

## Инфракрасная спектроскопия $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$

Ю. А. Алещенко<sup>+\*1)</sup>, А. В. Муратов<sup>+</sup>, В. В. Павлова<sup>+\*</sup>, Ю. Г. Селиванов<sup>+</sup>, Е. Г. Чижевский<sup>+</sup>

<sup>+</sup> Физический институт им. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

<sup>\*</sup> Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, 115409 Москва, Россия

Поступила в редакцию 29 января 2014 г.

В спектральном диапазоне  $30\text{--}10000\text{ см}^{-1}$  при температурах  $5\text{--}300\text{ К}$  исследованы спектры инфракрасного отражения и пропускания монокристаллов  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ , выращенных модифицированным методом Бриджмена. Определены ширина запрещенной зоны и ее температурная зависимость, спектры оптических функций и концентрации свободных носителей заряда в  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ .

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  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [2–4]. Простейшая структура поверхностных состояний в этих материалах с единственным дираковским конусом, пересекающим весьма широкую запрещенную зону ( $150\text{--}300\text{ мэВ}$ ), а также устойчивые металлические поверхностные состояния, сохраняющиеся до высоких температур, привлекают интерес исследователей. Зонная структура  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  исследована весьма подробно, хотя ее исследования продолжаются до сих пор [5, 6].

Теллурид висмута  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  имеет очень узкую область гомогенности ( $\sim 1\%$ ). В результате небольшой недостаток или избыток Te ведет к тому, что материал обладает  $p$ - или  $n$ -типом проводимости соответственно. Очень часто кристаллы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  имеют проводимость  $p$ -типа и высокую концентрацию дырок вследствие большого количества отрицательно заряженных дефектов, обусловленных атомами Bi в узлах Te. Напротив, в  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  из-за высокой летучести Se концентрация вакансий селена превышает концентрацию антиструктурных дефектов. Поэтому кристаллы  $\text{Bi}_{2+x}\text{Se}_3$  обычно имеют проводимость  $n$ -типа. Указанные факторы приводят к неупорядоченности (к возникновению антиструктурных дефек-

тов) в структуре халькогенидов висмута. Это вызывает нарушение симметрии и собственное легирование с типичными концентрациями свободных носителей заряда  $10^{19}\text{--}10^{20}\text{ см}^{-3}$ . 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 ( $\text{Bi}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Se}_3$ ) сдвигает химический потенциал  $\mu_b$  из зоны проводимости в валентную зону, превращая выращенный  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$   $n$ -типа в вырожденный полупроводник  $p$ -типа. С использованием различной химической природы легирования  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ( $n$ -тип) и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ( $p$ -тип) лучшая компенсация была достигнута в сплавах  $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  [8, 9]. При этом  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  обладает наибольшим удельным сопротивлением в семействе  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ . 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  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ . Вместе с тем даже температурная зависимость ширины его запрещенной зоны не была определена.

В настоящей работе исследованы спектры (ИК) отражения и пропускания монокристаллов  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  и определены температурные зависимости ширины

<sup>1)</sup> e-mail: yuriale@sci.lebedev.ru

запрещенной зоны и их основных оптических функций.

Тройное соединение  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ , так же как  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , обладает структурой тетрадимитового типа, примитивная ячейка которого состоит из трех пяти-слойных блоков [15]. В каждом таком блоке (квинт-слое) вдоль тригональной оси с чередуются пять атомных слоев в последовательности  $\text{Te-Bi-Se-Bi-Te}$ . Наличие более прочных химических связей между атомами  $\text{Se}$  и  $\text{Bi}$ , чем связи  $\text{Se-Se}$  и  $\text{Te-Te}$  на внешних границах квинт-слоев в бинарных соединениях, приводит к снижению концентрации как вакансий  $\text{Se}$ , так и антиструктурных дефектов в тройном соединении.

Монокристаллы  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  выращивались модифицированным методом Бриджмена. Синтез тройного соединения проводился из взятых в стехиометрическом соотношении элементов высокой чистоты (99.9999)  $\text{Bi}$ ,  $\text{Te}$  и  $\text{Se}$  в вакуумированной кварцевой ампуле путем выдержки расплава компонентов при  $830^\circ\text{C}$  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  $T = 635^\circ\text{C}$  (выше температуры плавления [16]) и выдерживался в течение 6 суток для гомогенизации состава. После этого температура снижалась со скоростью  $7^\circ\text{C}/\text{ч}$  до  $370^\circ\text{C}$ . 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  $5 \times 5 \text{ мм}^2$  легко скалывались по плоскостям соседних квинт-слоев, связанных слабыми ван-дер-ваальсовыми связями.

Концентрация и подвижность носителей заряда при 77 и 300 К 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  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . 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  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ .

Спектры ИК-отражения и пропускания монокристаллов  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  измерялись с помощью инфракрасного фурье-спектрометра Bruker IFS 125HR с раз-

решением  $1 \text{ см}^{-1}$  при температурах 5–300 К. Образец помещался в криостат Optistat<sup>CF-V</sup> производства Oxford Instruments. Температура образца контролировалась с точностью  $\pm 1 \text{ К}$ . Спектры ИК-пропускания измерялись на чешуйках толщиной 44–60 мкм с площадью  $4 \times 6 \text{ мм}^2$ . Измерения отражения проводились на свежих сколах  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  той же площади при падении ИК-излучения на плоскость ( $ab$ ) под углом  $12^\circ$ . 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  $600\text{--}5000 \text{ см}^{-1}$ . В других спектральных диапазонах образец непрозрачен, что подтверждалось отсутствием интерференционных осцилляций вне области  $600\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$  в спектрах отражения (см. ниже). Спектр пропускания образца толщиной 50 мкм при температуре 5 К представлен на рис. 1а. 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  $600\text{--}2430 \text{ см}^{-1}$ . 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  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  измерялись в диапазоне  $30\text{--}10000 \text{ см}^{-1}$ . Экспериментальный спектр отражения в интервале  $600\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$  при температуре 5 К приведен на рис. 1б. 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  $E_g$   $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  может быть грубо оценена при сопоставлении спектров ИК-пропускания и отражения. В области, где в обо-

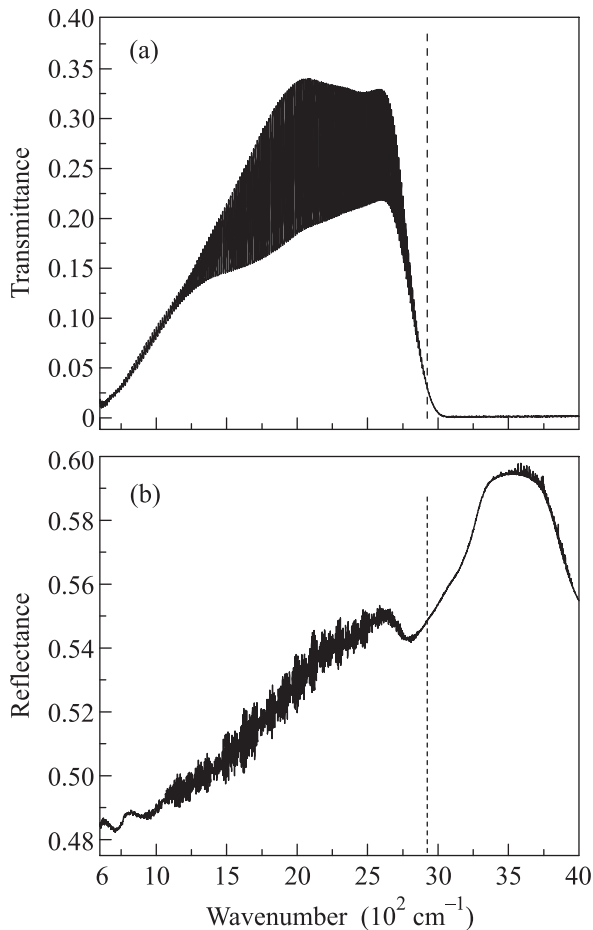


Рис. 1. (a) – Спектр пропускания через чешуйку  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  толщиной 50 мкм при температуре 5 К. (b) – Спектр отражения объемного образца  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  при температуре 5 К в том же спектральном диапазоне

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  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  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  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  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. До-

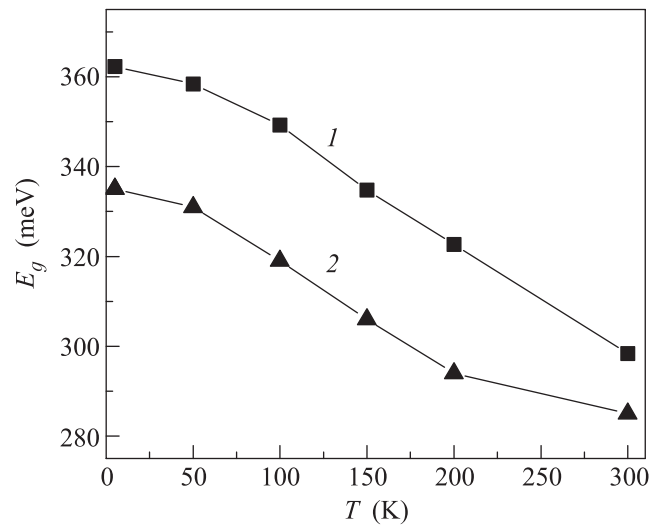


Рис. 2. Ширина запрещенной зоны  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ : 1 – оценка из сопоставления спектров пропускания и отражения с осцилляциями Фабри-Перо; 2 – результаты, полученные из подгонки рассчитанного спектра пропускания к экспериментальному

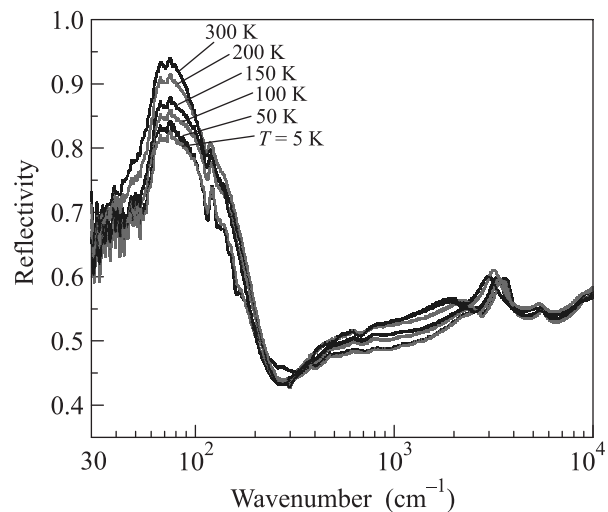


Рис. 3. Экспериментальные спектры отражения монокристалла  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  при различных температурах после устранения вклада интерференции

минирующий вклад в них вносит сильная низкочастотная фоновая  $\alpha$ -мода при  $64 \text{ cm}^{-1}$ . В области  $\sim 130 \text{ cm}^{-1}$  на ней проявляется слабая особенность, связанная с вкладом высокочастотной фоновой  $\beta$ -моды [14].

Используя совместный анализ отражения и пропускания чешуйки  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  толщиной 50 мкм в области прозрачности образца, а также метод Крамерса–Кронига для отражения в остальной области, мы рассчитали спектры комплексного показателя пре-

ломления  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ . На рис. 4а приведены результа-

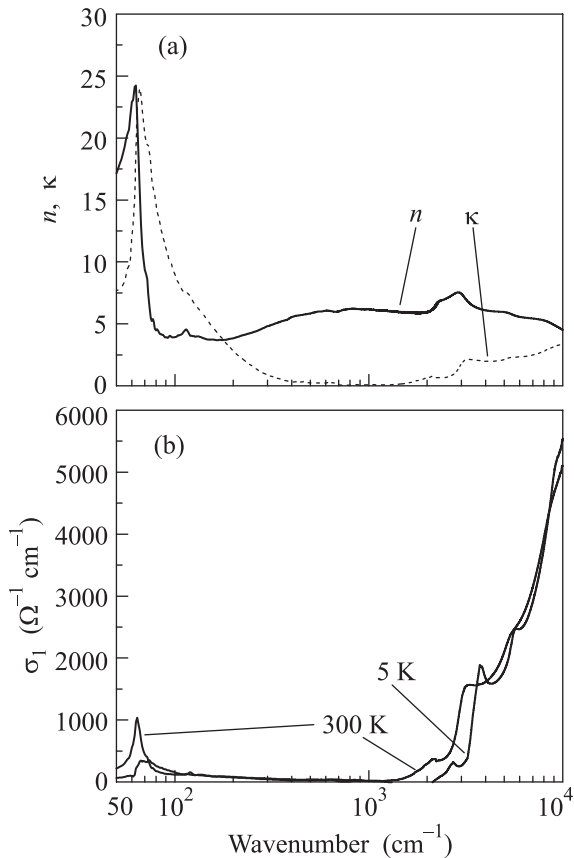


Рис. 4. (а) – Спектры действительной ( $n$ ) и мнимой ( $\kappa$ ) части комплексного показателя преломления  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  при температуре 300 К. (б) – Оптическая проводимость  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  при различных температурах

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

Наиболее точное значение ширины запрещенной зоны  $E_g$   $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  можно получить из подгонки рассчитанного спектра пропускания к экспериментальному. Для расчета использовалось следующее выражение для коэффициента поглощения [18]:

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

Здесь первое слагаемое соответствует вкладу свободных носителей заряда, второе – хвосту Урбаха фундаментального края поглощения, а  $A$ ,  $B$ ,  $\Gamma$  и  $E_g$  являются параметрами модельной подгонки. Путем варьирования подгоночных параметров было достигнуто минимальное различие между экспериментальным и модельным спектрами пропускания  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$

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  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  составляет 285 мэВ, что совпадает с данными работы [13]. Насколько нам известно, температурная зависимость ширины запрещенной зоны  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  представлена нами впервые.

На рис. 4б представлена рассчитанная оптическая проводимость  $\sigma_1(\omega)$   $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  при температурах 5 и 300 К. В области 100–600  $\text{cm}^{-1}$  она практически не зависит от температуры. Наблюдаются сильное поглощение в области 64  $\text{cm}^{-1}$  и более слабое поглощение при 130  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие частотам фононов. Описание области 2000–100  $\text{cm}^{-1}$  в рамках модели Друде дает значения плазменной частоты  $\omega_{pl} = \sqrt{4\pi n e^2 / m^*}$ , равные 1179  $\text{cm}^{-1}$  (300 К), 1079  $\text{cm}^{-1}$  (200 К), 1064  $\text{cm}^{-1}$  (150, 100 и 50 К) и 1110  $\text{cm}^{-1}$  (5 К). Здесь  $n$  – концентрация свободных носителей заряда,  $m^*$  – эффективная масса электрона,  $e$  – заряд электрона. Соответственно нормированные на эффективную массу электрона концентрации носителей составляют:  $n/m^* = 1.58 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$  (300 К),  $1.30 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$  (200 К),  $1.29 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$  (150, 100 и 50 К) и  $1.40 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$  (5 К). Поскольку для  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$   $m^* = 0.11m_0$  [8], концентрация свободных электронов в исследованных монокристаллах  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  варьируется в интервале  $(1.17–1.44) \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$ , т.е. практически не зависит от температуры.

Итак, нами исследованы спектры ИК-отражения и пропускания монокристаллов  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  в широком спектральном диапазоне. Впервые определена температурная зависимость ширины запрещенной зоны. Получены спектры оптических функций и концентрации свободных носителей в  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ . Достигнутые в данном тройном соединении весьма низкие концентрации носителей по сравнению с  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  объясняются высокой степенью компенсации антиструктурных дефектов примесью Se.

Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований и программы 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).