детектора, необходимо отклонять детектор на небольшой угол, чтобы избежать интерференции волн, которая может привести как к частотной, так и к пространственно-зависимой модуляции детектируемой мощности излучения.

Зависимость индуцированного фототока от ориентации линейно поляризованного излучения для двумерных материалов, к которым с некоторым приближением можно отнести исследуемые в данной работе образцы (ввиду малости отношения толщины пленки к длине волны излучения), носит косинусоидальный характер [17], что также видно на рис. 5. Исходя из предположения о линейной зависимости фототока (фотоэдс) от интенсивности падающего светового излучения можно утверждать, что фототок косинусоидально зависит от

угла плоскости поляризации:

$$I_{\text{ph}} = a \cdot \cos(2\theta + \theta_0) + I_0, \quad (3)$$

где θ_0 — начальная фаза.

Таким образом, выбрав $\theta_0 = 0^\circ$, можно наблюдать максимальное значение фототока при $\theta_0 = 0^\circ$ и минимальное при $\theta = 90^\circ$.

5. Заключение

Представленный в работе детектор является многообещающей компактной и недорогой альтернативой существующим детекторам, которые используются для обнаружения ТГц излучения при комнатной температуре. Эта технология может быть масштабно интегрирована в мультипиксельные матрицы детекторов, что позволит создать компактную и экономически выгодную компоновку систем формирования ТГц изображений. Большим преимуществом данных ТГц детекторов является относительно простая масштабируемость частоты обнаружения, благодаря тому что, как терморезистивный эффект, так и термоэлектрический эффект являются широкополосными.

Финансирование работы

Проведение исследований поддержано грантом РНФ, проект No 19-72-10141.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] P. Bawuah, J.A. Zeitler. Trends Anal. Chem., **139**, 116272 (2021).
- [2] A. Bandyopadhyay, A. Sengupta. IETE Tech. Rev., **1–19** (2021).

- [3] H. Rahaman, A. Bandyopadhyay, S. Pal, K.P. Ray. IETE Tech. Rev., **1–14** (2020).
- [4] S.S. Dhillon, M.S. Vitiello, E.H. Linfield, A.G. Davies, M.C. Hoffmann et al. J. Phys. D: Appl. Phys., **50** (4), 043001 (2017).
- [5] F. Sizov. Semicond. Sci. Technol., **33**, 123001 (2018).
- [6] R.A. Lewis. J. Phys. D: Appl. Phys., **52**, 433001 (2019).
- [7] A.D. Zaitsev, P.S. Demchenko, D.V. Zykov, E.A. Korotina, E.S. Makarova, I.L. Tkhorzhevskiy, A.S. Tukmakova, N.S. Kablukova, A.V. Asach, A.V. Novotelnova, M.K. Khodzitsky. Appl. Sci., **10** (8), 2724 (2020).
- [8] M.K. Khodzitsky, P.S. Demchenko, D.V. Zykov, A.D. Zaitsev, E.S. Makarova, A.S. Tukmakova, I.L. Tkhorzhevskiy, A.V. Asach, A.V. Novotelnova, N.S. Kablukova. Photonics, **8** (3), 76 (2021).
- [9] T.-R. Chang, Q. Lu, X. Wang, H. Lin, T. Miller, T.-C. Chiang, G. Bian. Crystals, **9** (10), 510 (2019).
- [10] V.M. Grabov et al. J. Thermoelectr., **1**, 41 (2009).
- [11] В.М. Грабов, Е.В. Демидов, В.А. Комаров, М.М. Климантов. ФТТ, **51** (4), 800 (2009).
- [12] В.М. Грабов, Е.В. Демидов, В.А. Комаров. ФТТ, **52** (6), 1219 (2010).
- [13] В.М. Грабов, Е.В. Демидов, В.А. Комаров. ФТТ, **50** (7), 1312 (2008).
- [14] E. Gerlach, M. Rautenberg. Phys. Status Solidi B, **75** (2), 553 (1976).
- [15] В.М. Грабов, Н.П. Степанов. ФТП, **35** (2), 155 (2001).
- [16] A. Zaitsev, P.S. Demchenko, M.K. Khodzitsky, E.S. Makarova, A.S. Tukmakova, A.V. Asach, A.V. Novotelnova, N.S. Kablukova. Phys. Status Solidi Rapid Res. Lett., **14** (7), 2000093 (2020).
- [17] F. Chu, M. Chen, Y. Wang, Y. Xie, B. Liu, Y. Yang, X. An, Y. Zhang. J. Mater. Chem. C, **6** (10), 2509 (2018).

Редактор А.Н. Смирнов

Terahertz radiation detector based on thermoelectric material $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$

E.S. Makarova¹, A.V. Asach¹, I.L. Tkhorzhevskiy¹,
A.D. Sedinin¹, D.V. Zykov¹, A.D. Zaitsev¹,
P.S. Demchenko¹, M.G. Novoselov¹, V.A. Komarov²,
A.S. Tukmakova¹, A.V. Novotelnova¹,
N.S. Kablukova^{1,3}, M.K. Khodzitsky¹

¹ ITMO University,

197101 St. Petersburg, Russia

² The Herzen State Pedagogical University of Russia,

191186 St. Petersburg, Russia

³ St. Petersburg State University

of Industrial Technologies and Design,

191186 St. Petersburg, Russia

Abstract Terahertz radiation is very promising for visualization, detection and data transfer. Searching for sensitive, fast and compact THz detector that operates at room temperature is a common subject for these applications. Hence, there is still there is still an issue of searching for new materials for THz radiation detection. Solid solutions based on thermoelectric bismuth and antimony appear to have significant potential for these applications. In this paper photoresponse of thermoelectric material $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ has been studied for the first time. Films with thicknesses of 70 and 150 nm were studied under influence of radiation at frequency of 0.14 THz.