УДК 538.9, 621.315.592

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ МОД ПЛЕНОК Pb_{1-x}Sn_xTe, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ НА ГИБРИДНЫХ ПОДЛОЖКАХ GaAs/CdTe

В. А. Яковлев², Ш. Шрайэк³, А. В. Муратов¹, И. В. Кучеренко¹, В. С. Виноградов¹, Н. Н. Новикова², Г. Карчевски⁴, Ю. А. Алещенко^{1,5},

С. Хуснутдинов⁴

Измерены спектры отражения тонких пленок $Pb_{1-x}Sn_{x}Te$ (~60 нм) с x = 0.25, 0.53 и 0.59, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии на гибридных подложках GaAs/CdTe. Измерения спектров отражения проводились в диапазоне частот 20-5500 см⁻¹ в интервале температур 5-300 К. На основании дисперсионного анализа определены температурные зависимости частот поперечных оптических фононов и температуры структурных фазовых переходов. Обнаружено увеличение плазменных частот при понижении температуры в интервале 300-77 К во всех исследованных пленках.

Ключевые слова: спектры отражения, дисперсионный анализ, поперечные фононы, фазовый переход.

Введение. Семейство соединений IV–VI и сплавы на их основе относятся к типу узкозонных полупроводников. Известно, что они кристаллизуются в разных модификациях в зависимости от состава, температуры и давления. В полупроводниках PbSnTe и SnTe происходит ферроэлектрический фазовый переход, когда, при понижении температуры,

 $^{^1}$ ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: kucherenkoiv@lebedev.ru.

 $^{^2}$ Институт спектроскопии РАН, 108840 Россия, Москва, Троицк.

 $^{^3}$ Physikalisches Institute Universitát Wurzburg, Am Hubland, D-97074 Wurzburg, Germany.

⁴ Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, PL-02668 Warsaw, Poland.

⁵ НИЯУ "МИФИ", 115409 Россия, Москва, Каширское ш., 31.

они проходят от высокотемпературной кубической фазы к низкотемпературной ромбоэдрической. PbTe остается кубическим вплоть до самых низких температур. В кристаллах SnTe с концентрацией дырок 10²⁰ см⁻³ фазовый переход происходит при 100 К [1, 2]. При увеличении концентрации дырок температура фазового перехода понижается. Данные получены на основании измерений температурных зависимостей удельного сопротивления. В сплавах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ (x = 0.3-0.4) была определена температура фазового перехода T_c из измерений магнетооптического отражения. Она соответствует 10-20 К, при x < 0.3 T_c лежит в области отрицательных температур [3]. Однако в образцах $Pb_{1-x}Sn_xTe c x = 0.2$, легированных In, температура фазового перехода, полученная из измерений коэффициента отражения в инфракрасной (ИК)-области спектра, составляет 20 К при концентрации носителей 10¹⁶ см⁻³ [4]. Приведенные экспериментальные данные, порой противоречивые, показывают, что на температуру фазового перехода оказывают влияние многие факторы: концентрация олова в сплаве, концентрация свободных носителей, методы измерений. Наиболее точными методами определения частоты поперечных оптических фононов (TO) являются комбинационное рассеяние света и измерение коэффициента отражения в ИК-области спектра. Первый метод в кристаллах с решеткой типа NaCl запрещен в первом порядке из соображений симметрии. Второй метод мы используем в наших исследованиях.

Хотя структура PbTe остается кубической вплоть до самых низких температур, поперечный фонон (TO фонон), связанный с относительным смещением подрешеток Pb и Te, "смягчается" (его частота уменьшается) при уменьшении температуры [5]. В соединениях PbSnTe возникает сильная связь между межзонными электронными возбуждениями и поперечными колебаниями решетки. Впервые было показано [6], что это приводит к перенормировке частоты TO фонона согласно формуле (11) [6]. Теория электрон – TO фононного взаимодействия развита в работах [1, 6–8]. Из теории следует, что свободные носители оказывают влияние на частоту TO фонона ($\nu_{\rm TO}$). Определяющим параметром этого взаимодействия является стоящая под логарифмом сумма $E_g + 2E_F$, где E_g – ширина запрещенной зоны, E_F – энергия Ферми [6, 7]. Согласно экспериментальным данным [7] $\nu_{\rm TO}$ увеличивается при увеличении $E_g + 2E_F$.

Зависимость ширины запрещенной зоны в сплавах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ от состава и температуры выражается формулой [9, 10]:

$$E_q(x, T(K)) = 0.19 - 0.543x + 4.5 \cdot 10^{-4} T^2 / (T+50)(SB).$$
(1)

Однако согласно [11] формула (1) применима к сплавам с $x \leq 0.42$. При большей концентрации олова точка инверсии зон сдвигается в сторону низких температур.

Недавно [12] методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES) были исследованы поверхностные состояния с дираковским спектром в тонких пленках $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с x = 0.3 и 0.7. Согласно [12] вероятность обнаружить эти состояния тем больше, чем больше концентрация олова в сплавах. Однако электронные и фононные свойства в объеме пленок с x > 0.2 мало изучены.

Цель настоящей работы состояла в определении температурной зависимости поперечных колебательных мод (ТО фононов) в тонких пленках $Pb_{1-x}Sn_xTe$ (x = 0.25 и 0.53) методом отражения в инфракрасной области спектра в интервале температур 5– 300 К и в исследовании температурной зависимости плазменных частот в пленках с x = 0.25, 0.53 и 0.59.

Образцы и методика измерений. Тонкие пленки $Pb_{1-x}Sn_x$ Те были выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии из ультрачистых источников Pb, Sn и Te при давлении в ростовой камере 10^{-10} Topp. Пленки были выращены на подложках (001) GaAs. Перед эпитаксиальным ростом пленок на подложку осаждался буферный слой CdTe. Постоянные решеток пленок и буферного слоя близки по величине: $a_{PbTe} = 6.461$ Å, $a_{CdTe} = 6.481$ Å. В сплавах постоянная решетки уменьшается со скоростью $\partial a/\partial x =$ -0.00143 (Å/%). Концентрация олова в пленках составляла 25, 53 и 59%, толщина – 50–60 нм. Толщины пленок и концентрация олова в них определялись методом рентгеновской дифракции.

В работе измерялись спектры отражения пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe$ при падении света, близком к нормальному, в диапазоне частот 20–5500 см⁻¹ в интервале температур 5–300 К.

Спектры отражения измерялись на фурье-спектрометре Bruker IFS 125HR с разрешением 2–4 см⁻¹. При измерениях в дальнем ИК-диапазоне в качестве детектора использовался охлаждаемый жидким гелием кремниевый болометр HDL-5 (Infrared Laboratories, Inc.) с фильтрами с отсечкой при 700 и 120 см⁻¹, предотвращающими попадание на чувствительный элемент болометра фонового излучения от нагретых до комнатной температуры частей спектрометра. В измерениях использовался универсальный широкополосный многослойный майларовый светоделитель. Измеренные спектры нормировались на спектр отражения золотого зеркала.

При измерении в среднем ИК-диапазоне (400–5500 см⁻¹) был использован неохлаждаемый пироэлектрический детектор DLaTGS и светоделитель KBr с германиевым покрытием. Образец помещался в гелиевый криостат CryoVac KONTI Spectro A с возможностью автоматизированного перемещения вставки в вакууме. В свою очередь, на вставке установлен холодный палец с двумя одинаковыми апертурами. На одну из них установлено эталонное зеркало, на другую – образец. Таким образом, измерение отражения от образца и зеркала происходит друг за другом при каждой температуре. При измерениях в среднем ИК-диапазоне были использованы окна из KRS-5, при измерениях в дальнем ИК-диапазоне – из Майлара.

Результаты и их обсуждение. Были измерены спектры отражения трех пленок с x = 0.25 (образец 076), 0.53 (образец 083) и 0.59 (образец 081). В первом образце энергетический спектр не инвертирован вплоть до самых низких температур (волновые функции зоны проводимости и валентной имеют симметрии L_6^- и L_6^+ , соответственно). Ширина запрещенной зоны (E_g) в этом образце равна 0.17 эВ при T = 300 К и уменьшается с понижением температуры согласно формуле (1). Зонная структура сплавов с x = 0.5–0.6 плохо изучена, однако согласно [11] точка инверсии зон в этих образцах соответствует $T \sim 100$ К. При T < 100 К зоны инвертируются и E_g увеличивается. Таким образом, образцы 083 и 081 относятся к классу топологических изоляторов при T < 100 К.



Рис. 1: Спектры отражения пленки $Pb_{0.75}Sn_{0.25}$ Te, измеренные при T = 5, 50, 100, 150, 200, 250 и 300 K. Верхний спектр относится к T = 5 K, нижний – к 300 K.

На рис. 1 показаны спектры отражения образца с x = 0.25 в интервале температур 5–300 К. На спектре (рис. 1) видны три полосы, которые определяются поперечными

колебательными модами подложки GaAs (268 см⁻¹), буферного слоя CdTe (140 см⁻¹) и пленки (35 см⁻¹). Волновые числа TO фононов приведены для T = 300 K. Кроме того, в области 350–600 см⁻¹ видны три слабые полосы, которые мы приписываем колебательным модам окисла SnO₂ [13].

Как видно из рис. 1, частота ТО фононов CdTe и GaAs увеличивается с понижением температуры.

Из спектров отражения с помощью дисперсионного анализа получены параметры оптических фононов и плазмонов. Для этого экспериментальный спектр сравнивался с расчетом, использующим формулы Френеля для отражения от многослойной структуры. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости каждого слоя была представлена в виде суммы высокочастотной диэлектрической постоянной ε_{∞} , лоренцевских осцилляторов и вклада свободных носителей (формула Друде):

$$\varepsilon(\nu) = \varepsilon_{\infty} (1 - \nu_p^2 / (\nu^2 + i\nu\nu_{\tau}) + \Sigma (S_i^2 / (\nu_{\text{TOi}}^2 - \nu^2 - i\nu\gamma_i)).$$
⁽²⁾

Здесь ν_{TOi} – частота *i*-го поперечного фонона, S_i и γ_i – его сила осциллятора и затухание, соответственно, $\nu_p = (ne^2/\pi m_c^*)^{1/2}$ – плазменная частота свободных носителей, m_c^* – эффективная масса проводимости, ν_{τ} – частота соударений свободных носителей. Эти параметры подбирались таким образом, чтобы получалось наилучшее согласие с экспериментом. Для этого использовалась программа SCOUT [14, 15]. Изменяя подгоночные параметры, мы стремились минимизировать разницу между экспериментальным и расчетным спектрами.

В дисперсионном анализе учитывалась интерфейсная мода $\nu_{\rm IF}$ на границе пленки с буферным слоем CdTe. Эта мода наблюдалась ранее в [16].

В табл. 1 приведены толщины пленок d, высокочастотные диэлектрические проницаемости ε_{∞} , частоты поперечных и продольных оптических фононов $\nu_{\rm TO}$, $\nu_{\rm LO}$, частоты интерфейсных мод $\nu_{\rm IF}$, плазменные частоты $\nu_{\rm pl} = \nu_p / \sqrt{\varepsilon_{\infty}}$, концентрации свободных носителей p (дырок) и их время релаксации $\tau = 1/2\pi c \nu_{\tau}$ при 300 К.

На рис. 2 и 3 показаны температурные зависимости квадрата частоты TO фонона $(\nu_{\rm TO}^2)$ пленок Pb_{1-x}Sn_xTe c x = 0.25 и 0.53. Из рис. 2 видно, что частота $\nu_{\rm TO}$ изменяется незначительно в пределах 37–35.3 см⁻¹ в интервале температур 77–300 К. При T < 77 К частота TO фонона резко увеличивается, что, мы полагаем, связано со структурным фазовым переходом в ромбоэдрическую фазу. Температура фазового перехода лежит в интервале 77–50 К. Согласно теории [6, 7] температурная зависимость $\nu_{\rm TO}^2$ определятся взаимодействием межзонных возбуждений и поперечных колебательных мод.



Рис. 2: Температурная зависимость ν_{TO}^2 в пленке $Pb_{0.75}Sn_{0.25}$ Te. На вставке – температурная зависимость $1/\varepsilon_s$, где ε_s – статическая диэлектрическая проницаемость.

Рис. 3: Температурная зависимость $\nu_{\rm TO}^2$ в пленке $Pb_{0.47}Sn\theta_{0.53}$ Te.

Параметром, определяющим это взаимодействие, является сумма $E_g + 2E_F$. В пленке с $x = 0.25 E_g$ уменьшается с понижением температуры, а E_F увеличивается, так как, как будет показано ниже, уменьшается эффективная масса плотности состояний свободных носителей.

Таким образом, уменьшение E_g компенсируется увеличением $2E_F$, в результате $E_g + 2E_F$ мало изменяется в интервале 77–300 К.

На вставке приведена температурная зависимость $1/\varepsilon_s$, где ε_s – статическая диэлектрическая проницаемость. Из этой зависимости мы определили температуру Кюри $T_c \approx 49$ K, что находится в удовлетворительном согласии с температурой фазового перехода в этой пленке.

В пленке с x = 0.53 частота ТО фонона уменьшается с понижением температуры (рис. 3), температурная зависимость ν_{TO}^2 в интервале 77–200 К описывается линейной функцией, экстраполяция которой дает температуру фазового перехода $T_c \approx 50$ К.

Мы обнаружили, что плазменная частота $\nu_{\rm pl} = \nu_p / \sqrt{\varepsilon_{\infty}}$ во всех пленках увеличивается при понижении температуры (рис. 4), причем отношение $\nu_{\rm pl}^2$ для температур 77 и 300 К больше 2.

Из формулы для плазменной частоты $\nu_{\rm pl}^2 = ne^2/\pi m_c \varepsilon_{\infty}$ следует, что это может быть связано с увеличением концентрации носителей, уменьшением эффективной массы и ε_{∞} . Как показали наши расчеты, высокочастотная диэлектрическая проницаемость



Рис. 4: Температурные зависимости плазменных частот $\nu_{\rm pl}$ в пленках $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с $x = 0.25, 0.53 \ u \ 0.59.$

Рис. 5: Частотные зависимости функций потерь $Im(-1/\varepsilon)$ в пленке $Pb_{0.75}Sn_{0.25}$ Te при разных температурах.

практически не зависит от температуры. Эффективная масса носителей может уменьшаться, так как ширина запрещенной зоны уменьшается с уменьшением температуры. Проанализируем это на примере образца с x = 0.25, зонная структура которого достаточно хорошо известна. В этом образце $\nu_{\rm pl}^2$ увеличивается при 77 K по сравнению с T = 300 K в 2.6 раза (рис. 4). Эффективные массы проводимости на дне зоны mc_0 согласно [9, таблица 1] составляют 0.038 m_0 и 0.019 m_0 при T = 300 и 77 K, соответственно. Однако эффективные массы на уровне Ферми уменьшаются не более, чем на 30% в указанном интервале температур [17]. Таким образом, уменьшение m_c при уменьшении температуры не может полностью объяснить эффект увеличения плазменной частоты. Такой же вывод можно сделать и для пленок с x = 0.53 и 0.59.

Таблица 1

N	x	<i>d</i> , нм	ε_{∞}	$\nu_{\mathrm{TO}},$	$\nu_{\rm LO},$	$\nu_p/\sqrt{\varepsilon_\infty},$	$p(10^{17}),$	$ au(10^{-14}),$	$\nu_{\mathrm{IF}},$
образца				cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	CM^{-3}	сек	cm^{-1}
076	0.25	65	38	35.7	107	213	7.9	0.5	50
083	0.53	85	37.5	41	140	206	7.6	2.6	59
081	0.59	57	38	49		775.6	85	1.7	

Параметры пленок $Pb_{1-x}Sn_x Te$ при T = 300 K

Хорошо известно, что в нелегированных сплавах IV–VI уровни собственных дефектов (вакансии метала и халькогена) расположены глубоко в разрешенных зонах, и их заселенность не изменяется в исследуемом температурном интервале.

Для объяснения зависимости n(T) мы рассматривали возможное влияние зоны тяжелых дырок в Σ точке зоны Бриллюэна, которая, как принято считать, довольно близко расположена к экстремальной валентной зоне L_6 . Однако согласно [18] в кристаллах PbTe энергетический зазор между Σ зоной и зоной L_{6+} составляет 0.14 эВ при 100 K. В сплаве Pb_{1-x}Sn_xTe (x = 0.25) этот зазор должен увеличиваться из-за уменьшения ширины запрещенной зоны и сдвига валентной зоны L_{6+} вверх по шкале энергий. Энергия Ферми (E_f) в образце 076 равна ~40 мэВ при 77 К. Таким образом, в пленках с низкой концентрацией носителей (x = 0.25 и x = 0.53) (табл. 1) зазор между зоной тяжелых дырок и валентной зоной L_{6+} составляет при T = 77 K не менее 100 мэВ.

Мы предлагаем следующее объяснение зависимости n(T) в исследуемых пленках. Для того чтобы она реализовалась, в полупроводнике должна существовать система, в которую могли бы переходить свободные носители с достаточным числом состояний и возбуждениями, отличными от плазмонов. Подходящими свойствами обладает система вихрей [19]. Вихри возникают на поверхности раздела двух сред, полупроводников или полупроводника и вакуума, как в нашем случае, с сильно различающимися значениями параметра спин-орбитального взаимодействия. Так же, как и поверхностные состояния, они имеют линейный электронный спектр, но, в отличие от первых, не требуют инверсии параметра щели. Вихрь возникает в любой точке однородной плоскости. Его волновая функция спадает экспоненциально от центра вихря во всех азимутальных направлениях, параллельных плоскости, и распространяется как плоская волна внутрь полупроводника. Подсчитаем число состояний совокупности вихрей. Число вихрей на единицу площади равно $1/\pi R^2$, где $1/R = \Delta/\hbar \nu$, R – радиус вихря, Δ – полуширина щели, v – скорость. Число состояний, распространяющихся в полупроводнике перпендикулярно плоскости раздела (направление z) подсчитывается стандартным образом, как для свободных электронов. Учитывая линейный закон дисперсии $\varepsilon(k_z) = \nu k_z$, получим $n_{\nu} = \frac{\Delta^2 \varepsilon_F}{2\pi^2 \hbar^3 \nu^3}$. Считается, что все вихри имеют одно и то же направление спина. Для числа состояний свободных носителей с учетом двух направлений спина получим $n_f = \frac{(\varepsilon_F^2 - \Delta^2)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3 \nu^3}$. В формулах для n_{ν} и n_f энергия отсчитывается от центра щели. Число носителей в зоне и в вихревых состояниях выравнивается при значении параметра $\Delta/\varepsilon_F \approx 0.59$. При уменьшении этого параметра число носителей в зоне становится большим, чем в вихревых состояниях.

Во всех исследованных пленках данный параметр ≈ 0.5 при T = 300 K и уменьшается при уменьшении ширины запрещенной зоны. Таким образом, переход носителей из вихревых состояний в разрешенную зону пленки возможен.

На рис. 5 показаны температурные зависимости функций потерь $Im(-1/\varepsilon)$ в пленке с x = 0.25. Максимумы этих функций соответствуют частотам плазмон-LO фонон гибридных мод (положительные ветви). Из рисунков видно, что с понижением температуры функции потерь смещаются в высокочастотную область в результате увеличения плазменной частоты.

Из функции потерь можно определить частоту LO фонона, которая при T = 300 К составляет 107 см⁻¹ в пленке с x = 0.25 и 140 см⁻¹ в пленке с x = 0.53 (табл. 1). Зная $\nu_{\rm TO}$, $\nu_{\rm LO}$ и ε_{∞} в интервале температур 77–300 К, используя соотношение Лиддейна– Сакса–Теллера, мы рассчитали температурную зависимость $1/\varepsilon_s$, где ε_s – статическая диэлектрическая проницаемость, в пленке Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te (вставка к рис. 2). Температура Кюри в этом образце составляет 49 К, что согласуется с температурой структурного фазового перехода в этой пленке.

Заключение. Впервые из измерений ИК-спектров отражения были определены температурные зависимости ТО фононов и температуры структурных фазовых переходов T_c в пленках $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с x > 0.2(x = 0.25 и 0.53) T_c составляет ≈ 50 К.

Было обнаружено, что во всех исследуемых пленках (x = 0.25, 0.53, 0.59) плазменная частота увеличивается при уменьшении ширины запрещенной зоны с понижением температуры. Этот результат частично связан с уменьшением эффективной массы носителей, но, главным образом, с увеличением их концентрации n. Зависимость n(T)объясняется на основании модели вихревых состояний на поверхности пленок и переходом носителей из вихревых состояний в разрешенную зону.

Ю. А. Алещенко благодарит за поддержку Программу повышения конкурентоспособности НИЯУ МИФИ (Договор № 02.a03.21.0005).

Измерения температурных зависимостей спектров отражения выполнены А. В. Муратовым в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема "Физика высокотемпературных сверхпроводников и новых квантовых материалов", № 0023-2019-0005).

Исследования в Польше были частично поддержаны Национальным Научным Центром Польши (Гранты №№ 2017/25/B/ST3/02966 и 2018/30/M/ST3/00276).

Исследования в Германии были частично поддержаны Грантом SFB 1170 "ToCoTronics".

ЛИТЕРАТУРА

- [1] S. Sugai, K. Murase, S. Katayama, et al., Solid State Commun. 24, 407 (1977).
- [2] K. L. I. Kabayashi, Y. Kato, Y. Katayama, and K. F. Komatsubara, Phys. Rev. Letters 37, 772 (1976).
- [3] S. Nishi, H. Kawamura, and K. Murase, Phys. Stat. Solidi (b) **97**, 581 (1980).
- [4] A. I. Belogorokhov, A. G. Belov, I. G. Neizvestnyi, et al., Sov. Phys. JETP 65, 490 (1987).
- [5] H. A. Alperin, S. T. Pickert, J. J. Rhyne, and V. J. Minkiewicz, Phys. Letters 40A, 295 (1972).
- [6] H. Kawamura, S. Katayama, S. Takano and S. Hotta, Solid State Commun. 14, 259 (1974).
- [7] H. Kawamura, K. Muraze, S. Nishikawa, et al., Solid State Commun. 17, 341 (1975).
- [8] Б. А. Волков, О. А. Панкратов, ЖЭТФ 75, 1362 (1978).
- [9] B. A. Akimov, A. V. Dmitriev, D. R. Khokhlov, and L. I. Ryabova, Phys. Stat. Sol. (a) 137, 9 (1993).
- [10] J. O. Dimmock, I. Melngailis, and A. J. Strauss, Phys. Rev. Lett. 16, 1193 (1966).
- [11] S. O. Ferreira, E. Abramof, P. Motisuke, et al., J. of Appl. Phys. 86, 7198 (1999).
- [12] Chenhui Yan, Junwei Liu, Yunyi Zang, Jianfeng Wang and collaboration, Phys. Rev. Lett. 112, 186801 (2014).
- [13] R. Summitt, J. Appl. Phys. **39**, 3762 (1968).
- [14] W. Theiß, The SCOUT through CAOS, Manual of the Windows application SCOUT.
- [15] W. Theiß, Surface Science Reports **29**, 91 (1997).
- [16] Н. Н. Новикова, В. А. Яковлев, И. В. Кучеренко, и др., ФТП 49, 658 (2015).
- [17] И. В. Кучеренко, Ю. А. Митягин, Л. К. Водопьянов, А. П. Шотов, ФТП 11, 488 (1977).
- [18] A. V. Dmitriev and E. S. Tkacheva, Journal of Electronic Materials 43, 1280 (2014).
- [19] В. С. Виноградов, Краткие сообщения по физике ФИАН, **46**(2), 40 (2019).

Поступила в редакцию 3 октября 2019 г.

После доработки 19 декабря 2019 г.

Принята к публикации 23 декабря 2019 г.