

## Комбинационное рассеяние света в эвтектическом композите InSb–MnSb

© И.Х. Мамедов<sup>1</sup>, Д.Г. Араслы<sup>2</sup>, Р.Н. Рагимов<sup>2</sup>, А.А. Халилова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Национальная академия авиации Азербайджана,  
Az-1045 Баку, Бина, Азербайджан

<sup>2</sup> Институт физики Национальной академии наук Азербайджана,  
Az-1143 Баку, Азербайджан

E-mail: rashad@physics.science.az

Поступила в Редакцию 18 ноября 2019 г.

В окончательной редакции 4 декабря 2019 г.

Принята к публикации 4 декабря 2019 г.

Изучены спектры комбинационного рассеяния света объемных образцов эвтектического композита InSb–MnSb и их тонких пленок, полученных методом мгновенного испарения. В спектрах комбинационного рассеяния света объемных образцов наблюдаются ТО- и LO-моды InSb на частотах 179.5 и 192.4 см<sup>-1</sup>, а также пики на частотах 122, 127, 167, 211, 245.5 см<sup>-1</sup>, близкие к теоретическим данным о фоновых частотах для MnSb, имеющимся в литературе. В спектре комбинационного рассеяния света пленок ТО-мода смещена в сторону меньших энергий — 178 см<sup>-1</sup>, а LO-мода более высоких — 196 см<sup>-1</sup>. Высокочастотное смещение LO-моды в композите по сравнению с ее значением в InSb, возможно, обусловлено наличием деформации на границе матрица–включение, а также вкладом рассеяния на поверхностных фононах.

**Ключевые слова:** эвтектический композит, тонкие пленки, комбинационное рассеяние света.

DOI: 10.21883/FTP.2020.04.49137.9315

### 1. Введение

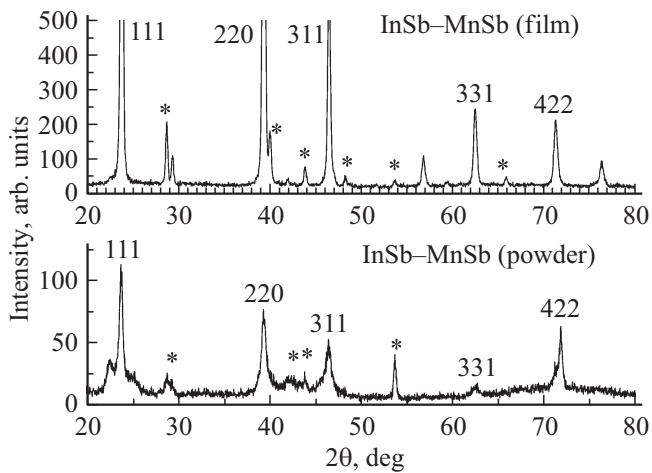
Эвтектические композиты на основе полупроводниковых соединений III–V групп и 3d — элементов группы железа обладают необычными и практически важными свойствами, делающими их перспективными объектами как для фундаментальных, так и для прикладных исследований. В частности, InSb–MnSb — это двухфазная система полупроводник–ферромагнит, содержащий магнитные включения MnSb в виде игл длиной 50–100 мкм, диаметром 1.0 мкм, плотностью  $8 \cdot 10^4$  см<sup>-2</sup>. В работах [1–5] в широком температурном интервале были проведены комплексные исследования кинетических параметров при различных взаимных направлениях электрического тока, магнитного поля, теплового потока, давления и магнитных включений в эвтектиках на основе полупроводников InSb и GaSb. Обнаружена анизотропия физических свойств и выявлены особенности механизмов электронных и фоновых процессов, определена роль включений, а также межфазных слоев вокруг них в транспортные свойства. Имеется много публикаций, посвященных синтезу и изучению магнитных свойств этих эвтектик [6–11]. Однако динамические характеристики недостаточно исследованы. Известно, что для определения механизмов теплопроводности, теплоемкости, температуропроводности, теплового расширения, поглощения звука и других свойств необходимо знание фоновых спектров. В качестве метода исследования оптических фононов в полупроводниковых структурах широко применяется метод комбинационного рассеяния света (КРС). Спектр оптических фононов, особенно пленок композитов полупроводник–ферромагнетик, пред-

ставляет самостоятельный интерес. В связи с интенсивным развитием исследований нанокompозитных материалов особое внимание уделяется учету межфазных взаимодействий [12,13]. В них наряду с эффектом размерного квантования может существовать и рассеяние поверхностных фононов на границе раздела нанокристаллических включений и матрицы. Известно также, что спектр оптических фононов в эвтектических композитах зависит от свойств матрицы и от метода получения.

В данной работе изучены спектр комбинационного рассеяния света массивных образцов эвтектического композита InSb–MnSb и их пленок, полученных методом мгновенного испарения.

### 2. Эксперимент и обсуждение

Пленки InSb–MnSb были получены методом мгновенного испарения [14] из предварительно синтезированного эвтектического композита InSb–MnSb. Антимонид индия *n*-типа проводимости с концентрацией электронов  $2 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup> получен сплавлением компонент в стехиометрических количествах с последующей горизонтальной зонной очисткой. Эвтектика InSb с 6.5 мол% MnSb получена вертикальным методом Бриджмена (скорость передвижения фронта кристаллизации 1 мм/мин) [15]. Композит при комнатной температуре имел концентрацию дырок  $1.6 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>. В зависимости от требуемой толщины пленки полученный композит измельчался в порошок размерами зерен 100–300 мкм и загружался в устройство для подачи на испаритель. Процесс подачи осуществлялся со скоростью 12 мг/с по наклонному



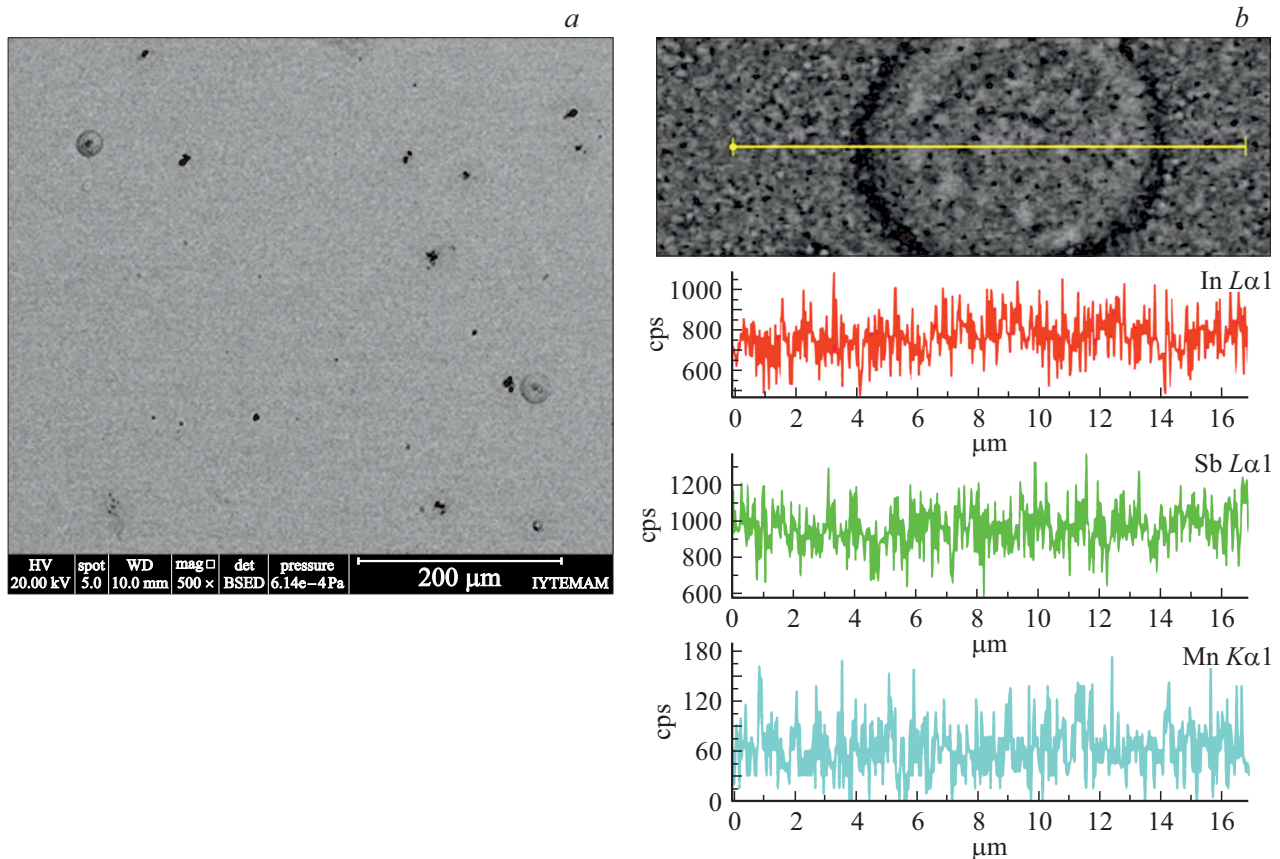
**Рис. 1.** Дифрактограммы объемного образца и тонкой пленки InSb–MnSb. Интенсивные линии соответствуют InSb, а обозначенные звездочкой — соединению MnSb.

желобу на вольфрамовый испаритель, раскаленный до  $2000^{\circ}\text{C}$  в вакууме  $5 \cdot 10^{-5}$  Па. При этом происходило мгновенное испарение порошка и его осаждение на подложку из стекла, находящегося на расстоянии 10 см над испарителем. Пленка с подложкой имели температуру

$300^{\circ}\text{C}$  и после остывания до комнатной температуры снимались из устройства.

Сравнительные рентгendifракционные спектры пленок и объемных образцов при комнатной температуре, полученные на дифрактометре Advance-8D с  $\text{CuK}\alpha$ -излучением (рис. 1), подтверждают идентичность их составов и двухфазность структуры пленок. С помощью высоко разрешающего электронного микроскопа „FEI Quanta FEG EDS-system-Oxford Inca X-act“ определены микроструктура и элементный состав пленки (рис. 2). Из рисунков видно, что на поверхности пленки равномерно распределены мелкие и в малом количестве большие образования круглой формы, состав которых отличается в пределах 5–10%.

Топография поверхности пленки была изучена с помощью атомно-силового микроскопа „NT-206 Microtest machines Co“ в контактном режиме с использованием „Micromasch CSC-38“. Обработка с помощью программы „Surface Splore“ по методике [16,17] показала равномерно распределенные образования размерами 40–80 нм и высотой 50–100 нм (рис. 3). Удельная концентрация поверхностных элементов  $50 \text{ мкм}^{-2}$ . Среднеарифметическая и среднеквадратичная шероховатости поверхности были 9.4 и 12.2 нм соответственно. Сканированием с разных участков поверхности пленки обнаружены также структуры размерами 0.5–2 мкм округлой формы. Кроме



**Рис. 2.** *a* — микроструктура пленки InSb–MnSb. *b* — элементный состав пленки InSb–MnSb.

указанных особенностей топографии на поверхности в нескольких местах наблюдаются мелкие одиночные структуры, что, по-видимому, связано с наличием локальных дефектов на поверхности подложки. Среднее значение фрактальной размерности, вычисленное методом горизонтальных сечений (площадь-параметр), составляет 2.82, что подтверждает равномерность нанесения покрытия.

Выявление существования различных фаз и типов микроструктур в этих пленках проведено исследованиями спектров КРС. Известно, что анализ спектров КРС дает информацию о динамике кристаллической решетки, структуре и химических связях, а также о микродефектах в малых количествах.

Спектры КРС образцов были получены на установке „S & I Germany, based on Princeton Instruments USA“ при возбуждении лазерами с  $\lambda = 633$  и  $488$  нм в геометрии обратного рассеяния. Диаметр падающего лазерного луча был 5 мкм. Приемником излучения служил охлажденный жидким азотом CCD детектор, работающий в режиме счета фотонов. Мощность лазерного луча была 8 мВт. Спектральное разрешение составляло  $0.5 \text{ см}^{-1}$ .

Из-за отсутствия информации о спектрах композита InSb–MnSb проведен сравнительный анализ спектров КРС пленок композита InSb–MnSb и его объемных кристаллов. На рис. 4 приведен спектр КРС объемного образца InSb–MnSb при комнатной температуре. В эксперименте диаметр возбуждающего лазерного луча  $\sim 5$  мкм и глубина его проникновения 15–20 нм, поэтому сигнал записывается с этого объема. Идентификация пиков КРС проведена на основе структуры композита InSb–MnSb, которая состоит из полупроводниковой матрицы InSb, параллельно ориентированных в матрице магнитных включений MnSb и межфазной зоны на границе фаз. Следует отметить, что имеется много работ по исследованию КРС как монокристаллов InSb [18–21], так и его квантовых точек в разных матрицах [13,18,20–22]. Спектр КРС соединения InSb, как и других полупроводников со структурой цинковой обманки, в центре зоны Бриллюэна ( $q = 0$ ) состоит из оптических продольных (ЛО) и поперечных (ТО) фононов. По правилам отбора в нем разрешено рассеяние ЛО-фононов в ориентации  $\langle 100 \rangle$ , а ТО-фононов —  $\langle 110 \rangle$ . В ориентации  $\langle 111 \rangle$  возможно присутствие ТО- и ЛО-мод. Отношение интенсивностей пиков ЛО- и ТО-фононов является показателем степени упорядочения симметрии кристалла. В спектре КРС кристаллического InSb при комнатной температуре поперечные и продольные моды наблюдаются на частотах  $\omega_{\text{ТО}} = 179.8 \text{ см}^{-1}$  и  $\omega_{\text{ЛО}} = 190 \text{ см}^{-1}$  [18]. Аналогичные частоты были получены и в работах [19–21]. В работе [19] при механическом и лазерном нарушении поверхности полупроводника InSb с ориентацией  $\langle 100 \rangle$  в КРС кроме разрешенных ЛО-фононов ( $191 \text{ см}^{-1}$ ) обнаружено появление пиков запрещенных ТО-фононов ( $182 \text{ см}^{-1}$ ). Авторы эти изменения в спектре КРС связывают со структурным беспорядком, вызванным термическим и

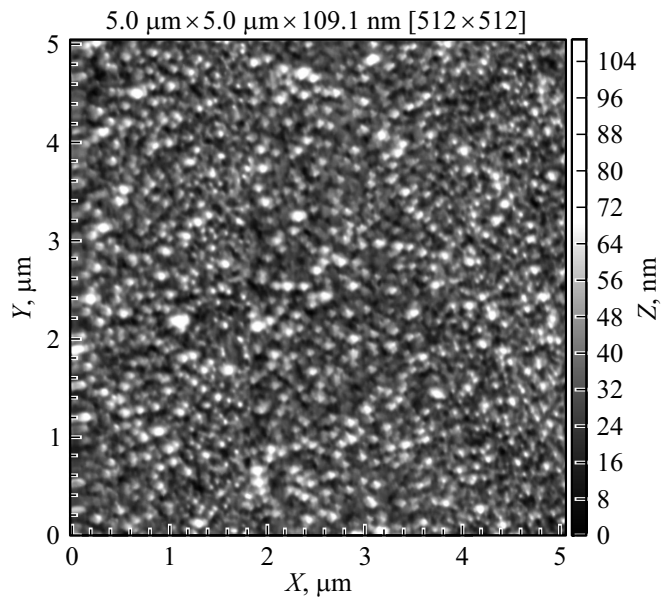


Рис. 3. Топография поверхности пленки InSb–MnSb.

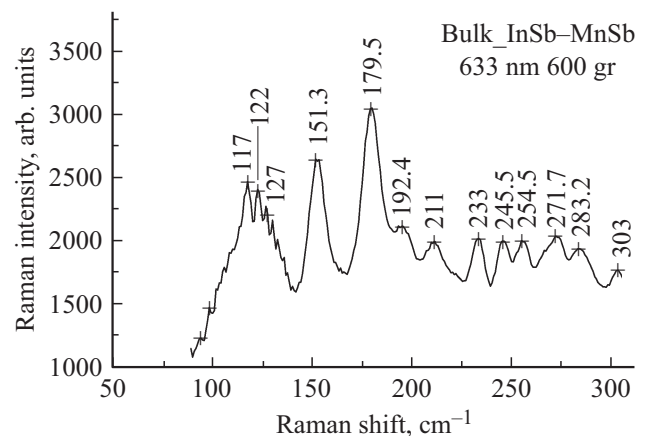


Рис. 4. Спектр КРС объемного образца InSb–MnSb при 300 К.

механическим воздействием. Кроме того, показано, что термическое воздействие в InSb приводит к появлению атомов сурьмы на поверхности.

Результаты изучения оптических фононов квантовых точек InSb, синтезированных различными методами и в разных матрицах методом КРС, приведены в работах [13,20–23]. Квантовые точки InSb на подложке InP изучены в работе [21], в спектрах КРС наблюдались поперечные и продольные моды на частотах 181 и  $192 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Показано, что смещение этих частот по сравнению с частотами ТО- и ЛО-мод в кристаллах InSb в области высоких частот обусловлено наличием одноосных и гидростатических напряжений. Однако при закрытии квантовых точек слоем InP в спектре наблюдался только ЛО-фононный пик на частоте  $195 \text{ см}^{-1}$ . Отсутствие ТО-моды авторы связывают с остаточной деформацией в слое InP. Однако, в спектре нанокристаллитов InSb [22] в матрице  $\text{SiO}_2$  наблюдался

только один широкий пик на частоте  $180\text{ см}^{-1}$ , идентифицированный как суперпозиция ТО- и LO-фононов в InSb. Пик, доминирующий в спектре КРС для нанокристаллов InSb в матрице  $\text{SiO}_2$ , соответствует моде поперечного оптического фонона в кристаллическом InSb, а пик LO-фононов меньшей интенсивности наблюдается при  $188\text{ см}^{-1}$  и связывается с уменьшением длины связи In–Sb в квантовой точке InSb. В работе [13] исследованы спектры КРС пленок  $\text{SiO}_2$ , содержащих сферические нанокристаллы InSb, полученные методом ионно-лучевого синтеза с последующим отжигом при  $T = 800\text{--}1000^\circ\text{C}$ . В спектре КРС ТО- и LO-фононные моды нанокристаллов InSb обнаружены на частотах  $187$  и  $195\text{ см}^{-1}$  соответственно. Анализ влияния квантово-размерного эффекта, механических напряжений, частоты поверхностного фонона, а также рассеяния на частоте Фрелиха показал, что частота  $195\text{ см}^{-1}$  соответствует LO-фонону нанокристаллов, гидростатически сжатых в матрице  $\text{SiO}_2$ , а мода  $187\text{ см}^{-1}$  — резонансу на частоте Фрелиха.

В спектре КРС (рис. 4) объемного образца наблюдаемые нами пики на частотах  $179.5$  и  $192.4\text{ см}^{-1}$  близки к поперечной (ТО) и продольной (ЛО) модам оптических фононов InSb [18–20]. Как видно, доминирующий пик в спектре — ТО-фононы, а отношение интенсивностей пиков LO- и ТО-мод мало, что свидетельствует о структурном беспорядке в образце. Разница частот оптических фононов  $12.9\text{ см}^{-1}$ , что больше разницы ТО- и LO-фононов ( $\sim 11\text{ см}^{-1}$ ), приведенной в литературе. Смещение LO-моды в высокочастотную область, по-видимому, связано с наличием напряжения на границе включений и матрицы. Наряду с пиками ТО- и LO-фононов в спектре КРС в низкочастотной области доминируют моды на частотах  $117$  и  $151\text{ см}^{-1}$ , вероятнее всего, связанные с фононными модами сурьмы, возникающими при синтезе эвтектики InSb–MnSb [15]. Отметим, что такие моды наблюдались и в спектрах InSb и GaSb [24] и они характеризуются как моды  $E_g$  и  $A_{1g}$  оптических фононов первого порядка в кристаллической сурьме. Однако в исследованных нами объемных образцах отношение интенсивностей пиков Sb–Sb/InSb<sub>ТО</sub> мало, что указывает на присутствие небольшого избытка сурьмы на поверхности эвтектики InSb–MnSb. Наряду с этими модами в спектре (рис. 4) обнаружено множество четких пиков при:  $122, 127, 211, 233, 245.5, 254.5, 271.7, 283.2, 303\text{ см}^{-1}$ . Сравнение этих пиков с литературными данными для MnSb, полученными в работе [25] при исследовании полупроводника  $\text{ZnSnSb}_2$ , легированного Mn и с приведенными там расчетными данными [26] показывает, что частоты  $122, 127, 211, 245.5$  и  $271.7\text{ см}^{-1}$  близки к фононным частотам MnSb.

На рис. 5 представлен спектр КРС пленки композита InSb–MnSb толщиной  $1\text{ мкм}$  при  $300\text{ К}$ . Как видно, в спектре пленки по сравнению с объемным кристаллом происходит уменьшение интенсивности и уширение фононных пиков. Это указывает на нарушение симметрии, вызванное дефектами и внутренней деформацией, что

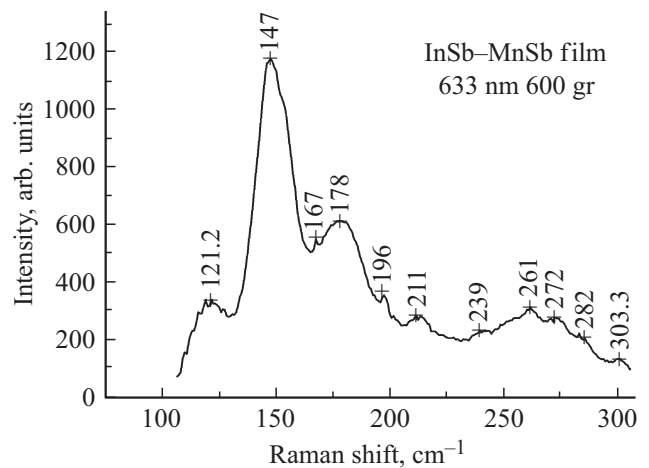


Рис. 5. Спектр КРС пленки InSb–MnSb толщиной  $1\text{ мкм}$  при  $300\text{ К}$ .

присуще тонким пленкам. Пик при  $178\text{ см}^{-1}$  может быть идентифицирован как ТО-мода, смещенная в сторону меньших энергий, а LO-мода наоборот сдвинута в сторону более высоких частот ( $196\text{ см}^{-1}$ ). Сдвиг LO-фононов по сравнению с ее значением в объемном кристалле в сторону увеличения энергии, по-видимому, связан с влиянием деформации на границе раздела между включением и матрицей, а также вкладом рассеяния на поверхностных фононах. Такая деформация в пленках в отличие от объемного образца более сильная. Это, возможно, связано с большим количеством включений в тонких пленках, что приводит к увеличению их поверхности, обуславливающее сильное рассеяние фононов на границе матрица-включение. Следует отметить, что в спектре пленки имеется интенсивный пик сурьмы при  $147\text{ см}^{-1}$ , что указывает на увеличение ее концентрации. Итак, наблюдаемые частоты  $122, 127, 167, 211, 233, 245.5, 271.7, 283\text{ см}^{-1}$  как в объемных кристаллах эвтектики InSb–MnSb, так и пленках, возможно, связаны с колебательными модами MnSb.

### 3. Заключение

Проведены рентгенодифракционный и микроструктурный анализы, исследованы топография поверхности и КРС тонких пленок эвтектического композита InSb–MnSb, полученных методом мгновенного испарения. Проведен сравнительный анализ спектров КРС объемных кристаллов и пленок при комнатной температуре. Установлено, что наблюдаемые в спектрах КРС объемных образцов пики  $179.5\text{ см}^{-1}$  и  $192.4\text{ см}^{-1}$  относятся к ТО- и LO-модам кристалла InSb, а пики  $122, 127, 167, 211, 245.5\text{ см}^{-1}$  близки к имеющимся в литературе теоретическим данным о фононных частотах для MnSb. Высокочастотное смещение LO-моды в композите по сравнению с его значением в кристалле InSb связано с наличием деформации на гра-



нице полупроводник–ферромагнетик. В спектре КРС пленок по сравнению с объемным кристаллом происходит уменьшение интенсивности и уширение фоновых пиков. Пик при  $178\text{ см}^{-1}$  идентифицирован как ТО-мода, смещенная в сторону меньших энергий, а пик при  $196\text{ см}^{-1}$  как LO-мода, сдвинутая в сторону более высоких частот. Сдвиг LO-мод пленки по сравнению с ее значением в объемном кристалле на  $3.6\text{ см}^{-1}$  в сторону увеличения энергии, по-видимому, обусловлен деформацией на границе между включением и матрицей, а также вкладом частот поверхностных фононов.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] И.Х. Мамедов, Д.Г. Араслы, А.А. Халилова, Р.Н. Рагимов. Неорг. матер., **52**, 468 (2016).
- [2] M.I. Aliyev, A.A. Khalilova, D.H. Arasly, R.N. Rahimov, M. Tanoglu, L. Ozyuzer. J. Phys. D: Appl. Phys., **36**, 2627 (2003).
- [3] М.И. Алиев, Д.Г. Араслы, Р.Э. Гусейнов, Р.М. Джаббаров. Неорг. матер., **15** (8), 1320 (1979).
- [4] И.Х. Мамедов, Д.Г. Араслы, А.А. Халилова, Р.Н. Рагимов. Неорг. матер., **55** (4), 350 (2019).
- [5] M.I. Aliyev, D.H. Arasly, R.N. Rahimov, A.A. Khalilova, I.Kh. Mammadov, R.M. Jabbarov. Transactions of Azerbaijan National Academy of Sciences, Physics and Astronomy, **27** (2), 72 (2007).
- [6] С.Ф. Маренкин, А.В. Кочура, И.В. Федорченко, А.Д. Изотов, М.Г. Васильев, В.М. Трухан, Е.В. Шелковая, О.А. Новодворский, О.А. Желудкевич. Неорг. матер., **52** (3), 309 (2016).
- [7] V.A. Ivanov, O.N. Pashkova V.P. Sanygin. JMMM, **310** (2), 2132 (2007).
- [8] L. Magerusan, I.G. Deac, E. Dorolti, M. Coldea, V. Rednic, M. Neumann. Cent. Eur. J. Phys., **8** (4), 620 (2010).
- [9] В.М. Новоторцев, А.В. Кочура, С.Ф. Маренкин, И.В. Федорченко, С.В. Дорогунов, А. Lashkul, E.I. Lahderanta. ЖНХ, **56** (12), 2038 (2011).
- [10] А.И. Дмитриев, А.В. Кочура, А.П. Кузьменко, Л.С. Паршина, О.А. Новодворский, О.Д. Храмова, Е.П. Кочура, А.Л. Васильев, Б.А. Аронзон. ЖЭТФ, **154** (3), 613 (2018).
- [11] A. Kochura, S. Marenkin, O. Novodvorsky, V. Mikhalevsky, A. Davidov, M. Shakhov, E. Lahderanta, V. Zakhvalinskii, A. Kuzmenko. EPJ Web Conf., **185**, 06003 (2018).
- [12] И.Е. Тыщенко, В.А. Володин, В.П. Попов. ФТП, **53** (4), 502 (2019).
- [13] D. Chen, C. Li, Z. Zhu, J. Fan, S. Wei. Phys. Rev. B, **72**, 075341 (2005).
- [14] А.С. Борухович, Н.И. Игнатьева, А.И. Галяс, К.И. Янушкевич, А.И. Стогний. Патент РФ № 2387047 (2007).
- [15] A. Muller, M. Wilhem. J. Phys. Chem. Solids, **26** (12), 2021 (1965).
- [16] I.S. Tashlykov, S.M. Baraishuk. J. Non-Ferrous Metals, **49**, 303, (2008).
- [17] И.Х. Мамедов, С.М. Барайшук, Д.Г. Араслы, А.А. Халилова, Т.М. Ткаченко, А.И. Галяс, Р.Н. Рагимов. Матер. междунар. науч. конф. „Актуальные вопросы прикладной физики и энергетики“ (Сумгаит, Азербайджан, 2018) с. 169.
- [18] W. Kiefer, W. Richter, M. Cardona. Phys. Rev. B, **12** (6), 2946 (1975).
- [19] M.R. Joys, P.S. Pizaru, R.G. Jasinevicius, R.E. Samad, W. Rossi, N.D. Vieira. J. Appl. Phys., **100**, 053518-4 (2006).
- [20] K. Aori, E. Anastassakis, M. Cardona. Phys. Rev. B, **30**, 681 (1984).
- [21] Y.G. Armelles, T. Utzmeier, P.A. Postigo, F. Briones, J.C. Ferrer, P. Peiro, A. Cornet. J. Appl. Phys., **81**, 6339 (1997).
- [22] B. Capoen, V.Q. Lam, S. Turrell, L.P. Vilcot, F. Beclin, Y. Jestin, M. Bouazaoui. J. Non-Cryst. Sol., **351**, 1819 (2005).
- [23] I.H. Campbell, P.M. Fauchet. Solid State Commun., **58**, 739 (1986).
- [24] S.G. Kim, H. Asahi, M. Seta, J. Takizawa, S. Emura, R.K. Soni, S. Gonda, H. Tanoue. J. Appl. Phys., **74**, 579 (1993).
- [25] M. Romcevic, M. Gilic, L. Kilanski, W. Dobriwolski, I.V. Fedorchenko, S.F. Marenkin, N. Romevic. J. Raman Spectroscopy, **49**, 1678 (2018).
- [26] X.Y. Chong, Y.H. Jiang, R. Zhou, J. Feng. Phys. Rev. B, **91**, 224309 (2016).

Редактор А.Н. Смирнов

### Raman spectrum of InSb–MnSb eutectic composite

I.Kh. Mammadov<sup>1</sup>, D.H. Arasly<sup>2</sup>, R.N. Rahimov<sup>2</sup>, A.A. Khalilova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Azerbaijan National Academy of Aviation, Az-1045 Baku, Bina, Azerbaijan

<sup>2</sup>Institute of Physics of Azerbaijan National Academy of Sciences, Az-1143 Baku, Azerbaijan

**Abstract** Raman spectra of bulk samples of the InSb–MnSb eutectic composite and their thin films prepared by the flash evaporation method have been studied. In the Raman spectra observed TO and LO modes at frequencies of  $179.5\text{ см}^{-1}$  and  $192.4\text{ см}^{-1}$  correspond to InSb compound and also the peaks at frequencies 122, 127, 167, 211,  $245.5\text{ см}^{-1}$  correspond to theoretical data for MnSb as is well known from literature. The TO mode in the Raman spectra for films is shifted toward lower energies ( $178\text{ см}^{-1}$ ), but the LO mode is higher ( $196\text{ см}^{-1}$ ). The high-frequency shift of the LO mode in the composite with compared its value for InSb is probably due to the presence of deformation at the matrix-inclusion interface, as well as the contribution by surface phonons scattering.