

13,09

Морфология поверхности и рамановская спектроскопия тонких слоев халькогенидов висмута и сурьмы

© Л.Н. Лукьянова¹, А.Ю. Бибики², В.А. Асеев², О.А. Усов¹, И.В. Макаренко¹, В.Н. Петров¹, Н.В. Никоноров², В.А. Кутасов¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Lidia.lukyanova@mail.ioffe.ru, aseev@io.itmo.ru

(Поступила в Редакцию 7 декабря 2015 г.)

Проведены исследования фоновых спектров методом микрорамановской спектроскопии и морфологии межслоевой ван-дер-ваальсовой поверхности (0001) полуконтактным методом атомно-силовой микроскопии при комнатной температуре в тонких слоях теллурида висмута и твердых растворах $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ различного состава, относящихся к классу трехмерных топологических изоляторов.

Анализ рамановских спектров и отношений интенсивностей активных и неактивных продольных оптических мод в зависимости от состава, морфологии межслоевой поверхности и толщины слоев позволил оценить влияние топологических поверхностных состояний дираковских фермионов, связанное с усилением электрон-фононного взаимодействия вследствие резонансного рамановского рассеяния, и определить составы, в которых вклад топологических поверхностных состояний становится доминирующим.

Финансовая поддержка исследований частично получена в рамках проекта РФФИ № 13-08-00307.

1. Введение

Термоэлектрические материалы на основе халькогенидов висмута и сурьмы являются также перспективными топологическими изоляторами, в которых благодаря сильному спин-орбитальному взаимодействию электронов в объеме формируется топологический изолятор, а поверхность обладает аномальными металлическими свойствами с высокой подвижностью и линейной дисперсией, характерной для дираковских фермионов [1–4].

К основным методам исследования поверхностных состояний в топологических изоляторах относятся фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением, сканирующая туннельная спектроскопия [5], изучение транспортных свойств в сильных магнитных полях [2,6,7] и микрорамановская спектроскопия, чувствительная к особенностям атомной структуры, связанная с межслоевыми и внутрислоевыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями в рассматриваемых термоэлектриках [3].

Свойства топологических изоляторов в настоящее время используются в оптоэлектронике для создания широкополосных оптических детекторов [8] и пассивной стабилизации высокочастотных солитонов при лазерной генерации в оптоволоконных линиях связи [9]. Особое внимание уделяется применению топологических поверхностных состояний в термоэлектричестве. В работах [10,11] рассматривается возможность повышения термоэлектрической эффективности за счет увеличения подвижности вследствие сверхтекучести носителей заряда в виде конденсата топологических экситонов,

возникающих на поверхности тонких пленок на основе халькогенидов висмута и сурьмы благодаря топологическим поверхностным состояниям.

При исследовании термоэлектрических свойств в тонких слоях теллурида висмута и его твердых растворах при высоких давлениях (около 2.5 GPa) экспериментально наблюдалось увеличение параметра мощности в области топологического фазового перехода при комнатной температуре [12]. Существование топологического фазового перехода в этих термоэлектриках под давлением было подтверждено результатами исследований рентгеновской дифракции и рамановской спектроскопии [13].

Настоящая работа посвящена исследованию резонансного рамановского рассеяния и морфологии межслоевой ван-дер-ваальсовой поверхности в тонких слоях халькогенидов на основе теллурида висмута и сурьмы в зависимости от состава, коэффициента термоэдс и толщины слоев для определения влияния топологических поверхностных состояний на оптические и транспортные свойства термоэлектрических материалов.

2. Морфология межслоевой ван-дер-ваальсовой поверхности

Термоэлектрики на основе теллурида висмута относятся к ван-дер-ваальсовым кристаллам, ромбоэдрическая кристаллическая структура которых описывается пространным группой $R\bar{3}m (D_{3d}^5)$. Параметры ромбоэдрической ячейки для Bi_2Te_3 составляют $a_R = 10.476 \text{ \AA}$, угол между базисными векторами ра-

Таблица 1. Составы, коэффициент термоэдса α , среднеквадратичная высота наночастиц R_q и средняя высота наночастиц H_a , соответствующая максимуму функции распределения наночастиц на межслоевой поверхности, в слоях теллурида висмута и твердых растворах на его основе.

№ п/п	Состав	$\alpha, \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$	H_a, nm	R_q, nm
1	$n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ (рис. 2)	-272	1.75	0.45
2	$n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ Отдельные островки (рис. 3, <i>a</i>) Массив наночастиц (рис. 3, <i>b</i>) Ступень высотой $h = 1 \text{ nm}$ (рис. 4, <i>a</i>) Дислокации (рис. 4, <i>b</i>)	-278	1.55	0.36
			1.66	0.29
			1.75	0.27
			5.22	0.52
			5.22	0.52
3	$p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ (рис. 5)	252	7.65	0.96
4	$p\text{-Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ Складки (рис. 6, <i>a</i>) Ступень высотой $h = 12 \text{ nm}$ (рис. 6, <i>b</i>)	260	28.3	4.25
			10.15	3.65
			10.15	3.65
5	$p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (рис. 7)	178	50.5	12.1

вен 24.166° , параметры гексагональной ячейки a и c равны 4.385 и 30.487 \AA соответственно (рис. 1, *a*). Кристаллическая структура состоит из плоских анизотропных слоев, в каждом из которых находится пять атомных плоскостей, образующих пятислойные пакеты, или квинтеты, разделенные ван-дер-ваальсовыми щелями. Химические связи в слоях в основном ковалентные с некоторой долей ионности. Атомные слои Te и Bi в квинтете чередуются в последовательности $(-\text{Te}^{(1)}-\text{Bi}-\text{Te}^{(2)}-\text{Bi}-\text{Te}^{(1)})$. В твердых растворах атомы Sb замещают места Bi , атомы Se — места $\text{Te}^{(2)}$ или $\text{Te}^{(1)}$. В этих материалах возможны также антиструктурные дефекты, когда атомы висмута занимают места атомов теллура.

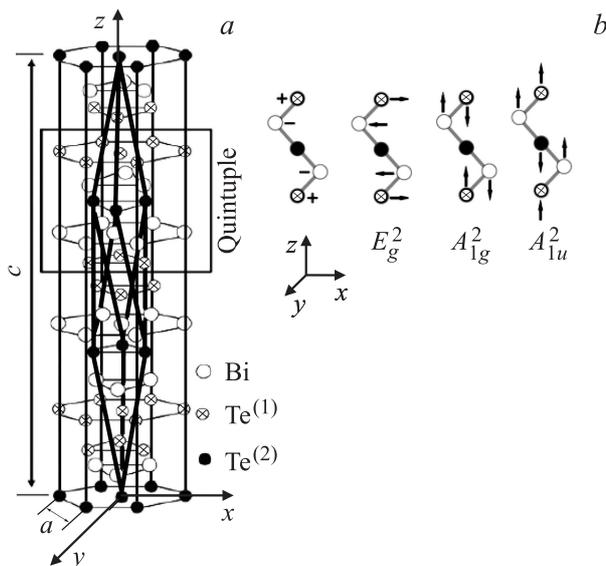


Рис. 1. Гексагональная и ромбоэдрическая ячейки Bi_2Te_3 (пространственная группа $R\bar{3}m$) (*a*). Нормальные колебания атомов кристаллической решетки высокочастотных активных и неактивных рамановских фононов $E_g^2, A_{1g}^2, A_{1u}^2$ (*b*).

Границами квинтетов являются межслоевые ван-дер-ваальсовы поверхности или плоскости спайности (0001) . Квинтеты связаны между собой слабыми силами Ван-дер-Ваальса, что обеспечивает легкое расслоение кристалла вдоль плоскостей (0001) , которые перпендикулярны оси c , что позволяет получать образцы для исследований в виде тонких слоев.

Исследование морфологии межслоевых поверхностей проводилось полуконтактным методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на приборе Р47. Были использованы стандартные зонды с радиусом кривизны острия не более 10 nm .

Для исследований были приготовлены тонкие монокристаллические слои теллурида висмута и твердых растворов на его основе с замещениями атомов в подрешетках основного соединения (Bi-Sb и Te-Se). Объемные слитки таких составов были выращены методом направленной кристаллизации с прецизионной регулировкой температуры [14]. Для варьирования концентрации носителей заряда в качестве легирующей добавки использовался избыточный теллур.

Зерна в слитке вытянуты вдоль оси роста, перпендикулярной кристаллографической оси c . Тонкие слои толщиной до 120 nm и латеральными размерами около $0.5-3 \text{ mm}$ были приготовлены методом последовательного механического расслоения зерен скотчем вдоль межслоевых поверхностей (0001) . Слой, находящийся на скотче, промывался толуолом и изопропанолом и переносился на слюду.

На рис. 2–7 представлены результаты исследования морфологии межслоевой поверхности (0001) методом атомно-силовой микроскопии тонких монокристаллических слоев халькогенидов висмута и сурьмы, составы которых приведены в табл. 1.

Рельеф межслоевой поверхности (0001) , образующейся при разрыве связей между атомами $\text{Te}^{(1)}-\text{Te}^{(1)}$ в слоях термоэлектриков, имеет вид островков, террас

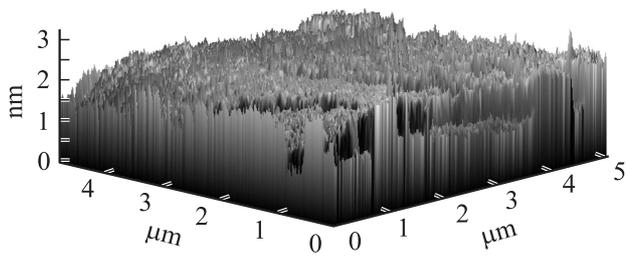


Рис. 2. Морфология поверхности (0001) в монокристаллическом слое $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$.

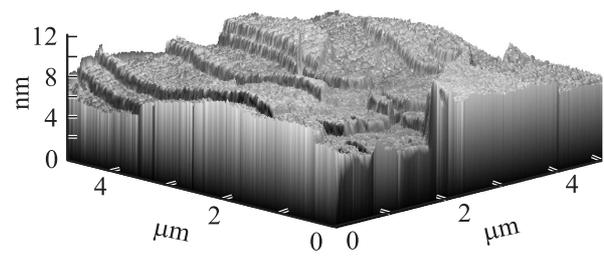


Рис. 5. Морфология поверхности (0001) в слое $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$, содержащая террасы и ступени высотой около 2 нм.

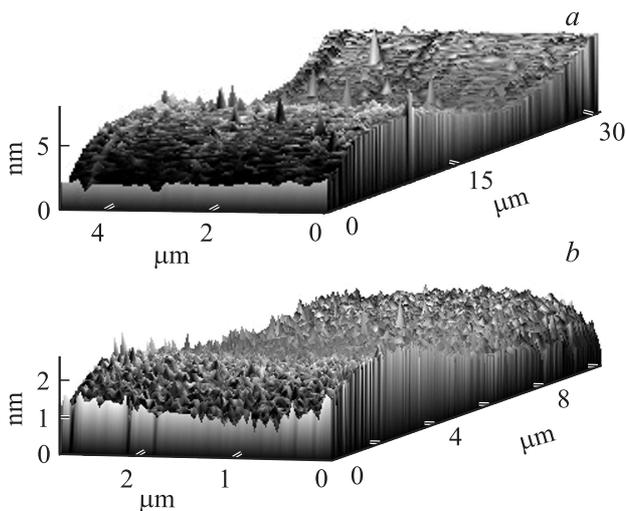


Рис. 3. Отдельные межслоевые нанофрагменты (островки) на поверхности (0001) в твердом растворе $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ (a) и массив межслоевых нанофрагментов, сформированный в процессе зонной кристаллизации в том же образце (b).

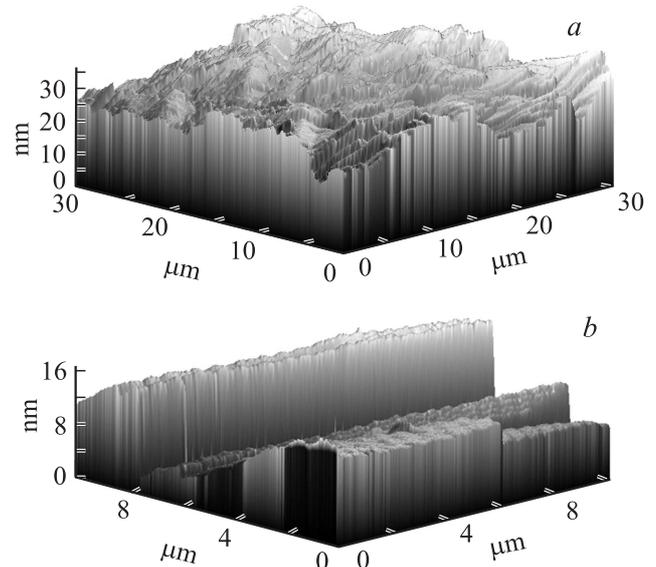


Рис. 6. Морфология поверхности (0001) в слое твердого раствора $p\text{-Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ в виде складок (a) и фрагмент ступени высотой 12 нм (b).

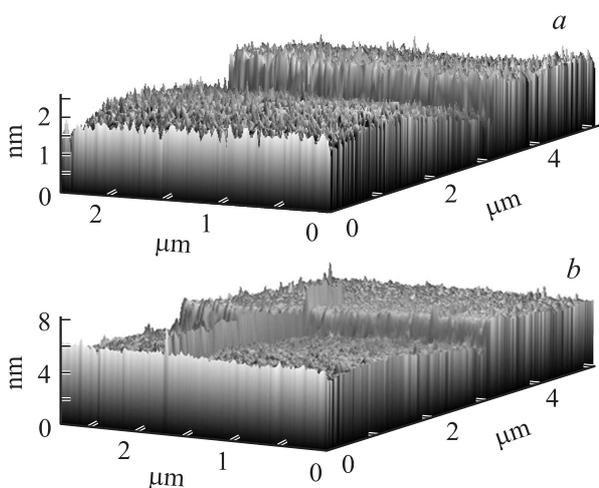


Рис. 4. Террасы и наноступень с нанофрагментами на поверхности (0001) в твердом растворе $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ при высоте ступени около 1 нм (a) и фрагмент выхода дислокаций, сформированных в отдельные удлиненные нанообразования в том же образце (b).

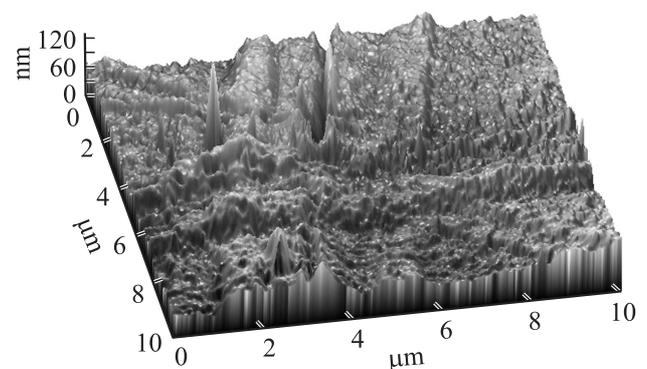


Рис. 7. Морфология поверхности (0001) в слое твердого раствора $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ с выходом дислокаций и канавками на поверхности.

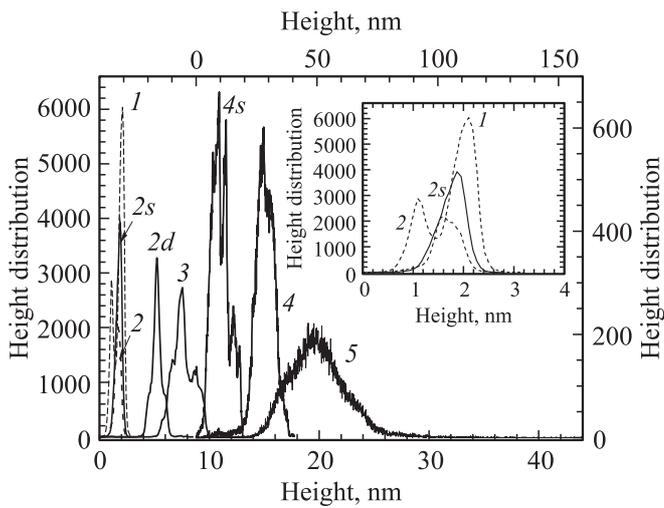


Рис. 8. Распределение нанофрагментов на межслоевой поверхности (0001) в зависимости от высоты нанофрагментов в слоях теллурида висмута и твердых растворах: для $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ (1), $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ (2), фрагментов этого образца, содержащих ступень и террасы (2s), с выходом дислокаций на межслоевую поверхность (2d); $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ (3), $p\text{-Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ со складчатой поверхностью (0001) (4), фрагмента этого образца, содержащего ступень и террасы (4s), $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ с выходом дислокаций на межслоевую поверхность в виде полос (5). Для кривых 1, 2, 2s, 2d, 3 масштаб по вертикальной оси указан слева, по горизонтальной оси — снизу. Для кривых 4, 4s, 5 масштаб по вертикальной оси указан справа, по горизонтальной оси — сверху. На вставке показаны кривые 1, 2 и 2s в увеличенном масштабе.

и ступеней, формирующихся в процессе роста за счет диффузионных процессов и упругого взаимодействия дислокаций, которые являются преобладающим видом дефектов в исследуемых материалах. Неравномерность температурного поля при кристаллизации термоэлектрика является одной из причин, приводящих к возникновению наблюдавшегося рельефа межслоевой поверхности.

Рельеф поверхности (0001) характеризуется среднеквадратичной высотой нанофрагментов R_q (шероховатостью) и средней высотой нанофрагментов H_a , соответствующей максимуму функции распределения (рис. 8, табл. 1).

Детальное исследование рельефа слоя твердого раствора $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ указывает на высокое качество и однородность поверхности слоев, образующихся при разрыве связей между атомами $\text{Te}^{(1)}\text{-Te}^{(1)}$ при $\alpha = -278 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ и низкой концентрации носителей заряда (около $5 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$), соответствующей этой величине коэффициента термоэдс α в объемном образце (рис. 3–4, табл. 1).

На межслоевой поверхности в образце $\text{Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ наблюдались отдельные островки с латеральными размерами 20–40 нм, которые срастаются в массивы и образуют широкие террасы со слабой

шероховатостью R_q и малой величиной H_a (рис. 3, 8, табл. 1). Полученные значения R_q близки к данным для эпитаксиальных пленок Bi_2Te_3 , приведенным в [5].

В зависимости от концентрации легирующей примеси атомы избыточного теллура не только встраиваются в вакантные места в кристаллической решетке, но могут также располагаться в межслоевом пространстве, образуя островки и массивы нанофрагментов.

Показанная на рис. 4, а степень роста, равная высоте одного пятислойного пакета — 1 нм (рис. 1), слабо влияет на увеличение R_q и H_a (рис. 8). Фрагмент слоя $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$, содержащий дислокации в виде отдельных рядов (рис. 4, б), характеризуется ростом шероховатости R_a и особенно ростом величины H_a (табл. 1).

По сравнению с твердым раствором $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ в образце $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ с близкими значениями коэффициента термоэдс и концентрации носителей заряда величины R_q и H_a на межслоевой поверхности изменялись слабо (рис. 8, табл. 1). Однако, максимальное значение функции распределения на межслоевой поверхности в $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$, равное числу нанофрагментов высотой H_a , превышает значение H_a в твердом растворе $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ в 2 раза, что указывает на более высокое качество межслоевой поверхности состава $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$.

В составах p -типа значения R_q и H_a возрастали с ростом концентрации носителей заряда (рис. 5–7, табл. 1). В образце $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ ($\alpha = 252 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$) на межслоевой поверхности расположены ступени высотой около 2 нм и протяженные террасы, в то время как в твердом растворе $p\text{-Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ поверхность (0001) имеет складчатую структуру, и высота ступени на одном из фрагментов этого образца достигает 12 нм (рис. 6, а, б). Такое изменение характера межслоевой поверхности в составе $p\text{-Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ с замещениями атомов в обеих подрешетках теллурида висмута с ростом количества замещенных атомов в подрешетке висмута может быть связано с диффузионными процессами и упругими напряжениями, которые приводят к деформации межслоевой поверхности в процессе кристаллизации.

В составе $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ с наиболее высокой концентрацией носителей заряда, в котором на межслоевой поверхности наблюдаются дислокации и канавки, величины R_q и H_a значительно возрастают по сравнению с аналогичными величинами в других исследованных образцах (рис. 7, 8, табл. 1).

Таким образом, в результате исследований морфологии межслоевой поверхности (0001) в тонких слоях показано, что наиболее высокое качество поверхности (0001) наблюдалось в слое твердого раствора $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$, в котором число нанофрагментов на межслоевой поверхности (рис. 8) было существенно ниже, чем в $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ при сравнении образцов с близкими концентрациями носителей из области низких концентраций.

В этих составах величины R_q и H_a были низкими (рис. 8, табл. 1) в образцах без дислокаций, складок и канавок, наличие которых приводит к ухудшению качества межслоевой поверхности и росту R_q и H_a . С ростом концентрации носителей заряда значения R_q и H_a возрастают во всех исследованных составах, что соответствует снижению качества межслоевой поверхности.

3. Рамановское рассеяние

Измерения рамановских спектров проводились при комнатной температуре на установке Renishaw in Via micro-Raman spectrometer RM 2000 с использованием He-Ne-лазера с длиной волны 633 nm и спектральным разрешением 0.5 cm^{-1} . Время измерения составляло 10 с при мощности лазера около $50 \mu\text{W}$, что позволило избежать перегрева образцов, обладающих низкой теплопроводностью.

В соответствии с симметрией $R\bar{3}m$ ромбоэдрической примитивной элементарной ячейки, содержащей пять атомов, в кристалле возможно пятнадцать типов нормальных колебаний атомов кристаллической решетки, из них три акустических и двенадцать оптических [3,15], три из которых являются высокочастотными.

Высокочастотные рамановские активные E_g^2 , A_{1u}^2 и неактивные A_{1g}^2 фононы обозначены в соответствии с типами неприводимых представлений точечной группы операций симметрии ромбоэдрической ячейки. Смещения атомов нормальных колебаний, показанные на рис. 1, *b* стрелками, для двукратно вырожденных колебаний E_g^2 происходят в плоскости xu (знаки „плюс“ и „минус“ обозначают смещение атомов вдоль оси y), а для однократно вырожденных колебаний A_{1g}^2 и A_{1u}^2 — вдоль оси z , совпадающей с осью c .

Интенсивность поперечной оптической моды E_g^2 при резонансном возбуждении существенно меньше интенсивности продольной моды A_{1g}^2 , которая становится доминирующей в спектре. Появление неактивных в рамановских спектрах фононов A_{1u}^2 связано с нарушением инверсионной симметрии кристалла в поверхностном слое [3,4].

Спектры резонансного рамановского рассеяния света на оптических фононах E_g^2 , A_{1u}^2 и A_{1g}^2 в слоях теллурида висмута и твердых растворов при различных толщинах слоев и величинах коэффициента термоэдс приведены на рис. 9–13, а частоты соответствующих характеристических спектральных линий — в табл. 2. Максимумы неактивных мод A_{1u}^2 на рис. 9–13 отмечены звездочками. Толщины слоев были определены с использованием АСМ. В слоях 1-1, 1-2, 2-1 и 3-1 на рис. 9–11 толщины d находятся в интервале 700–900 nm, более точно значения d в этих слоях определены не были.

Для сравнения с полученными данными в табл. 2 приведены также частоты оптических фононов E_g^2 , A_{1u}^2 , A_{1g}^2 для составов: Bi_2Te_3 (1), Bi_2Se_3 (2), Sb_2Te_3 (3)

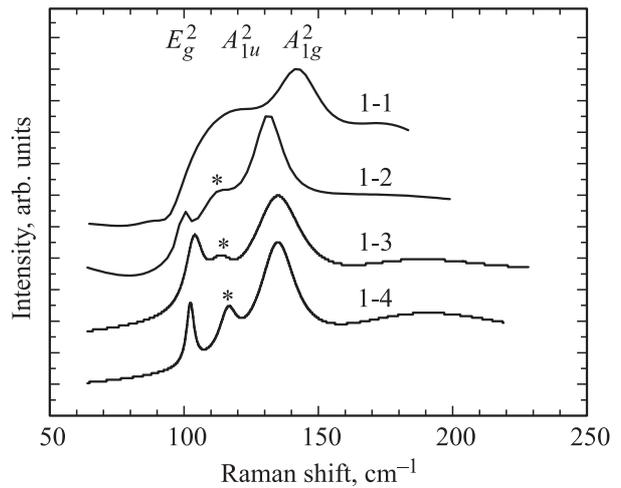


Рис. 9. Рамановские спектры в $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ в слоях 1-1–1-4.

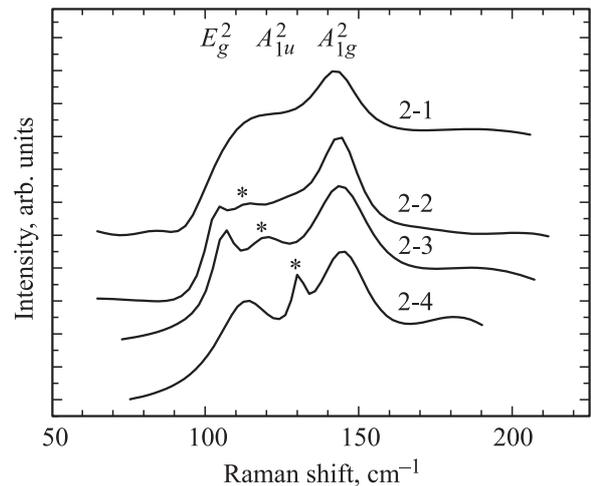


Рис. 10. Рамановские спектры в $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ в слоях 2-1–2-4.

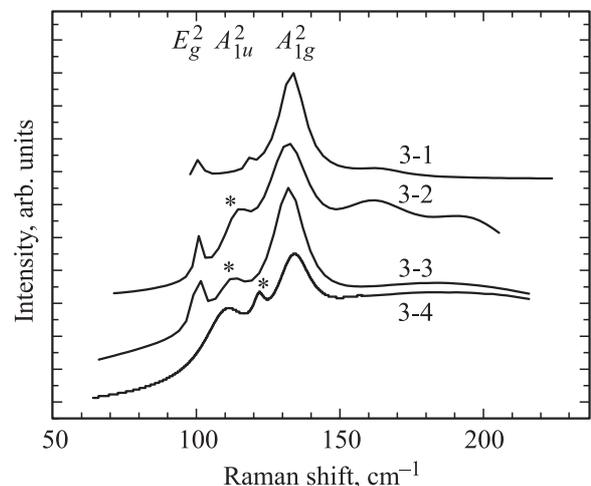


Рис. 11. Рамановские спектры в $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ в слоях 3-1–3-4.

Таблица 2. Частоты оптических фононов E_g^2 , A_{1u}^2 и A_{1g}^2 в Bi_2Te_3 и твердых растворах в соответствии с данными рамановских спектров, приведенными на рис. 9–13 при разных толщинах слоев d .

	d , nm	E_g^2 , cm^{-1}	A_{1u}^2 , cm^{-1}	A_{1g}^2 , cm^{-1}		d , nm	E_g^2 , cm^{-1}	A_{1u}^2 , cm^{-1}	A_{1g}^2 , cm^{-1}
1-1				141.2	3-3	300	101.6	112	132.2
1-2		100.6	114.3	130.3	3-4	200	110	122	134.5
1-3	220	104	114	135	4-3	700	113.2	133.1	158.9
1-4	120	103	116.7	135	4-4	250	113.9	136	157.7
2-1				141.2	5-1	850	110.5	–	158.7
2-2	750	104.5	114.5	144	5-2	500	111	123.5	158.2
2-3	280	106.8	120.5	143.3	5-3	300	112.6	135.6	158.5
2-4	150	112.3	129.8	145.3	5-4	150	112	126.9	156.7
3-1		100.5	118.5	134	1 [3]		101	116	133
3-2	750	101	114.5	132.8	2 [3]		131		174
					3 [3]		114		167

Примечание. Значения частот наиболее размытых спектральных линий для слоев 4-1 и 4-2 субмикронной толщины (рис. 12) не приведены из-за большой погрешности в определении положений максимумов этих линий.

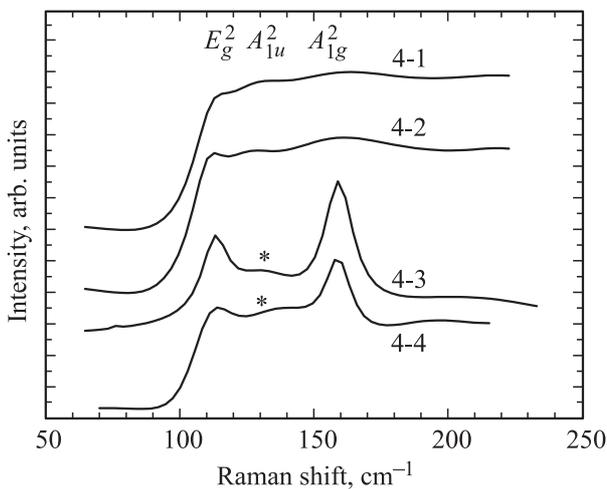


Рис. 12. Рамановские спектры в $\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ в слоях 4-1–4-4.

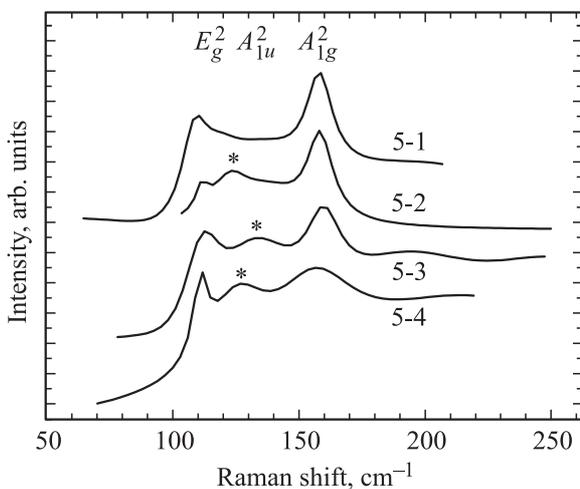


Рис. 13. Рамановские спектры в $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ в слоях 5-1–5-4.

из работы [3]. В твердых растворах с замещениями атомов в подрешетках Bi и Te атомами Sb и Se наблюдается небольшое увеличение рамановского сдвига, возрастающее при росте количества замещенных атомов (рис. 9–13, табл. 2). Такие изменения рамановского сдвига коррелируют с величинами, которые наблюдались в Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 и Sb_2Te_3 [3,4].

Анализ рамановских спектров в слоях теллурида висмута и твердых растворах проводился с помощью зависимостей относительных интенсивностей фононных мод $I(A_{1u}^2)/I(E_g^2)$ и $I(A_{1g}^2)/I(E_g^2)$ от толщины слоев (рис. 14). Выбор отношения интенсивностей мод $I(A_{1u}^2)/I(E_g^2)$ для анализа спектров обусловлен тем, что продольные моды $I(A_{1u}^2)$ и $I(A_g^2)$ являются более чувствительными к влиянию фрелиховского электрон-фононного взаимодействия при резонансном рамановском рассеянии [16] в отличие от поперечной моды E_g^2 . В объемных образцах (более $1\ \mu\text{m}$) интенсивность моды A_{1g}^2 максимальна, а мода A_{1u}^2 полностью отсутствует и появляется только в тонких слоях, именно поэтому неактивная рамановская мода A_{1u}^2 используется для оценки эффектов, связанных с поведением электронных поверхностных состояний дираковских фермионов и плазмонов [2,4,17,18].

Зависимость отношений интенсивностей фононов $I(A_{1u}^2)/I(E_g^2)$ (линии 1–5) и $I(A_{1g}^2)/I(E_g^2)$ (линии 6–10) от толщины слоев в теллуриде висмута и твердых растворах приведены на рис. 14. Показано, что с уменьшением толщины слоев относительные интенсивности рамановских мод $I(A_{1g}^2)/I(E_g^2)$ уменьшаются, а неактивных мод $I(A_{1u}^2)/I(E_g^2)$ — возрастают, что совпадает с увеличением электронной плотности дираковских поверхностных состояний [3,4,18].

Наибольший рост относительной интенсивности $I(A_{1u}^2)/I(E_g^2)$ наблюдался в тонких слоях твердого раствора $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ (при $\alpha = -278\ \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$) с низкой концентрацией носителей заряда (рис. 14, ли-

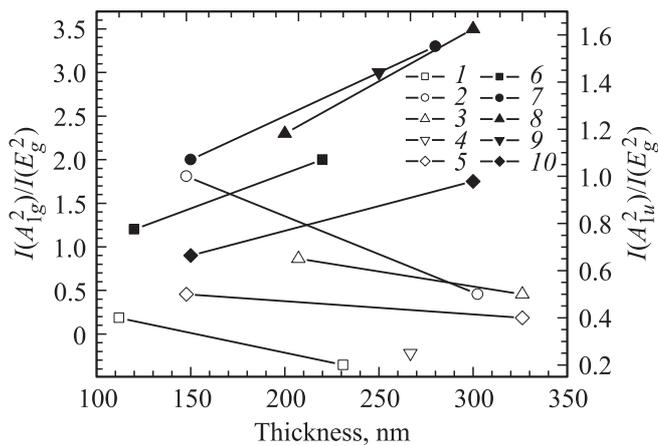


Рис. 14. Зависимость отношений интенсивностей рамановских мод $I(A_{1u}^2)/I(E_g^2)$ (1–5) и $I(A_{1g}^2)/I(E_g^2)$ (6–10) от толщины слоев в теллуриде висмута $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ (1, 6) и $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ (3, 8) и твердых растворах $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ (2, 7), $p\text{-Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ (4, 9), $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (5, 10).

ния 2) и высоким качеством межслоевой поверхности (0001), которое характеризуется малыми значениями шероховатости R_q и средней высоты нанофрагментов H_a , соответствующей максимуму функции распределения нанофрагментов на межслоевой поверхности, (рис. 3, 4, 8, табл. 1).

Рост отношения $I(A_{1u}^2)/I(E_g^2)$ указывает на увеличение вклада поверхностных состояний дираковских фермионов в образцах состава $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ при уменьшении толщины слоев по сравнению с другими составами (рис. 14, линии 1, 3–5). Увеличение плотности поверхностных носителей заряда приводит к усилению фрелиховского электрон-фононного взаимодействия и увеличению интенсивности наиболее чувствительных к нему продольных оптических фононов A_{1u}^2 [18]. Кроме того, дополнительное увеличение отношения интенсивностей $I(A_{1u}^2)/I(E_g^2)$ может быть связано с возбуждением дираковских плазмонов на границе металл–изолятор [17,18].

В слоях $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ отношение $I(A_{1u}^2)/I(E_g^2)$ уменьшалось по сравнению с $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ (рис. 14, линии 1, 2). При этом в $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ коэффициент термоэдс снижался незначительно ($\alpha = -272 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$) по сравнению с твердым раствором $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$, а величины R_q и H_a увеличивались слабо для фрагментов слоев без дислокаций (табл. 1). Однако в $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ число нанофрагментов высотой H_a , соответствующее максимуму функции распределения на межслоевой поверхности, существенно увеличивалось вследствие снижения качества поверхности (0001), что может влиять на величину отношения $I(A_{1u}^2)/I(E_g^2)$.

Наблюдавшаяся корреляция между величиной относительной интенсивности рамановских мод $I(A_{1u}^2)/I(E_g^2)$, связанной с влиянием поверхностных топологических состояний дираковских фермионов в тонких слоях, и

морфологией межслоевой поверхности согласуется с аналогичными результатами для теллурида и селенида висмута, полученными при исследовании методами фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением электронных свойств дираковских фермионов [5].

В составах $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$, $p\text{-Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ и $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ с более высокими концентрациями носителей заряда значения относительных интенсивностей рамановских мод $I(A_{1u}^2)/I(E_g^2)$ уменьшались (рис. 14, линии 3–5) и величины R_q , H_a возрастали, что соответствует снижению качества межслоевой поверхности (табл. 1).

4. Заключение

Проведены исследования спектров резонансного рамановского рассеяния и морфологии межслоевой ван-дер-ваальсовой поверхности (0001) методом АСМ в тонких слоях теллурида висмута и твердых растворах на его основе при замещениях атомов основного соединения в подрешетке висмута и теллура при различных значениях коэффициента термоэдс.

С помощью анализа рамановских спектров показано, что наибольший рост отношения интенсивностей рамановских мод $I(A_{1u}^2)/I(E_g^2)$, чувствительных к влиянию топологических поверхностных состояний, наблюдался в тонких слоях толщиной около 120 nm в твердом растворе $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ с высоким коэффициентом термоэдс, равным $-278 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, при низкой концентрации электронов (около $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) и высоком качестве межслоевой поверхности. При этом уменьшается шероховатость поверхности R_q и средняя высота нанофрагментов H_a , соответствующая максимуму функции распределения.

С увеличением концентрации носителей заряда и толщины слоев отношение интенсивностей рамановских мод $I(A_{1u}^2)/I(E_g^2)$ снижается, величины R_q и H_a значительно возрастают и качество межслоевой поверхности ухудшается.

Выполненный в настоящей работе анализ спектров резонансного рамановского рассеяния и морфологии межслоевой поверхности в тонких слоях топологических изоляторов на основе халькогенидов висмута и сурьмы позволяет оптимизировать составы, в которых наблюдается доминирующее влияние топологических поверхностных состояний дираковских фермионов при комнатной температуре, что увеличивает перспективы практического использования этих термоэлектриков.

Список литературы

[1] M.Z. Hasan, C.L. Kane. Rev. Mod. Phys. **82**, 3045 (2010).
 [2] Y.L. Chen, J.G. Analytis, J.-H. Chu, Z.K. Liu, S.K. Mo, X.L. Qi, H.J. Zhang, H. Lu, X. Dai, Z.S. Fang, S.C. Zhang, I.R. Fisher, Z. Hussain, Z.-X. Shen. Science **325**, 178 (2009).

- [3] K.M.F. Shahil, M.Z. Hossain, D. Teweldebrhan, A.A. Balandin. *Appl. Phys. Lett.* **95** 153 103 (2010).
- [4] D. Teweldebrhan, V. Goyal, A.A. Balandin. *Nano Lett.* **10**, 1209 (2010).
- [5] L. Plucinski, A. Herdt, S. Fahrenndorf, G. Bihlmayer, G. Mussler, S. Doring, J. Kampmeier, F. Matthes, D.E. Burgler, D. Grutzmacher, S. Blugel, C.M. Schneider. *J. Appl. Phys.* **113**, 053 706 (2013).
- [6] D.X. Qu, Y.S. Hor, J. Xiong, R.J. Cava, N.P. Ong. *Science* **329**, 821 (2010).
- [7] Л.Н. Лукьянова, Ю.А. Бойков, В.А. Данилов, О.А. Усов, М.П. Волков, В.А. Кутасов. *ФТТ* **56**, 907 (2014).
- [8] H. Qiao, J. Yuan, Z. Xu, C. Chen, S. Lin, Y. Wang, J. Song, Y. Liu, Q. Khan, H.Y. Hoh, C.-X. Pan, S. Li, Q. Bao. *ACS Nano* **9**, 1886 (2015).
- [9] J. Lee, J. Koo, Y.M. Jhon, J.H. Lee. *Opt. Express* **22**, 6165 (2014).
- [10] Y. Chen. *Proc. SPIE* **8373**, 83730B (2012).
- [11] Y. Chen. Surface excitonic thermoelectric devices. Patent US 20120138115. Pub. date: Jun. 7 2012.
- [12] И.В. Коробейников, Л.Н. Лукьянова, Г.В. Воронцов, В.В. Щенников, В.А. Кутасов. *ФТТ* **56**, 263 (2014).
- [13] S.V. Ovsyannikov, N.V. Morozova, I.V. Korobeinikov, L.N. Lukyanova, A.Y. Manakov, A.Y. Likhacheva, A.I. Ancharov, A.P. Vokhmyanin, I.F. Berger, O.A. Usov, V.A. Kutasov, V.A. Kulbachinskii, T. Okada, V.V. Shchennikov. *Appl. Phys. Lett.* **106**, 143 901 (2015).
- [14] К.С. Лузгин, В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова. Сб. докл. VIII Межгосударств. семинара „Термоэлектрики и их применения“. ФТИ, СПб (2002). С. 275–280.
- [15] W. Cheng, S.F. Ren. *Phys. Rev. B* **83**, 094 301 (2011).
- [16] R.M. Martin. *Phys. Rev. B* **4**, 3676 (1971).
- [17] D. Pietro, M. Ortolani, O.A. Limaj, A. Di Gaspare, V. Giliberti, F. Giorgianni, M. Brahlek, N. Bansal, N. Koirala, S. Oh, P. Calvani, S. Lupi. *Nature Nanotechnol.* **8**, 556 (2013).
- [18] Yu.D. Glinka, S. Babakiray, T.A. Johnson, D. Lederman. *J. Phys.: Condens. Matter* **27** 052 203 (2015).