

07;08;13

## Плазменное отражение в мультимерном слое узкозонных полупроводников

© Н.Д. Жуков, М.И. Шишкин<sup>¶</sup>, А.Г. Роках

Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия

<sup>¶</sup> E-mail: shishkin1mikhail@gmail.com

Поступило в Редакцию 23 августа 2017 г.

В слоях электроосажденных субмикронных частиц и на шлифованных алмазным порошком М1 пластинах InSb, InAs, GaAs получены качественно одинаковые спектральные характеристики плазменно-резонансного отражения в области 15–25  $\mu\text{m}$ . Для самого узкозонного полупроводника InSb (граница собственного поглощения  $\sim 7 \mu\text{m}$ ) наблюдается спектральная полоса поглощения 2.1–2.3  $\mu\text{m}$ , которая интерпретирована в модели оптического возбуждения кулоновски взаимодействующих электронов. В мультимерном слое полученных химически наночастиц PbS (50–70 nm) наблюдались максимумы поглощения 7, 10, 17  $\mu\text{m}$ , которые можно объяснить электронными переходами по правилам квантования энергии для квантовых точек.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.08.45973.17010

С развитием технологий полупроводниковых наноразмерных и субмикронных частиц начались активные исследования по созданию на их основе приборных, например, мультимерных структур. При этом большинство работ посвящено широкозонным полупроводникам  $A_2B_6$  и исследованиям типичных для них явлений фотопроводимости, фото- и катодолуминесценции. Представляют, однако, научный и практический интерес исследования узкозонных полупроводников, спецификой которых является наличие в них суперлегких и суперподвижных электронов, что приводит, в частности, к проявлению квантово-размерных эффектов в наночастицах антимонида и арсенида индия относительно больших размеров [1,2], плазменного резонанса в длинноволновой области и экзоелектронной фотоэмиссии наночастиц узкозонной субфазы  $Pb_xCd_{1-x}S$  [3]. Изучение этих явлений в частицах и на их границах в мультимерной структуре может позволить решать

Сводка данных

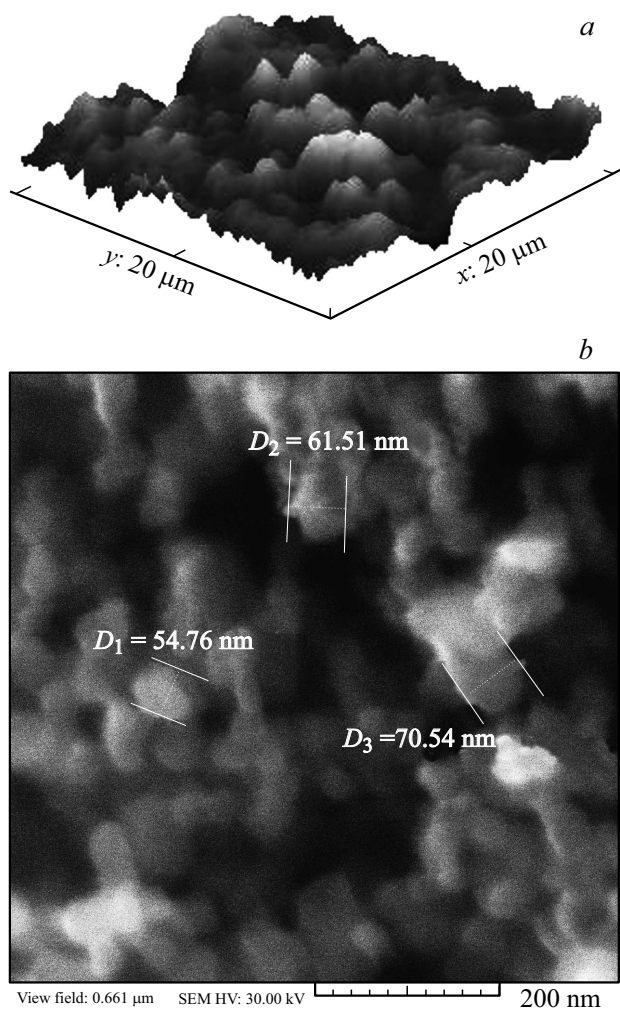
| Полупроводник | $n, \text{cm}^{-3}$    | $E_g, \text{eV}$ | $\varepsilon/\varepsilon_0$ | $m/m_0$ | $\lambda_r, \mu\text{m}$ | $\lambda_p, \mu\text{m}$ |             | $\Lambda, \text{nm}$ | $n_c, \text{cm}^{-3}$  | $\lambda_p^*, \mu\text{m}$ |
|---------------|------------------------|------------------|-----------------------------|---------|--------------------------|--------------------------|-------------|----------------------|------------------------|----------------------------|
|               |                        |                  |                             |         |                          | расчет                   | эксперимент |                      |                        |                            |
| InSb          | $5 \cdot 10^{17}$      | 0.18             | 17                          | 0.012   | 6.9                      | 23                       | 22          | $\sim 36$            | $\sim 2 \cdot 10^{16}$ | $\sim 110$                 |
| InAs          | $2 \cdot 10^{18}$      | 0.36             | 15                          | 0.025   | 3.5                      | 17                       | 16          | $\sim 25$            | $\sim 7 \cdot 10^{16}$ | $\sim 90$                  |
| PbS           |                        | 0.38             | 17                          | 0.055   | 3.1                      |                          |             | $\sim 22$            | $\sim 1 \cdot 10^{17}$ | $\sim 100$                 |
| GaAs          | $2 \cdot 10^{18}$      | 1.43             | 13                          | 0.055   | 0.9                      | 21                       | 22          | $\sim 17$            | $\sim 2 \cdot 10^{17}$ | $\sim 60$                  |
| Si            | $\sim 5 \cdot 10^{19}$ | 1.12             | 11                          | 0.5     | 1.1                      | $\sim 10$                | 10          | $\sim 5$             | $\sim 8 \cdot 10^{18}$ | $\sim 25$                  |

Примечание.  $n$  — концентрация электронов в зоне проводимости (по данным сертификата на материал),  $\varepsilon/\varepsilon_0$  — относительная диэлектрическая проницаемость,  $E_g$  — ширина запрещенной зоны,  $\lambda_r [\mu\text{m}] = 1.24/E_g [\text{eV}]$  — „красная“ граница спектра собственного поглощения,  $m/m_0$  — отношение эффективной массы электрона в зоне проводимости к его массе „покоя“,  $\lambda_p$  — длина волны плазменного резонанса,  $\Lambda = h(2mE)^{-1/2}$  — длина волны де Бройля для электрона ( $h$  — постоянная Планка,  $E$  — энергия электрона, отсчитанная от уровня Ферми),  $n_c = \Lambda^{-3}$  — критическое (для кулоновского взаимодействия) значение концентрации электронов,  $\lambda_p^*$  — расчетные крайние значения длины волны плазменного резонанса.

задачи регистрации и получения излучений в дальней инфракрасной и терагерцевой областях спектра.

Целью настоящей работы является исследование плазменного отражения и поглощения в широком спектральном диапазоне (от 1 до 25  $\mu\text{m}$ ) на мультимерном слое узкозонных полупроводников электронной проводимости InSb, InAs и PbS. Для сопоставления свойств проведены измерения на слоях относительно широкозонных арсенида галлия и кремния и монозеренной поверхности подложек InSb, InAs и GaAs. И использованные сведения из литературных источников [4–7], сертификатов и полученные в работе данные о свойствах и параметрах материалов и структур приведены в таблице.

Мультимерная структура представляла собой электроосажденный на стеклянную подложку с ITO слой толщиной 5–10  $\mu\text{m}$  предварительно седиментированных частиц InSb, InAs, GaAs, Si округлой формы (1–3  $\mu\text{m}$ ), изготовленных путем мелкодисперсного дробления пластин на шаровой мельнице Pulverisette-7, и близких к кубической форме наночастиц PbS (40–70 nm), полученных в результате химической реакции гидроксида натрия и нитрата свинца в водном растворе. Конт-



**Рис. 1.** Микроизображения образцов. *a* — типичная СТМ-3D-топограмма мультизеренного слоя, *b* — СЭМ-изображение нанопорошка PbS с определением характерного размера зерен.

роль формы и размеров частиц в мультимеренном слое проводился на сканирующем туннельном микроскопе Nanoeducator-2, NT-MDT (СТМ-изображение, рис. 1, *a*) и на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ-изображение, рис. 1, *b*).

Монозеренная структура InSb, InAs, GaAs в виде монослоя субмикронных зерен игольчатой формы с размерами 100–400 nm создавалась при шлифовке алмазным порошком М1 поверхности монокристаллических пластин.

Исследования проводились на приставках зеркального отражения. В ближнем ИК-диапазоне использовался спектральный комплекс на базе монохроматора МДР-41 со сменными дифракционными решетками — 750 lines/mm (0.8–2 μm) и 600 lines/mm (1–2.5 μm). В качестве источника излучения использовалась галогеновая лампа, а приемником служил фотоприемник на основе PbS (1–2.5 μm). Для регистрации спектров отражения в области 2.5–25 μm применялся ИК-фурье-спектрометр Nicolet 6700. Эталон с отражением, близким к 100%, служило золотое зеркало. Обработка результатов измерений осуществлялась в программном пакете Origin Pro 8 методом Савицкого–Голея с использованием полинома второго порядка.

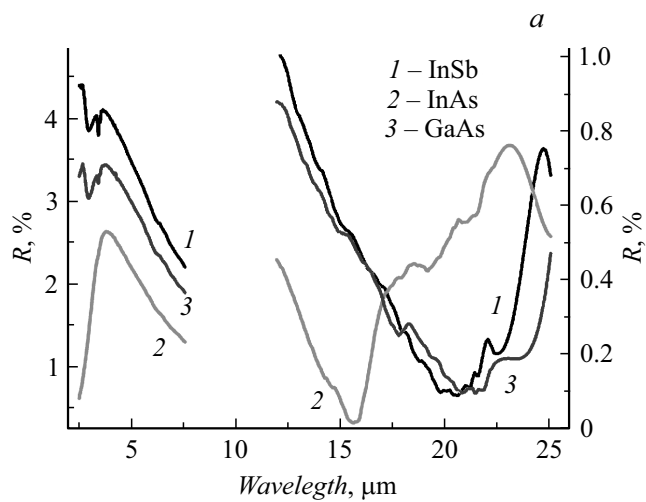
Измерения методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) проводились на ИК-фурье-спектрометре Nicolet 6700 с использованием приставки, позволяющей максимально снизить рассеяние света за счет плотного контакта образца с оптически более плотной средой.

Анализ спектра отражения в области плазменного резонанса выполнялся с помощью основных соотношений для круговой частоты  $\omega_p$  и длины волны  $\lambda_p$  в полупроводниках [3,8]

$$\omega_p^2 = nq^2(m\varepsilon)^{-1}, \quad \lambda_p = 2\pi c/\omega' = 2\pi c q^{-1} n^{-1/2} (m\varepsilon)^{1/2},$$

где  $q$  — заряд электрона,  $c$  — скорость света,  $\varepsilon$  — абсолютная диэлектрическая проницаемость.

На рис. 2, *a* приведены типичные спектральные характеристики отражения от мультимеренного слоя в средней ИК-области. Характеристики отражения от тонкошлифованной поверхности пластин имели аналогичный вид (не приведены). При этом степень отражения от подложки была выше, чем от мультимеренного слоя.



**Рис. 2.** Спектры отражения: *a* — мультизеренных слоев в средней ИК-области, *b* — монокристаллической поверхности пластин в ближней ИК-области.

Область плазменного резонанса (рис. 2, *a*) по характеру поведения кривых соответствовала известным результатам [4], а значения длины волны  $\lambda_p$  минимума отражения, обусловленного резонансным поглощением, хорошо коррелировали с параметрами полупроводников  $m/m_0$ ,  $n$ ,  $\epsilon$ . При этом литературные данные и экспериментальные значения для  $m/m_0$  совпали. Важно отметить, что метод плазменного резонанса дает надежные доказательства того, что в рассматриваемых полупроводниках определяющими эффектом являются суперлегкие ( $m/m_0 \ll 1$ ) электроны

Плазменный резонанс в полупроводниках начинает проявляться при условии возникновения взаимодействия электронов в зоне проводимости, т. е. тогда, когда перекрываются их волновые функции. Это означает, что средние расстояния между электронами в этом случае должны быть примерно равны их длине волны де Бройля  $\Lambda$ , и соответственно концентрация электронов в материале равна  $\sim \Lambda^{-3}$ . Это значение концентрации, характерное для каждого материала, можно назвать крайним (критическим), выше которого и проявляется плазменный резонанс.

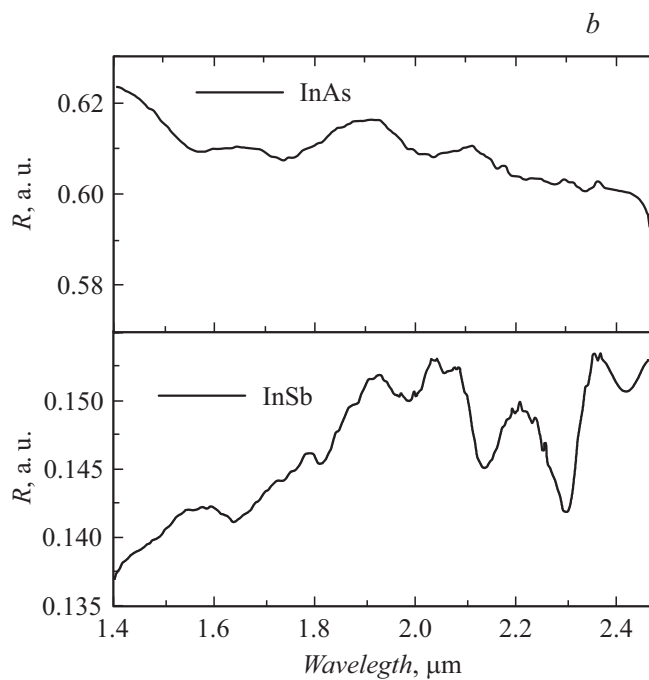
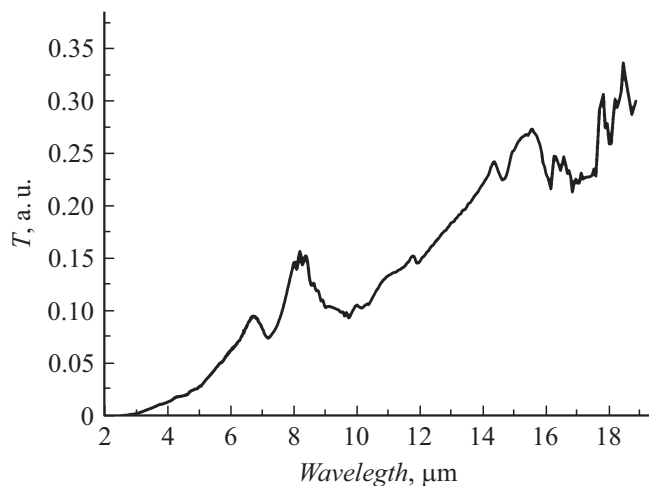


Рис. 2 (продолжение).

В таблице приведены рассчитанные и экспериментальные значения параметров. При расчетах значения энергии электронов в зоне проводимости вычислялись с помощью формулы ферми-статистики по паспортным данным для концентрации  $n$  в полупроводниках. Из таблицы следует, что для узкозонных полупроводников характерны относительно низкие значения  $n_c$  (например, для InSb  $n_c = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ). Вычисленные значения длин волн резонансного поглощения при этом могут достигать  $100 \mu\text{m}$  в терагерцевом диапазоне.

На всех образцах были исследованы спектральные области собственного поглощения, которое проявлялось в виде провалов на кривых отражения (например, для InAs на рис. 2, *a*) либо горбов на кривых поглощения (рисунки не приведены). Значения „красной“ границы  $\lambda_r$  области собственного поглощения представлены в таблице.



**Рис. 3.** Спектр пропускания (НПВО) мультизеренного слоя PbS.

На рис. 2, *b* приведены спектры отражения от поверхности подложек InSb и InAs до красной границы собственного поглощения — в интервале длин волн 1.4–2.5  $\mu\text{m}$ . В самом узкозонном полупроводнике InSb наблюдается поглощение в области 2.1–2.3  $\mu\text{m}$ . Наличие этой спектральной области поглощения, насколько нам известно, не отмечалось ранее в литературе. Предположительно оно может быть связано с электронными переходами в состояниях кулоновского взаимодействия суперлегких электронов, которое проявляется в виде дискретных уровней с минимальной энергией электронов в полупроводнике со структурой кубической решетки:  $E_l \sim 12q(\epsilon\Lambda)^{-1}$  [1]. Вычисление значений энергии поглощаемых электронами фотонов приводит для InSb к величине  $E_l = 0.55 \text{ eV}$ , т.е. длине волны 2.25  $\mu\text{m}$ , хорошо совпадающей с экспериментальным значением (рис. 2, *b*).

На мультизеренном слое PbS не удалось надежно наблюдать сигнал отражения, и был использован более чувствительный метод НПВО. На рис. 3 представлен спектр пропускания для мультизеренного слоя PbS, где наблюдается несколько минимумов, которым соответствуют максимумы поглощения 17, 10, 7  $\mu\text{m}$ . Спектральная зависимость

на рис. 3 не соответствует обычно получаемым картинам: плазменно-резонансным, подобным приведенным на рис. 2, *a*, или интерференционным [9].

С учетом того, что для PbS  $m/m_0 \ll 1$  и  $\Lambda$  может иметь относительно большие значения, его наночастицы размером 50–70 nm (рис. 1, *b*) можно рассматривать как квантовые точки. Тогда можно считать, что значения энергии электронных переходов должны подчиняться правилам квантования для квантовых точек с размером  $a$ , и энергетический спектр подчиняется формуле [10]

$$2^{-1}h^2m^{-1}a^{-2}(i^2 + k^2 + l^2),$$

где  $i, k, l = 1, 2, 3, \dots$  — числа, соответствующие номерам уровней (подзон) переходов. Вычисления по этой формуле для значений  $m = 0.055m_0$  и  $a = 50$  nm дают ряд величин максимумов поглощения для первых четырех разрешенных уровней (подзон): 34, 17, 10, 7  $\mu\text{m}$ , что хорошо согласуется с минимумами пропускания на рис. 3 (минимум 34  $\mu\text{m}$  аппаратно не разрешен).

Таким образом, в узкозонных полупроводниках с суперлегкими электронами в зоне проводимости при их концентрации, превышающей некое крайнее значение  $n_c$ , связанное с величиной длины волны де Бройля  $\Lambda$  для электрона соотношением  $n_c \sim \Lambda^{-3}$ , проявляется плазменно-резонансное отражение, специфика которого состоит в том, что оно может быть длинноволновым, вплоть до 100  $\mu\text{m}$ . В длинноволновой области ( $\lambda > 15 \mu\text{m}$ ) степень отражения от мультимерного слоя существенно меньше, чем от мелкозернистой (шлифованной) поверхности пластин. Наблюдаемый дополнительный максимум поглощения 2.1–2.3  $\mu\text{m}$  для самого узкозонного полупроводника InSb можно объяснить в модели оптического возбуждения кулоновски взаимодействующих электронов. В слое наночастиц PbS наблюдаются минимумы пропускания (максимумы поглощения), которые можно объяснить электронными переходами по правилам квантования энергии для квантовых точек.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-07-00226.



## Список литературы

- [1] Жуков Н.Д., Глуховской Е.Г., Мосияш Д.С. // ФТП. 2016. Т. 50. В. 7. С. 911–917.
- [2] Глуховской Е.Г., Жуков Н.Д. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. В. 14. С. 47–53.
- [3] Роках А.Г., Биленко Д.И., Шишкин М.И., Скапцов А.А., Вениг С.Б., Матасов М.Д. // ФТП. 2014. Т. 48. В. 12. С. 1602–1606.
- [4] Маделунг О. Физика полупроводниковых соединений элементов III и V групп. М.: Мир, 1967. 477 с.
- [5] Зимин С.П., Горлачев Е.С. Наноструктурированные халькогениды свинца. Ярославль: ЯРГУ, 2011. 232 с.
- [6] Лукашин А.В., Елисеев А.А. Синтез полупроводниковых наночастиц сульфида свинца и сульфида кадмия. М.: МГУ, 2011. 38 с.
- [7] Dixon J.R., Riedl H.R. // Phys. Rev. 1965. V. 140. N 4A. P. A1283–A1291.
- [8] Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А., Зотов А.В., Катаяма М. Введение в физику поверхности. М.: Наука, 2006. С. 116.
- [9] Панов М.Ф., Томаев В.В. // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 4. С. 543–552.
- [10] Драгунов В.П., Неизвестный И.Г., Гридчин В.А. Основы наноэлектроники. М.: Физматкнига, 2006. 496 с.