

Введение

Соединения группы A_2VB_3VI продолжают оставаться в центре внимания исследователей уже длительное время. Этот интерес обусловлен с одной стороны тем, что материалы этой группы характеризуются относительно высокими значениями термоэлектрической добротности $zT \sim 1$ ($zT = S^2\sigma T / \chi$, где S - коэффициент Зеебека, T - температура, σ - проводимость, χ - коэффициент теплопроводности), а с другой стороны тем, что в последнее время они рассматриваются как топологические изоляторы

Одним из способов повышения термоэлектрической добротности является легирование этих монокристаллов или использование твёрдых растворов соединений группы A_2VB_3VI .

В работах

1. L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus. *Phys. Rev. B* 47, 12727 (1993).
2. L.D. Hicks, T.C. Harman, M.S. Dresselhaus. *Appl. Phys. Lett.*, 63, 3230 (1993).
3. L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus. *Phys. Rev. B* 47, 16631 (1993)

указано, что значительного увеличения термоэлектрической добротности можно достичь в низкоразмерных системах на основе соединений группы A_2VB_3VI (сверхрешётки, тонкие плёнки и др.)

Выбор для тонких плёнок именно такого состава обусловлен тем, что имеющиеся в литературе данные указывают на то, что в системе твёрдых растворов $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$, наибольшей термоэлектрической эффективностью обладает состав $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$.

Основные экспериментальные методы исследований:

1. Электропроводность в широком темп. интервале 1,2-300К,
2. Эффект Холла,
3. Магнитосопротивление вплоть до 8 Тл

Характеризация тонких плёнок $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$

Плёнки были получены методом «горячей стенки» термическим испарением синтезированного вещества в вакууме 10^{-5} мм рт. ст. на подложки из оксидного силикатного стекла. Температура подложки поддерживалась около 300°C . Толщина плёнок менялась в пределах 500-600 нм. Термический отжиг плёнок проводился в вакууме при температуре $T=200^\circ\text{C}$ в течении 1 часа.

Как известно, монокристаллы Bi_2Te_3 кристаллизуются в ромбоэдрическую структуру с пространственной группой симметрии $D_{3d}^5(R3m)$.

Монокристаллы Bi_2Te_3 имеют слоистую структуру, в котором слоёв расположены перпендикулярно оси симметрии 3-его порядка (ось с). В Bi_2Te_3 слоёв (квинтеты) состоят из пяти моноатомных плоскостей, расположенных в последовательности $\text{Te}(1)\text{-Bi-Te}(2)\text{-Bi-Te}(1)$ (Рис.1, слева). Атомы $\text{Te}(2)$ имеют в качестве ближайших соседей 6 атомов Bi , а атомы $\text{Te}(1)$ окружены 3 атомами Bi с одной стороны, а с другой стороны в качестве соседей имеют 3 атома $\text{Te}(1)$. Расстояния $R_{\text{Te}(1)\text{-Te}(1)}$ ($d_3=3,72\text{Å}$) много больше, чем расстояния $R_{\text{Bi-Te}(1)}$ ($d_1=3,04\text{Å}$) and $R_{\text{Bi-Te}(2)}$ ($d_2=3,24\text{Å}$).

С помощью рентгеновского дифрактометра X-ray diffractometer Bruker 8D Advance была исследована кристаллическая структура полученных плёнок. На Рис. 2 представлены данные рентгеновской дифракции на первоначальных плёнках $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ (нижняя кривая) и плёнок, отожжённых при температуре $T=200^\circ\text{C}$ (верхняя кривая). Как видно, в отожжённых плёнках интенсивность рефлексов значительно увеличивается.

На Рис.3 представлены результаты исследования топологии поверхности тонких плёнок $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ посредством атомно-силового микроскопа AIST-NT (Tokyo Instr., Japan). Хорошо наблюдается увеличение размеров кристаллитов после отжига (Рис.3b), что указывает на существенную кристаллизацию плёнок после отжига.

Рамановское рассеяние в тонких плёнках $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$

На Рис.1, справа показаны соответствующие сдвиги атомов раман-активных мод $E_{1g}^1, A_{1g}^1, E_{2g}^1, A_{2g}^1$. Моды E_{1g}^1, E_{2g}^1 соответствуют сдвигам атомов перпендикулярно оси с, а моды A_{1g}^1, A_{2g}^1 - сдвигам атомов параллельно оси с. Спектры Рамановского рассеяния (RS) and инфракрасного отражения (IR) объёмных монокристаллов Bi_2Te_3 и Bi_2Se_3 хорошо изучены и экспериментально и теоретически. Значения экспериментально обнаруженных частот RS ($E_{1g}^1, A_{1g}^1, E_{2g}^1$) и IR ($E_{1u}^1, A_{1u}^1, E_{2u}^1, A_{2u}^1$) - активных мод (в cm^{-1}) при $T=300^\circ\text{K}$ в монокрист. Bi_2Te_3 и Bi_2Se_3 даны в Таблице 1.

Composition	A_{1g}^1	A_{2g}^1	E_{1g}^1	E_{2g}^1	A_{1u}^1	A_{2u}^1	E_{1u}^1	E_{2u}^1
Bi_2Te_3	62,5	134	-	103	94	120	50	95
Bi_2Se_3	72	174,5	-	131,5	-	-	65	129

На графиках приведены спектры рамановского рассеяния света от неотожжённых и отожжённых при температуре $T=200^\circ\text{C}$ тонких плёнок $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$. Спектральные исследования проводились на 3D confocal laser microscope Nanofinder 30 (Tokyo Instr. Japan) в геометрии обратного рассеяния. Длина волны возбуждающего излучения была равна $\lambda=532\text{ nm}$. В качестве детектора излучения использовалась охлаждаемая CCD камера ($T \sim -70^\circ\text{C}$) работающая в режиме счёта фотонов, время экспозиции 1 мин. Спектры рамановского рассеяния на тонких плёнках $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ как неотожжённых (нижняя кривая a), так и отожжённых при $T=200^\circ\text{C}$ (верхняя кривая b) приведены на Рис.4. Из Рис.4 следует, что в неотожжённых плёнках в рамановских спектрах наблюдаются лишь две линии при 120 cm^{-1} и 138 cm^{-1} соответствующие оптическим модам A_{2u}^1 and A_{2g}^1 . После отжига плёнок $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ при $T=200^\circ\text{C}$ в рамановских спектрах появляются дополнительно две линии при 102 cm^{-1} и 60 cm^{-1} (верхняя кривая, Рис.4b) соответствующие Раман-активным модам E_{2g}^1 and A_{1g}^1 объёмного Bi_2Te_3 (Таблица 1), что свидетельствует о кристаллизации плёнки в результате отжига.

Электропроводность тонких плёнок $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$

В настоящем докладе приводятся данные исследований электропроводности, магнитосопротивления и эффекта Холла в неотожжённых и отожжённых при 200°C тонких плёнок $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$. Электропроводность исследовалась в широкой области температур 1,2-300К и магнитных полей вплоть до 8 Тл. Измерения электропроводности были проведены стандартным четырёхзондовым методом по селективной методике на частоте $\sim 20,5\text{ Гц}$. Омические точечные контакты наносились с помощью серебряной пасты.

Температурные зависимости удельного сопротивления неотожжённых (рис.5.a) и отожжённых при 200°C (рис.5b) тонких плёнок $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ приведены на Рис.5.

Как видно из рис.5.a в неотожжённых образцах температурная зависимость электропроводности имеет «диэлектрический» характер. Объяснить наблюдаемую термоактивационную проводимость в тонких плёнках $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ и высокое значение удельного сопротивления в сравнении с объёмными монокристаллами $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ возможно сильной неупорядоченностью структуры. В этом случае наблюдается термоактивационная прыжковая проводимость по локализованным состояниям с переменной длиной прыжка (т.н. моттовская проводимость).

В отожжённых при 200°C тонких плёнках $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ температурная зависимость удельного сопротивления имеет «металлический» ход (рис.5b), как и в объёмных монокристаллах: с уменьшением температуры величина удельного сопротивления уменьшается. Интересным и отличительным является то обстоятельство, что при низких температурах (ниже 8 K) с понижением температуры величина удельного сопротивления в отожжённой плёнке несколько возрастает (рис.5b). Подобное температурное поведение удельного сопротивления характерно при доминировании в области низких температур квантовых интерференционных поправок к проводимости, обусловленных слабой локализацией или электрон-электронным взаимодействием. Поскольку в случае слабой локализации при приложении поперечного магнитного поля должно было бы наблюдаться отрицательное магнитосопротивление (а у нас, как будет показано ниже, наблюдается положительное магнитосопротивление), мы считаем, что наблюдаемая локализация носителей заряда обусловлена электрон-электронным взаимодействием. Анализ температурной зависимости удельного сопротивления при температурах $T < 8\text{ K}$ показал (рис.6), что имеет место логарифмическая зависимость сопротивления от температуры, характерная для двумерного случая.

Известны следующие интерференционные квантовые поправки к проводимости:

- а) слабая локализация, б) слабая антилокализация, в) электрон-электронное взаимодействие.

Квантовые поправки малы по величине, но при низких температурах, когда сопротивление выходит на плато, могут себя проявить.

Магнитосопротивление тонких плёнок $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$

Из-за малой подвижности магнитосопротивление в плёнках значительно меньше, чем в монокристаллах. Это обстоятельство хорошо заметно на полевой зависимости магнитосопротивления в отожжённых при 200°C тонких плёнках $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$, приведенной на рис. 7a. Магнитосопротивление менее 2% при магнитных полях 8 Тл. Однако существует одно существенное отличие от магнитосопротивления объёмных материалов. При малых магнитных полях (до 1 Т) наблюдается резкий рост сопротивления с ростом магнитного поля, а при магнитных полях больших 1 Т наблюдается стандартная, лоренцевская, квадратичная зависимость, свойственная полевой зависимости магнитосопротивления в объёмных монокристаллах. Такой резкий рост сопротивления с ростом магнитного поля в слабых магнитных полях характерен для эффекта слабой антилокализации. Наблюдение эффекта слабой антилокализации (САЛ) не является неожиданным, поскольку для соединений группы A_2VB_3VI характерно наличие сильного спин-орбитального взаимодействия. Однако, необходимо отметить, что САЛ в объёмных монокристаллах A_2VB_3VI не наблюдается и она характерна только для тонких плёнок. Поэтому естественно предположить, что наблюдаемая в тонких плёнках САЛ является проявлением интерференционных эффектов в электронных приповерхностных состояниях топологического изолятора (ТИ).

Теоретически магнитополевая зависимость магнитопроводимости в случае сильного спин-орбитального взаимодействия в двумерном приближении для слабых полей описывается формулой Хиками-Ларкин-Нагаока:

$$\Delta\sigma(B) = \frac{1}{2} \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \left[\psi\left(\frac{1}{2} + \frac{B_\phi}{B}\right) - \ln\left(\frac{B_\phi}{B}\right) \right] \quad (1)$$

здесь e - заряд электрона, \hbar - приведённая постоянная Планка, $B_\phi = \hbar/4el_\phi$, где l_ϕ - длина сбоя фазы.

Как видно из рис.7b, рассчитанная из (1) теоретическая кривая (пунктирная линия) хорошо согласуется с экспериментальными данными при значениях параметров $A=1,1$ и $B_\phi=0,004\text{ T}$ характеристического поля. Оцененная длина сбоя фазы равна $l_\phi \sim 10\text{ nm}$. Несмотря на то, что эта величина сравнима с толщиной плёнки, необходимо учитывать, что глубина локализации поверхностных состояний ТИ $a < 10\text{ nm}$. Поэтому условие $l_\phi \gg a$ выполняется достаточно строго.

Выводы

Основные результаты исследований транспорта электронов в тонких плёнках $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$:

1. Логарифмическое возрастание сопротивления при понижении температуры при $T < 8\text{ K}$ обусловлено вкладом квантовой поправки от электрон-электронного взаимодействия в двумерном пределе,
2. Резкое увеличение магнитосопротивления в слабых магнитных полях ($T < 1$ Тесла) обусловлено проявлением эффекта антилокализации из-за сильного спин-орбитального взаимодействия.
3. Предполагается преобладающий вклад поверхностных состояний топологического изолятора в электронном транспорте в тонких плёнках $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$



Scanning Probe Microscope (SPM) AIST-NT (Tokyo Instr., Japan)



3D Raman Microscopy System, Micro-Nano Scale Micro spectroscopy Nanofinder@30 (Tokyo Instr., Japan)

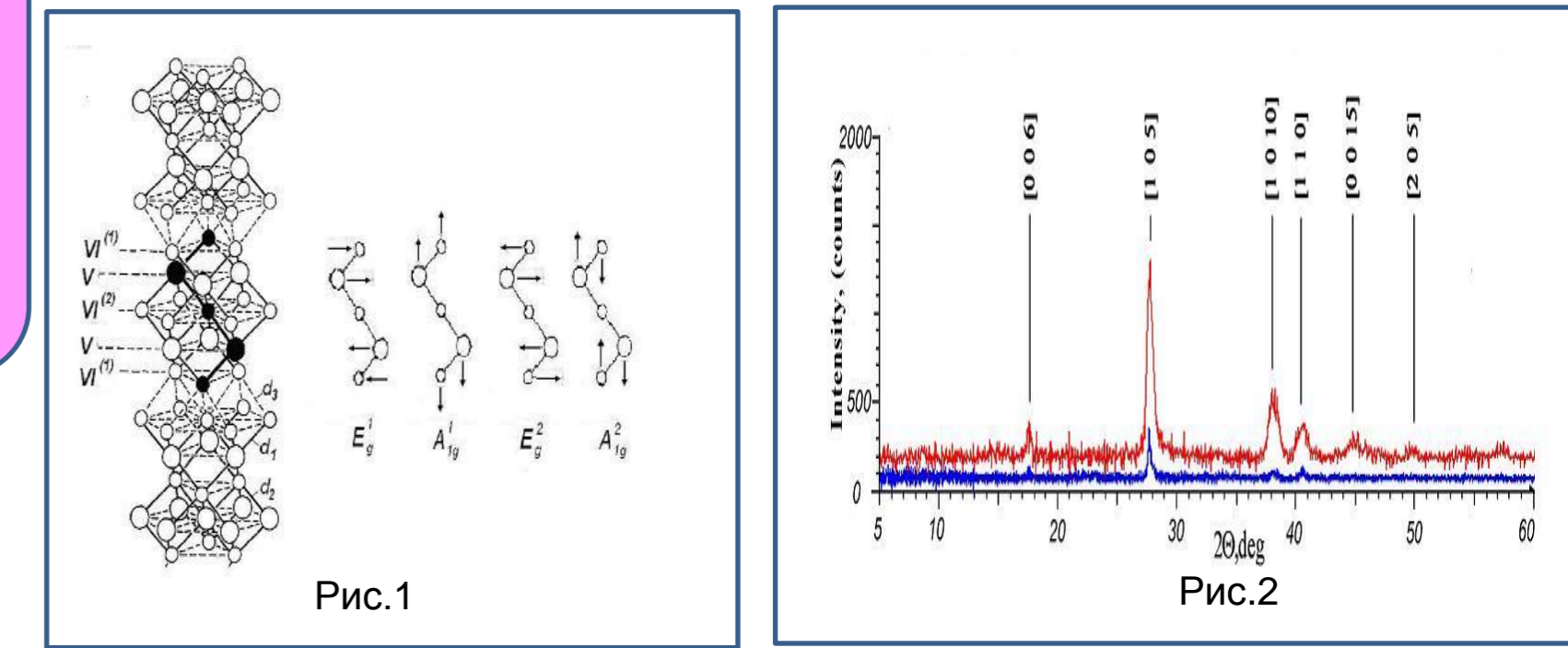


Рис.1

Рис.2

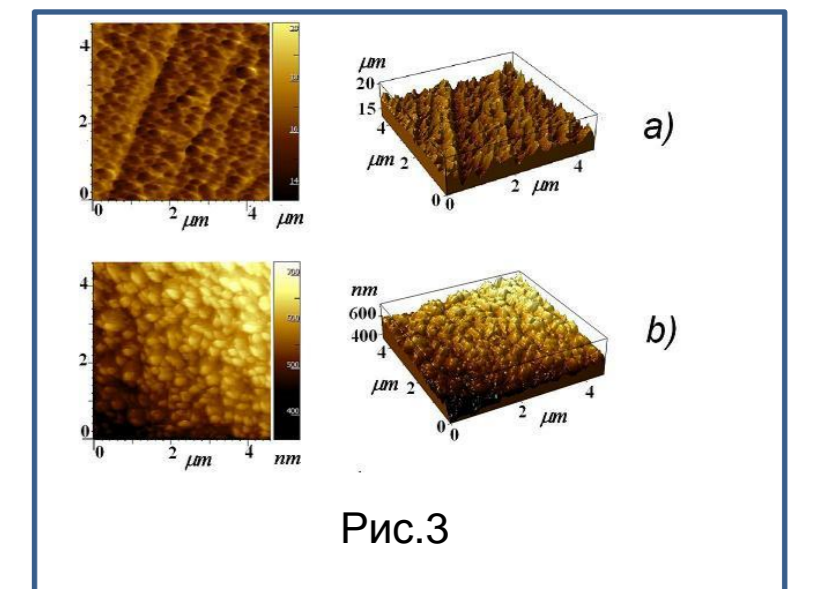


Рис.3

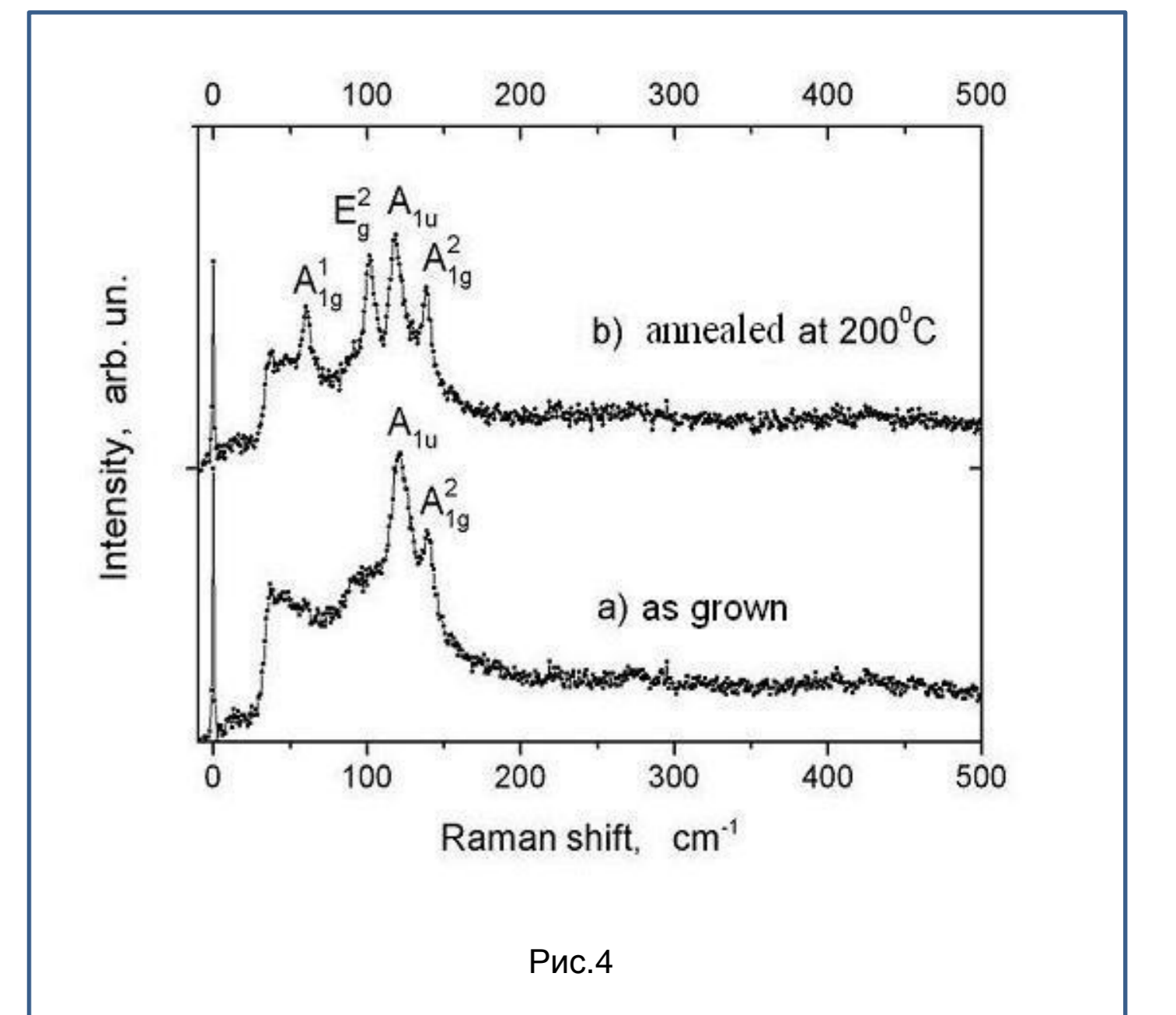


Рис.4

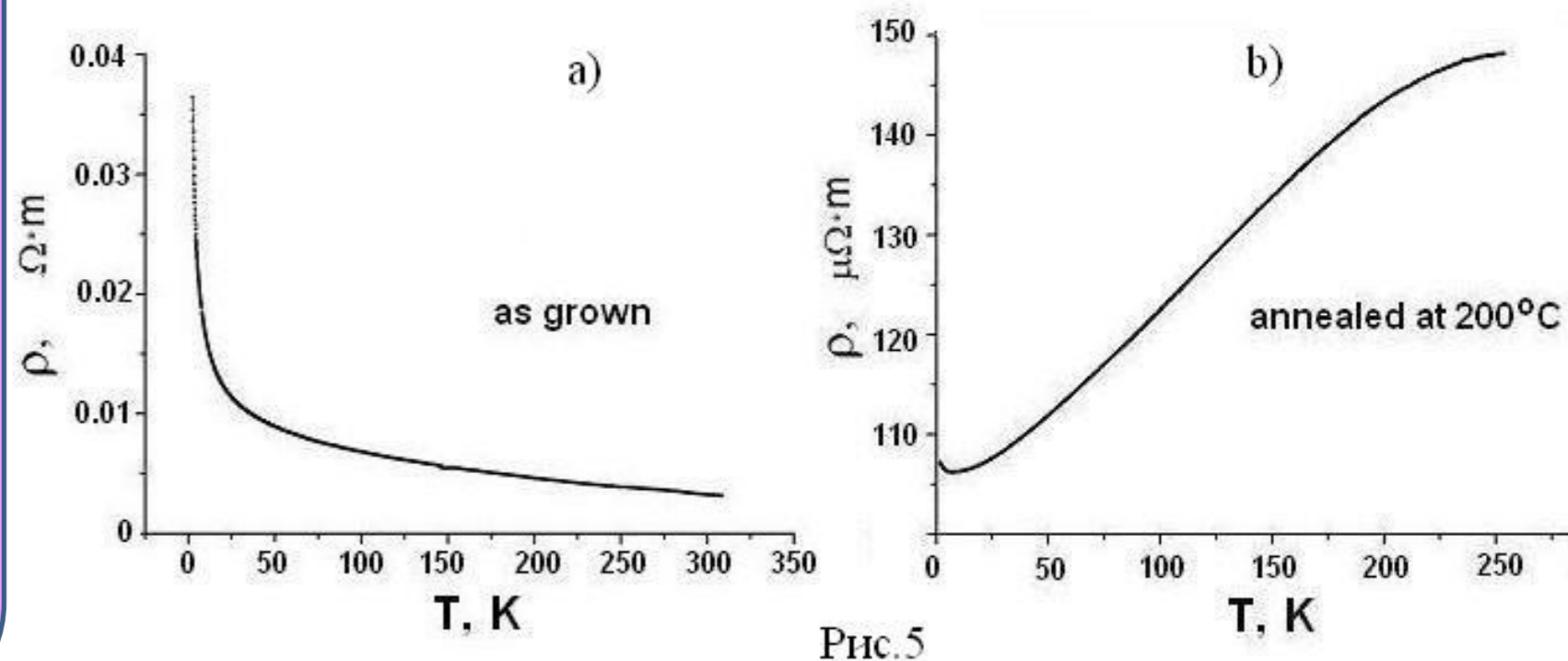


Рис.5

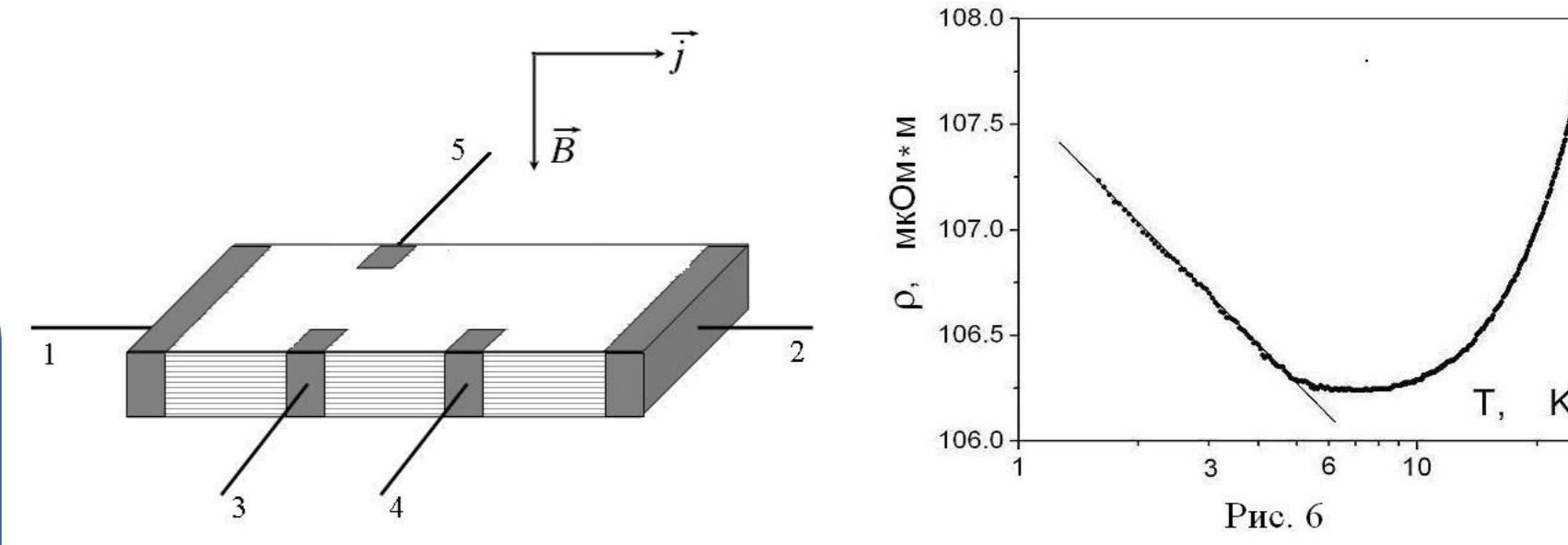


Рис.6

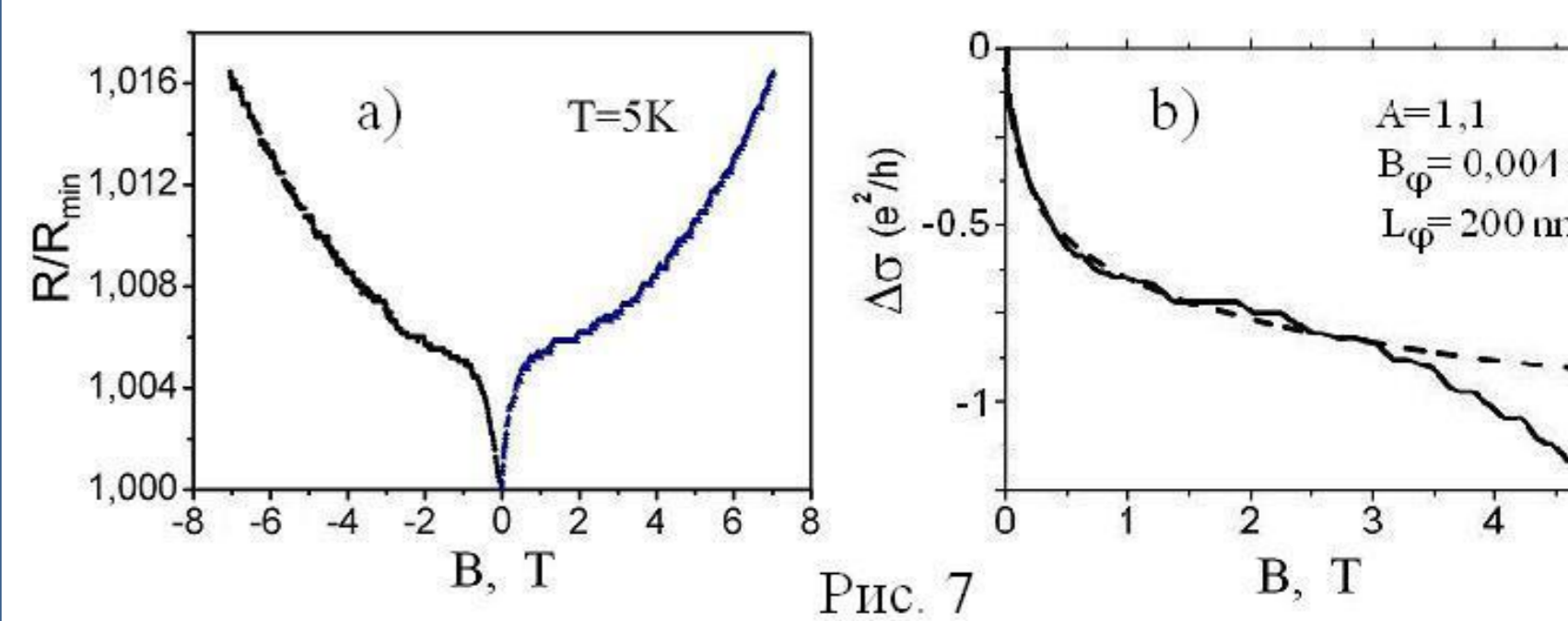


Рис.7