

# Оптические свойства тонких эпитаксиальных слоев $n\text{-Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}/\text{BaF}_2$ в области плазмон-фононного взаимодействия

© А.А. Копылов, В.А. Мошников, А.Н. Холодильов

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет, 197376 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 20 сентября 1995 г. Принята к печати 24 апреля 1997 г.)

Исследованы спектры оптического отражения и пропускания субмикронных эпитаксиальных слоев  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}/\text{BaF}_2$  с составами в диапазоне  $x = 0.04-0.21$ . По результатам моделирования формы спектров определены параметры электронной плазмы. Оценен межзонный вклад в диэлектрическую функцию  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ .

К настоящему времени для халькогенидов свинца  $\text{PbTe}$ ,  $\text{PbSe}$ ,  $\text{PbS}$ , а также твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ , которые широко используются на практике, достаточно хорошо исследованы зонная структура, оптические и электрические свойства [1–3]. Значительно хуже изучены свойства твердых растворов в системе  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ .

В настоящей работе методами фурье-спектроскопии в инфракрасной области излучения исследованы спектры оптического отражения и пропускания эпитаксиальных слоев  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$   $n$ -типа электропроводности субмикронных толщин на подложках  $\text{BaF}_2$  для составов в диапазоне  $x = 0.04-0.21$ .

## 1. Образцы и методика измерений

Слои  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  выращивались методом горячей стенки на свежих сколах подложек  $\text{BaF}_2$ , имеющих ориентацию  $\langle 111 \rangle$ . Процесс роста проводился на установке УРМ 3279011. Конструкция испарительной камеры аналогична описанной в работе [4]. Для синтеза исходной шихты использовали свинец марки С-0000, олово марки ОСЧ и селен марки ЧДА. Перед выращиванием шихта подвергалась изотермическому гомогенизирующему отжигу при температуре  $850 \div 1000$  К в условиях динамического вакуума в течение  $8 \div 10$  ч. Состав исходной шихты варьировался в пределах  $0.1 \div 0.2$  молекулярной доли  $\text{SnSe}$ . Значения температур в зонах сублимации и подложки были  $770$  и  $500 \div 550$  К соответственно. При этом скорость роста слоев составляла  $0.7 \div 1.0$  мкм/ч.

Выращенные слои имели ориентацию  $\langle 100 \rangle$ . Измерение состава твердого раствора проводилось на дифрактометре общего назначения ДРОН-3М. Использовалась трубка с медным анодом ( $K_\alpha$ -излучение  $\text{Cu}$ ). Режим

**Таблица 1.** Характеристики исследованных образцов  $n\text{-Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}/\text{BaF}_2$

№ образца	Состав ( $x$ )	Толщина слоя, мкм
1	0.04	0.19
2	0.11	0.15
3	0.21	0.2
4	0.06–0.08	0.38

работы трубки выбирался в зависимости от толщины слоя и имел следующие параметры: потенциал анода —  $30 \div 35$  мВ, ток анода  $15 \div 35$  мА. Однородность состава слоев контролировалась методом рентгеноспектрального микроанализа на микроанализаторе Cameca MS-46. Основные характеристики образцов приведены в табл. 1.

Измерение спектров оптического отражения в диапазоне  $30 \div 650 \text{ см}^{-1}$  проводилось с использованием длинноволнового фурье-спектрометра ЛФС-1000 [5] при температурах  $10$ ,  $80$  и  $300$  К. Образцы закреплялись на хладопроводе вакуумного криостата, азотного или гелиевого. Измерения при  $T \approx 10$  К проводились с использованием криостата Р-118. Никакой специальной обработки поверхности образцов не проводилось, при этом повторные измерения с интервалом времени в несколько месяцев демонстрировали стабильность формы спектров отражения.

Спектры пропускания в области  $500 \div 2700 \text{ см}^{-1}$  измерялись на быстросканирующем фурье-спектрометре ЛАФС-02 при температурах  $300 \div 520$  К с использованием резистивного нагревателя.

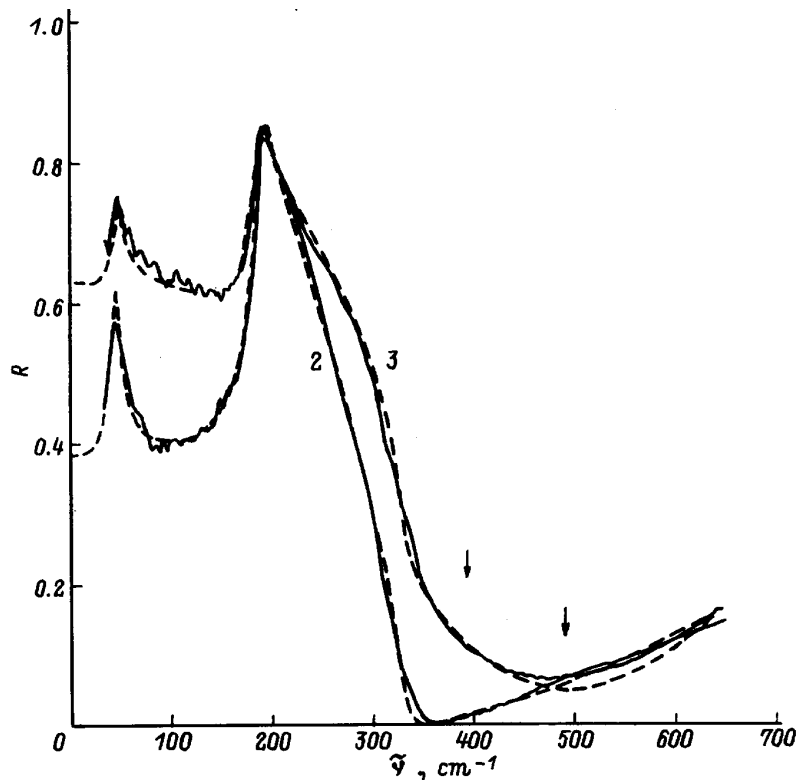
## 2. Анализ формы спектров отражения

На рис. 1 и 2 показаны примеры спектров отражения исследованных образцов при различных температурах. Характерной особенностью всех спектров является наличие структуры в области  $150 \div 350 \text{ см}^{-1}$ , обусловленной полосой остаточных лучей  $\text{BaF}_2$ . Резкий спад в области частот выше  $300 \text{ см}^{-1}$  связан с плазменными колебаниями свободных носителей заряда. Для всех образцов наблюдается также заметный пик вблизи  $40 \text{ см}^{-1}$ , связанный с поперечным оптическим фононом твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ .

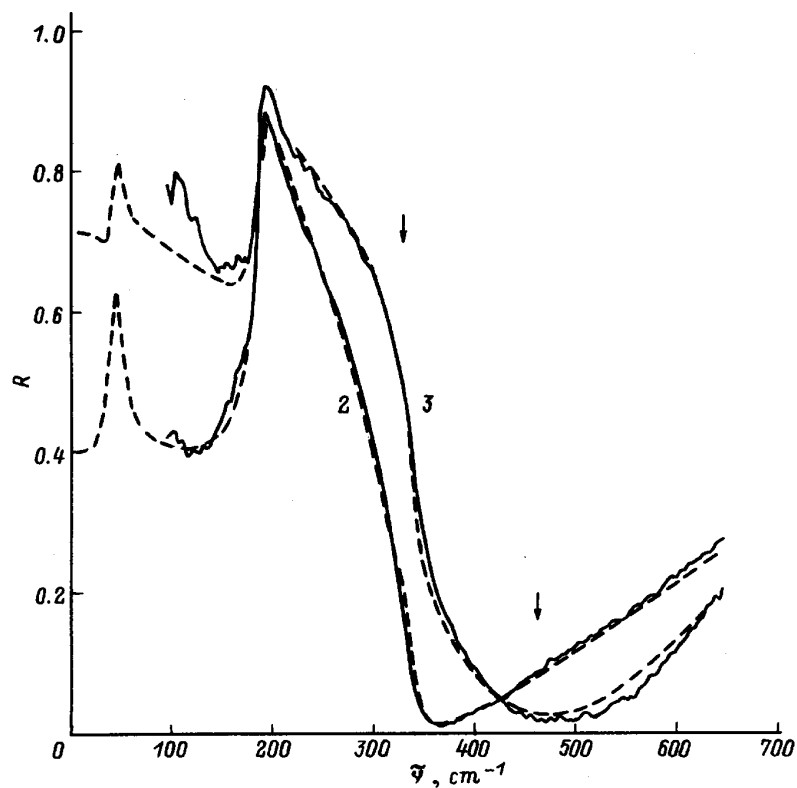
Анализ спектров отражения основывался на модели "эпитаксиальный слой на полубесконечной подложке". Для описания дисперсии коэффициента преломления твердого раствора использовалась функция диэлектрической проницаемости вида

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\varepsilon_\infty \omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau)} + \frac{S\omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2 - i\omega\gamma}, \quad (1)$$

где  $\omega$  — частота;  $\varepsilon_\infty$  — высокочастотная диэлектрическая проницаемость;  $\omega_p$  и  $\tau$  — плазменная частота и



**Рис. 1.** Спектры оптического отражения образцов  $n\text{-Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se/BaF}_2$  при  $T = 300$  К. Сплошная линия — эксперимент, штриховая — расчет. Номера у кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1 и 2. Стрелками показаны волновые числа, соответствующие плазменной частоте;  $R$  — коэффициент отражения,  $\bar{\nu}$  — волновое число.



**Рис. 2.** Спектры оптического отражения образцов  $n\text{-Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se/BaF}_2$  при  $T = 80$  К. Обозначения аналогичны рис. 1.

**Таблица 2.** Параметры плазменных колебаний, характеристики зонной структуры и электронной плазмы для эпитаксиальных слоев структур  $n\text{-Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se/BaF}_2$ 

№ образца	$T, \text{K}$	$\omega_p/2\pi c, \text{cm}^{-1}$	$1/2\pi c\tau, \text{cm}^{-1}$	$E_g, \text{мэВ}$	$E_F, \text{мэВ}$	$n, 10^{18} \text{cm}^{-3}$	$\frac{m_{\text{opt}}}{m_0}$
1	300	390	250	237	29	4.7	0.107
	80	420	111	129	68	4.4	0.072
	10	460	154	105	83	5.2	0.072
2	300	390	208	166	40	4.2	0.091
	80	330	154	58	64	1.9	0.051
3	300	490	143	64	95	7.2	0.089
	80	465	91	-44	107	5.7	0.073
	10	480	167	-69	103	6.3	0.077
4	300	330	213	207	20	3.0	0.097
	80	350	167	99	59	2.5	0.059

*Примечание.* При моделировании спектров ИК отражения использовались следующие исходные данные.  $\text{BaF}_2$ :  $\omega_T = 184 \text{cm}^{-1}$  ( $T = 300 \text{K}$ ),  $\omega_T = 189 \text{cm}^{-1}$  ( $T = 80 \text{K}$ ),  $\omega_T = 190 \text{cm}^{-1}$  ( $T = 10 \text{K}$ ),  $\varepsilon_s = 1.8$ ,  $\varepsilon_\infty = 5.75$ ;  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ :  $\varepsilon_\infty(x) = (4.9 + 2.8x)$  ( $T = 300 \text{K}$ ),  $\varepsilon_\infty(x) = (5.5 + 0.8x)$  ( $T = 10.80 \text{K}$ ) [3],  $\varepsilon_s = 210$  ( $T = 300 \text{K}$ ),  $\varepsilon_s = 231$  ( $T = 10.80 \text{K}$ ) [2],  $\omega_T = 44 \text{cm}^{-1}$ . Для образца 4 принят состав  $x = 0.07$ .

время релаксации свободных носителей заряда;  $S$ ,  $\gamma$  и  $\omega_T$  — сила осциллятора, параметр затухания и частота поперечного оптического фонона. Сила осциллятора определялась в виде  $S = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ , где  $\varepsilon_s$  — статическая диэлектрическая проницаемость.

Параметры, которые наиболее сильно влияют на форму модельного спектра —  $\omega_p$  и  $\tau$ , подбирались так, чтобы достичь наилучшего согласия между расчетными и экспериментальными спектрами. Примеры расчетных спектров показаны на рис. 1 и 2 штриховыми линиями и демонстрируют достигнутую степень согласия с экспериментом. Полученные значения  $\omega_p$  и  $\tau$  приведены в табл. 2.

### 3. Определение параметров свободных носителей заряда

Найдем связь между плазменной частотой и уровнем Ферми. Известно, что

$$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty m_{\text{opt}}}, \quad (2)$$

где  $n$  — концентрация носителей заряда, а  $m_{\text{opt}}$  — оптическая эффективная масса. В рамках двухзонной модели Кейна можно записать выражения для концентрации носителей заряда [2] и оптической эффективной массы [6]:

$$n = \frac{M}{3\pi\hbar^3} [m_d(0)kT]^{3/2} {}_0L_0^{3/2},$$

$$m_{\text{opt}} = \frac{3K}{2K+1} K^{-1/2} \frac{{}_0L_0^{3/2}}{{}_0L_{-1}^{3/2}} m_d(0), \quad (3)$$

где  $M$  — число эквивалентных экстремумов в зоне ( $M = 4$ ),  $K$  — коэффициент анизотропии,  $m_d(0)$  — эффективная масса плотности состояний на дне зоны (в

расчете на один эллипсоид), а

$${}_0L_n^m(\eta, \beta) = \int_0^\infty \frac{\exp(y-\eta)}{[1+\exp(y-\eta)]^2} (y+\beta y^2)^m (1+2\beta y)^n dy$$

— обобщенные интегралы Ферми ( $\eta = E_F/kT$ ,  $\beta = kT/E_g$ ). Подставив (3) в (2), получаем уравнение для уровня Ферми

$${}_0L_{-1}^{3/2}(\eta, \beta) = \frac{9\pi^2}{2^{3/2}M} \frac{\hbar^3 \varepsilon_0 \varepsilon_\infty K^{3/2} \omega_p^2}{e^2 m_d(0)^{1/2} (kT)^{3/2} (2K+1)}. \quad (4)$$

Уровень Ферми отсчитывается от дна зоны проводимости. Ширина запрещенной зоны в зависимости от состава и температуры вычислялась из соотношения [3]

$$E_g(x, T) = 125 - 1021x + (400 + 0.256T^2)^{1/2}, \quad (5)$$

где  $E_g$  выражена в мэВ. Эффективная масса плотности состояний на дне зоны проводимости выражалась через параметр межзонного взаимодействия  $P$ :

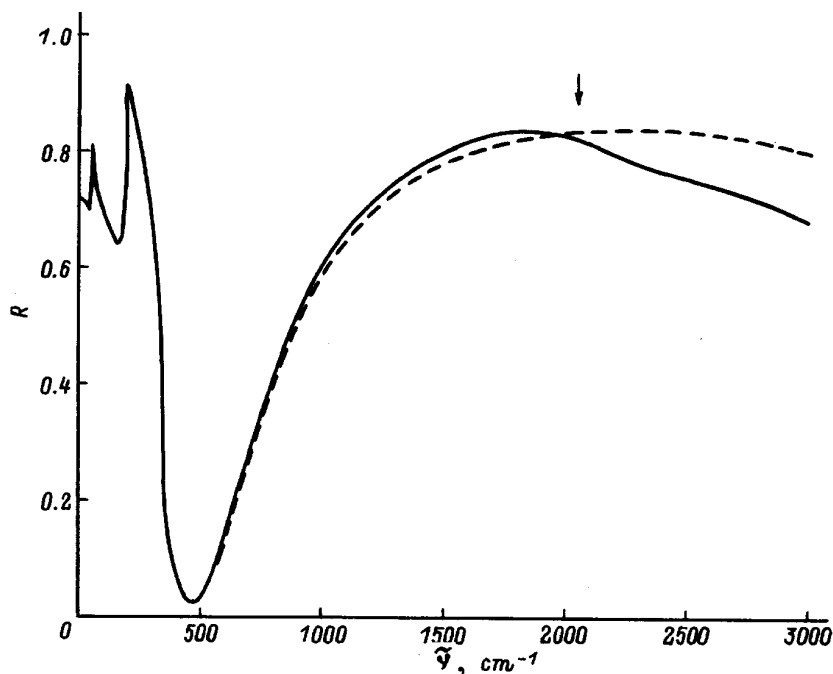
$$m_d(0) = \frac{\hbar^2 E_g}{2 P^2}, \quad P = \frac{\hbar}{m_0} |\mathbf{p}_{cv}|, \quad (6)$$

где  $\mathbf{p}_{cv}$  — матричный элемент оператора импульса. Следуя [7], принималось значение  $P = 3.7 \cdot 10^8 \text{эВ} \cdot \text{см}$ , а также  $K = 2$  для  $x = 0.04-0.11$  и  $K = 1$  для  $x = 0.21$ .

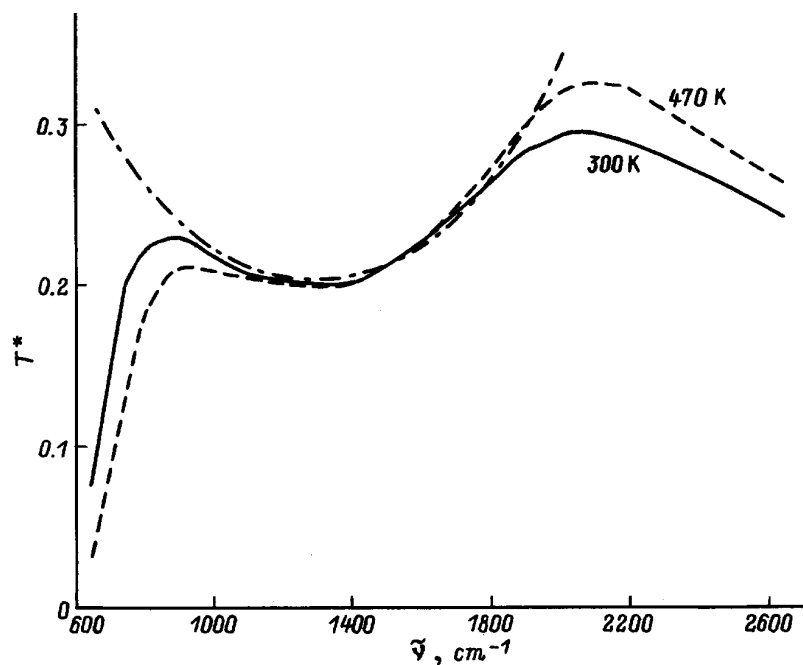
Методика расчета параметров электронной плазмы обсуждается в *Приложении*. Результаты вычисления  $E_g$ ,  $E_F$ ,  $n$  и  $m_{\text{opt}}$  приведены в табл. 2.

### 4. Расчет межзонного вклада

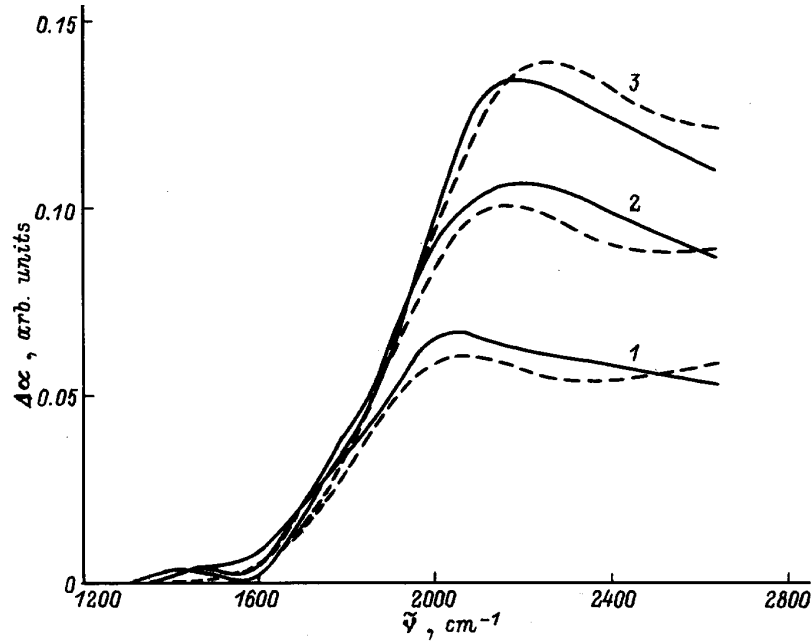
В приближении хаотических фаз выражение для межзонного вклада для одной долины в величину мнимой части диэлектрической проницаемости можно записать



**Рис. 3.** Расчетные спектры оптического отражения структуры  $n\text{-Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se/BaF}_2$  ( $R$  — коэффициент отражения). Параметры модели соответствуют образцу 3,  $T = 80$  К. Сплошная линия — расчет с учетом межзонного вклада, штриховая — без учета. Стрелкой показано волновое число  $\tilde{\nu}$ , соответствующее энергии  $|E_g| + 2E_F$ .



**Рис. 4.** Спектры оптического пропускания  $n\text{-Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se/BaF}_2$ . Эксперимент (образец 4): сплошная линия —  $T = 300$  К, штриховая —  $T = 470$  К. Штрихпунктирная линия — расчет без учета поглощения в слое;  $T^*$  — коэффициент пропускания.



**Рис. 5.** Оптическое поглощение  $n\text{-Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se/BaF}_2$  в области межзонных переходов. Сплошная линия — эксперимент (образец 4), штриховая — расчет. Номера кривых соответствуют температуре  $T$ , К: 1 — 410, 2 — 470, 3 — 520. Кривые представляют разность оптической плотности для указанной температуры и  $T = 300$  К.

в виде [8]

$$\Delta\varepsilon_{\text{inter}}^n(\omega) = \frac{\pi e^2 \hbar^2}{\varepsilon_0 m_0^2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{|\mathbf{p}_{cv}|^2}{|E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k})|} \times \delta[\hbar\omega - E_c(\mathbf{k}) + E_v(\mathbf{k})] (f_v - f_c), \quad (7)$$

где

$$f_{c,v} = \left[ 1 + \exp \frac{E_{c,v}(\mathbf{k}) - E_F}{kT} \right]^{-1},$$

$$E_{c,v}(\mathbf{k}) = -\frac{E_g}{2} \pm \left( \frac{E_g^2}{4} + k^2 P^2 \right)^{1/2}$$

— функция распределения и законы дисперсии для зоны проводимости и валентной зоны.

Переходя от суммирования к интегрированию в сферическом приближении и считая вклад 4-х долин в точке  $L_6$  в диэлектрическую проницаемость аддитивным, а также учитывая 2-е из выражений (6), получим следующее соотношение для мнимой части диэлектрической проницаемости:

$$\Delta\varepsilon_{\text{inter}}''(\omega) = A \sqrt{1 - \left( \frac{E_g}{\hbar\omega} \right)^2} \times \left[ \left( 1 + \exp \frac{\hbar\omega/2 + E_F + E_g/2}{kT} \right)^{-1} - \left( 1 + \exp \frac{\hbar\omega/2 - E_F - E_g/2}{kT} \right)^{-1} \right], \quad (8)$$

где  $A = e^2 / (2\pi\varepsilon_0 P) = 7.8$ . Уровень Ферми отсчитывается от дна зоны проводимости.

Для расчета вещественной части диэлектрической проницаемости используем аппроксимацию соотношения Крамерса–Кронига

$$\Delta\varepsilon_{\text{inter}}'(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_{E_g}^{E_{\text{max}}} \frac{\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \Delta\varepsilon_{\text{inter}}''(\omega) d\omega, \quad (9)$$

где интеграл берется в смысле главного значения.

Если выбрать  $E \gg (\hbar\omega, E_g, E_F)$ , то в исследуемой области частот варьирование значений  $E_{\text{max}}$  будет приводить лишь к изменению постоянной составляющей вещественной части диэлектрической проницаемости. Эту постоянную составляющую можно исключить, если рассматривать вклад межзонных переходов в вещественную часть диэлектрической проницаемости в виде разности  $\Delta\varepsilon_{\text{inter}}'(\omega) - \Delta\varepsilon_{\text{inter}}'(0)$ , предполагая, что постоянная составляющая уже учтена в феноменологических параметрах  $\varepsilon_\infty$  и  $\varepsilon_s$ .

Вычисленные значения  $\Delta\varepsilon_{\text{inter}}'(\omega)$  и  $\Delta\varepsilon_{\text{inter}}''(\omega)$  аддитивно учитывались в выражении (1). На рис. 3 показаны спектральные зависимости коэффициента отражения, рассчитанные с учетом и без учета межзонного вклада. Видно, что межзонный вклад заметно проявляется лишь в области выше  $1000 \text{ см}^{-1}$ , что позволяет достаточно надежно определять характеристики плазмы без учета межзонного вклада.

## 5. Анализ спектров пропускания

На рис. 4 показаны примеры спектров пропускания образца 4, полученные при различных температурах. Спад пропускания в области частот ниже  $1000 \text{ см}^{-1}$

связан с поглощением свободными носителями заряда и однофоновым поглощением в подложке. С увеличением температуры это поглощение растет. В области частот выше  $1800\text{ см}^{-1}$ , где поглощение может быть обусловлено собственными межзонными переходами, наблюдается обратная картина. Последнее можно качественно объяснить увеличением ширины запрещенной зоны с температурой. Участок спектра  $1000 \div 1800\text{ см}^{-1}$  слабо зависит от температуры, что говорит о малой величине поглощения, а форма этого участка может быть объяснена интерференцией в эпитаксиальном слое. Результат соответствующей оценки для значения показателя преломления  $n_0 = 5.1$  и толщины эпитаксиального слоя  $0.38\text{ мкм}$  показан на рис. 4 штриховой линией.

Оценку величины собственного поглощения можно сделать, воспользовавшись непосредственно формулой (8), учитывая, что коэффициент поглощения равен  $\alpha(\omega) = 2\pi\tilde{\nu}\epsilon''(\omega)/n_0$ , где  $\tilde{\nu} = \omega/2\pi c$  — волновое число,  $n_0$  — показатель преломления поглощающей среды. Для удобства будем рассматривать не само поглощение, а его изменение с температурой. На рис. 3 показаны участки таких разностных спектров, рассчитанные с учетом интерференции. Штриховыми линиями показаны кривые, полученные с использованием формулы (8). В табл. 3 приведены значения  $E_g$  и  $E_F$ , использованные при расчете. Для согласования экспериментального и расчетного абсолютных значений оптической плотности было использовано значение параметра  $A = 5.2$  (вместо  $A = 7.8$ ). Отметим, что приведенные в табл. 3 значения  $E_g$  соответствуют температурному коэффициенту изменения ширины запрещенной зоны, равному  $2.6 \cdot 10^{-4}\text{ эВ/К}$  [9], и составу  $x \approx 0.06$ .

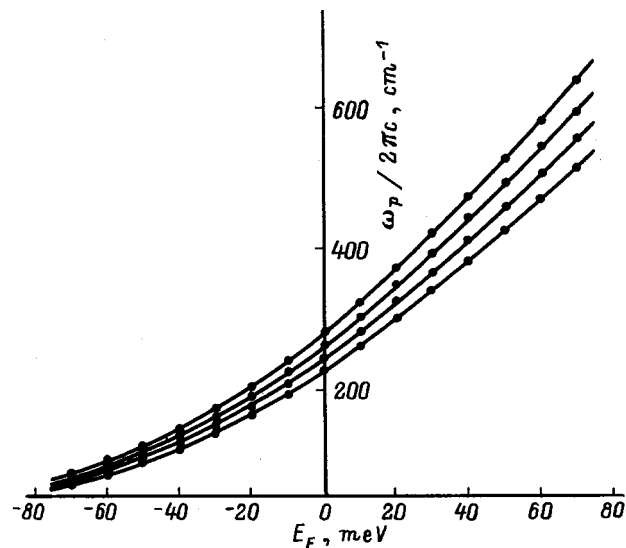
**Таблица 3.** Характеристики зонной структуры и электронной плазмы для образца 4 при различных температурах

$T, \text{К}$	$E_g, \text{мэВ}$	$E_F, \text{мэВ}$
300	221	20
410	250	0
470	265	-12
520	278	-22

Таким образом, поведение спектров пропускания в области  $1000 \div 1800\text{ см}^{-1}$  можно связать с температурным изменением ширины запрещенной зоны твердого раствора.

### Приложение

Решение уравнения (4) для уровня Ферми может быть получено только численно. На рис. 6 приведены результаты такого расчета в виде зависимостей плазменной частоты от положения уровня Ферми. Как следует из вида кривых, эти зависимости могут быть аппроксимированы сравнительно простым выражением, что может быть удобно при практических расчетах. В частности,



**Рис. 6.** Связь энергии Ферми электронов проводимости и плазменной частоты для  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se/BaF}_2$  при  $T = 300\text{ К}$ . Номера кривых соответствуют значениям  $x$ : 1 — 0, 2 — 0.04, 3 — 0.08, 4 — 0.12. Точки — численное решение уравнения (4), линии — расчет по формуле (10). Используемые для расчета значения параметров обсуждаются в тексте.

для комнатной температуры ( $T = 300\text{ К}$ ) и составов в диапазоне  $x = 0-0.12$  может использоваться следующее выражение:

$$\ln \tilde{\nu}_p = 5.636 - 1.797x - 0.01485E_F - 4.26 \cdot 10^{-5}E_F^2, \quad (10)$$

где  $\tilde{\nu}_p = \omega_p/2\pi c$  выражается в  $\text{см}^{-1}$ ,  $E_F$  — в мэВ. Погрешность определения  $\omega_p$  по формуле (10) не превышает 0.5%.

### Список литературы

- [1] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца* PbTe, PbSe и PbS (М., Наука, 1968).
- [2] И.М. Несмелова. *Оптические свойства узкощелевых полупроводников* (Новосибирск, Наука, 1992).
- [3] Н. Preier. *Appl. Phys.*, **20**, 189 (1979).
- [4] А.В. Махин, Д.А. Яськов. *Изв. ЛЭТИ*, вып. 414, 97 (1989).
- [5] В.А. Васильев, П.Е. Дышловенко, А.А. Копылов, А.Н. Холодилов. *ПТЭ*, № 5, 174 (1990).
- [6] А.Г. Белов, Е.П. Рашевская. *Вестн. МГУ. Сер. 3, Физика*, **19**, № 2, 10 (1978).
- [7] И.В. Кучеренко, Ю.А. Митягин, Л.К. Водопьянов, А.П. Шотов. *ФТП*, **11**, 488 (1977).
- [8] M. Grynberg, R. Le Toullec, M. Balkanski. *Phys. Rev. B*, **9**, 517 (1974).
- [9] Т.С. Гертович, С.И. Гринева, В.Г. Гуцуляк, В.Б. Орлецкий, К.Д. Товстюк, С.А. Храмова. *Укр. физ. журн.*, **25**, 1369 (1980).

Редактор Т.А. Полянская

## Optical properties of thin epitaxial $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}/\text{BaF}_2$ layers in the range of plasmon–phonon interaction

A.A. Kopylov, V.A. Moshnikov, A.N. Kholodilov

St.Petersburg State Electrotechnical University,  
197376 St.Petersburg, Russia

**Abstract** Optical reflectance and transmittance spectra are investigated in submicron  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}/\text{BaF}_2$  epitaxial layers with the composition within the  $x = 0.04–0.21$  range. The parameters of the electron plasma are deduced from the spectra shape analysis. An inter–band contribution to the dielectric function of  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  is evaluated.