

# Структурный фазовый переход и проявление вихревых токов в ИК спектрах отражения полупроводниковых пленок PbSnTe

В.А.Яковлев, А.В.Муратов, И.В.Кучеренко, **В.С.Виноградов**,  
Н.Н.Новикова, Г.Карчевски, Ш.Шрайэк

*Исследованы температурные зависимости спектров инфракрасного отражения тонких ( $\sim 60$  нм) пленок  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  с  $x = 0.25, 0.53$  и  $0.59$ , выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии на гибридных подложках GaAs/CdTe в области  $20-5500$   $см^{-1}$  в интервале температур  $5-300$  К. Из спектров определены температурные зависимости частот поперечных фононов и плазмонов этих пленок, позволившие обнаружить структурный фазовый переход при  $T_C \approx 50$  К. Выявлено увеличение плазменных частот с уменьшением ширины запрещенной зоны при охлаждении образца от  $300$  до  $77$  К. Увеличение плазменной частоты в основном может быть связано с увеличением концентрации носителей и с переходом их из вихревых токов на поверхности пленки в валентную зону.*

**Ключевые слова:** спектры отражения, дисперсионный анализ, поперечные фононы, фазовый переход, плазменная частота, вихревые токи.

## 1. Введение

Соединения  $A^{IV}B^{VI}$  и сплавы на их основе относятся к узкозонным полупроводникам, кристаллизующимся в разных модификациях в зависимости от состава, давления и температуры. Большое практическое значение имеет тройное соединение свинец–олово–теллур, ширина запрещенной зоны которого зависит от количества олова. Это соединение используется при изготовлении фоторезисторов, фотодиодов, лазеров, работающих в ИК диапазоне в области длин волн  $3-40$  мкм. В последнее время были созданы лазеры терагерцевого диапазона на основе соединений  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  ( $x \sim 0.14$ ) с длиной волны излучения  $50$  мкм.

В твердых растворах PbSnTe и SnTe происходит ферроэлектрический фазовый переход, когда при понижении температуры они переходят из высокотемпературной кубической фазы в низкотемпературную ромбоэдрическую. Теллурид свинца кристаллизуется в кубической структуре и остается таковым вплоть до самых низких температур. Теллурид олова образует кристаллы кубической сингонии, однако при температурах  $15-100$  К (в зависимости от состава) переходит в ромбоэдрическую модификацию. В кристаллах SnTe с концентрацией дырок  $10^{20} см^{-3}$  фазовый переход происходит при  $100$  К [1, 2]. С увеличением концентрации носителей р-типа температура фазового перехода понижается [2]. Экспериментальные дан-

ные [3, 4] показывают, что на температуру фазового перехода оказывают влияние как концентрация олова в сплаве, так и концентрации свободных носителей.

При уменьшении температуры твердого раствора происходит относительное смещение подрешеток Pb и Te, которое приводит к уменьшению («смягчению») частоты поперечного фонона [5]. В соединениях PbSnTe возникает сильная связь между межзонными электронными возбуждениями и поперечными колебаниями решетки, что приводит к перенормировке частоты поперечного оптического (transverse optical, ТО) фонона. Из теории электрон-фононного взаимодействия, развитой в работах [1, 6–8], следует, что свободные носители оказывают влияние на частоту ТО фонона ( $\nu_{ТО}$ ) через параметр этого взаимодействия, а именно логарифм суммы  $E_g + 2E_F$ , где  $E_g$  – ширина запрещенной зоны;  $E_F$  – энергия Ферми [6, 7]. Согласно экспериментальным данным [7], частота  $\nu_{ТО}$  увеличивается при увеличении  $E_g + 2E_F$ . Ширина запрещенной зоны в твердых растворах  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  зависит от их состава и температуры и определяется следующим выражением [9, 10]:

$$E_g(x, T) = 0.19 - 0.543x + 4.5 \times 10^{-4} \frac{T^2}{T + 50} \text{ [эВ]}. \quad (1)$$

Однако формула (1) применима лишь к сплавам с  $x \leq 0.42$  [11]. При большей концентрации олова формула (1) несправедлива и, согласно [12], для  $x = 0.5-0.6$  инверсия зон происходит при  $T < 80$  К.

Недавно методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением [12] были исследованы поверхностные состояния с дираковским спектром в тонких пленках  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  с  $x = 0.7$ , которые можно отнести к классу топологических изоляторов (ТИ) при  $T < 80$  К. Согласно [12], вероятность обнаружения этих состояний тем больше, чем больше концентрация олова в сплавах. При  $x = 0.25$  ширина запрещенной зоны, согласно формуле (1), остается положительной вплоть до самых низких температур и  $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$  топологических свойств не прояв-

**В.А.Яковлев, Н.Н.Новикова** Институт спектроскопии РАН, Россия, 108840 Москва, Троицк, ул. Физическая, 5;  
e-mail: novik@isan.troitsk.ru

**А.В.Муратов, И.В.Кучеренко, В.С.Виноградов**, Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53

**G.Karczewski**, Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, PL-02668 Warsaw, Poland

**S.Schreyeck**, Physikalisches Institut, Universität Würzburg, Am Hubland, D-97074 Würzburg, Germany

Поступила в редакцию 3 февраля 2020 г.

ляет. Заметим, что зонная структура сплавов с  $x = 0.5-0.6$  плохо изучена, однако, согласно [12], при  $T < 80$  К зоны инвертируются и  $E_g$  увеличивается по модулю, но является отрицательной величиной. Таким образом, образцы с  $x = 0.53$  и  $0.59$  можно отнести к классу топологических изоляторов только при  $T < 80$  К.

Особый интерес вызывает существование вихревых токов на поверхности узкозонных полупроводников, теория этого явления была развита В.С.Виноградовым [13]. Теоретически установлено, что в плоских однородных структурах двухзонных полупроводников при любом знаке  $E_g$  могут существовать спин-поляризованные вихревые состояния с линейным законом дисперсии. Эти состояния привязаны к поверхности и имеют полный момент количества движения, равный  $1/2$ .

В настоящее время проявляется большой интерес к ТИ, основными свойствами которых является наличие в их спектре спин-поляризованных, линейных по импульсу токовых состояний. При определенных условиях такие состояния возникают на поверхности раздела между полупроводником и вакуумом и представляют собой вихревые состояния. Если поверхность однородна, то вихри возникают в любой ее точке. В дальнейшем мы используем эту теорию для объяснения наблюдаемого нами необычного явления, связанного с увеличением плазменной частоты с уменьшением ширины запрещенной зоны при охлаждении образца.

Отметим, что электронные и фононные свойства в объеме пленок с  $x > 0.2$  изучены мало, а ИК спектры отражения для таких тонких пленок ранее не измерялись. Единственной работой, в которой исследуется ИК отражение сплава  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  с  $x = 0.2$ , легированного In, является статья [4], где частота поперечной моды определялась из функции потерь.

В связи с этим целью настоящей работы было исследование температурных зависимостей мягкой поперечной колебательной моды фононов и определение температуры структурного фазового перехода в пленках  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  с  $x > 0.2$  методом ИК отражения, а также изучение температурной зависимости плазменной частоты при уменьшении ширины запрещенной зоны в пленках  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  разного состава при их охлаждении.

## 2. Образцы и методика измерений

Тонкие пленки  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  были выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии из чистых источников Pb, Sn и Te в вакууме ( $10^{-10}$  Тор) на подложках (001) GaAs. Перед эпитаксиальным ростом пленок на подложку осаждался буферный слой CdTe. Постоянные решеток пленок и буферного слоя близки по величине:  $a_{PbTe} = 6.461$  Å,  $a_{CdTe} = 6.481$  Å. Концентрация олова в пленках, определяемая методом рентгеновской дифракции, составляла 25%, 53% и 59%, их толщина была равна 50–60 нм.

Спектры отражения пленок  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  измерялись при падении света, близком к нормальному, в диапазоне частот  $20-5500$  см $^{-1}$  в интервале температур 5–300 К с помощью фурье-спектрометра Bruker IFS 125HR (разрешение 2–4 см $^{-1}$ ). При измерениях в дальнем ИК диапазоне в качестве детектора использовался охлаждаемый жидким гелием кремниевый болометр HDL-5 (Infrared Laboratories Inc.). Измеренные спектры нормировались на спектр отражения золотого зеркала. В среднем ИК диапазоне ( $400-5500$  см $^{-1}$ ) был использован неохлаждаемый

пирозлектрический детектор DLaTGS. Образец помещался в гелиевый криостат CryoVac KONTI Spectro A с возможностью автоматизированного перемещения в вакууме вставки с холодным пальцем, имеющим две одинаковые апертуры для эталонного зеркала и образца. Измерения отражения от образца и зеркала осуществлялись друг за другом при одной и той же температуре.

## 3. Результаты и их обсуждение

Были измерены спектры отражения трех пленок  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  с  $x = 0.25, 0.53$  и  $0.59$ . В образце с  $x = 0.25$  энергетический спектр не инвертирован вплоть до самых низких температур (волновые функции носителей р-типа для зоны проводимости и валентной зоны имеют симметрии  $L_6^-$  и  $L_6^+$  соответственно). Ширина запрещенной зоны в этом образце равна  $0.17$  эВ при  $T = 300$  К и уменьшается с понижением температуры. Как было упомянуто выше, согласно [11] структуры с  $x = 0.5-0.6$  можно отнести к классу ТИ при  $T < 80$  К, поскольку при данных температурах зоны инвертируются и  $E_g$  увеличивается.

На рис.1 приведены спектры отражения образцов с  $x = 0.25$  и  $0.53$  при разных температурах. Видны три полосы, соответствующие поперечным фононам подложки GaAs ( $268$  см $^{-1}$ ), буферного слоя CdTe ( $140$  см $^{-1}$ ) и пленки ( $35$  см $^{-1}$ ). Частоты ТО фононов указаны для  $T = 300$  К. Погрешность в измерении частот  $\nu_{TO}$  составляла  $\sim 20\%$ . Кроме того, в области  $350-600$  см $^{-1}$  видны три слабые полосы, которые мы относим к колебательным модам оксида олова [14]. Как видно из рис.1, частоты ТО фононов CdTe и GaAs увеличиваются с понижением температуры.

С помощью дисперсионного анализа спектров отражения и программы SCOUT [15, 16], получены параметры оптических фононов и плазмонов. В табл.1 приведены толщины пленок  $d$ , высокочастотные диэлектрические

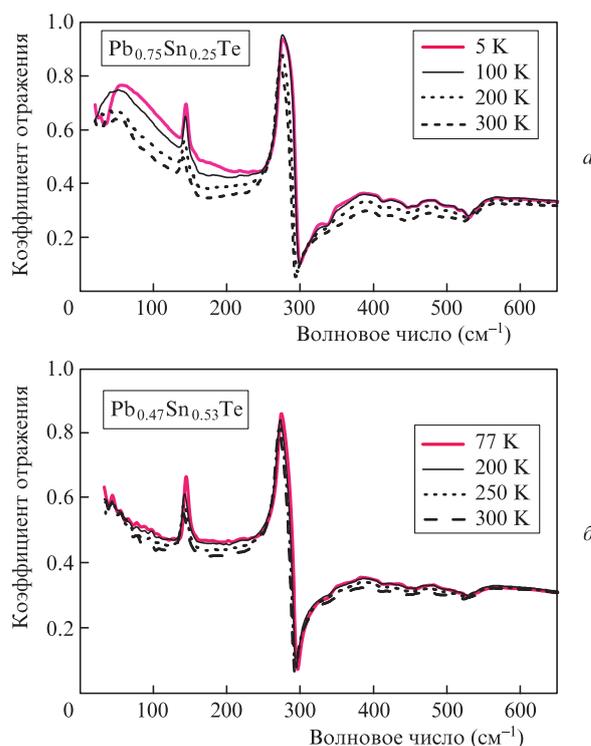


Рис.1. Спектры отражения пленок  $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$  (а) и  $Pb_{0.47}Sn_{0.53}Te$  (б), измеренные при разных температурах.

Табл. 1. Параметры пленок  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  при  $T = 300$  К.

Образец	$d$ (нм)	$\epsilon_\infty$	$\nu_{TO}$ ( $cm^{-1}$ )	$\nu_{LO}$ ( $cm^{-1}$ )	$\nu_{pl}$ ( $cm^{-1}$ )	$n$ ( $10^{17} cm^{-3}$ )	$\tau$ ( $10^{-14} c$ )
$Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$	65	38	35.7	107	213	7.9	0.5
$Pb_{0.47}Sn_{0.53}Te$	85	37.5	41	140	206	7.6	2.6
$Pb_{0.41}Sn_{0.59}Te$	57	38	49	–	775.6	85	1.7

проницаемости  $\epsilon_\infty$ , частоты поперечных и продольных (longitudinal optical, LO) оптических фононов  $\nu_{TO}$ ,  $\nu_{LO}$ , плазменные частоты  $\nu_{pl}$ , концентрации свободных носителей р-типа  $n$ , времена их релаксации  $\tau = 1/(2\pi\nu_\tau)$  при 300 К ( $\nu_\tau$  – частота их столкновений).

На рис.2 показаны температурные зависимости квадрата частоты ТО фонона ( $\nu_{TO}^2$ ) пленок  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  с  $x = 0.25$  и  $0.53$ . Из рис.2,а видно, что частота  $\nu_{TO}$  изменяется незначительно, в пределах  $37-35.3 cm^{-1}$ , в интервале температур  $77-300$  К. При  $T < 77$  К частота ТО фонона резко увеличивается, что, как мы полагаем, связано со структурным фазовым переходом образца в ромбоэдрическую фазу. Температура фазового перехода лежит в интервале  $77-50$  К. Согласно теории [6, 7], температурная зависимость  $\nu_{TO}^2$  определяется взаимодействием межзонных возбуждений и поперечных колебательных мод. Параметром, определяющим это взаимодействие, является сумма  $E_g + 2E_F$ . В пленке с  $x = 0.25$  параметр  $E_g$  уменьшается с понижением температуры, а  $E_F$  увеличивается, поскольку, как будет показано ниже, уменьшается эффективная масса свободных носителей. Таким образом, уменьшение  $E_g$  компенсируется увеличением  $E_F$ , в результате  $E_g + 2E_F$  мало изменяется в интервале  $77-300$  К. На вставке рис.2,а приведена температурная зависимость  $1/\epsilon_s$ , где  $\epsilon_s$  – статическая диэлектрическая проницаемость. Из этой зависи-

мости мы определили температуру Кюри:  $T_C \approx 49$  К, что находится в удовлетворительном согласии с температурой фазового перехода в этой пленке. В пленке с  $x = 0.53$  частота ТО фонона уменьшается с понижением температуры (см. рис.1), температурная зависимость  $\nu_{TO}^2$  в интервале  $77-200$  К (рис.2,б) описывается линейной функцией, экстраполяция которой дает температуру фазового перехода  $T_C \approx 50$  К.

Мы обнаружили, что плазменная частота  $\nu_{pl} = v_p / \sqrt{\epsilon_\infty}$  (где  $v_p = [ne^2/(\pi m_c^*)]^{1/2}$  – плазменная частота свободных носителей,  $m_c^*$  – эффективная масса носителей) во всех пленках увеличивается при понижении температуры (рис.3), причем отношение квадратов частот  $\nu_{pl}^2$  для температур  $77$  и  $300$  К равно  $2.6 \pm 0.1$ .

Неожиданным и требующем объяснения фактом является сильная зависимость от температуры частоты плазменных колебаний, когда  $\nu_{pl}^2$  увеличивается почти в три раза при понижении температуры от  $300$  до  $77$  К. Она может определяться зависимостями от температуры величин  $\epsilon_s$ ,  $m_c^*$  и  $n$ . Рассмотрим эти возможности. Статическая диэлектрическая проницаемость сильно зависит от температуры через частоту поперечных оптических колебаний  $\nu_{TO}$ . Однако плазмоны наблюдаются при значительно большей частоте, чем  $\nu_{TO}$ , когда диэлектрическая проницаемость не зависит от температуры и приближается к высокочастотной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_\infty$ . В полупроводниках с дираковским электронным спектром в изотропном приближении эффективную массу можно описать следующей формулой:  $m_c^* = (\Delta^2 + v^2 p_F^2)^{1/2} / v^2$ , где  $\Delta = E_g/2$  – параметр щели,  $v \approx 10^8$  см/с – скорость электронов,  $p_F = \hbar(3\pi^2 n)^{1/3}$  – импульс на границе Ферми. Масса  $m_c^*$  зависит от температуры через параметр  $\Delta$ . Наиболее сильно  $m_c^*$  зависит от  $\Delta$  на дне зоны, когда  $p_F \rightarrow 0$ . В этом случае отношение  $r = m_c^*(T_2)/m_c^*(T_1)$  (при  $T_1 = 70$  К,  $\Delta(T_1) = 0.5 \times 90$  мэВ,  $T_2 = 300$  К и  $\Delta(T_2) = 0.5 \times 170$  мэВ) составляет  $\sim 1.9$ . В том случае, когда  $p_F \neq 0$  и  $n \approx 0.3 \times 10^{18} cm^{-3}$ , отношение  $r \approx 1.12$ . Если же  $n \approx 10^{18} cm^{-3}$ , то  $r \approx 1.06$ . Приведенные выше соображения и оценки позволяют заключить, что две первые возможности наблюдаемую зависимость не объясняют. Остается третья – зависимость

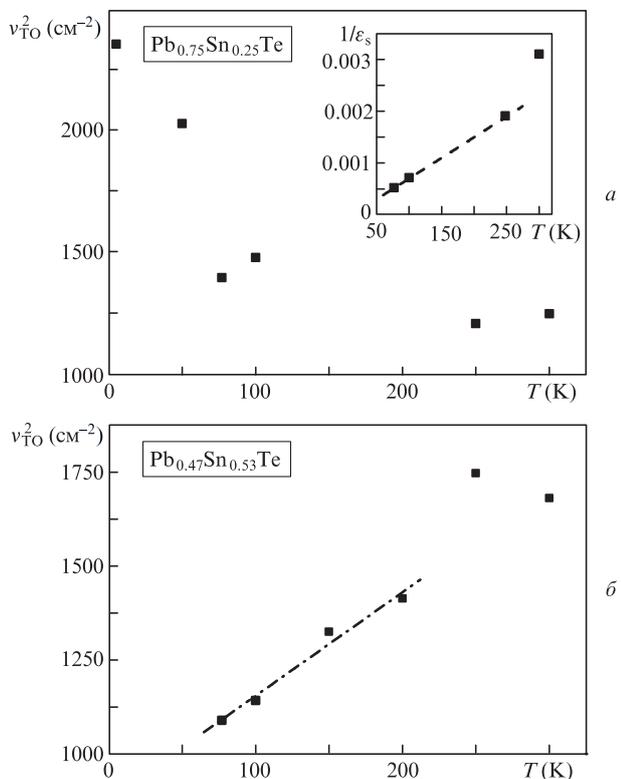


Рис.2. Температурная зависимость  $\nu_{TO}^2$  в пленках  $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$  (а) и  $Pb_{0.47}Sn_{0.53}Te$  (б). На вставке – температурная зависимость  $1/\epsilon_s$ , где  $\epsilon_s$  – статическая диэлектрическая проницаемость. Погрешность в измерении  $\nu_{TO}$  составляла  $\sim 20\%$ .

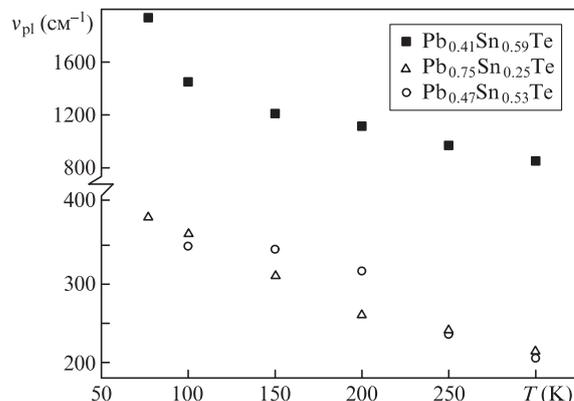


Рис.3. Температурные зависимости плазменных частот  $\nu_{pl}$  в пленках  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  для  $x = 0.25, 0.53$  и  $0.59$ .

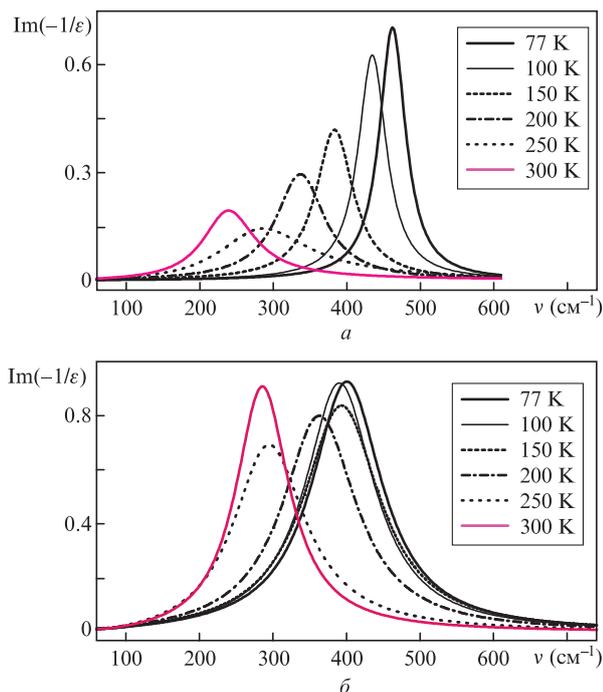


Рис.4. Функции потерь  $\text{Im}[-1/\epsilon(\nu)]$  в пленках  $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$  (а) и  $\text{Pb}_{0.47}\text{Sn}_{0.53}\text{Te}$  (б) при разных температурах.

$n(T)$ . Для ее реализации в полупроводнике должна существовать система, в которую могли бы переходить свободные носители с достаточным числом состояний и возбуждениями, отличными от плазмонов. Подходящими свойствами обладает система вихрей [13], которые возникают на поверхности раздела двух сред с сильно различающимися значениями параметра спин-орбитального взаимодействия (полупроводников или полупроводника и вакуума, как в нашем случае). Так же как и для поверхностных состояний, для них характерен линейный закон дисперсии, но, в отличие от первых, не требуется инверсия параметра щели. Вихрь возникает в любой точке однородной плоскости. Его волновая функция спадает экспоненциально от центра вихря во всех азимутальных направлениях, параллельных плоскости, и распространяется как плоская волна внутрь полупроводника. Подсчитаем число состояний совокупности вихрей. Число вихрей на единицу площади равно  $1/\pi R^2$ , где  $1/R = \Delta/\hbar v$ ,  $R$  – радиус вихря. Число состояний  $n_v$ , распределенных по зоне в полупроводнике перпендикулярно плоскости раздела (направление  $z$ ), подсчитывается стандартным образом, как для свободных электронов. Учитывая линейный закон дисперсии  $\epsilon(k_z) = vk_z$ , получаем  $n_v = \Delta^2 \epsilon_F / (2\pi^2 \hbar^3 v^3)$ . Считается, что все вихри имеют одно и то же направление спина. Для числа состояний свободных носителей с учетом двух направлений спина получим  $n_f = (\epsilon_F^2 - \Delta^2)^{3/2} / (3\pi^2 \hbar^3 v^3)$ . В формулах для  $n_v$  и  $n_f$  энергия отсчитывается от центра щели. Число носителей в зоне и в вихревых состояниях выравнивается при  $\Delta/\epsilon_F \approx 0.59$ . При уменьшении этого параметра число носителей в зоне становится большим, чем в вихревых состояниях. Во всех исследованных пленках данный параметр составляет  $\sim 0.5$  при  $T = 300$  К и уменьшается с уменьшением ширины запрещенной зоны. Таким образом, переход носителей из вихревых состояний в разрешенную зону пленки возможен.

На рис.4 приведены температурные зависимости функций потерь  $\text{Im}(-1/\epsilon)$  в пленках с  $x = 0.25$  и  $0.53$ . Максимумы этих функций соответствуют частотам плазмонов – ЛО фонон гибридных мод (положительные ветви). Видно, что с понижением температуры функции потерь смещаются в высокочастотную область из-за увеличения плазменной частоты. Из функций потерь можно определить частоты ЛО фононов, которые при  $T = 300$  К составляют  $107$   $\text{cm}^{-1}$  в пленке с  $x = 0.25$  и  $140$   $\text{cm}^{-1}$  в пленке с  $x = 0.53$  (табл.1). Зная  $\nu_{\text{ТО}}$ ,  $\nu_{\text{ЛО}}$  и  $\epsilon_\infty$  в интервале температур  $77$ – $300$  К и используя соотношение Лиддейна – Сакса – Теллера, мы рассчитали температурную зависимость  $1/\epsilon_s$  для пленки  $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$  (см. вставку на рис.2). Температура Кюри в этом образце составляет  $49$  К, что согласуется с температурой структурного фазового перехода в этой пленке.

#### 4. Заключение

Таким образом, впервые из измерений ИК спектров отражения определены температурные зависимости параметров фононов и плазмонов в пленках  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  с  $x > 0.2$ , позволившие обнаружить структурный фазовый переход при  $T_C \approx 50$  К. Во всех исследуемых пленках плазменная частота увеличивается при уменьшении ширины запрещенной зоны с понижением температуры. Этот результат частично связан с уменьшением эффективной массы носителей, но, главным образом, с ростом концентрации носителей за счет возникновения вихревых токов на поверхности пленок и с переходом их из вихревых состояний в валентную зону.

Работа выполнена при поддержке крупного проекта «Фотонные технологии в зондировании неоднородных сред и биообъектов» (проект «ИК спектроскопия поляритонов нанопленок в дальнем и ближнем поле»). Исследования в Польше были частично поддержаны грантами №2017/25/B/ST3/02966 и 2018/30/M/ST3/00276. Исследования в Германии были частично поддержаны грантом SFB 1170 ‘ToCoTronics’.

1. Sugai S., Murase K., Katayama S., et al. *Solid State Commun.*, **24**, 407 (1977).
2. Kabayashi K.L.I., Kato Y., Katayama Y., Komatsubara K.F. *Phys. Rev. Lett.*, **37**, 772 (1976).
3. Nishi S., Kawamura H., Murase K. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **97**, 581 (1980).
4. Белогорохов А.И., Белов В.Г., Неизвестный И.Г. и др. *ЖЭТФ*, **92**, 869 (1987) [*Sov. Phys. JETP*, **65**, 490 (1987)].
5. Alperin H.A., Pickert S.T., Rhyne J.J., Minkiewicz V.J. *Phys. Lett.*, **40A**, 295 (1972).
6. Kawamura H., Katayama S., Takano S., Hotta S. *Solid State Commun.*, **14**, 259 (1974).
7. Kawamura H., Murase K., Nishikawa S., et al. *Solid State Commun.*, **17**, 341 (1975).
8. Волков Б.А., Панкратов О.А. *ЖЭТФ*, **75**, 1362 (1978) [*Sov. Phys. JETP*, **48**, 687 (1978)].
9. Akimov B.A., Dmitriev A.V., Khokhlov D.R., Ryabova L.I. *Phys. Stat. Sol. (a)*, **137**, 9 (1993).
10. Dimmock J.O., Melngailis I., Strauss A.J. *Phys. Rev. Lett.*, **16**, 1193 (1966).
11. Ferreira S.O., Abramof E., et al. *J. Appl. Phys.*, **86**, 7198 (1999).
12. Chenhui Yan, Junwei Liu, Yunyi Zang, Jianfeng Wang, et al. *Phys. Rev. Lett.*, **112**, 186801 (2014).
13. Виноградов В.С. *Кр. сообщ. физ. ФИАН*, № 2, 40 (2019).
14. Summitt R. *J. Appl. Phys.*, **39**, 3762 (1968).
15. Theiß W. The SCOUT through CAOS, Manual of the Windows application SCOUT.
16. Theiß W. *Surf. Sci. Reports*, **29**, 91 (1997).