

Комбинационное рассеяние света в пленках твердых растворов $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$

© Н.А. Абдуллаев[¶], Н.М. Абдуллаев, А.М. Керимова, С.Ш. Кахраманов, А.И. Байрамов, Н. Miyamoto⁺, К. Wakita⁺, Н.Т. Мамедов, С.А. Немов*

Институт физики им. Г.М. Абдуллаева Национальной академии наук Азербайджана, Az-1143 Баку, Азербайджан

⁺ Chiba Institute of Technology, 275-0016 Narashino, Chiba, Japan

* Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, 195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 20 февраля 2012 г. Принята к печати 12 марта 2012 г.)

Методом „горячей стенки“ термическим испарением в вакууме получены тонкие пленки твердого раствора $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$. Из результатов исследований рентгеновской дифракции, рельефа поверхности с помощью атомно-силовой микроскопии, а также спектров комбинационного рассеяния установлено, что термический отжиг в вакууме в течение 1 ч при температуре 200°C приводит к существенному повышению степени кристаллизации полученных пленок. Выявлена оптимальная мощность возбуждающего лазерного излучения для исследования спектров комбинационного рассеяния в пленках $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$.

1. Введение

Халькогениды элементов V группы (Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Sb_2Te_3 и др.), твердые растворы на их основе в настоящее время широко используются в качестве одного из компонентов высокоэффективных термоэлектрических материалов в диапазоне рабочих температур 200–600 К [1]. Очевидные преимущества и перспективы практического применения сулит использование пленочных термоэлектрических преобразователей, например, при создании миниатюрных термогенераторов, слабых точных микроохладильников и др. [2].

Как известно, термоэлектрическая эффективность материала определяется как

$$z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\chi}, \quad (1)$$

где α — коэффициент термоэдс (коэффициент Зеебека), σ и χ — соответственно удельные электропроводность и теплопроводность.

На практике используется значение безразмерного параметра zT , где T — рабочая температура. Чем выше значение безразмерного параметра zT , тем больше КПД термоэлектрического преобразователя. Для объемного Bi_2Te_3 значение zT достигает ~ 1.1 при комнатной температуре. Из результатов теоретических [3] и экспериментальных [4,5] исследований следует, что значительного повышения этого параметра можно достичь в низкоразмерных структурах, полученных из этих материалов различными способами: например, в сверхрешетках твердых растворов Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3 [3,4], в ультратонких пленках Bi_2Te_3 и Bi_2Se_3 , выращенных на подложках GaAs методом молекулярно-лучевой эпитаксии [6], в пленках Bi_2Se_3 на кремниевых подложках, полученных методом термического осаждения из химического

раствора (polyol method) [7], а также в ультратонких слоистых чешуйках Bi_2Te_3 [8], полученных из объемного монокристалла механическим отслаиванием подобно получению графена из графита.

Кроме того, в последнее время интерес к вышеуказанным материалам усилился в связи с тем, что соединения группы $\text{A}^{\text{V}}\text{B}^{\text{VI}}$ причисляют к топологическим изоляторам. Это — сравнительно недавно (в 2008 г.) открытый новый класс материалов, проявляющих диэлектрические свойства в объеме, в которых однако носители заряда могут свободно перемещаться у поверхности [9–12]. Необычная зонная структура топологических изоляторов на поверхности приводит к тому, что поляризованные по спину электроны практически не рассеиваются на немагнитных дефектах диэлектриков. Такой бездиссипативный спиновый транспорт представляет собой большой интерес в практическом плане для создания устройств спинтроники с малой диссипацией.

С учетом вышеизложенного нашей целью являлось получение высококачественных пленок твердого раствора $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$, исследование структуры и динамики кристаллической решетки.

2. Получение и структура пленок

Синтез состава $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ осуществлялся сплавлением соответствующих количеств химических элементов особой чистоты в вакуумированных кварцевых ампулах при температурах $\sim 800^\circ\text{C}$ во вращающейся печи с последующим охлаждением в режиме выключенной печи. Пленки были получены методом „горячей стенки“ термическим испарением синтезированного вещества в вакууме при остаточном давлении 10^{-5} мм рт.ст. и осаждением на стеклянные подложки. Температура подложки поддерживалась $\sim 300^\circ\text{C}$. Толщина полученных пленок варьировалась в пределах 600–700 нм (исследования проводились на атомно-силовом микроскопе).

[¶] E-mail: abnadir@mail.ru

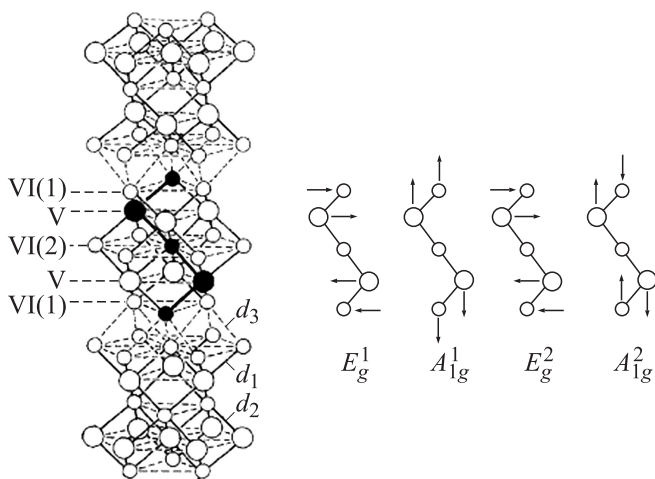


Рис. 1. Структура (слева) и направления смещений атомов (справа) КР-активных мод в кристаллах типа Bi_2Te_3 и Bi_2Se_3 .

Термический отжиг полученных пленок проводился в вакууме при температурах 200, 300 и 400°C в течение 1 ч. Однако выяснилось, что температура термического отжига 400°C является слишком высокой, при ней происходит испарение атомов с поверхности подложки. Наиболее эффективной для получения качественных пленок оказалась температура термического отжига $\sim 200^\circ\text{C}$.

Как известно, объемные монокристаллы Bi_2Te_3 обладают ромбоэдрической структурой и имеют пространственную группу симметрии $D_{3d}^5(R\bar{3}m)$ [1]. Монокристаллы Bi_2Te_3 относятся к кристаллам со слоистой структурой, в которых слои перпендикулярны оси симметрии 3-го порядка. В Bi_2Te_3 слои (так называемые квинтеты) составлены из 5 моноатомных гексагональных плоскостей, чередующихся в последовательности $\text{Te}(1)\text{--Bi--Te}(2)\text{--Bi--Te}(1)$ (рис. 1, слева). Атомы $\text{Te}(1)$ имеют в качестве ближайших соседей 6 атомов Bi , а атомы $\text{Te}(1)$ с одной стороны связаны с 3 атомами Bi , а с другой — с 3 атомами $\text{Te}(1)$. Связь между слоями-квинтетами $\text{Te}(1)\text{--Te}(1)$ слабая, типа ван-дер-ваальсовой, а внутри слоя связи $\text{Bi--Te}(2)$ и $\text{Bi--Te}(1)$ носят ковалентный характер с небольшой долей ионной связи. Расстояния $R(\text{Te}(1)\text{--Te}(1))$ ($d_3 = 3.72 \text{ \AA}$) намного больше расстояний $R(\text{Bi--Te}(1))$ ($d_1 = 3.04 \text{ \AA}$) и $R(\text{Bi--Te}(2))$ ($d_2 = 3.24 \text{ \AA}$) [13]. Этим объясняется легкость расщепления монокристаллов Bi_2Te_3 вдоль плоскостей (0001) и слоистый характер структуры.

В элементарной ячейке Bi_2Te_3 содержатся 5 атомов и соответственно существует 15 решеточных колебательных мод в центре зоны Бриллюэна (при $q = 0$), 3 из которых — акустические и 12 — оптические моды. 12 оптических мод характеризуются симметрией $2E_g + 2A_{1g} + 2E_u + 2A_{1u}$, каждая из мод E_g и A_{1g} дважды вырождена [13]. На рис. 1, справа, показаны соответствующие смещения атомов при колебаниях для раман-активных мод E_g^1 , A_{1g}^1 , E_g^2 , A_{1g}^2 . При колебаниях E_g^1 , E_g^2

смещения атомов происходят перпендикулярно оси c — оси симметрии 3-го порядка, т.е. в плоскости слоев, а при колебаниях A_{1g}^1 , A_{1g}^2 смещения атомов происходят соответственно параллельно оси c , т.е. перпендикулярно плоскости слоев. Спектры комбинационного рассеяния (КР) и инфракрасного (ИК) отражения бинарных объемных монокристаллов Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 и Sb_2Te_3 хорошо изучены теоретически и экспериментально [13]. Соответствующие значения частот КР- и ИК-активных мод при температуре $T = 300 \text{ K}$ приведены в таблице.

Величины частот КР-активных (E_g^1 , A_{1g}^1 , E_g^2 , A_{1g}^2) и ИК-активных (E_u^1 , A_{1u}^1 , E_u^2 , A_{1u}^2) мод в монокристаллах Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 при 300 К [13]

Состав	A_{1g}^1	A_{1g}^2	E_g^1	E_g^2	A_{1u}^1	A_{1u}^2	E_u^1	E_u^2
Bi_2Te_3	62.5	134	—	103	94	120	50	95
Bi_2Se_3	72	174.5	—	131.5	—	—	65	129

Примечание. Все значения приведены в см^{-1} .

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance были проведены структурные исследования полученных пленок. На рис. 2 приведены результаты исследований дифракции рентгеновских лучей для исходной пленки $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ (кривая 1) и для пленки, отожженной при температуре 200°C (кривая 2). Видно, что в отожженной пленке рентгеновские рефлексы более интенсивные. На рис. 3 приведены результаты исследований рельефа поверхности пленки $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ на атомно-силовом микроскопе марки AIST-NT. Наблюдается явное увеличение размеров зерен кристаллитов после отжига (рис. 3, б) при температуре 200°C, что свидетельствует о существенной кристаллизации пленок в результате отжига.

Были исследованы спектры комбинационного рассеяния в неотожженных и отожженных при температуре 200°C пленках $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$, а также в объемных монокристаллах Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 и твердого рас-

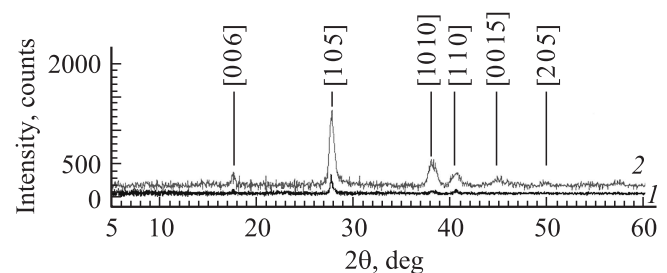


Рис. 2. Картина дифракции рентгеновских лучей в исходной пленке $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ (1) и в пленке, отожженной при температуре 200°C (2).

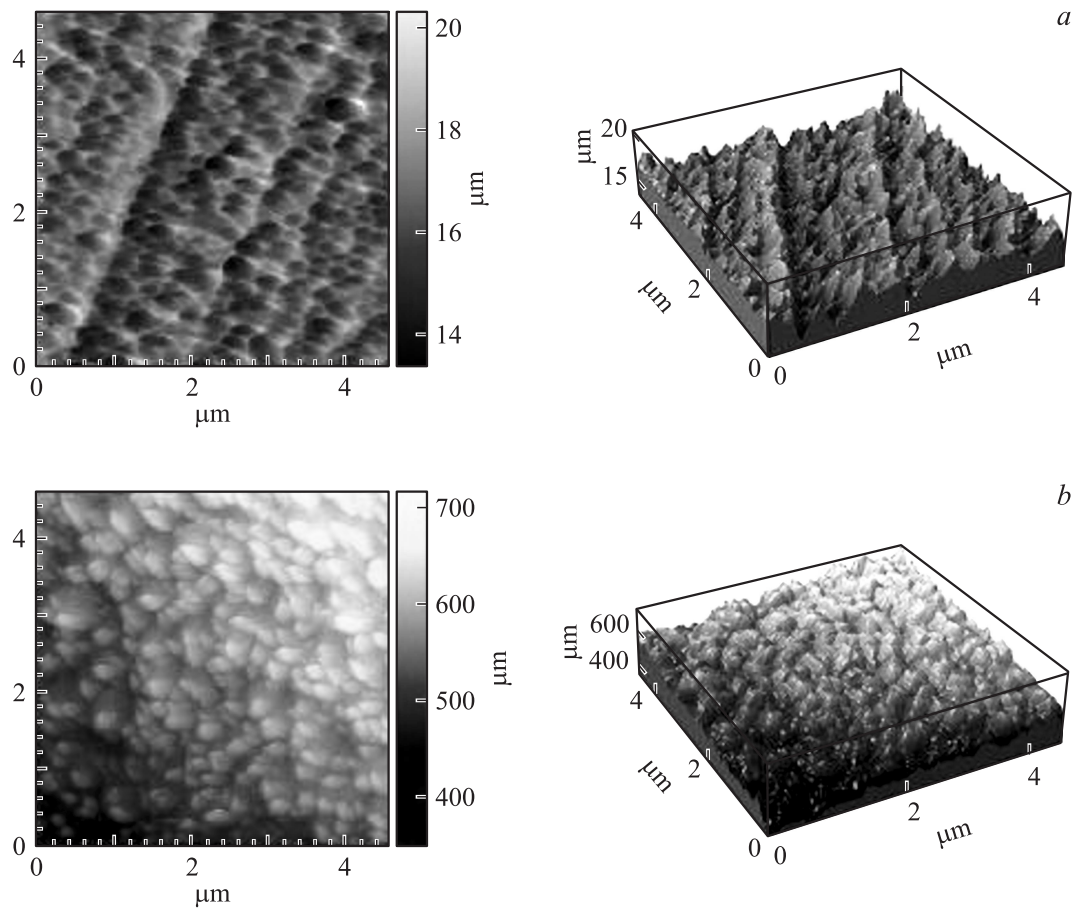


Рис. 3. Результаты исследований на атомно-силовом микроскопе рельефа поверхности исходной пленки $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ (a) и пленки, отожженной при температуре 200°C (b).

твора $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$. Спектральные исследования проводились на трехмерном конфокальном рамановском микроскопе Nanofinder 30 (Tokyo Instr.), длина волны возбуждения $\lambda = 532$ нм. Радиус сечения падающего на пленку лазерного луча был ~ 4 мкм. Приемником излучения служила охлаждаемая CCD-камера (-70°C), работающая в режиме счета фотонов, время экспозиции составляло 1 мин. Результаты исследований спектров комбинационного рассеяния на пленках $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$, неотожженных (кривая a) и отожженных при температуре 200°C (кривая b), приведены на рис. 4. Из рис. 4 следует, что в неотожженной пленке в спектре КР наблюдаются две линии, при 120 и 138 cm^{-1} , что соответствует оптическим модам A_{1u}^2 и A_{1g}^2 . Появление ИК-моды A_{1u}^2 в спектрах КР, по-видимому, обусловлено нарушением симметрии вследствие дефектности структуры. Необходимо отметить, что линия A_{1u}^2 в спектре КР наблюдалась не во всех частях пленки, что также подтверждает ее дефектную природу. Аналогичная линия наблюдалась авторами [8] в спектре комбинационного рассеяния света ультратонких пленок Bi_2Te_3 , полученных механическим отслаиванием. После отжига пленок $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ при температуре 200°C в спектре КР появляются дополнительно еще две линии, при 102

и 60 cm^{-1} , соответствующие КР-активным модам E_g^2 и A_{1g}^1 , что также свидетельствует о кристаллизации пленок в результате отжига. Для сравнения на рис. 5 приведены спектры комбинационного рассеяния в объ-

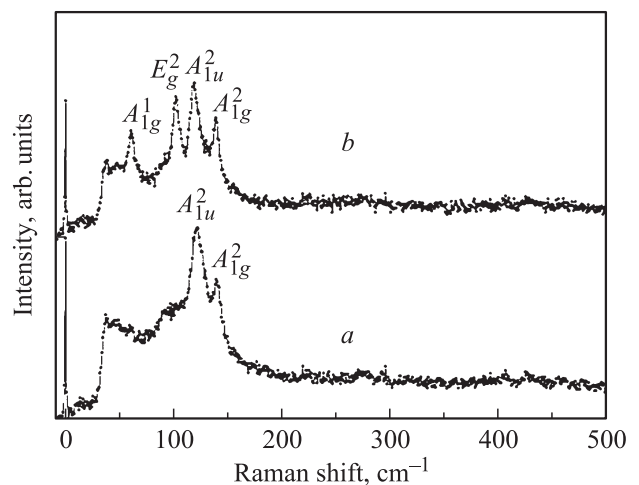


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния света в исходной пленке $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ (a) и в пленке, отожженной при температуре 200°C (b).

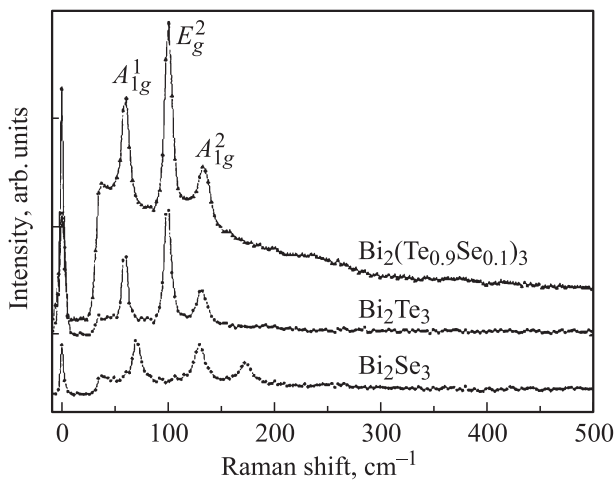


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния света в объемных монокристаллах Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 и твердого раствора $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$.

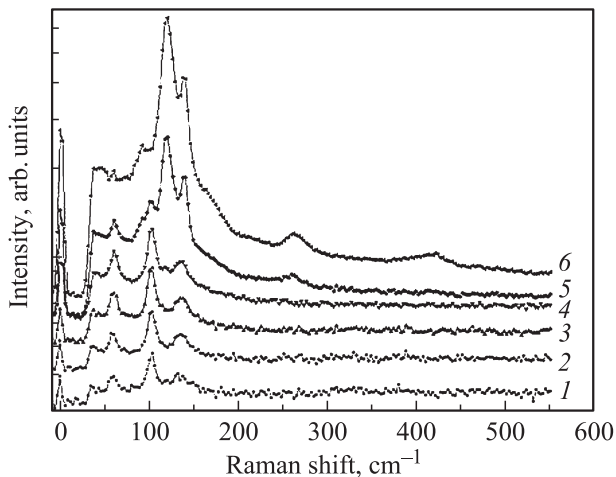


Рис. 6. Спектры комбинационного рассеяния в пленке $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$, отожженной при 200°C , при мощности падающего излучения 0.3 (1), 0.5 (2), 1 (3), 3 (4), 5 (5), 10, мВт (6).

емных монокристаллах Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 и твердого раствора $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$. Видно, что частоты КР-активных мод A_{1g}^1 , E_g^2 , A_{1g}^2 в твердом растворе $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ более близки к значениям частот КР активных мод в Bi_2Te_3 , что согласуется с данными работы [13].

С целью определения оптимальной мощности возбуждающего излучения Nd:YAG-лазера были проведены исследования спектров комбинационного рассеяния отожженных при температуре 200°C пленок $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ при различных мощностях излучения.

Технические возможности позволяли менять мощность падающего лазерного излучения в широких пределах: 0.01–10 мВт. На рис. 6 приведены спектры комбинационного рассеяния $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ при различных значениях мощности падающего излучения. При малых мощностях возбуждения (0.3–1 мВт, кривые 1–3) хорошо наблюдаются линии при 60 см^{-1} (A_{1g}^1), 102 см^{-1}

(E_g^2) и 138 см^{-1} (A_{1g}^2). При мощности возбуждения 3 мВт (кривая 4) появляется линия при 120 см^{-1} (A_{1u}^2). Эта линия явно доминирует при больших мощностях возбуждения — 5 и 6 мВт (кривые 5 и 6), что, по-видимому, обусловлено локальным перегревом пленки, приводящим к нарушению симметрии и появлению ИК-активной моды. При этом существенно уменьшается интенсивность линий A_{1g}^1 и E_g^2 . При мощности 10 мВт происходит разрушение пленки вследствие ее выжигания (соответствующая интенсивность падающего на пленку излучения $\sim 200\text{ Вт/мм}^2$), появляются новые уширенные линии при 260 и 420 см^{-1} , не характерные для Bi_2Te_3 . О деградации пленки также свидетельствовал тот факт, что последующее снижение мощности возбуждающего излучения до 0.5 мВт не привело к восстановлению первоначального спектра КР. Таким образом, оптимальными можно считать исследования КР на пленках $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ при мощности падающего излучения 0.5–1 мВт.

4. Заключение

Методом „горячей стенки“ термическим испарением в вакууме получены тонкие пленки твердого раствора $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ на стеклянной подложке. Проведены рентгеновские дифракционные исследования, исследования рельефа поверхности пленок с помощью атомно-силового микроскопа, а также исследования комбинационного рассеяния света при различных уровнях мощности возбуждения. Выявлено, что термический отжиг пленок $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ в вакууме при температуре 200°C приводит к значительной кристаллизации исследованных пленок, подтверждаемой картинами рентгеновской дифракции и атомно-силовой микроскопии.

В спектрах комбинационного рассеяния пленок $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ после отжига при температуре 200°C отчетливо проявляются еще две линии КР-активных мод E_g^2 и A_{1g}^1 . Исследования спектров комбинационного рассеяния при различных уровнях мощности возбуждающего излучения показали, что наблюдения в спектрах КР ИК-активной моды A_{1u}^2 при 120 см^{-1} обусловлено нарушением симметрии в изучаемых областях пленки вследствие деформаций, вызванных локальным разогревом пленки лазерным излучением. Установлено, что оптимальной мощностью для исследований спектров КР в пленках $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ является мощность падающего излучения, равная примерно 0.5–1 мВт.

Исследования были проведены при поддержке Фонда развития науки при президенте Азербайджанской республики в рамках пилотного проекта EIF-2010-1(1)-40/01-22.

Список литературы

- [1] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3* (М., Наука, 1972).

- [2] Б.М. Гольцман, З.М. Дашевский, В.И. Кайданов, Н.В. Коломоец. *Пленочные термоэлементы: физика и применение* (М., Наука, 1985).
- [3] L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus. *Phys. Rev. B*, **47**, 12 727 (1993).
- [4] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn. *Nature*, **413**, 597 (2001).
- [5] W. Xie, X. Tang, Y. Yan, Q. Zhang, T.M. Tritt. *J. Appl. Phys.*, **105**, 113 713 (2009).
- [6] X. Liu, D.J. Smith, J. Fan, Y.-H. Zhang, H. Cao, Y.P. Chen, J. Leiner, B.J. Kirby, M. Dobrowolska, J.K. Furdyna. *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 171 903 (2011).
- [7] J. Zhang, Z. Peng, A. Soni, Y. Zhao, Y. Xiong, B. Peng, J.B. Wang, M.S. Dresselhaus, Q. Xiong. *Nano Lett.*, **11**, 2407 (2011).
- [8] D. Teweldebrhan, V. Goyal, A.A. Balandin. *Nano Lett.*, **10**, 1209 (2009).
- [9] Т.В. Меньшикова, С.В. Еремеев, Ю.М. Коротеев, Е.В. Чулков. *Письма ЖЭТФ*, **93**, 18 (2011).
- [10] S.V. Eremeev, G. Bihlmayer, M.G. Vergniory, Yu.M. Koroteev, T.V. Menshikova, J. Henk, A. Ernst, E.V. Chulkov. *Phys. Rev. B*, **83**, 205 129 (2011).
- [11] X.Q. Dong, Y.S. Hor, Jun Xiong, R.J. Cava, N.P. Ong. *Science*, **329**, 821 (2010).
- [12] 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. Hussian, Z.-X. Shen. *Science*, **325**, 178 (2009).
- [13] W. Richter, H. Kohler, C.R. Becker. *Phys. Status Solidi B*, **84**, 619 (1977).

Редактор Л.В. Шаронова

Raman scattering in the $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ solid solution films

N.A. Abdullaev, N.M. Abdullaev, A.M. Kerimova,
S.Sh. Kahramanov, A.I. Bayramov, H. Miyamoto⁺,
K. Wakita⁺, N.T. Mamedov, S.A. Nemov*

G.M. Abdullaev Institute of Physics,
Azerbaijan National Academy of Sciences,
Az-1143 Baku, Azerbaijan

⁺Chiba Institute of Technology,
275-0016 Narashino, Chiba, Japan

* St. Petersburg State Polytechnic University,
195251 St. Petersburg, Russia

Abstract Thin films of $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ solid solution were obtained using thermal vacuum evaporation by „hot wall“ method. As-deposited and annealed films were examined by X-ray diffraction, atomic force microscopy and confocal Raman microscopy. Vacuum annealing at 200°C for 1 hour was shown to improve significantly the degree of crystallinity of the films. Optimum value of laser excitation for Raman studies on $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ thin films was found to be below 1 mW.