

Оптические фононы в многослойных гетероструктурах PbTe/CdTe

© Н.Н. Новикова⁺, В.А. Яковлев⁺, И.В. Кучеренко^{*¶}, G. Karczewski[‡], Ю.А. Алещенко^{**},
А.В. Муратов^{*}, Т.Н. Заварицкая^{*}, Н.Н. Мельник^{*}

⁺ Институт спектроскопии Российской академии наук,
142190 Троицк, Москва, Россия

^{*} Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

[‡] Институт физики Польской академии наук,
02-668 Варшава, Польша

^{**} Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“,
115409 Москва, Россия

(Получена 20 октября 2014 г. Принята к печати 5 ноября 2014 г.)

Измерены коэффициенты отражения наноструктур PbTe/CdTe, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии, в интервале частот 20–5000 см⁻¹ при комнатной температуре. Из дисперсионного анализа определены толщины слоев PbTe и CdTe, высокочастотные диэлектрические проницаемости слоев и частоты поперечных оптических (ТО) фононов. Обнаружено, что во всех исследуемых образцах существуют две частоты ТО фононов, равные 28 и 47 см⁻¹. Первая частота близка к частоте ТО фонона объемного PbTe, вторую частоту мы связываем с оптической модой в структурно деформированном слое на интерфейсе. Измерены спектры комбинационного рассеяния света при возбуждении излучением Ar⁺-лазера с длиной волны 514.5 нм при комнатной и азотной температурах. Обнаружена мода при частоте 106 см⁻¹, которую мы связываем с продольным оптическим (ЛО) фононом в слое на интерфейсе.

1. Введение

Гетероструктуры часто ассоциируются с набором слоев различных материалов с одним типом решетки, но различными значениями постоянных решетки. Существенно реже встречаются гетероструктуры, объединяющие материалы с различным типом решетки, но почти идентичными постоянными решетки. В последнее время большой интерес вызывают структуры, состоящие из квантовых ям и квантовых точек на основе узкозонного полупроводника PbTe (ширина запрещенной зоны $E_g = 0.3$ эВ при 300 К, экстремумы в L -точке зоны Бриллюэна) с решеткой каменной соли, погруженных в матрицу широкозонного материала CdTe ($E_g = 1.5$ эВ при 300 К, экстремум в Γ -точке зоны Бриллюэна) с решеткой цинковой обманки. На основе этих гетероструктур создают детекторы, лазеры и светодиоды, излучающие в среднем инфракрасном диапазоне спектра (3–5 мкм). Большое различие в ширинах запрещенных зон PbTe и CdTe приводит к очень эффективному пространственному ограничению носителей, чем и объясняется усиление люминесценции квантовых точек PbTe при комнатной температуре [1,2]. Следует отметить также, что материалы PbTe и CdTe не образуют твердых растворов, что способствует формированию резкой гетерограницы.

Два типа теллуридов, PbTe и CdTe, постоянные решетки которых различаются на 0.3% (6.46 и 6.48 Å соответственно), фундаментально различаются по типу конфигурационных связей: PbTe состоит из атомов IV и VI групп с сильными ионными связями; более ковалентное соединение CdTe имеет структуру цинковой

обманки. Кроме того, в кристаллах PbTe каждый атом имеет 6 ближайших соседей, а в CdTe — 4.

Значительное число работ посвящено исследованию структурных свойств границы раздела гетероструктур PbTe/CdTe. Несмотря на один и тот же тип решетки Браве и электростатическую нейтральность, в каждой атомной плоскости на границе между кристаллами со структурой каменной соли и цинковой обманки возникают латеральные пространственные сдвиги атомов из-за перестройки связей через границу. Атомы Cd в слое CdTe стремятся установить привычные октаэдрические связи с атомами Te в слоях PbTe, то же самое относится к атомам Pb. Это создает латеральные деформации в слоях PbTe и CdTe. Эта проблема изучалась как теоретически, так и экспериментально с использованием просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения и электронной дифракции [3,4].

Кроме того, структура PbTe типа структуры каменной соли может становиться нестабильной при определенных условиях. Так, сплавы PbSnTe испытывают структурный фазовый переход в области положительных температур. При гидростатическом давлении ≥ 3 ГПа структура PbTe становится орторомбической. Бинарное соединение PbTe остается кубическим вплоть до самых низких температур, но статическая диэлектрическая проницаемость увеличивается, а частота поперечной оптической (ТО) моды уменьшается при понижении температуры, что указывает на параэлектрическое поведение [5,6]. Следует отметить, что наноструктуры PbTe/CdTe — квантовые ямы и сверхрешетки — до сих пор мало исследованы.

В данной работе мы исследуем оптические колебательные моды в сверхрешетках PbTe/CdTe, используя

¶ E-mail: kucheren@sci.lebedev.ru

оптические методы отражения в инфракрасной области спектра и комбинационного рассеяния света.

2. Образцы и методика измерений

Гетероструктуры PbTe/CdTe были выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложке GaAs(100), на которую был осажден буферный слой CdTe толщиной 3–4 мкм. Сверху структура покрыта слоем CdTe толщиной 300 нм [7]. Температура подложки во время роста варьировалась в интервале 230–310 °С. Были исследованы три образца, выращенные при температурах 230, 270 и 310 °С. Морфология образцов исследовалась с использованием просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) высокого разрешения. Образец Pb023, выращенный при 230 °С, имеет структуру сверхрешетки с числом периодов, равным 25. Средняя толщина слоев PbTe и CdTe равна примерно 7 и 20 нм, соответственно. Изображение поперечного сечения образца Pb023, полученное в просвечивающем электронном микроскопе, показано на рис. 1. В образце Pb024, выращенном при самой высокой температуре, 310 °С, произошло разделение слоев CdTe и PbTe. На изображении, полученном в ПЭМ (рис. 2), виден буферный слой CdTe, на который нанесен слой PbTe толщиной ~ 200 нм. Кроме этого, на поверхности слоя PbTe группируются слои CdTe, имеющие форму пирамидальных включений. Толщина этой „пленки“ составляет ~ 80 нм (рис. 2).

Измерения коэффициента отражения проводились в спектральном диапазоне 20–5000 см⁻¹ на фурье-спектрометре фирмы Брукер IFS66V/S при падении излучения, близком к нормальному, при комнатной температуре. Спектральное разрешение составляло 1.5 см⁻¹.

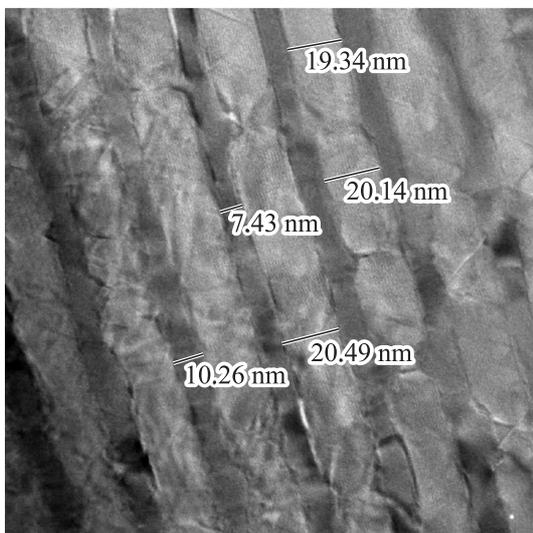


Рис. 1. Изображение поперечного сечения образца Pb023, полученное в просвечивающем электронном микроскопе.

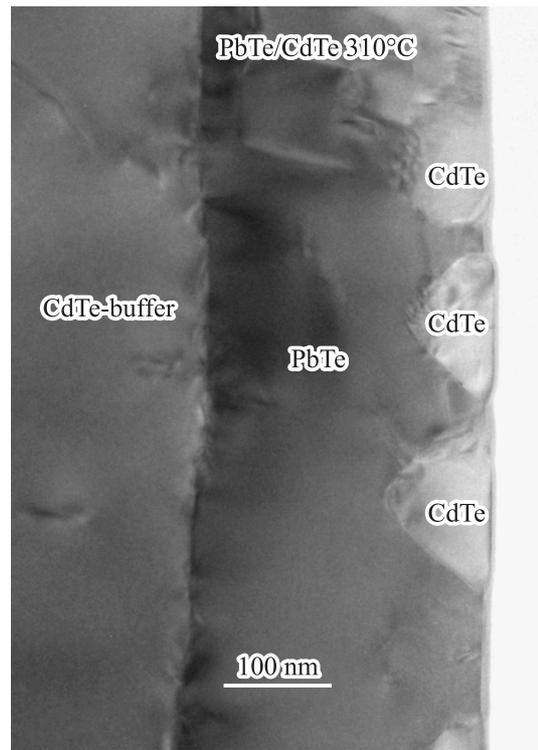


Рис. 2. Изображение поперечного сечения образца Pb024, полученное в просвечивающем электронном микроскопе.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) структур PbTe/CdTe при возбуждении излучением Ar⁺-лазера с длиной волны 514.5 нм регистрировались спектрометром U-1000, соединенным с микроскопом, в геометрии обратного рассеяния с разрешением 1.5 см⁻¹. Измерения проводились при температурах 300 и 80 К. Мощность лазерного излучения составляла 10 мВт при размере пятна на образце ~ 20 мкм.

3. Результаты и их обсуждение

Спектры инфракрасного (ИК) отражения образца Pb023 в интервале 20–4500 см⁻¹ представлены на рис. 3. Видны три полосы, соответствующие отражению от подложки GaAs (частота ТО фонона $\nu_{TO} = 268 \text{ см}^{-1}$), буферного слоя и тонких слоев CdTe (частота ТО фонона в объемном CdTe $\nu_{TO} = 140 \text{ см}^{-1}$), а также слоев PbTe (частота ТО фонона в эпитаксиальных пленках PbTe $\nu_{TO} = 32 \text{ см}^{-1}$ [8]). На рисунке также видна картина интерференции на слоях PbTe, CdTe, а также на буферном слое CdTe. Параметры оптических фононов и плазмонов определялись из дисперсионного анализа спектров отражения. Экспериментальный спектр сравнивался с расчетом, использующим уравнения Френеля для отражения многослойной структуры. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости каждого слоя была представлена в виде суммы высокочастотной

Таблица 1. Параметры образца Pb023

Слой		d , нм	ϵ_∞	ν_i , см^{-1}	f_i , см^{-1}	γ_i , см^{-1}	ν_p , см^{-1}	ν_τ , см^{-1}
×25	CdTe	22	7.12	141	254	5.8	69	214
	PbTe47	1.9	40	47	283	5.7	793	384
	PbTe29	4.3	32.3	28.7	810	10	860	320
	PbTe47	2	40	47	283	5.7	793	384
CdTe, буфер		4230	7.07	142	236	5.6	28	12
GaAs, подложка			9.8	267.4	357	2.4	994	52

диэлектрической проницаемости ϵ_∞ , набора лорентцевских осцилляторов и вклада свободных носителей (формула Друде):

$$\epsilon(\nu) = \epsilon_\infty + \sum f_i^2 / (\nu_i^2 - \nu^2 - i\gamma_i\nu) + \nu_p^2 / (-\nu^2 - i\nu\nu_\tau\nu). \quad (1)$$

Здесь ν_i — частота, f_i — сила осциллятора, γ_i — затухание поперечной моды с индексом i , $\nu_p = (4\pi ne^2/m^*)^{1/2}$ — плазменная частота свободных носителей, ν_τ — затухание свободных носителей в плазме. Эти параметры подбирались таким образом, чтобы получалось наилучшее согласие с экспериментом. Для этого использовалась программа SCOUT [9,10]. Программа рассчитывала спектры отражения и сравнивала их с экспериментом. Затем подгоночные параметры изменялись шаг за шагом, чтобы минимизировать разницу между экспериментальными и расчетными спектрами.

В табл. 1 представлены параметры образца Pb023, полученные в результате дисперсионного анализа с учетом 25 периодов сверхрешетки: d — толщины слоев PbTe, CdTe и буферного слоя CdTe. В этом образце обнаружены две частоты ν_{TO} в слоях PbTe: 28.7 и 47 см^{-1} . Первое значение, с большей силой осциллятора, мы связываем с частотой ТО фонона в слоях PbTe

с решеткой типа NaCl (PbTe29), толщина этих слоев составляет 4.1 нм, второе — с частотой ТО фонона в структурно деформированном слое на интерфейсе с обеих сторон от слоя PbTe29 (PbTe47). Толщины этих слоев составляют 2 и 1.9 нм (табл. 1). Рассчитанные толщины слоев PbTe и CdTe близки к значениям, показанным на рис. 1. Теоретические расчеты показывают, что область вблизи интерфейса с кристаллической структурой, отличающейся от структуры NaCl, распространяется вглубь слоев PbTe на ~ 2 нм [11]. Под влиянием латеральных деформаций, вызванных перестройкой межатомных связей, на интерфейсе, вероятнее всего, создается слой с орторомбической фазой типа GeS или типа CsCl. Известно, что в кристаллах типа CsCl только один ТО фонон имеет заметную силу осциллятора, его частота равна $\sim 50 \text{ см}^{-1}$ [12,13], в то время как в кристаллах типа GeS существует семь ИК-активных мод. Это дает основание предположить, что слои на интерфейсе в наших образцах имеют кристаллическую структуру типа CsCl.

Мода с частотой 47 см^{-1} наиболее ярко проявляется в образце Pb023, температура роста которого была наименьшей (230°C).

Плазменная частота в слое PbTe равна $\nu_p = 845 \text{ см}^{-1}$, параметр затухания $\nu_t = 1/\tau_{\text{opt}} = 274 \text{ см}^{-1}$, где τ_{opt} — время релаксации свободных носителей (табл. 1), рассчитанная концентрация носителей $n = 8.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при эффективной массе $m^* = 0.05m_0$, подвижность носителей $\mu = 580 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Подвижность носителей в слоях PbTe, рассчитанная из оптических измерений, в несколько раз меньше, чем подвижность, определенная из измерений эффекта Холла в объемных образцах PbTe. Возможно, это связано с рассеянием носителей на гетерогранице. В слоях PbTe возникает плазмон-фононное (ЛО фонон) взаимодействие, так как частота $\omega_p = \nu_p/(\epsilon_\infty)^{1/2} = 149 \text{ см}^{-1}$ и частота ЛО фонона $\omega_{\text{LO}} = 119 \text{ см}^{-1}$ близки. Частота плазмон-фононной моды LO^- , рассчитанная из выражения $\text{Im}(-1/\epsilon)$, равна 21 см^{-1} . Этот результат хорошо согласуется с расчетным значением LO^- -моды для пленок PbTe при $n = 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [14]. Концентрация носителей в слоях CdTe составляет 10^{15} см^{-3} .

Спектры ИК отражения образца Pb024 представлены на рис. 4. По данным дисперсионного анализа, в образце

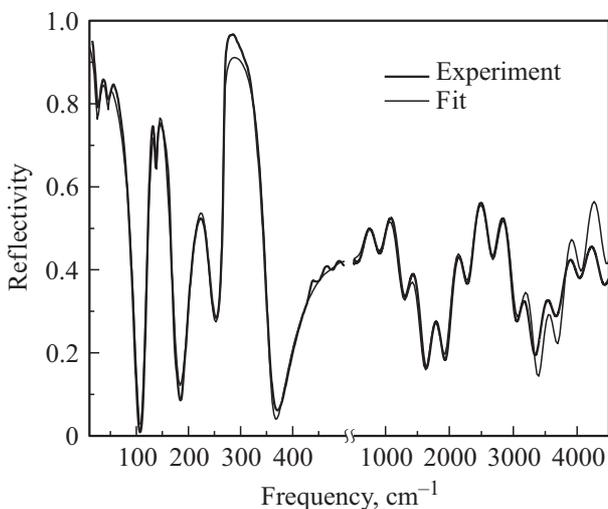


Рис. 3. Спектры ИК отражения образца Pb023 (эксперимент и расчет) при 300 К.

Таблица 2. Параметры образца Pb024

Слои	$d, \text{нм}$	ϵ_∞	$\nu_i, \text{см}^{-1}$	$f_i, \text{см}^{-1}$	$\gamma_i, \text{см}^{-1}$	$\nu_p, \text{см}^{-1}$	$\nu_r, \text{см}^{-1}$
Пленка (смесь PbTe + CdTe)	65	16	27	390	9.5	35	194
			51	110	8		
			140	252	16		
PbTe	200	30	31	526	9	615	89
			47	200	5.7		
CdTe, буфер	3940	8.4	140	254	5.2	75	95
GaAs, подложка		11.8	269	417	3.2	1130	75

Pb024 (табл. 2) толщина буферного слоя составляет 3.8 мкм, слой PbTe имеет толщину 200 нм, частоты ТО фононов равны 31 и 47 см^{-1} . Кроме этого, на поверхности слоя PbTe формируются слои CdTe, представляющие

собой массив пирамидальных образований. Согласно нашим расчетам, толщина этой „пленки“ на поверхности слоя PbTe составляет 68 нм. Из рис. 2 следует, что толщина этой „пленки“ составляет 80 нм. В образце Pb024 частота ТО фонона равна 31 см^{-1} (табл. 2), что близко к $\nu_{\text{ТО}}$ объемного PbTe. Это объясняется тем, что толщина пленки PbTe в этом образце значительно больше, чем в образце Pb023, и деформированный слой на интерфейсе не оказывает влияния на частоту ТО фонона слоя PbTe.

Комбинационное рассеяние света (КРС) первого порядка запрещено для халькогенидов свинца со структурой NaCl. Эксперименты по КРС обычно проводились на образцах, подвергнутых каким-либо структурным искажениям: давление выше точки фазового перехода, электрическое поле, микрокристаллическая структура. Так, спектры КРС наблюдались в наноструктурах PbS [15].

Спектры КРС измерялись при возбуждении Ar^+ -лазера с длиной волны 514.5 нм, что близко к энергии электронного перехода в критической точке E_2 , равной $\sim 2.18 \text{ эВ}$ в кристаллах PbTe. На рис. 5 приведены спектры КРС при азотной и комнатной температурах в образце Pb023. В спектрах видны линии слабой интенсивности при частотах 106.6 (300 К) и 104.9 см^{-1} (78 К), которые мы связываем с LO фононом в структурно деформированном слое на интерфейсе. Мы не наблюдаем в спектре линию LO фонона объемного PbTe (119 см^{-1}). В данном образце мы также не наблюдаем оптических колебаний в окиси теллура, которые имеют частоты 120 и 140 см^{-1} . Линия с максимумом при 165.7 см^{-1} (300 К) принадлежит LO фонону CdTe. При понижении температуры до 78 К частота LO фонона CdTe увеличивается на 2 см^{-1} , а частота линии, связанной с LO фононом деформированного слоя PbTe, уменьшается от 106.6 до 104.9 см^{-1} , что характерно для параэлектрика PbTe.

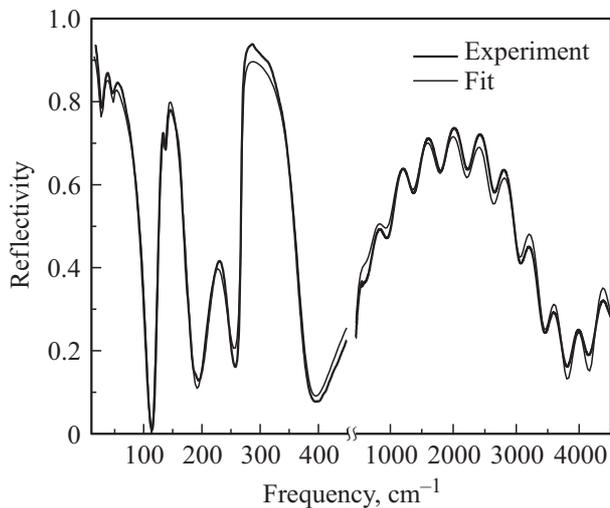


Рис. 4. Спектры ИК отражения образца Pb024 (эксперимент и расчет) при 300 К.

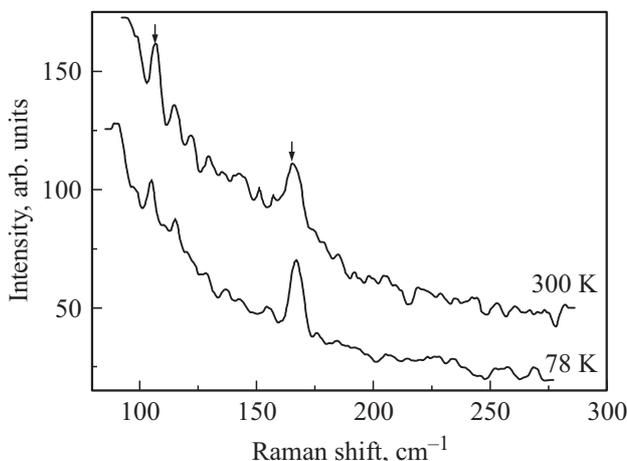


Рис. 5. Спектры КРС образца Pb023 при возбуждении Ar^+ -лазером при 300 и 78 К. Стрелками показаны частоты LO фононов CdTe (165.7 см^{-1}) и деформированного слоя PbTe (106.6 см^{-1}).

4. Заключение

При суммарной толщине слоев PbTe, равной 190 нм, появление интенсивной полосы в спектре ИК отражения при частоте $\nu_{\text{ТО}} = 28.7 \text{ см}^{-1}$ обусловлено большой силой осциллятора этого материала ($S = 780$). Впервые

в структурах PbTe/CdTe методом ИК отражения была обнаружена мода с частотой 47 см^{-1} , которую мы связываем с оптическими колебаниями в структурно деформированных слоях на интерфейсе. Эта частота не связана с интерфейсной модой (ω_F), так как расчет по модели непрерывности электростатического потенциала [16] дает значение ω_F , значительно отличающееся от 47 см^{-1} .

Деформированный слой распространяется вглубь слоя PbTe примерно на 2 нм с каждой стороны интерфейса, что составляет половину толщины номинальных слоев PbTe в образце Pb023 и существенно меньше толщины слоя PbTe в образце Pb024. Возможно, этот факт может объяснить отсутствие люминесценции в интервале 3–5 мкм в образце Pb023 и, напротив, интенсивную люминесценцию в образце Pb024, в котором толщина структурно деформированного слоя много меньше толщины основного слоя PbTe (190 нм) [17].

Список литературы

- [1] W. Heiss, H. Groiss, E. Kaufmann, G. Hesser, M. Bobere, G. Springholz, F. Schaffler, R. Leitsmann, F. Bechstedt, K. Koike, H. Horada, M. Yano. *J. Appl. Phys.*, **101**, 081 723 (2007).
- [2] W. Heiss, H. Groiss, E. Kaufmann, G. Hesser, M. Boobert, G. Springholz, F. Schuffler, K. Koike, H. Horada, M. Yano. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 192 109 (2006).
- [3] R. Leitsmann, L.E. Ramos, F. Bechstedt, H. Groiss, F. Schaffler, W. Heiss, K. Koike, H. Harada, M. Yano. *New J. Phys.*, **8**, 317 (2006).
- [4] S. Jin, C. Cai, B. Zhang, H. Wu, G. Bi, J. Si, Y. Zhang. *New J. Phys.*, **14**, 113 021 (2012).
- [5] H. Kawamura. In: *Proc. Int. Summer School on Narrow Gap Semiconductors*, ed. by W. Zawadzki (Berlin, Springer Verlag, 1980) p. 470.
- [6] K.L.I. Kobayashi, Y. Kato, K.F. Komatsubara. *Prog. Cryst. Growth Charact.*, **1**, 117 (1978).
- [7] M. Szot, L. Kowalczyk, E. Smajek, V. Domukhovski, L. Domagala, E. Lusakowska, B. Taliashvili, P. Dziawa, W. Knoff, M. Wiater, T. Wojtowicz, T. Story. *Acta Phys. Polon. A*, **114**, 1391 (2008).
- [8] P.M. Amirtharaj, B.L. Bean, S. Perkowitz. *J. Opt. Soc. Am.*, **67**, 939 (1977).
- [9] W. TheiB. *The SCOUT through CAOS, Manual of the Windows application SCOUT* (1994).
- [10] W. TheiB. *Surf. Sci. Reports*, **29**, 91 (1997).
- [11] S. Jin, C. Cai, G. Bi, B. Zhang, H. Wu, Y. Zhang. *Phys. Rev. B*, **87**, 235 315 (2013).
- [12] M. Baleva, L. Bozukov, M. Momtchilova. *J. Phys.: Condens. Matter*, **4**, 4633 (1992).
- [13] M. Baleva, I. Ivanov, M. Momtchilova. *J. Phys.: Condens. Matter*, **4**, 4645 (1992).
- [14] В.А. Володин, М.П. Синюков, Д.В. Щеглов, А.В. Латышев, Е.В. Федосенко. *ФТП*, **48**, 185 (2014).
- [15] T.D. Krauss, F.W. Wise, D.B. Tanner. *Phys. Rev. Lett.*, **176**, 1376 (1996).
- [16] Р.Б. Васильев, В.С. Виноградов, С.Г. Дорофеев, С.П. Козырев, И.В. Кучеренко, Н.Н. Новикова. *ФТТ*, **49**, 523 (2007).
- [17] G. Karczewski, M. Szot, S. Krot, L. Kowalczyk, S. Churnutdinow, L.W.S. Schreyeck, K. Brunner, C. Schumacher, L.W. Molenkamp. *Nanotechnology* (2014), в печати.

Редактор Л.В. Шаронова

Optical phonons in multilayer PbTe/CdTe heterostructures

N.N. Novikova⁺, V.A. Yakovlev⁺, I.V. Kucherenko^{*}, G. Karczewski[‡], Yu.A. Aleshchenko^{**}, A.V. Muratov^{*}, T.N. Zavaritskaya^{*}, N.N. Melnik^{*}

⁺ Institute for Spectroscopy, Russian Academy of Sciences, 142190 Troitsk, Moscow, Russia

^{*} Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia

[‡] Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, 02-668 Warszawa, Poland

^{**} National Research Nuclear University „MEPhI“, 115409 Moscow, Russia

Abstract We report results of infrared reflection studies of PbTe/CdTe multilayer heterojunctions in spectral region 20–5000 cm^{-1} at room temperature. Layer thicknesses, high frequency dielectric constants and TO phonon frequencies were obtained from the dispersion analysis for PbTe/CdTe heterojunctions. It was found that there are two TO phonon frequencies which we assign to PbTe layers: 28 and 47 cm^{-1} . The first one is similar to TO phonon of bulk PbTe, the second we ascribe to the optical mode of distorted layer at the interface. Weak line at 106 cm^{-1} in Raman spectra is probably related to LO phonon of the interface layer.