

Эллипсометрические исследования монокристаллов Bi_2Se_3 и $\text{Bi}_2\text{Se}_3\langle\text{Cu}\rangle$

© Ш.К. Гудавасов^{1,2}, Н.А. Абдуллаев^{1,3,¶}, Д.Н. Джалилли¹, З.И. Бадалова¹,
И.А. Мамедова¹, С.А. Немов^{4,5}

¹ Институт физики Национальной академии наук Азербайджана,
Az1143 Баку, Азербайджан

² Азербайджано-Французский университет,
Az1010 Баку, Азербайджан

³ Бакинский государственный университет,
Az1148 Баку, Азербайджан

⁴ Санкт-Петербургский государственный политехнический университет Петра Великого,
195251 Санкт-Петербург, Россия

⁵ Забайкальский государственный университет,
672039 Чита, Россия

¶ E-mail: abnadir@mail.ru

Поступила в Редакцию 22 марта 2021 г.

В окончательной редакции 26 марта 2021 г.

Принята к публикации 26 марта 2021 г.

Методами спектроскопической эллипсометрии определены мнимые и действительные части диэлектрической функции монокристаллов Bi_2Se_3 и $\text{Bi}_2\text{Se}_3\langle\text{Cu}\rangle$ в диапазоне энергий фотонов от 0.7 до 6.5 эВ, определены энергии разрешенных прямых переходов. С помощью оптических осцилляторов Коди–Лоренца и Лоренца дисперсионное соотношение приведено в соответствие с экспериментальными данными. Вычислены величины показателей преломления (n) и экстинкции (k) монокристаллов Bi_2Se_3 в диапазоне энергий от 0.7 до 6.5 эВ. Установлено, что максимальное поглощение соответствует энергиям 1.900 и 1.949 эВ для Bi_2Se_3 и $\text{Bi}_2\text{Se}_3\langle\text{Cu}\rangle$ соответственно.

Ключевые слова: монокристаллы Bi_2Se_3 , $\text{Bi}_2\text{Se}_3\langle\text{Cu}\rangle$, осциллятор Лоренца, действительные и мнимые части диэлектрических функций.

DOI: 10.21883/FTR.2021.08.51133.9654

1. Введение

С недавних пор интерес к узкозонным кристаллам группы $\text{A}_2\text{B}_3\text{VI}$ возрос в связи с обнаружением интересных топологических свойств [1]. Помимо этого кристаллы данного типа являются хорошо известными термоэлектрическими материалами [2]. Исследование оптических свойств необходимо для более детального понимания основных физических процессов, происходящих в рассматриваемых кристаллах. Экспериментальные исследования и теоретические расчеты электронной зоны затруднительны из-за большой концентрации свободных носителей заряда, $\sim (10^{18} - 10^{19}) \text{ см}^{-3}$. Высокая концентрация носителей заряда обусловлена тем, что для кристаллов $\text{A}_2\text{B}_3\text{VI}$ при синтезе из расплава стехиометрического состава уже изначально характерно наличие значительного количества собственных точечных дефектов — так называемых антиструктурных дефектов, дефектов внедрения и замещения [2]. В случае Bi_2Se_3 соединение имеет проводимость n -типа [2], а легирование медью оказывает донорное действие [3], увеличивая тем самым концентрацию электронов. Большая величина концентрации носителей заряда обуславливает эффект Бурштейна–Мосса, тем самым затрудняя точное определение ширины запрещенной зоны. При этом имеют-

ся определенные успехи в расчетах зонной структуры Bi_2Se_3 (см., например, [4]). Как будет показано далее, основной диапазон поглощения света данными структурами совпадает с областью максимальной солнечной интенсивности [5]. Например, для кремния максимум плотности электронных переходов при энергии 3.354 эВ приходится на край спектра солнечного излучения [6]. Поэтому особый интерес может представлять применение данных структур для солнечных элементов. Так как большая часть излучения, поглощаемого солнечным элементом, уходит на разогрев, термоэлектрические свойства данных структур могут быть использованы для конверсии тепла в электричество [7].

Цель настоящей статьи — исследование оптических свойств монокристаллов Bi_2Se_3 и легированных медью $\text{Bi}_2\text{Se}_3\langle\text{Cu}\rangle$ и выяснение возможностей практического применения полученных данных для солнечной энергетики и термоэлектрических преобразователей.

2. Эксперимент и обсуждение результатов

Для исследования оптических характеристик кристаллов Bi_2Se_3 и $\text{Bi}_2\text{Se}_3\langle\text{Cu}\rangle$ нами были проведены спек-

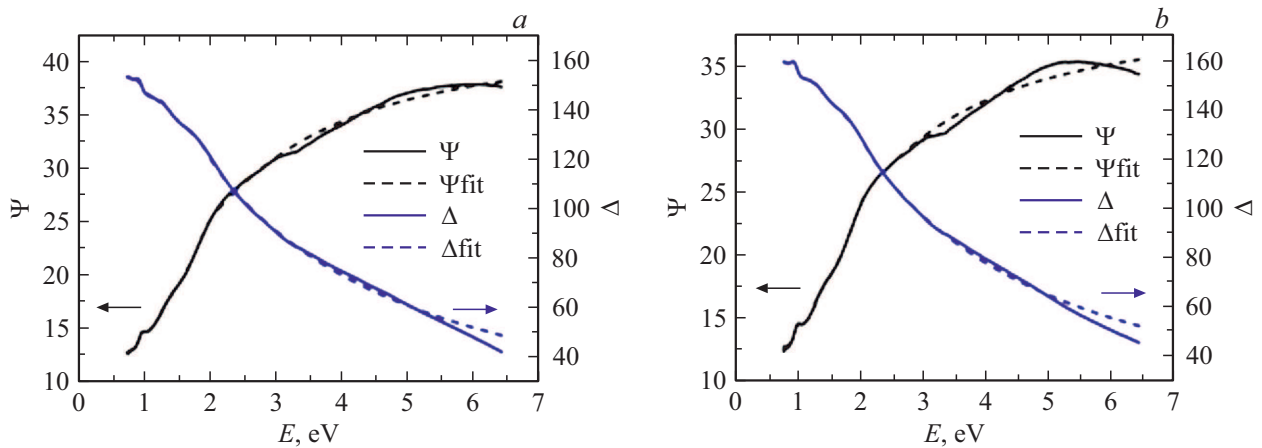


Рис. 1. Эксперимент (сплошная линия) и модельный расчет (пунктирная линия) эллипсометрических углов Ψ и Δ : *a* — Bi_2Se_3 , *b* — $\text{Bi}_2\text{Se}_3(\text{Cu})$.

тральные эллипсометрические исследования, основанные на определении изменения состояния поляризации света в результате взаимодействия его с поверхностью кристаллов при отражении. Измерения проводились на эллипсометре оптического диапазона M-2000 DI (J.A. Woollam Co, Inc.). Спектральная зависимость эллипсометрических параметров Δ и Ψ снималась в диапазоне энергий фотонов 0.7–6.5 эВ с шагом 50 мэВ при углах падения излучения в диапазоне 60–75° с шагом 5°.

Основное уравнение эллипсометрии, связывающее между собой эллипсометрические параметры Δ , Ψ и комплексные значения коэффициентов отражения Френеля r_p и r_s для p - и s -компонентов эллиптически поляризованного света, записывается в виде [8,9]

$$\text{tg}(\Psi) \exp(i\Delta) = \frac{r_p}{r_s}. \quad (1)$$

Выбор оптической модели, адекватно описывающей отражательные свойства исследуемого образца, является одним из важных этапов при эллипсометрических исследованиях [10]. Модельный расчет дисперсионных соотношений проводился в среде CompleteEASE. Оптические переходы преимущественно соответствуют форме спектральной линии Лоренца, поэтому в качестве дисперсионного соотношения использовался осциллятор Лоренца:

$$L(E) = \frac{A\Gamma E_n}{E_n^2 - E^2 + i\Gamma E}, \quad (2)$$

где A — амплитуда, Γ — уширение, E_n — энергия критической точки, E — энергия фотона. Осциллятор Коди–Лоренца является формой осциллятора Лоренца, учитывающей величину запрещенной зоны. Для оценки соответствия расчета и эксперимента использовалась среднеквадратичная ошибка. Модельный расчет считался достоверным, если среднеквадратичная ошибка была < 20 . В расчете использовался один осциллятор

Критические точки Bi_2Se_3 и $\text{Bi}_2\text{Se}_3(\text{Cu})$

Образец	Критическая точка	Энергия, эВ	Уширение, эВ
Bi_2Se_3	E_n	1.013	0.6164
	E_{n+1}	1.343	0.2581
	E_{n+2}	1.656	1.6450
	E_{n+3}	1.900	0.4000
$\text{Bi}_2\text{Se}_3:\text{Cu}$	E_n	1.012	1.7230
	E_{n+1}	1.350	0.2971
	E_{n+2}	1.774	0.3423
	E_{n+3}	1.949	0.4439

Коди–Лоренца и три осциллятора Лоренца. Среднеквадратичная ошибка по результатам расчетов равнялась 9.5 для Bi_2Se_3 и 11.3 для $\text{Bi}_2\text{Se}_3(\text{Cu})$.

Экспериментальные (сплошные линии) и расчетные (пунктирные кривые) Ψ и Δ для Bi_2Se_3 и $\text{Bi}_2\text{Se}_3(\text{Cu})$ показаны на рис. 1. Из рисунка видно хорошее согласие между экспериментальными и расчетными данными для обоих соединений — Bi_2Se_3 и $\text{Bi}_2\text{Se}_3(\text{Cu})$.

На рис. 2 и 3 приведены полученные из эксперимента действительные (*a*) и мнимые (*b*) части диэлектрических функций Bi_2Se_3 (рис. 2) и $\text{Bi}_2\text{Se}_3(\text{Cu})$ (рис. 3). Критические точки отмечены на мнимой части диэлектрической функции, которая коррелирует с плотностью состояний. Основной пик приходится на критическую точку E_{n+3} для обоих соединений.

В таблице приведены энергии найденных критических точек. Внедрение меди приводит к смещению критических точек в сторону коротких волн. Точка E_n сохраняет свое положение, точка E_{n+1} смещается на 7 мэВ, E_{n+2} сдвигается на 118 мэВ. Критическая точка E_{n+3} соответствует 1.900 эВ для Bi_2Se_3 и 1.949 эВ для $\text{Bi}_2\text{Se}_3(\text{Cu})$, т. е. имеется сдвиг на 49 мэВ.

При расчете дисперсии для обоих соединений величина запрещенной зоны получилась равной 0.706 эВ, в

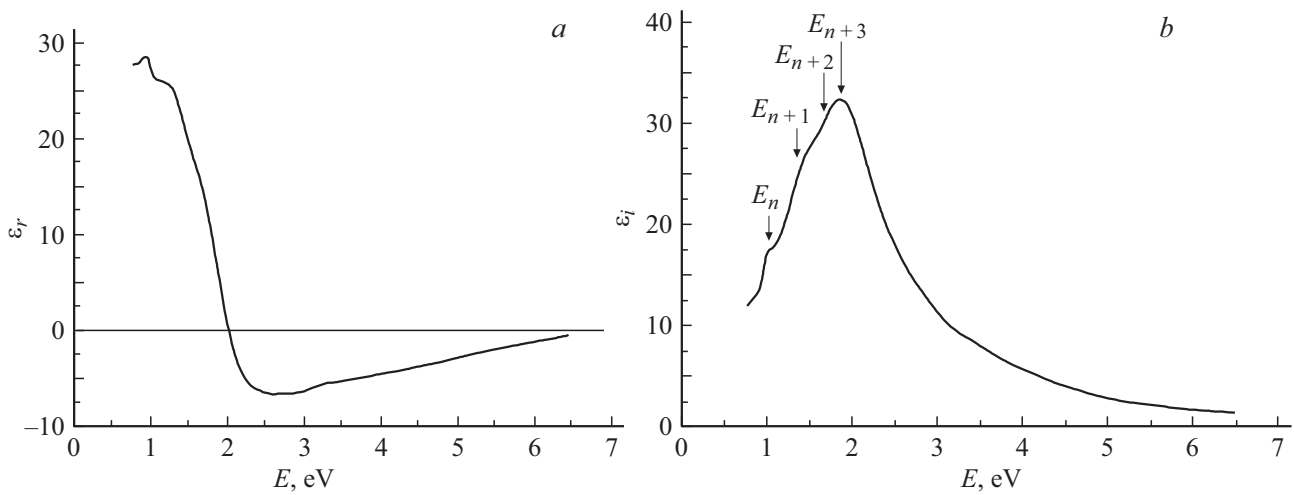


Рис. 2. Действительная (a) и мнимая (b) части диэлектрической функции Bi_2Se_3 .

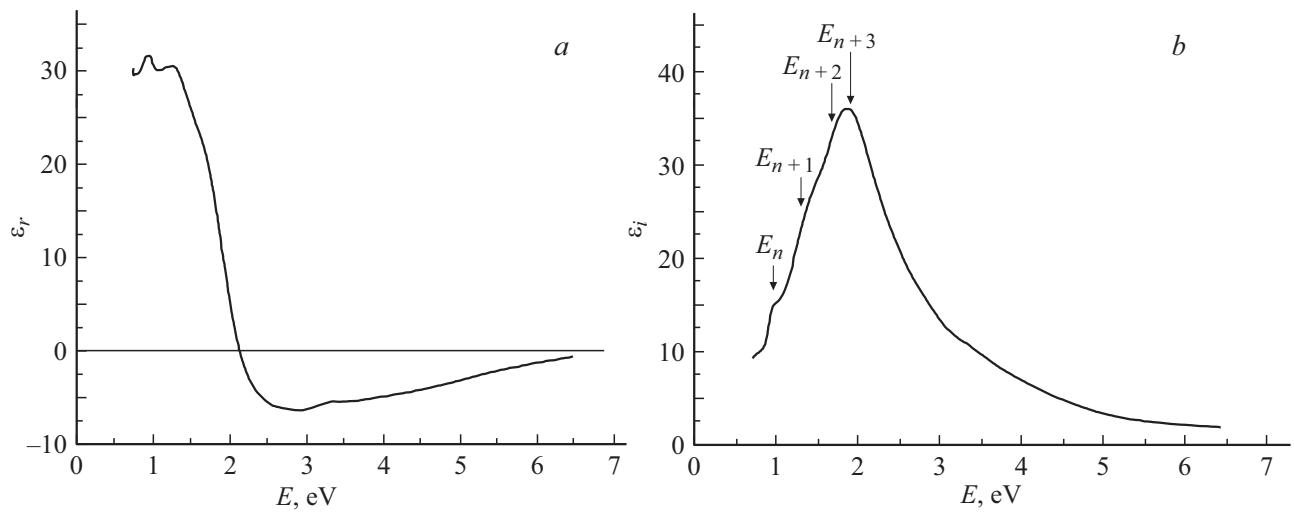


Рис. 3. Действительная (a) и мнимая (b) части диэлектрической функции $\text{Bi}_2\text{Se}_3(\text{Cu})$.

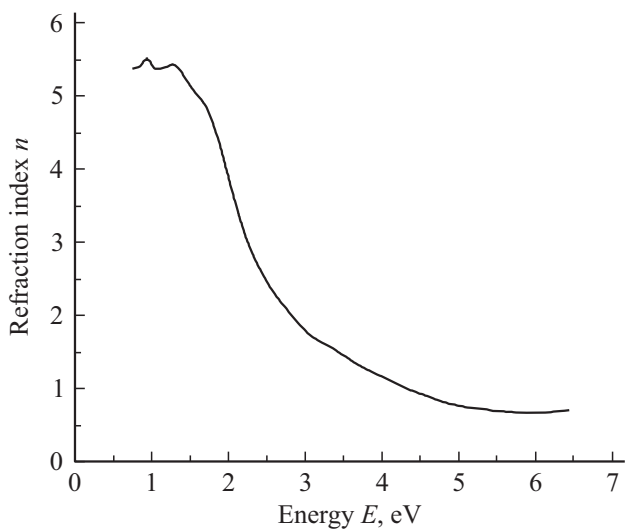


Рис. 4. Показатель преломления n кристаллов Bi_2Se_3 в диапазоне энергий 0.7–6.5 эВ.

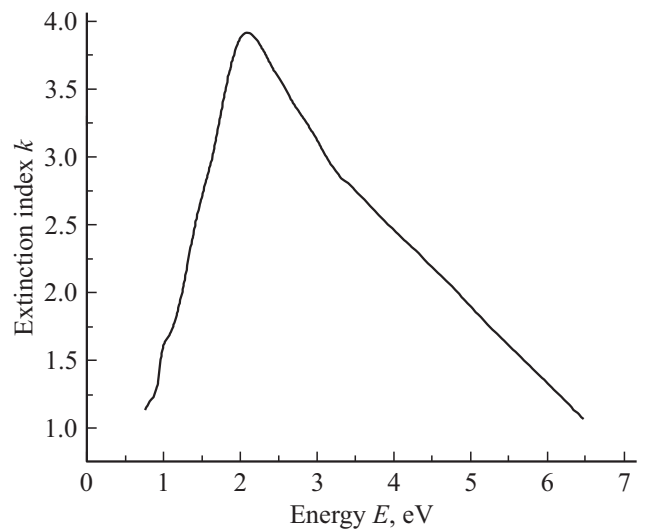


Рис. 5. Коэффициент экстинкции k кристаллов Bi_2Se_3 в диапазоне энергий 0.7–6.5 эВ.

то время как реальная запрещенная зона оценивается в диапазоне 0.1–0.3 эВ [2,4]. Вероятно, эта величина соответствует спин-орбитальному расщеплению.

Используя известные значения действительной, ϵ_r , и мнимой, ϵ_i , частей диэлектрической функции для кристаллов Bi_2Se_3 , мы рассчитали показатели преломления (n) и экстинкции (k) с помощью следующих формул:

$$n = \sqrt{\frac{\epsilon_r + \sqrt{\epsilon_r^2 + \epsilon_i^2}}{2}}, \quad (3)$$

$$k = \frac{\epsilon_i}{\sqrt{2(\epsilon_r + \sqrt{\epsilon_r^2 + \epsilon_i^2})}}. \quad (4)$$

Результаты вычислений показателей преломления и экстинкции приведены на рис. 4 и 5 соответственно.

3. Заключение

Впервые оценены положения основных критических точек для Bi_2Se_3 и $\text{Bi}_2\text{Se}_3\langle\text{Cu}\rangle$. Показано, что при легировании кристаллов Bi_2Se_3 медью в спектре наблюдается сдвиг критических точек в сторону коротких волн.

Примечательным является тот факт, что все основные разрешенные переходы приходятся на главную часть спектра излучения Солнца от 1 до 3 эВ [5]. Таким образом, данные результаты могут быть интересными при создании высокоэффективных солнечных элементов.

Используя данные о действительной, ϵ_r , и мнимой, ϵ_i , частях диэлектрической функции для кристаллов Bi_2Se_3 , мы рассчитали показатели преломления и экстинкции.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития науки при президенте Азербайджанской Республики (гранты № EIF-BGM-3-BRFTF-2+/2017-15/02/1 и № EIF/MQM/Elm-Tehsil-1-2016-1(26)-71/16/1).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] H. Zhang, C.X. Liu, X.L. Qi, X. Dai, Z. Fang, S.C. Zhang. *Nature Physics*, **5**, 438 (2009).
- [2] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3* (М., Наука, 1972) гл. 8, с. 235.
- [3] Н.А. Абдуллаев, С.Ш. Кахраманов, Т.Г. Керимова, К.М. Мустафаева, С.А. Немов. *ФТП*, **43** (2), 156 (2009).
- [4] I.A. Nechaev, R.C. Hatch, M. Bianchi, D. Guan, C. Friedrich, I. Aguilera, J.L. Mi, B.B. Iversen, S. Blügel, Ph. Hofmann, E.V. Chulkov. *Phys. Rev. B*, **87**, 121111 (2013).
- [5] A.P.Kirk. *Solar Photovoltaic Cells: Photons to Electricity* (Academic Press, 2015) p. 2.
- [6] P. Lautenschlager, M. Garriga, L. Vina, M. Cardona. *Phys. Rev. B*, **36**, 4821 (1987).
- [7] A.A. Bayramov, G.M. Akhmedov, N.A. Safarov, S.M. Bayramova. *AJP Fizika*, **3** (4), 156 (2007).
- [8] H. Fujiwara. *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications* (John Wiley and Sons, N.J., USA, 2007) chap. 1.3, p. 5.
- [9] А.В. Ржанов, К.К. Свиташев, А.И. Семенов, Л.В. Семенов, В.К. Соколов. *Основы эллипсометрии* (Новосибирск, Наука, 1979) гл. 1.4, с. 46.
- [10] А.Ю. Гамзаева, Э.Г. Ализаде, Н.Т. Мамедов, Н.А. Абдуллаев, И.Р. Амрасланов, Е.Н. Алиева, Х.Н. Ахмедова, Г.Х. Аждаров, К.Ш. Кахраманов, С.А. Немов. *ФТП*, **53** (2), 235 (2019).

Редактор Л.В. Шаронова

Ellipsometric studies of optical properties of Bi_2Se_3 and $\text{Bi}_2\text{Se}_3\langle\text{Cu}\rangle$ single crystals

Sh.K. Qudavasov^{1,2}, N.A. Abdullayev^{1,3}, J.N. Jalilli¹, Z.I. Badalova¹, I.A. Mamedova¹, S.A. Nemov^{4,5}

¹ Institute of Physics, Azerbaijan National Academy of Sciences, Az1143 Baku, Azerbaijan

² Azerbaijani-French University, Az1010 Baku, Azerbaijan

³ Baku State University, Az1148 Baku, Azerbaijan

⁴ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, 195251 St. Petersburg, Russia

⁵ Transbaikal State University, 672039 Chita, Russia

Abstract In this work, by spectroscopic ellipsometry the imaginary and real parts of the dielectric functions of Bi_2Se_3 and $\text{Bi}_2\text{Se}_3\langle\text{Cu}\rangle$ single crystals were obtained in the photon energy range from 0.7 to 6.5 eV, and the energies of allowed direct transitions responsible for some optical properties were determined. By the use of Cody-Lorentz and Lorentz optical oscillators, the dispersion relation is adjusted in conformity with the experimental data. The values of the refractive index n and the extinction coefficient k of Bi_2Se_3 single crystals are calculated in the energy range from 0.7 to 6.5 eV. It was also determined that the maximum absorption corresponds to the energies 1.900 and 1.949 eV for Bi_2Se_3 and $\text{Bi}_2\text{Se}_3\langle\text{Cu}\rangle$, respectively.