

09,10,03

# Спектры пропускания эпитаксиальных слоев твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ ( $0 \leq x \leq 0.37$ ) в области частот $7\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$

© Е.С. Жукова<sup>1</sup>, Н.П. Аксенов<sup>1</sup>, Б.П. Горшунов<sup>1</sup>, Ю.Г. Селиванов<sup>2</sup>, И.И. Засавицкий<sup>2</sup>, D. Wu<sup>3</sup>, M. Dressel<sup>3</sup><sup>1</sup> Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия<sup>2</sup> Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия<sup>3</sup> 1. Physikalisches Institut, Universität Stuttgart, Stuttgart, Germany

E-mail: zhukovaelenka@gmail.com

(Поступила в Редакцию 15 июля 2010 г.)

В окончательной редакции 30 сентября 2010 г.)

Изучены спектры эпитаксиальных слоев твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  ( $0 \leq x \leq 0.37$ ), выращенных на подложках  $\text{BaF}_2$  и  $\text{Si}$ , в широкой области частот  $7\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  при температурах  $5\text{--}300\text{ K}$ . Помимо фоновых и примесных линий поглощения в подложках и буферных слоях наблюдалось поглощение на локальной моде в слоях  $\text{PbEuTe}$  в области частот  $110\text{--}114\text{ cm}^{-1}$ . При понижении температуры от  $300$  до  $5\text{ K}$  происходит смягчение поперечной фононной моды соответственно от  $33$  до  $19.5\text{ cm}^{-1}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ № 09-02-91345-ННИО\_а.

## 1. Введение

Свойства халькогенидов европия  $\text{EuX}$  ( $X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ), составляющих отдельный класс магнитных полупроводников, хорошо описаны в литературе [1–3]. В настоящее время интерес к ним возрождается в связи с использованием твердых растворов на их основе для создания полупроводниковых гетероструктур с эффективным электронным и оптическим ограничением [4–6] и изготовления высокоотражающих брэгговских зеркал [7] в средней инфракрасной (ИК) области спектра. Такие зеркала используются для создания как ИК-лазеров с вертикальным выводом излучения (VCSEL — vertical cavity surface emitting laser) [7], так и высокоселективных приемников ИК-излучения (RCED — resonant cavity enhanced detector) [8].

Данных по оптическим свойствам твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  известно немного. Первые измерения фотолуминесценции твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  [4] показали, что ширина запрещенной зоны  $E_g$  соединения резко и нелинейно возрастает при увеличении содержания  $\text{Eu}$ . Дисперсия поглощения и показателя преломления в  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  ( $0 < x < 0.05$ ) при энергиях выше и ниже  $E_g$  ( $E_g/hc \sim 1000\text{--}5000\text{ cm}^{-1}$ ;  $c$  — скорость света,  $h$  — постоянная Планка) и при низких температурах ( $5\text{--}300\text{ K}$ ) изучалась в [9]. Используя технику наклонного падения при измерениях спектров пропускания, авторы [10] сделали вывод о том, что твердый раствор  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  демонстрирует двухмодовое поведение с локальной модой  $\text{Eu}$  в  $\text{PbTe}$  при  $127\text{ cm}^{-1}$ . Ими также определены значения энергий оптических фононов в  $\text{EuTe}$  при  $5\text{ K}$ .

С целью получения детальной информации о взаимодействиях ионов  $\text{Eu}$ , находящихся в кристаллической

матрице полупроводника типа IV–VI, необходимо проведение дальнейших оптических измерений в средней и далекой ИК-областях спектра. В настоящей работе выполнены первые измерения спектров пропускания эпитаксиальных слоев твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ , выращенных на подложках из  $\text{BaF}_2$  и  $\text{Si}$ , в широкой области частот при температурах от комнатной до гелиевой.

## 2. Методика и техника эксперимента

Монокристаллические слои  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  ( $0 \leq x \leq 0.37$ ) выращивались методом молекулярно-лучевой эпитаксии [11] на сколотых изолирующих подложках  $\text{BaF}_2$ . Выбор этих подложек обусловлен тем, что  $\text{BaF}_2$  и халькогениды свинца-европия имеют близкие коэффициенты линейного термического расширения, что позволяет многократно охлаждать образцы до низких температур. Однако  $\text{BaF}_2$  имеет сильное фоновое и примесное поглощение в области  $100\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ , что делает недоступными измерения коэффициента пропускания слоев в этой области спектра. Поэтому для состава  $x = 0.07$  были выращены слои на высокоомной ( $\rho \sim 50\text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ ) подложке из (111)  $\text{Si}$  с буферными слоями  $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ <sup>1</sup> в соответствии с технологией, описанной в [12]. При этом толщина буферного слоя  $\text{BaF}_2$  колебалась от  $10$  до  $200\text{ nm}$ .

Характеристики образцов представлены в таблице. Рентгеноструктурные измерения показали, что в соответствии с данными работы [4] постоянная решетки твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  нелинейно зависит от

<sup>1</sup> Кремниевые подложки с буферными слоями  $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$  были подготовлены в Институте электронной инженерии и промышленных технологий АН Молдавии.

Состав и толщина эпитаксиальных слоев  $Pb_{1-x}Eu_xTe$ , а также материал и толщина подложек (параметры линии поглощения:  $\Delta\epsilon$  — диэлектрический вклад,  $k_0$  — собственная частота,  $\gamma$  — затухание)

Подложка		Эпитаксиальный слой $Pb_{1-x}Eu_xTe$		Параметры линии поглощения		
Материал	$d, mm$	$x$	$d, \mu m$	$\Delta\epsilon$	$k_0, cm^{-1}$	$\gamma, cm^{-1}$
(111)BaF <sub>2</sub>	0.878	0	0.94			
(111)Si/CaF <sub>2</sub>	0.36	0.06	0.6	0.9	112.6	16.2
(111)BaF <sub>2</sub>	1.05	0.076	0.67	1.8	113	16.2
(111)Si/CaF <sub>2</sub> /BaF <sub>2</sub>	0.54	0.09	6	0.569	110	11.6
(111)BaF <sub>2</sub>	0.748	0.25	4.33	0.4	110	8.05
(111)BaF <sub>2</sub>	0.746	0.37	3.74	0.77	111.5	15.2

концентрации Eu. Полуширины кривых качания для слоев PbEuTe составляют около  $20^\circ$ , что определяется разориентацией кристаллитов в растущих слоях при частичной релаксации напряжений несоответствия между параметрами решеток слоев и подложки.

Измерения спектров коэффициентов пропускания  $Tr(k)$  и отражения  $R(k)$  проводились в интервале температур 5–300 К на частотах 7–4000  $cm^{-1}$ . Использовались два типа спектрометров. Для субмиллиметровой области (7–38  $cm^{-1}$ ) использовался квазиоптический спектрометр на основе монохроматических частотно-перестраиваемых генераторов излучения — ламп обратной волны [13]. Разрешение квазиоптического спектрометра составляло около  $10^{-5} cm^{-1}$ . Инфракрасные измерения (20–4000  $cm^{-1}$ ) выполнялись на стандартном инфракрасном Фурье-спектрометре Bruker IFS 113v. Данные, полученные на двух приборах, объединялись в единый спектр и анализировались. Сравнительный анализ спектров для слоев PbEuTe на подложках, для подложек без слоев PbEuTe и без буферных слоев позволяет определить, к какому материалу (к слою  $Pb_{1-x}Eu_xTe$ , подложке или буферному слою) относятся наблюдаемые линии поглощения.

Линии поглощения обрабатывались путем описания спектров пропускания и отражения по методу наименьших квадратов с использованием формул Френеля для коэффициентов пропускания или отражения слоистых сред. Поглощение моделировалось лоренцианом, записываемым для комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^*(k) = \epsilon'(k) + i\epsilon''(k)$  как

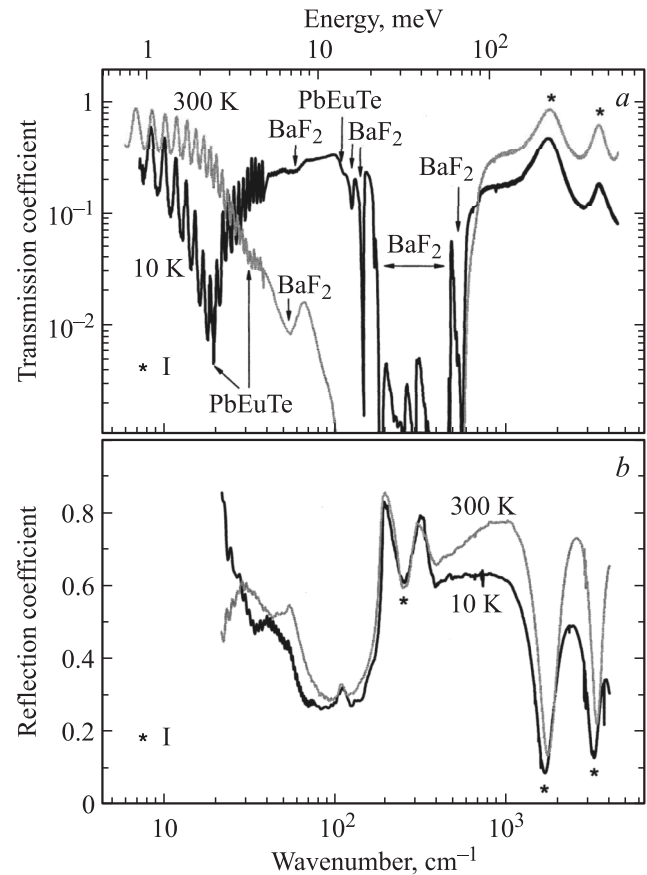
$$\epsilon^*(k) = \epsilon'(k) + i\epsilon''(k) = \frac{\Delta\epsilon k_0^2}{k\gamma + i(k_0^2 - k^2)}.$$

Здесь  $\epsilon'(k)$  и  $\epsilon''(k)$  — действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости,  $\Delta\epsilon$  — диэлектрический вклад,  $k_0$  — собственная частота,  $\gamma$  — затухание. Значения последних трех величин приведены в таблице.

### 3. Результаты измерений и их обсуждение

На рис. 1 показаны измеренные при температурах 300 и 10 К спектры коэффициентов пропускания  $Tr(k)$

и отражения  $R(k)$  эпитаксиального слоя  $Pb_{1-x}Eu_xTe$  ( $x = 0.076$ ), выращенного на подложке BaF<sub>2</sub>. В спектрах пропускания на частотах ниже  $\approx 40 cm^{-1}$  видны осцилляции, которые обусловлены интерференцией излучения внутри подложки (толщина  $d \sim 1 mm$ ). Период осцилляций  $\Delta k$  для малых коэффициентов поглощения определяется соотношением  $\Delta k = c/(2Nd)$ , где  $N$  — показате-



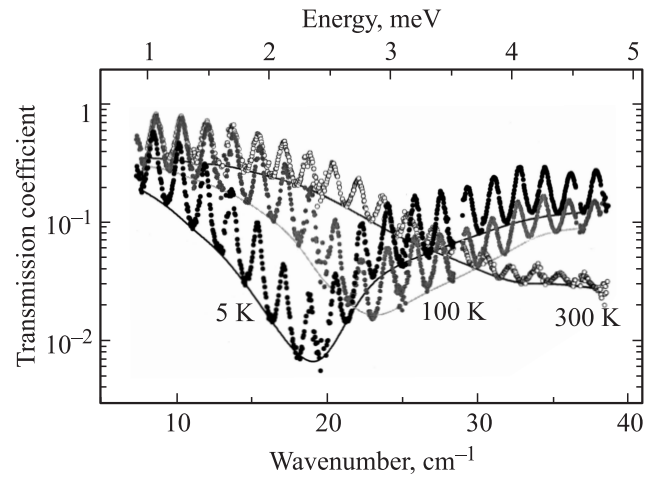
**Рис. 1.** Спектры коэффициентов пропускания (a) и отражения (b) эпитаксиального слоя  $Pb_{1-x}Eu_xTe$  ( $x = 0.076$ , толщина  $0.67 \mu m$ ), выращенного на подложке BaF<sub>2</sub> (толщина  $1.05 mm$ ), при температурах 300 и 10 К. Стрелками обозначены линии поглощения, относящиеся к BaF<sub>2</sub> и PbEuTe. I — особенности в спектрах пропускания и отражения, связанные с интерференцией излучения в тонких слоях.

тель преломления подложки. Помеченные звездочками максимумы выше  $1000\text{ cm}^{-1}$  в спектрах пропускания (а) и минимумы выше  $1000\text{ cm}^{-1}$  в районе  $200\text{ cm}^{-1}$  в спектрах отражения (b) связаны с интерференцией внутри тонких ( $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ ) слоев  $PbEuTe$ . Для частот выше  $40\text{ cm}^{-1}$  интерференция внутри подложки в спектрах не видна вследствие заданного относительно низкого ( $> 2\text{ cm}^{-1}$ ) частотного разрешения Фурье-спектрометра.

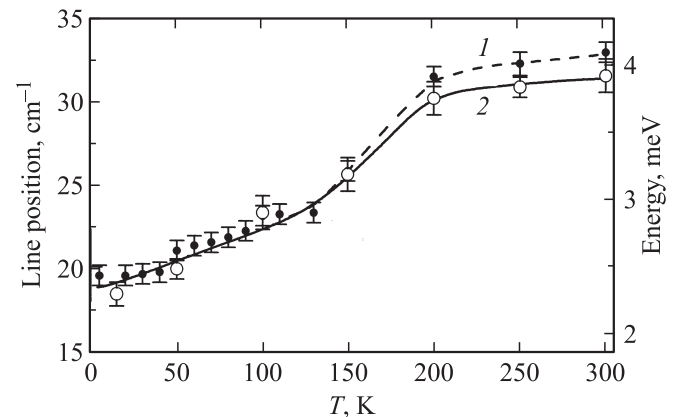
Показанные стрелками линии поглощения как в слое  $PbEuTe$ , так и в подложке проявляются в виде дополнительных (к интерференционным осцилляциям) спектральных особенностей. Широкий минимум между  $100$  и  $600\text{ cm}^{-1}$  в спектрах пропускания связан с упоминавшимися выше фоновыми и примесными полосами  $BaF_2$ , расположенными на частотах между  $200$  и  $600\text{ cm}^{-1}$  [14,15]. На основании спектров примесного поглощения в кристаллах  $BaF_2$  в далекой ИК-области спектра и сопоставления с расчетами плотности состояний было показано, что линия поглощения при  $127\text{ cm}^{-1}$  обусловлена низкоэнергетической модой резонанса  $T_2$  для иона  $H^-$  [16]. Линия с частотой  $145\text{ cm}^{-1}$  соответствует разностному двухфононному процессу в  $BaF_2$ . Как известно [14], при низких температурах доминирует двухфононное поглощение с частотой, равной разности частот фононов. В нашем случае частота линии поглощения соответствует разности частот продольного и поперечного фононов ( $330 - 186 = 144\text{ cm}^{-1}$ ).

В области прозрачности  $BaF_2$  ниже  $\approx 100\text{ cm}^{-1}$  в спектрах присутствуют лишь две линии поглощения, относящиеся к  $Pb_{1-x}Eu_xTe$ . Первая линия проявляется в виде „ступеньки“ около  $33\text{ cm}^{-1}$  при  $300\text{ K}$  и минимума в области  $20\text{ cm}^{-1}$  при  $10\text{ K}$ . Эта линия наблюдается в слоях  $Pb_{1-x}Eu_xTe$ , выращенных на подложках как  $Si$ , так и  $BaF_2$ . Ее температурная эволюция представлена более детально на рис. 2 и 3. Показанные на рис. 2 линиями огибающие спектров пропускания, измеренных при разных температурах, демонстрируют смещение линии поглощения в сторону низких частот и увеличение ее добротности с уменьшением температуры. На рис. 3 показаны температурные зависимости положения этой линии в слоях на  $BaF_2$  и  $Si$ , которое, как видно, практически не зависит от типа подложки. Положение линии слабо изменяется с температурой выше  $200\text{ K}$ . При  $T < 200\text{ K}$  линия смещается в низкочастотную область, причем наиболее сильное смещение происходит в области температур  $130 < T < 200\text{ K}$ .

Известно, что для ионных кристаллов полупроводников типа IV–VI характерна высокая поляризуемость решетки, приводящая к росту диэлектрической проницаемости при понижении частоты и температуры. Наиболее сильно эффект параэлектрического поведения проявляется в  $PbTe$ . Небольшая добавка  $Ge$  приводит даже к фазовому переходу в твердом растворе  $PbGeTe$ . Эффект смягчения поперечной фононной моды в спектрах отражения  $PbTe/BaF_2$  в области  $5\text{--}100\text{ cm}^{-1}$  и при низкой температуре наблюдался впервые в работе [17] при измерении спектров отражения. Мы наблюдали



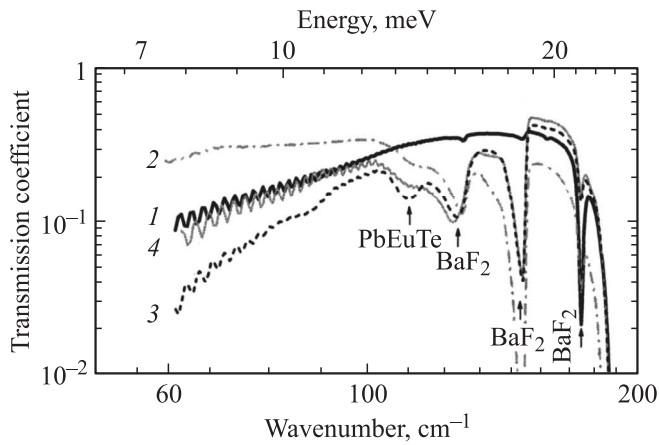
**Рис. 2.** Низкочастотные спектры коэффициента пропускания эпитаксиального слоя  $Pb_{1-x}Eu_xTe$  ( $x = 0.076$ , толщина слоя  $0.67\text{ }\mu\text{m}$ ) на подложке  $BaF_2$  (толщина  $1.05\text{ mm}$ ) при различных температурах. Осцилляции в спектрах возникают из-за интерференции излучения при его отражении от плоских граней подложки. Линиями показаны огибающие спектров пропускания.



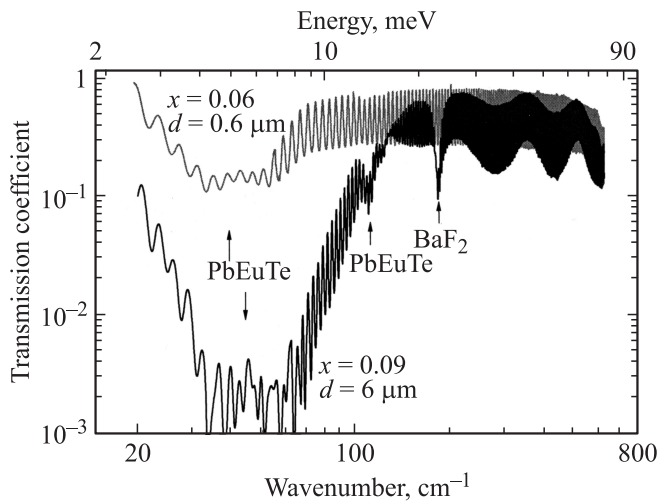
**Рис. 3.** Температурная зависимость положения низкочастотной линии поглощения в эпитаксиальном слое  $Pb_{1-x}Eu_xTe$  ( $x \sim 0.076$ ) на подложках  $BaF_2$  (1) и  $Si$  (2).

смягчение фононной моды в спектре пропускания слоя твердого раствора  $Pb_{0.93}Eu_{0.07}Te$  при понижении температуры, начиная с комнатной.

Вторая линия поглощения, относящаяся к  $PbEuTe$ , проявляется в спектрах пропускания в виде относительно менее выраженной особенности в области частот  $110\text{--}114\text{ cm}^{-1}$ . Более детально эта линия показана на рис. 4, на котором представлена низкочастотная ( $< 200\text{ cm}^{-1}$ ) часть спектров коэффициента пропускания слоев  $Pb_{1-x}Eu_xTe$  с несколькими различными концентрациями европия, выращенных на подложках  $BaF_2$ . Видно, что с уменьшением концентрации европия линия поглощения смещается в сторону более высоких частот на величину  $\approx 2\text{ cm}^{-1}$  при изменении концентрации от  $x = 0.25$  до  $0.076$  (для составов  $x = 0.25$  и  $0.37$  в пре-



**Рис. 4.** Спектры коэффициента пропускания эпитаксиальных слоев  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}/\text{BaF}_2$  с различными концентрациями  $x$  и толщинами  $d$ ,  $\mu\text{m}$ : 1 — 0 и 0.94, 2 — 0.076 и 0.67, 3 — 0.25 и 4.33, 4 — 0.37 и 3.74.  $T = 5$  К. Осцилляции ниже  $100\text{ cm}^{-1}$  связаны с интерференцией излучения внутри подложек  $\text{BaF}_2$ .



**Рис. 5.** Спектры коэффициента пропускания двух эпитаксиальных слоев  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ , выращенных на кремниевых подложках с разными буферными слоями.  $T = 300$  К. Стрелками показаны линии поглощения, относящиеся к  $\text{PbEuTe}$  и буферному слою  $\text{BaF}_2$ .

делах погрешностей положения линий можно считать совпадающими).

Отметим, что частота продольного оптического фона на  $\text{PbTe}$  при низкой температуре составляет  $108\text{ cm}^{-1}$ , что несколько ниже положения наблюдаемой нами особенности. Можно предположить, что происхождение линии в области частот  $110\text{--}114\text{ cm}^{-1}$  связано с наличием второй фазы, выступающей в виде беспорядочных включений в слое  $\text{PbEuTe}$ . Как показано в работе [18], вторая фаза представляет собой включения  $\text{PbEuTe}$  с содержанием  $\text{Eu}$ , меньшим, чем в основном слое. Характерный размер включений составлял от  $\sim 1$  до  $10\text{ }\mu\text{m}$  в зависимости от условий роста. Эти локальные неоднородности впервые были обнаружены

в спектрах фотолюминесценции [18] и проявлялись в виде дополнительных линий излучения. Количество второй фазы невелико ( $\sim 1\%$  от общей площади слоя) и поэтому в наших спектрах пропускания она должна проявляться в виде относительно слабой особенности. Это хорошо прослеживается на рис. 4, где представлены результаты, полученные для слоев разной толщины: видно, что линия с частотой  $110\text{ cm}^{-1}$  наиболее заметна в толстом ( $4.33\text{ }\mu\text{m}$ ) слое с  $x = 0.25$ . Таким образом, обнаруженные нами особенности в спектрах пропускания эпитаксиальных слоев  $\text{PbEuTe}$  различного состава и толщины находятся в согласии с данными по фотолюминесценции таких же слоев [18]. Отметим, что на рис. 4 кажущийся сдвиг линий поглощения  $\text{BaF}_2$  с изменением состава эпитаксиальных слоев обусловлен изменением добротности линий.

На рис. 5 показаны спектры пропускания, измеренные при  $300\text{ K}$  для двух эпитаксиальных слоев  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$ , выращенных на кремниевых подложках с разными буферными слоями. Осцилляции с малым и большим периодами связаны с интерференцией излучения внутри соответственно подложки  $\text{Si}$  и слоя  $\text{PbEuTe}$ . При этом толщина кремниевых подложек различна (см. таблицу). Образец с  $x = 0.06$  и толщиной слоя  $d = 0.6\text{ }\mu\text{m}$  является тонким и не содержит буферного слоя  $\text{BaF}_2$ . Поэтому для него наблюдается лишь широкая полоса поглощения при  $\sim 40\text{ cm}^{-1}$ , связанная с поглощением на поперечном оптическом фоне (на фоне осцилляций, вызванных интерференцией в кремниевой подложке).

Второй слой  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  отличается от первого большей концентрацией ( $x = 0.09$ ) и значительно большей толщиной ( $d = 6\text{ }\mu\text{m}$ ). Кроме того, он содержит буферный слой  $\text{BaF}_2$  заметной толщины ( $\sim 200\text{ nm}$ ). Поэтому для этого образца и мелкопериодических осцилляций, обусловленных интерференцией в подложке, помимо широкой полосы поглощения при  $\sim 46\text{ cm}^{-1}$ , связанной с поперечным оптическим фоном, наблюдается мода „разупорядочения“ при  $110\text{ cm}^{-1}$ , а также линия при  $184\text{ cm}^{-1}$ , обусловленная поглощением на продольном оптическом фоне в буферном слое  $\text{BaF}_2$ . Поскольку слой  $\text{BaF}_2$  выращен эпитаксиально, он достаточно чистый и примесные линии поглощения в нем не наблюдаются.

## 4. Заключение

В далекой ИК- и субмиллиметровой областях спектра выполнены первые измерения спектров отражения и пропускания эпитаксиальных слоев  $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Te}$  ( $0 \leq x \leq 0.37$ ), выращенных на подложках  $\text{BaF}_2$  и  $\text{Si}$ . Помимо фоновых и примесных линий поглощения в подложках и буферных слоях в твердом растворе  $\text{PbEuTe}$  наблюдалось поглощение на локальной моде в области частот  $110\text{--}114\text{ cm}^{-1}$ , что объясняется наличием в слое неоднородностей с размерами порядка микрометров и коррелирует с данными по фотолюминесценции. В данном материале также наблюдалось смягчение частоты поперечного оптического фона от  $\sim 32$  до  $18\text{ cm}^{-1}$  при понижении температуры от  $300$  до  $5\text{ K}$ .

## Список литературы

- [1] З. Метфессель, Д. Маттис. Магнитные полупроводники. Мир, М. (1972). 408 с.
- [2] S. Hüfner. Optical spectra of transparent rare earth compounds. Academic Press, N.Y.–San Francisco–London (1978). 190 p.
- [3] P. Wachter. In: Handbook on the physics and chemistry of rare earth / Eds K.A. Gschneider, Jr., LeRoy Eyring. North-Holland Publishing Company, Amsterdam–N.Y.–Oxford (1979). V. 2. P. 507.
- [4] D.L. Partin. IEEE J. Quantum Electron **QE-24**, 1716 (1988).
- [5] M. Kriechbaum, P. Kocevar, H. Pascher, G. Bauer. IEEE J. Quantum Electron **QE-24**, 1727 (1988).
- [6] I.I. Zaslavskii, E.A. de Andrada e Silva, E. Abramof, P.J. McCann. Phys. Rev. B **70**, 115 302 (2004).
- [7] W. Heiss, T. Schwarzl, J. Roither, J. Orither, G. Springholz, M. Aigle, H. Pascher, K. Biermann, K. Reinmann. Prog. Quantum Electron **25**, 193 (2001).
- [8] M. Arnold, D. Zimin, H. Zogg. Appl. Phys. Lett. **87**, 141 103 (2005).
- [9] S. Yuan, H. Krenn, G. Springholz, G. Bauer. Phys. Rev. B **47**, 7213 (1993).
- [10] M. Aigle, H. Pascher, H. Kim, E. Tarhan, A.J. Mayur, M. Dean Sciacca, A.K. Ramdas, G. Springholz, G. Bauer. Phys. Rev. B **64**, 035 316 (2001).
- [11] Ю.Г. Селиванов, Е.Г. Чижевский, В.П. Марговицкий, А.В. Кнотько, И.И. Засавицкий. Неорган. материалы **46**, 8, 1183 (2010).
- [12] H. Zogg, S. Blunier, A. Fach, C. Maissen, P. Müller, S. Teodorpol, V. Meyer, G. Kostorz, A. Dommann, T. Richmond. Phys. Rev. B **50**, 10 801 (1994).
- [13] Б.П. Горшунов, А.А. Волков, А.С. Прохоров, И.Е. Спектор. ФТТ **50**, 1921 (2008).
- [14] D.R. Bosomworth. Phys. Rev. **157**, 709 (1967).
- [15] W. Kaiser, W.G. Spitzer, R.H. Keiser, L.E. Howarth. Phys. Rev. **127**, 1950 (1962).
- [16] J.A. Harrington, R. Weber. Phys. Status Solidi B **56**, 541 (1973).
- [17] G. Bauer, H. Burkhard, A. Lopez-Otero. J. Opt. Soc. Am. **67**, 943 (1977).
- [18] Д.А. Пашкеев, Ю.Г. Селиванов, F. Felder, И.И. Засавицкий. ФТП **44**, 891 (2010).