

Комбинационное рассеяние света в пленках PbTe и PbSnTe: фазовые трансформации *in situ* в процессе измерений

© В.А. Володин^{†*}, М.П. Синюков⁺, Д.В. Щеглов⁺⁺, А.В. Латышев⁺⁺, Е.В. Федосенко⁺

⁺ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

^{*} Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

(Получена 22 января 2013 г. Принята к печати 20 февраля 2013 г.)

Пленки PbTe и Pb_{1-x}Sn_xTe, как нелегированные, так и легированные индием, исследованы с применением метода спектроскопии комбинационного рассеяния света. Обнаружено, что поверхность пленок меняется в процессе записи спектров. Из сравнительного анализа полученных нами и литературных данных предположено, что пики при 90, 117 и 138 см⁻¹ связаны с комбинационным рассеянием света на выделениях теллура или оксида теллура. Установлено, что эти пики появляются в пленках Pb_{1-x}Sn_xTe и в пленках PbTe только при легировании индием. Пик при 180 см⁻¹ наблюдается в спектрах всех образцов и не связан с плазмон-фононной модой, природа его до конца не ясна.

1. Введение

Халькогениды свинца и олова PbTe, Pb_{1-x}Sn_xTe относятся к соединениям A^{IV}B^{VI}, которые в нормальных условиях кристаллизуются в кубической структуре типа NaCl. Эти узкозонные полупроводники используются как приемники инфракрасного (ИК) излучения [1], а также перспективны в качестве фотоприемников терагерцового диапазона [2]. При легировании металлами эти соединения приобретают свойства, которые делают их перспективными для создания твердотельных лазеров ИК диапазона. Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) — информативный метод исследования твердых растворов и наноструктур. Однако имеются определенные трудности при исследовании этих соединений методом КРС. PbTe имеет симметрию O_h^5 , колебательные моды которой не активны в КРС. Всякий раз для наблюдения спектров КРС в этих соединениях необходимо создавать условия для нарушения правил отбора по симметрии: понижать симметрию с помощью внешнего электрического поля или одноосного давления; возбуждать локальные колебания вблизи атомов примесей; нарушать кристаллическую структуру путем создания пор в материале и т.д. [3,4] Данная работа посвящена исследованию эпитаксиальных монокристаллических пленок PbTe и Pb_{1-x}Sn_xTe на подложках из ВаF₂ и кремния с буферными слоями ВаF₂. Исследовались как нелегированные, так и легированные индием пленки. Основное внимание уделялось анализу возможных фазовых трансформаций на поверхности пленок, возникающих *in situ* (в процессе измерения спектров) под влиянием лазерного излучения.

2. Эксперимент

Толщины всех исследуемых пленок, выращенных на подложках из ВаF₂ или кремния с буферными сло-

ями ВаF₂, составляли ~ 1 мкм. Исследовались пленки как *n*-, так и *p*-типа проводимости. Концентрация свободных электронов в пленках менялась от $4 \cdot 10^{17}$ до $5 \cdot 10^{18}$ см⁻³. Спектры КРС регистрировались при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния, для возбуждения использовалась линия Ar⁺-лазера с длиной волны 514.5 нм. Использовался спектрометр с тройным монохроматором Т64000 производства компании Horiba Jobin Yvon. Спектральное разрешение было не хуже 1.5 см⁻¹. В качестве детектора использовалась кремниевая матрица фотоприемников, охлаждаемая жидким азотом. Применялась приставка для микроскопических исследований КРС. Мощность лазерного пучка, доходящего до образца, составляла 1–2 мВт. Для того чтобы минимизировать нагрев структур под лазерным пучком, образец помещался дальше фокуса и размер пятна контролируется изменялся от 3 до 30 мкм. Спектрометр КРС принадлежит научно-образовательному комплексу „Наносистемы и современные материалы“ Новосибирского государственного университета. Рельеф поверхности некоторых образцов был изучен с применением атомно-силового микроскопа (АСМ „Solver P47“, НТМДТ, Москва). Использовалось оборудование центра коллективного пользования „Наноструктуры“ СО РАН.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены спектры КРС пленок PbSnTe и PbSnTe(In). Содержание индия достигало 1.5–2%. В спектрах хорошо видны особенности при 89, 117, 138 и 180 см⁻¹. Добавление индия в пленку PbSnTe практически не влияет на вид спектра. С целью показать, что в спектр не дает вклада рассеяние света от подложки, на рис. 1 приведен также спектр подложки ВаF₂ (кривая 3). Видно, что в спектрах пленок (кривые 1 и 2) нет особенностей, связанных с подложкой.

Следует отметить, что три пика (89, 117 и 138 см⁻¹) с небольшими изменениями по форме и частоте уже

[†] E-mail: volodin@isp.nsc.ru

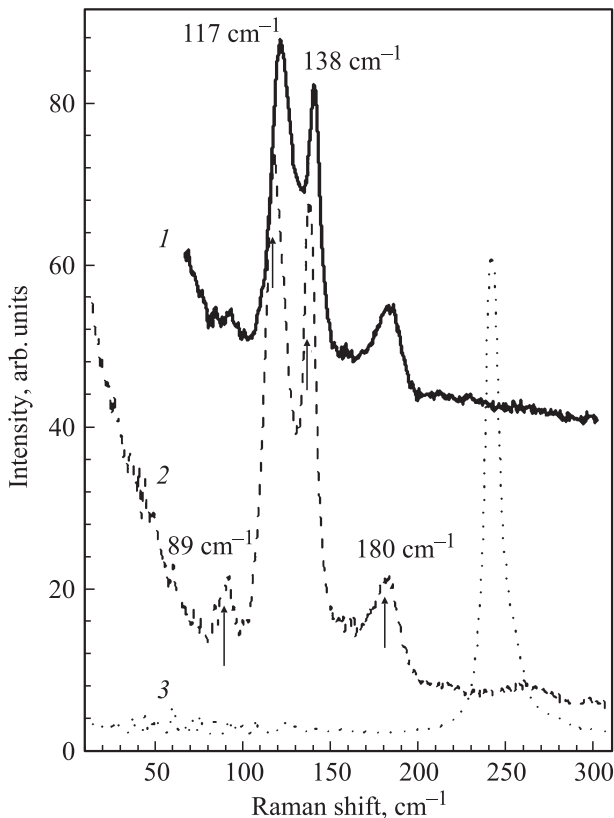


Рис. 1. Спектры КРС от пленок твердого раствора $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$ (1), $\text{Pb}_{0.74}\text{Te}_{0.26}(\text{In})$ (2) и от подложки BaF_2 (3).

наблюдались в работах [3–7] и авторы приписывают их поперечным и продольным колебаниям в диоксиде теллура. Пик при 119 cm^{-1} (что близко к наблюдаемому нами пику при 117 cm^{-1}) авторы работы [5] связывают с продольными оптическими (LO) колебаниями в PbTe . По их мнению, эти фононы становятся активными в КРС из-за нарушения правил симметрии вблизи поверхности пленки.

Для того чтобы уточнить природу наблюдаемых пиков, мы зарегистрировали спектры КРС от теллура, свинца и олова с естественными окислами на поверхности. Они приведены на рис. 2. Спектр элементарного теллура (рис. 2, кривая 1) идентичен спектрам пленок PbSnTe (рис. 1). При исследовании поверхности образца под микроскопом после записи спектра мы обнаружили темное пятно, диаметр которого соответствовал диаметру лазерного луча ($\sim 5\text{ мкм}$). Со временем это пятно не менялось. Если расфокусировать лазерный луч до диаметра $> 10\text{ мкм}$ на поверхности пленки, то исчезают и пятно, и особенности в спектрах. Однако пики, наблюдаемые в спектрах на рис. 1 (кривые 1 и 2), могут быть обусловлены не окислом теллура, а слоем аморфного (либо нанокристаллического) теллура на поверхности пленок, который также может образовываться под действием лазерного облучения. Спектры 1, 2 на рис. 1 и спектр 1 на рис. 2 похожи на спектр

аморфного теллура [8], полученного также путем разогрева светом приповерхностной области кристаллического теллура. Известно, что кристаллический теллур имеет 3 атома в элементарной ячейке. Из 9 фононов в центре зоны Бриллюэна активны в КРС 5 мод — синглет (симметрия колебаний типа A_1) и 2 дублета (симметрия колебаний типа E). В аморфном теллуре эти моды проявляются как особенности в плотности колебательных состояний и пики от них несколько сдвинуты и уширены по сравнению с наблюдаемыми в кристаллическом теллуре. Пик при 140 cm^{-1} обусловлен рассеянием на поперечных оптических фононах с симметрией типа E . Пик при 120 cm^{-1} обусловлен рассеянием на оптических фононах с симметрией типа A_1 . Пик при 90 cm^{-1} обусловлен рассеянием на низкоэнергетической ветке поперечных оптических фононов с симметрией типа E . Отметим методические сложности в определении природы данных пиков. По частоте пик, наблюдаемый при 117 cm^{-1} , очень близок к продольному оптическому фонону в PbTe (115 cm^{-1} по данным рассеяния медленных нейтронов [9]) и, как уже было сказано, его часто принимают за пик от PbTe , проявляющийся вследствие нарушения симметрии. Пики с близкими частотами (86 , 115 и 145 cm^{-1}) наблюдаются также в спектрах КРС и ИК поглощения в порошках кристаллического диоксида теллура [6,7].

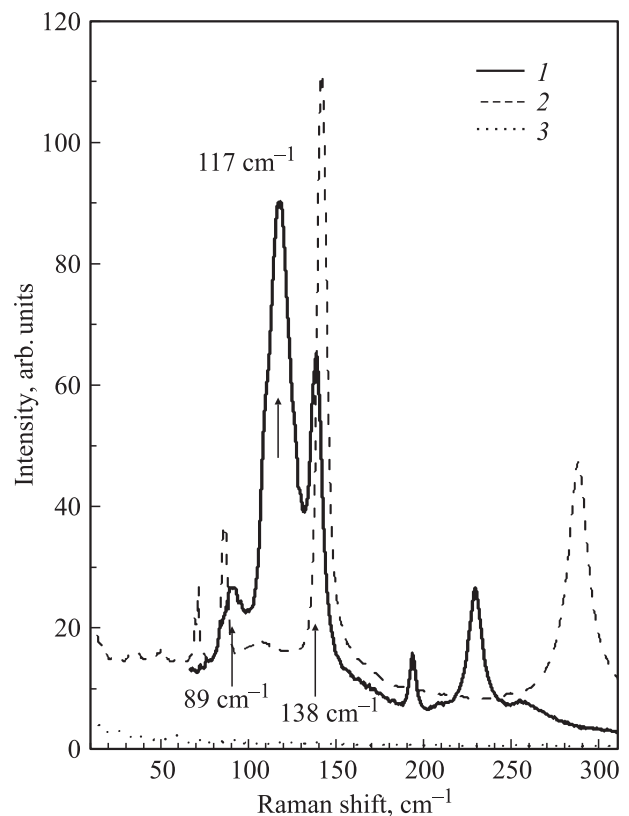


Рис. 2. Спектры КРС теллура, свинца и олова с естественными окислами.

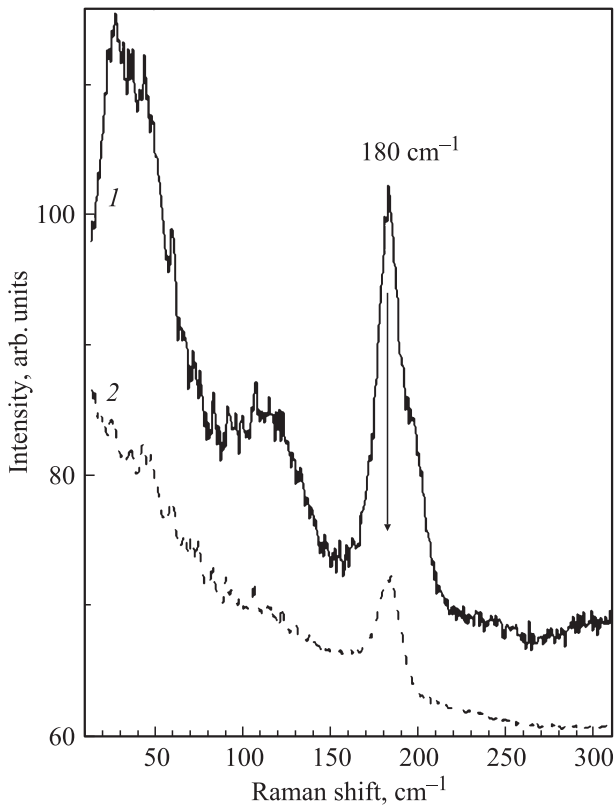


Рис. 3. Спектры КРС „чистых“ пленок PbTe *n*-типа (1) и *p*-типа (2) проводимости.

Следует отметить, что „чистые“ пленки PbTe более стойки к трансформациям под воздействием лазерного излучения. Как видно из рис. 3, в спектрах PbTe отчетливо проявляется лишь один пик при 180 см^{-1} . Пики при 89 , 117 и 138 см^{-1} не проявляются, хотя после записи спектров на поверхности пленки также наблюдается темное пятно с размерами, соответствующими размеру лазерного пятна при записи спектра. Нужно отметить, что пик при 180 см^{-1} наблюдается во всех зарегистрированных нами спектрах. При добавлении в PbTe индия или олова в спектрах КРС появляются особенности при 89 , 120 и 138 см^{-1} , которые также можно связать с аморфным теллуром или с диоксидом теллура. Спектры для данных образцов приведены на рис. 4.

Мы исследовали химический состав пленок с применением методики рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС, в англоязычной литературе XPS). К сожалению, латеральное разрешение применяемой аппаратуры составляло несколько миллиметров, что не позволило исследовать изменение химического состава пленок локально, в месте лазерного воздействия. На рис. 5 приведены спектры XPS как „чистой“ пленки теллурида свинца, так и пленки, легированной индием. Видны пики от металлического теллура и пик от TeO_3 с соответствующим химическим сдвигом. Виден также пик кислорода. XPS-спектры, дают информацию

о химическом составе приповерхностного слоя толщиной $\sim 5\text{ нм}$. Эти данные являются дополнительным подтверждением того, что особенности в спектрах КРС на рис. 1 и 4 могут быть связаны с оксидом теллура или с аморфным теллуром.

Таким образом, в пленках твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ и в пленках $\text{PbTe}(\text{In})$ наблюдается фото-стимулированное изменение состава приповерхностной области — выделение теллура или оксида теллура. При этом в „чистых“ пленках PbTe процессы трансформации

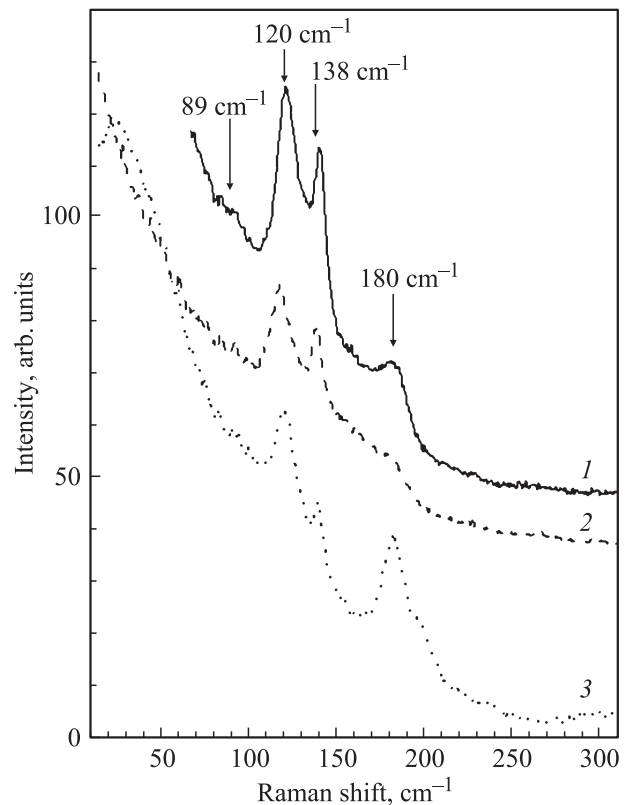


Рис. 4. Спектры КРС пленок $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$ (1), $\text{Pb}_{0.74}\text{Sn}_{0.26}\text{Te}(\text{In})$ (2) и $\text{PbTe}(\text{In})$ (3).

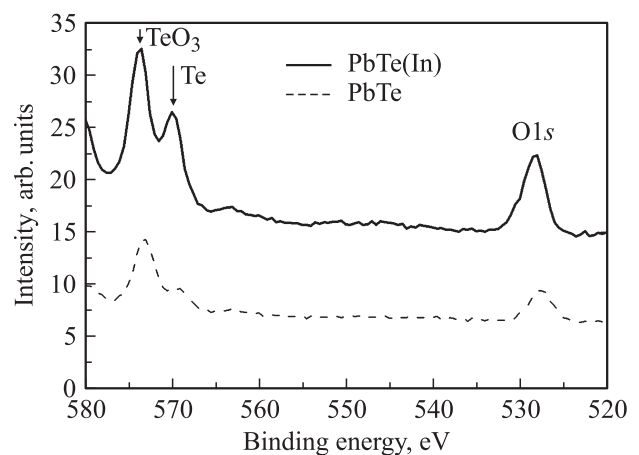


Рис. 5. XPS-спектры пленок PbTe и PbTe(In).

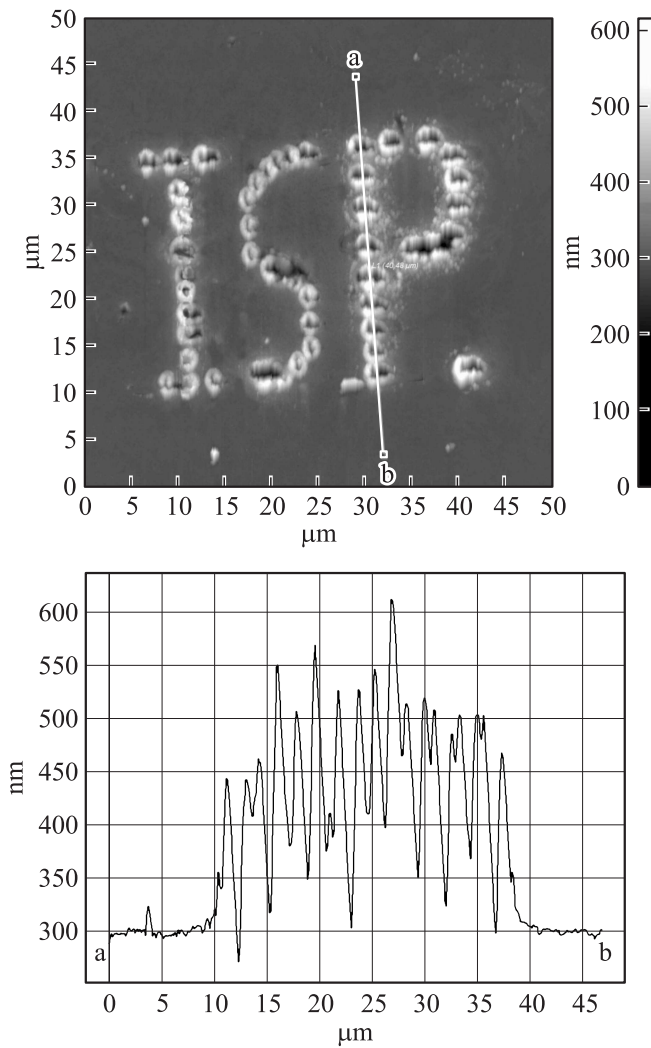


Рис. 6. Вверху — топографическое АСМ-изображение поверхности пленки РbТе после лазерных воздействий в режиме записи спектров, масштаб рисунка 50 × 50 мкм. Внизу — профиль рельефа по сечению вдоль линии а-б.

приповерхностной области замедлены по сравнению с легированными пленками и идут без образования пиков при 89, 117 и 138 см⁻¹.

С применением метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) были исследованы изменения рельефа пленок РbТе под воздействием лазерного излучения. Результаты приведены на рис. 6. Видно, что в центре лазерного пятна имеется впадина, а по краям выступы, но в целом объем материала увеличивается. Если проанализировать изменение объема при выделении теллура (РbТе → Рb + Те), то объем пленки должен был уменьшиться на ~ 6%. Если имеется реакция окисления (РbТе + О₂ → Рb + ТеО₂), то объем пленки увеличивается на ~ 13%. По-видимому, происходят оба процесса, причем доминирует второй, особенно по краям пятна.

Как уже отмечалось, во всех спектрах присутствует пик при 180 см⁻¹. Авторы работ [5,10] приписывают его

плазмон-фононной моде. Такая интерпретация вызывает сомнение, так как положение плазмон-фононного пика должно зависеть от концентрации электронов или дырок, которая в нашем случае изменялась в широких пределах. Вычислим, как изменяется частота плазмон-фононной моды в РbТе с изменением концентрации электронов. Частота плазмона Ω_p с волновым вектором, много меньшим волнового вектора Ферми, может быть выражена как $\Omega_p^2 = 4\pi N e^2 / m^* \epsilon_\infty$, где N — объемная концентрация носителей заряда, e — заряд электрона, m^* — эффективная масса (в единицах массы свободного электрона), ϵ_∞ — диэлектрическая проницаемость для частот много больше фононных (но меньше оптических частот). В работе [5] использовались следующие параметры для электронов в РbТе: $m^* = 0.058$, $\epsilon_\infty = 380$. Для дырок эффективная масса такова: для легких дырок 0.27, для тяжелых дырок от 1 до 3 [11]. Полная диэлектрическая проницаемость кристалла (с учетом вклада фононов и плазмонов) равна:

$$\epsilon_{total} = \epsilon_\infty \left(\frac{\omega_{LO}^2 - \omega^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2} - \frac{\Omega_p^2}{\omega^2} \right).$$

Здесь для РbТе частота LO-фонона $\omega_{LO} = 119$ см⁻¹, частота поперечного оптического (ТО) фонона $\omega_{TO} = 32$ см⁻¹. Нули диэлектрической проницаемости соответствуют возникновению самопроизвольных колебаний. Тогда частоты плазмон-фононных мод $\omega_{L+,L-}$ описываются выражением

$$\omega_{L+,L-}^2 = \frac{1}{2} \left\{ \left(\Omega_p^2 + \omega_{LO}^2 \right) \pm \left[\left(\Omega_p^2 + \omega_{LO}^2 \right)^2 - 4\Omega_p^2 \omega_{TO}^2 \right]^{1/2} \right\}.$$

На рис. 7 приведена зависимость плазменной частоты и частот плазмон-фононных колебаний от концентрации электронов. Сплошной стрелкой показана нижняя граница диапазона изменения концентрации в наших образцах. Видно, что частота 180 см⁻¹ (штриховая стрелка) не попадает в этот диапазон, она соответствует концентрации электронов $1.2 \cdot 10^{17}$ см⁻³.

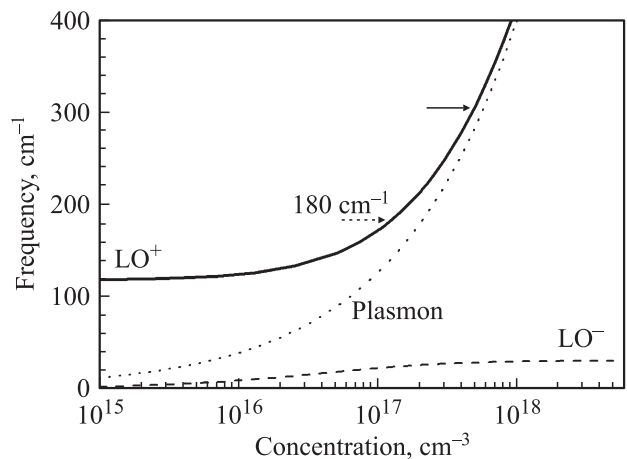


Рис. 7. Рассчитанные плазменная частота и частоты плазмон-фононных мод в РbТе.

Следовательно, пик при 180 см^{-1} не связан с плазмон-фононной модой. Как видно из рис. 3 и 4, этот пик имеет сложную структуру. Природа его до конца не ясна. Возможно, этот пик обусловлен двухфононным рассеянием на LO-фононах в PbTe. В отличие от однофононного, такой процесс разрешен правилами отбора по симметрии, а правила отбора по импульсу для двухфононного процесса рассеяния могут выполняться и для коротковолновых фононов, поэтому пик уширен и, как уже отмечалось, имеет сложную структуру.

4. Заключение

Особенности, наблюдаемые в спектрах КРС соединений теллура, свинца и олова, обусловлены изменением фазового состава приповерхностной области под действием лазерного излучения. Эти особенности могут быть обусловлены рассеянием света в слое аморфного теллура или оксида теллура вблизи поверхности. Добавление в PbTe атомов металла (Sn, In) стимулирует модификацию приповерхностных слоев пленок под воздействием лазерного излучения. Пик при 117 см^{-1} , который авторы работы [5] связывают с продольными оптическими колебаниями в PbTe, по-видимому, связан с КРС в выделениях теллура или диоксида теллура. Природа пика при 180 см^{-1} остается до конца не выясненной; предположительно, он может быть обусловлен двухфононным рассеянием в PbTe.

Авторы благодарны А.Н. Акимову за представленные образцы и за спектры XPS.

Работа выполнена при поддержке программ Министерства образования и науки с применением оборудования ЦКП „Наноструктуры“.

Список литературы

- [1] А.И. Белогорохов, И.И. Иванчик, С.В. Пономарев, Е.И. Слынько, Д.Р. Хохлов. Письма ЖЭТФ, **63**, 342 (1996).
- [2] В.И. Черничкин, А.А. Добровольский, В.А. Касьян, А.В. Никорич, В.В. Бельков, С.Н. Данилов, Л.И. Рябова, З.М. Дашевский, С.Д. Ганичев, Д.Р. Хохлов. *Тр. XV Междунар. симп. „Нанофизика и наноэлектроника“* (Н.Новгород, 2011) т. 1, с. 62.
- [3] N. Romcevic, Z.V. Popovich, D.R. Khokhlov. *J. Phys.: Condens. Matter*, **7**, 5105 (1995).
- [4] А.И. Белогорохов, И.И. Иванчик, З. Попович, Н. Ромчевич, Д.Р. Хохлов. ФТП, **32**, 679 (1998).
- [5] H. Wu, C. Cao, J. Si, T. Xi, H. Zhang, H. Wu, J. Chen, W. Shen, N. Dai. *J. Appl. Phys.*, **101**, 103 505 (2007).
- [6] Я.С. Бобович, А.К. Яхинд. *Журн. структурной химии*, **4**, 924 (1962).
- [7] J.C. Champarnaud-Mesjard, S. Blanchandin, P. Thomas, A. Mirgorodsky, T. Merle-Mejean, B. Frit. *J. Phys. Chem. Sol.*, **61**, 1499 (2000).
- [8] A.S. Pine, G. Dresselhaus. *Phys. Rev. B*, **4**, 356 (1971).
- [9] W. Cohran, R.A. Cowley, G. Dolling, M.M. Elcomber. *Proc. Royal Soc. A*, **293**, 433 (1966).
- [10] А.И. Белогорохов, Л.И. Белогорохова, Д.Р. Хохлов, С.В. Лемешко. ФТП, **36**, 701 (2002).
- [11] Л.В. Прокофьева, Д.А. Пшеннай-Северин, П.П. Константинов, А.А. Шабалдин. ФТП, **43**, 1195 (2009).

Редактор Л.В. Шаронова

Raman scattering in PbTe and PbSnTe films: *in situ* phase transformations

V.A. Volodin^{+,*}, M.P. Sinyukov⁺, D.V. Shcheglov^{+,*},
A.V. Latyshev^{+,*}, E.V. Fedosenko⁺

⁺ Rzhanov Institute of Semiconductor Physics,
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia

^{*} Novosibirsk State University,
630090 Novosibirsk, Russia

Abstract Both undoped and indium doped PbTe and $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ films were studied using Raman spectroscopy technique. It was observed that film surfaces were modified during registration of Raman spectrum. It was concluded from comparing analysis of the Raman spectra and literature data that peaks at 90, 117, and 138 см^{-1} are due to Raman scattering by tellurium or tellurium oxide precipitates. It was observed, that these peaks appeared for $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ films or for indium doped PbTe films. The peak at 180 см^{-1} was observed in Raman spectra of all samples, it is not related to coupled plasmon-phonon modes, it's nature is not clear now.