

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА  
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Обронова Светлана Германовна

**Поверхностные состояния в твердых растворах на основе  
халькогенидов висмута и свинца**

Специальность 01.04.10 физика полупроводников

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научные руководители:

доктор физико-математических наук,

профессор **Д.Р. Хохлов**

кандидат физико-математических наук,

**А.В. Галеева**

Москва – 2021

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Список условных обозначений и сокращений .....</b>	<b>4</b>
<b>Введение .....</b>	<b>5</b>
<b>Глава I. Литературный обзор .....</b>	<b>11</b>
1.1 3D Топологические изоляторы .....	11
1.1.1 Кристаллическая структура и энергетический спектр $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .....	14
1.1.2 Перестройка энергетического спектра в твердых растворах на основе $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$ .....	20
1.2 Топологические кристаллические изоляторы .....	22
1.2.1 Кристаллическая структура и энергетический спектр $\text{SnSe}$ .....	23
1.2.2 Энергетический спектр твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ .....	26
<b>Глава II. Методика эксперимента .....</b>	<b>31</b>
2.1 Методика измерений транспортных свойств в статических полях .....	31
2.2 Спектроскопия импеданса .....	32
2.3 Оптические измерения в инфракрасном диапазоне .....	36
2.4 Методика измерения спектров фотолюминесценции .....	38
2.5 Методика исследования фотоэлектромагнитного эффекта, индуцированного терагерцовым излучением .....	39
<b>Глава III. Исследование фотоэлектрических свойств твердых растворов <math>\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}</math> .....</b>	<b>44</b>
3.1 Исследованные образцы .....	44
3.2 Фотоэлектрические свойства твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ .....	46
3.3 Обсуждение результатов .....	51

<b>Глава IV. Влияние микроструктуры на характер неравновесных процессов в поликристаллических пленках PbSe.....</b>	<b>56</b>
4.1. Исследованные образцы .....	56
4.2 Результаты измерений электрофизических и фотоэлектрических свойств.....	62
4.2.1 Электрофизические свойства и фотопроводимость исследованных пленок PbSe.....	62
4.2.2 Импеданс .....	65
4.2.3. Фотоэлектромагнитный эффект.....	69
4.3 Обсуждение результатов .....	73
<b>Глава V. Исследование поверхностных состояний в топологических изоляторах (Bi<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> с помощью терагерцового лазерного излучения.....</b>	<b>77</b>
5.1. Исследованные образцы и их электрофизические свойства.....	77
5.2. Оптические свойства.....	79
5.2.1 Спектры пропускания, поглощения и отражения.....	79
5.2.2 Фотолюминесценция.....	84
5.3 Фотоэлектромагнитный эффект в терагерцовом диапазоне.....	87
5.4 Обсуждение результатов .....	89
<b>Заключение.....</b>	<b>93</b>
<b>Литература .....</b>	<b>95</b>

## Список условных обозначений и сокращений

ФЭСУР (ARPES) – фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением (Angle-resolved photoemission spectroscopy)

ФЭМ эффект – фотоэлектромагнитный эффект

ТИ – топологические изоляторы

ТКИ – топологические кристаллические изоляторы

СОВ – спин-орбитальное взаимодействие

ФЭС – фотоэлектронная спектроскопия

SS – поверхностные состояния (surface states)

ФЭСУР-спектр – фотоэлектронный спектр с угловым разрешением

ИК – инфракрасный

NIR – ближний инфракрасный диапазон

MIR – средний инфракрасный диапазон

FIR – дальний инфракрасный диапазон

ФЛ – фотолюминесценция

ФТЭМ-эффект – фототермоэлектромагнитный эффект

СЭМ – сканирующий электронный микроскоп

АСМ – атомно-силовой микроскоп

## Введение

### Актуальность работы

Исследованные в работе твердые растворы относятся к топологическим материалам. Особенностью топологического изолятора (ТИ) является формирование бесщелевого спектра поверхностных состояний, характеризующихся линейной дисперсией и спиновой поляризацией, и одновременно существование запрещенной зоны в спектре электронных состояний в объеме кристалла [1]. К основным свойствам топологического поверхностного слоя следует отнести отсутствие обратного рассеяния электронов и принципиальную возможность реализации бездиссипативного транспорта. Благодаря нетривиальным электронным свойствам ТИ рассматриваются как перспективные материалы для создания новых устройств микроэлектроники: приборов спинтроники и квантовых компьютеров [2].

Экспериментальное обнаружение топологических состояний инициировало большое количество работ, связанных как с прогнозированием формирования топологических фаз, так и с изучением свойств топологического слоя [3, 4]. В соответствии с современной классификацией выделяют различные типы топологических материалов: 2D и 3D ТИ, топологические кристаллические изоляторы (ТКИ), дираковские и вейлевские полуметаллы [5] и др., отличающиеся особенностями электронных свойств поверхностных состояний.

К числу топологически нетривиальных материалов, в частности, относятся хорошо известные полупроводники  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{SnSe}$  и твердые растворы на их основе. Основным и, по сути, единственным инструментом прямого детектирования топологических состояний является методика фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ФЭСУР), позволяющая непосредственно определить закон дисперсии поверхностных носителей. Вместе с тем,

ограниченность получаемой с помощью ФЭСУР информации обуславливает необходимость развития других экспериментальных методов исследования.

Наиболее важными как для прикладных разработок, так и для развития фундаментальных представлений являются сведения о транспортных процессах в топологическом слое. В этой связи, привлечение новых подходов, нацеленных на регистрацию вклада топологических состояний в кинетические явления и изучение транспорта в топологических материалах представляется весьма актуальным.

### **Цели и задачи работы**

Целью настоящей работы было определение особенностей транспорта и фотоэлектрических свойств, связанных с нетривиальными поверхностными состояниями в твердых растворах на основе селенидов висмута и свинца. Выбор объектов – твердых растворов  $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$  и  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  – был обусловлен тем, что изменение их состава позволяет реализовать переход из тривиальной фазы с инверсным энергетическим спектром в топологическую фазу с прямым спектром и провести сравнительный анализ транспортных и фотоэлектрических явлений, наблюдаемых в топологической и тривиальной фазах.

Определение вклада топологического слоя в электронный транспорт осложнено высокими концентрациями носителей в объеме. Подход, предложенный в настоящей работе, основан на исследовании фотоэлектромагнитного (ФЭМ) эффекта [6], обусловленного процессами диффузии электронов в приповерхностном слое образца в условиях комбинированного воздействия терагерцового излучения и постоянного магнитного поля.

Задачи работы включали изучение ФЭМ эффекта в полупроводниковых твердых растворах  $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$  и  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ , исследование гальваномагнитных и фотоэлектрических свойств указанных объектов.

При исследовании транспорта в топологических материалах важно иметь в виду, что нетопологические состояния на поверхности могут существенно модифицировать энергетический спектр. В частности, процессы окисления поверхности могут не только влиять на структуру и морфологию образца, но и изменять его электрофизические и фотоэлектрические свойства [7-9]. Поэтому наряду с твердыми растворами  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  были исследованы пленки  $PbSe$  с модифицируемой микроструктурой для уточнения влияния окисления и микроструктуры на механизмы проводимости.

### **Научная новизна и практическая значимость работы**

Научная новизна работы заключается в том, что впервые для зондирования поверхностных электронных состояний в ТИ был использован метод, основанный на изучении ФЭМ эффекта в терагерцовом диапазоне. Впервые проведен сравнительный анализ особенностей фотоиндуцированных процессов диффузии электронов в приповерхностном слое в топологической и тривиальной фазе полупроводниковых твердых растворов  $(Bi_{1-x}In_x)_2Se_3$  и  $Pb_{1-x}Sn_xSe$ .

С помощью указанного подхода был обнаружен эффект повышения подвижности носителей на поверхности в указанных твердых растворах, а также обнаружены отличительные особенности релаксации неравновесных носителей в 3D ТИ  $(Bi_{1-x}In_x)_2Se_3$ .

Установлено, что состояния, ответственные за высокие подвижности на поверхности пленок  $PbSe$  не связаны с кислородом.

Подход, основанный на исследовании неравновесных процессов в магнитном поле в условиях терагерцового возбуждения, можно рассматривать как информативный метод оптоэлектронного зондирования поверхностных электронных состояний. Предложенный метод может быть эффективен при изучении транспортных процессов на поверхности различных полупроводниковых объектов.

## **Апробация результатов**

Результаты, полученные в ходе диссертационной работы, были доложены на 5-й Всероссийской молодежной конференции «Фундаментальные и инновационные вопросы современной физики» (10-15 ноября 2013 г., ФИАН, Москва), 15-ой всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (25-29 ноября 2013 г., Санкт-Петербург), Международной конференции-школе «Уединенные примеси» (1-5 июня 2014 г., Санкт-Петербург), 16-ой всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (24-28 ноября 2014 г., Санкт-Петербург), конференции-конкурсе молодых физиков (2 марта 2015 г., ФИАН, Москва), V Russian-Chinese Workshop on Laser Physics and Photonics (RCWLP&P, 26-30 августа 2015, Новосибирск, Россия), XII Российской конференции по физике полупроводников (21-25 сентября 2015, Москва, Ершово, Россия), XXI Уральской международной зимней школе по физике полупроводников (15-20 февраля 2016, Екатеринбург-Алапаевск, Россия).

## **Положения, выносимые на защиту**

1. Комбинированное воздействие лазерного терагерцового излучения и магнитного поля является эффективным методом оптоэлектронного зондирования поверхностных электронных состояний в топологических изоляторах. Предложенный метод эффективен и в условиях высокой степени вырождения носителей в объеме.

2. Как в тривиальной, так и в топологической фазе твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  и  $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$  подвижность поверхностных носителей превышает подвижность носителей в объеме. Это указывает на то, что подвижность поверхностных носителей в существенной степени определяется поверхностными состояниями нетопологической природы.

3. Состояния, ответственные за высокие подвижности поверхностных носителей в пленках PbSe, не связаны с окислением поверхности.

4. Зависимость амплитуды ФЭМ эффекта от мощности падающего излучения качественно различается в тривиальной и топологической фазе твердых растворов  $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$ . Возможной причиной обнаруженных различий может быть влияние спиновой поляризации на характерные времена релаксации неравновесных носителей.

### **Обоснованность и достоверность результатов**

Представленные в работе результаты получены на современном, предварительно откалиброванном оборудовании. Надежность экспериментального оборудования в сочетании с воспроизводимостью полученных данных обеспечивают достоверность результатов работы. Многократное обсуждение работы на российских и международных конференциях обуславливают обоснованность сформулированных выводов.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Объем работы составляет 109 страниц. Список цитируемой литературы содержит 97 наименований.

### **Личный вклад автора в диссертационную работу**

Исследования, включенные в настоящую работу, проводилась автором в период 2013-2016 гг. на кафедре Общей физики и физики конденсированного состояния Физического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова. Представленные в работе экспериментальные данные по исследованию транспортных и фотоэлектрических свойств поликристаллических пленок PbSe и монокристаллов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  и  $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$  были получены автором лично. Измерения методом импедансной спектроскопии пленок PbSe, а также

оптические измерения монокристаллов  $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$  были проведены лично автором. Автор участвовал при исследовании микроструктуры пленок PbSe методами АСМ, СЭМ и рентгено-флюоресцентного анализа. Измерения спектров фотолюминесценции монокристаллов  $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$  были проведены при участии автора, обработка полученных данных и анализ конечных результатов проведены автором лично. Автор проводил расчеты, анализ и систематизацию экспериментальных результатов, полученных при измерении ФЭМ эффекта, участвовал в подготовке материалов к публикациям.

### **Публикации по теме диссертации**

По теме диссертации были опубликованы 5 статей в рецензируемых печатных изданиях [A1-A5], 3 из которых индексируются в базах данных Web of Science и Scopus [A1-A3].

## Глава I. Литературный обзор

### 1.1 3D Топологические изоляторы

Фундаментальный интерес к топологическим изоляторам обусловлен необычными свойствами энергетического спектра таких материалов [2,4,10-12]. Зонная структура в объеме характеризуется наличием запрещенной зоны и инверсным расположением термов, формирующих валентную зону и зону проводимости. Принципиальной особенностью энергетического спектра топологического изолятора служит существование на поверхности бесщелевых спин-поляризованных состояний с линейным законом дисперсии, которым в  $k$ -пространстве соответствуют так называемые конусы Дирака. Указанные особенности возникают за счет сильного спин-орбитального взаимодействия (СОВ) и симметрии гамильтониана относительно обращения времени. В отличие от обычных поверхностных состояний (состояний Тамма-Шокли), обусловленных нарушением периодичности потенциала на поверхности кристалла, дираковские состояния являются «топологически защищенными». Это значит, что такие состояния не могут быть разрушены при загрязнении поверхности и других воздействиях, приводящих к возникновению неоднородностей на поверхности [13,14].

Наличие безмассовых носителей с дираковским спектром в топологическом слое может обеспечивать сверхбыстрый транспорт. Это позволяет рассматривать ТИ в качестве перспективных материалов для создания сверхбыстрых электронных устройств. Принципам создания таких устройств спинтроники и квантовых компьютеров посвящен целый ряд публикаций [2,15-21].

Следует отметить, что теоретически предсказаны топологические состояния были достаточно давно [22]. К настоящему времени известно большое количество как теоретических, так и экспериментальных работ, посвященных ТИ

[1-5,10-14,23-37]. Тем не менее, круг открытых вопросов остается весьма широким. Значительно количество работ, посвященных предсказанию и поиску новых материалов с топологическими свойствами [31-33].

Экспериментальное изучение топологических изоляторов началось с исследования гетероструктур на основе квантовых ям  $\text{HdTe}/\text{CdTe}$  [23,24] и  $\text{InAs}/\text{GaSb}$  [25,26]. Первое экспериментальное подтверждение реализации состояния 3D ТИ получено при исследовании твердых растворов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  [3,27]. Поверхностным состояниям трехмерного топологического изолятора соответствует нечетное число безмассовых дираковских конусов [2]. В статье Чжана [28] было показано, что халькогениды висмута и сурьмы  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  обладают единичным конусом Дирака в  $\Gamma$ -точке зоны Бриллюэна и классифицируются как 3D ТИ. Позднее был открыт целый ряд 3D ТИ на основе халькогенидов:  $\text{AB}_2\text{X}_4$ ,  $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_5$ ,  $\text{MN}_4\text{X}_7$ ,  $\text{A}_2\text{X}_2\text{X}'$  [ $\text{A},\text{B}=\text{Pb},\text{Ge},\text{Sb},\text{Bi}$ ,  $\text{M},\text{N}=\text{Pb},\text{Bi}$  и  $\text{X},\text{X}'=\text{S},\text{Se},\text{Te}$ ] [37],  $\text{TlBiSe}_2$  [35-37]. К наиболее подробно изученным 3D ТИ можно отнести бинарные соединения  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  со структурой тетрадимита [28-30].

Ключевую роль в открытии ТИ сыграло развитие методики фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением, которая непосредственно позволяет получить информацию о законе дисперсии носителей. Метод фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) основан на фотоэлектрическом эффекте. При облучении поверхности кристалла монохроматическим светом определенной энергии с поверхности кристалла вылетают электроны с различной кинетической энергией и в различных направлениях. Двумерный спектр, представляющий собой зависимость интенсивности фотоэлектронов от их энергии и угла вылета, регистрируется с помощью детектора [38]. Поток электронов как функцию энергии называют фотоэлектронным спектром, а в случае развертки по углу – фотоэлектронным спектром с угловым разрешением (ФЭСУР-спектр).

На рисунке 1.1 в качестве примера представлен ФЭСУР-спектр топологического изолятора  $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$  [3]. Представленные изображения соответствуют различным направлениям в  $k$ -пространстве. Более яркие области соответствуют большим концентрациям электронов. Видно, что на фоне запрещенной зоны наблюдается конус Дирака, расположенный в окрестности  $L$ -точки зоны Бриллюэна, который отвечает топологическим состояниям на поверхности.

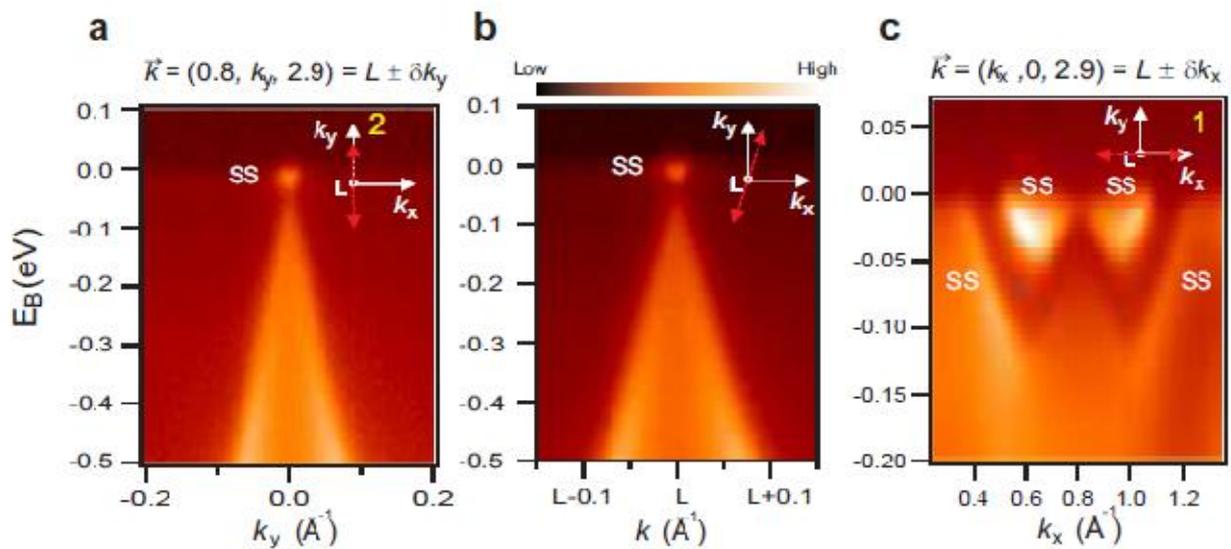


Рис. 1.1. ФЭСУР-спектр топологического изолятора  $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$  вблизи точки  $L$  в зоне Бриллюэна. Представленные изображения соответствуют различным направлениям в трехмерном  $k$ -пространстве: вставка **a** соответствует направлению  $k_y$ , **b** – направление при повороте примерно на  $10^\circ$  от направления  $k_y$  и **c** - направление  $k_x$ . Поверхностные состояния обозначены SS [3].

В диссертационной работе исследовались 3D топологические изоляторы на основе твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-In}_2\text{Se}_3$ , поэтому далее более подробно

рассмотрим их кристаллическую структуру, особенности электронного строения и энергетический спектр.

### 1.1.1 Кристаллическая структура и энергетический спектр $\text{Bi}_2\text{Se}_3$

$\text{Bi}_2\text{Se}_3$  относится к халькогенидам с общей формулой  $\text{A}_2\text{B}_3$ . Кристаллическая структура  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  приведена на рис.1.2.

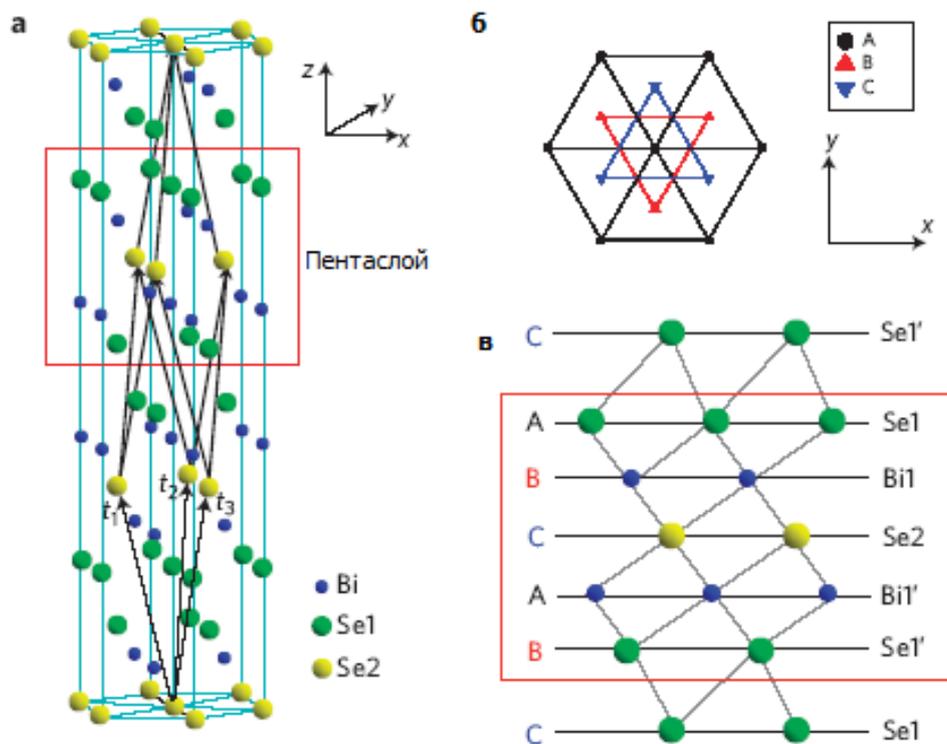


Рис.1.2 а) Кристаллическая структура  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Пентаслой Se1-Bi-Se2-Bi-Se1 выделен красной рамкой, б) Проекция выделенной пятислойной группы на плоскость  $xy$ . Различные позиции атомов в структуре обозначены A, B, C, в) проекция пентаслоя на плоскость  $xz$  [28].

Рассматриваемое соединение имеет ромбоэдрическую структуру типа тетрадимита с пятью атомами в элементарной ячейке, причем две трети октаэдрических пустот заняты атомами Bi, которую также можно представить в виде гексагональной структуры с пятнадцатью атомами в элементарной ячейке,

представляющие собой последовательное наложение пентаслоев. Чередование слоев происходит следующим образом:  $-C(Se1')-A(Se1)-B(Bi1)-C(Se2)-A(Bi1')-B(Se1')-C(Se1)$  (см рис. 1.2в). Индексы 1 и 2 показывают различные положения атомов в кристаллической решетке. Атомы одного слоя одинаковы. Атомы внутри пентаслоев связаны прочными ковалентно-ионными связями, а между пентаслоями – Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием. Каждый атом расположен под центром треугольников, образованных атомами двух других слоев, т.е. имеет в качестве ближайших соседей по три атома из двух соседних слоев. Структура обладает центром инверсии, положение которого соответствует положению атома Se2. Характерные параметры кристаллической решетки составляют  $a=4.1385 \text{ \AA}$ ,  $c=28.636 \text{ \AA}$ . [3,39,40].

На рисунке 1.3 приведена первая зона Бриллюэна  $Bi_2Se_3$ .

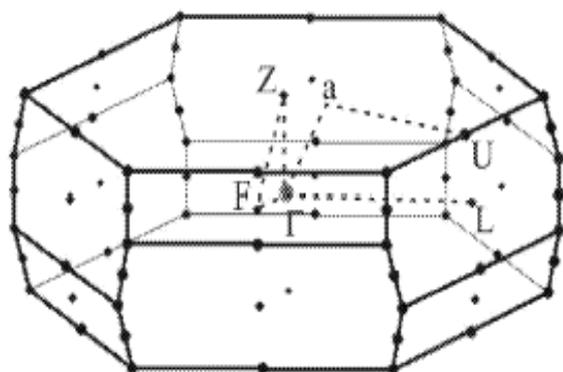


Рис.1.3. Геометрия первой зоны Бриллюэна для ромбоэдрической элементарной ячейки.

Электронная структура селенида висмута изучена достаточно полно [2,28,41-44 и др]. Согласно *ab initio* расчёту [45,46], выполненному с учётом СОВ, максимум валентной зоны и минимум зоны проводимости лежат в низкосимметричных точках зоны Бриллюэна – располагаются на биссектрисе плоскости уз, причём не совпадают между собой. Значение ширины запрещённой зоны составляет 330 мэВ [45]. Валентная зона сформирована, главным образом,

состояниями Se 4p с меньшим вкладом состояний Bi 6p (рис.1.4) [28]. В зону проводимости вносят вклад p-орбитали висмута и селена приблизительно в равной степени.

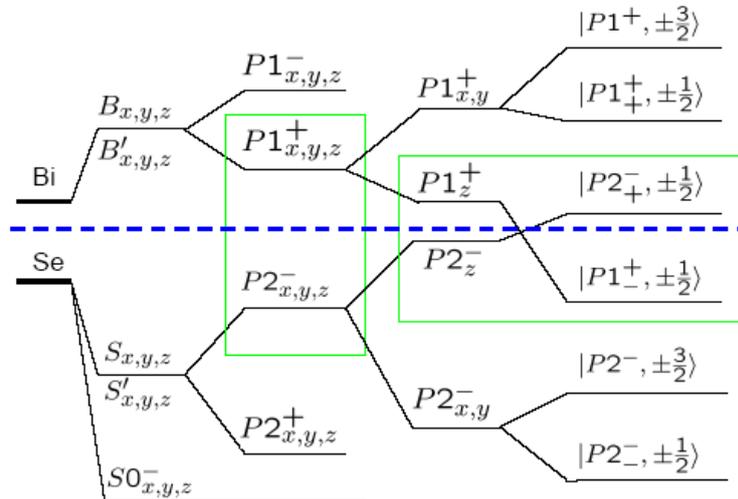


Рис. 1.4. Зонная структура соединений типа  $A_2^V B_3^{VI}$ , рассматриваемая на примере  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Схематическое изображение инверсии зон из-за спин-орбитального взаимодействия [28].

Закон дисперсии в данном соединении имеет вид

$$E(k) = Ak_x^2 + Bk_z^2 + Ck_z^2 k_x^2 + Dk_z^4 + Gk_z k_y (k_y^2 - 3k_x^2) \quad [47],$$

в направлении  $k_{\perp}$  закон дисперсии имеет более простую квадратичную форму.

Необходимо подчеркнуть, что СОВ в соединениях типа  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  имеет принципиальное значение. На рис. 1.5 приведена зонная структура, рассчитанная как с учетом, так и без учета СОВ. Без учета СОВ минимум зоны проводимости, т.е. те состояния, которые образованы преимущественно состояниями полуметалла – Bi, и максимум валентной зоны, те состояния, которые сформированы преимущественно состояниями халькогена (Te, Se), находятся в одной точке зоны Бриллюэна. Учет СОВ приводит к инверсии дна зоны

проводимости и потолка валентной зоны. Помимо инверсии зон происходит смещение их экстремумов друг относительно друга в  $k$ -пространстве, то есть полупроводник становится непрямозонным. Реализация инверсного расположения зон в условиях сильного СОВ обуславливает возможность формирования фазы топологического изолятора.

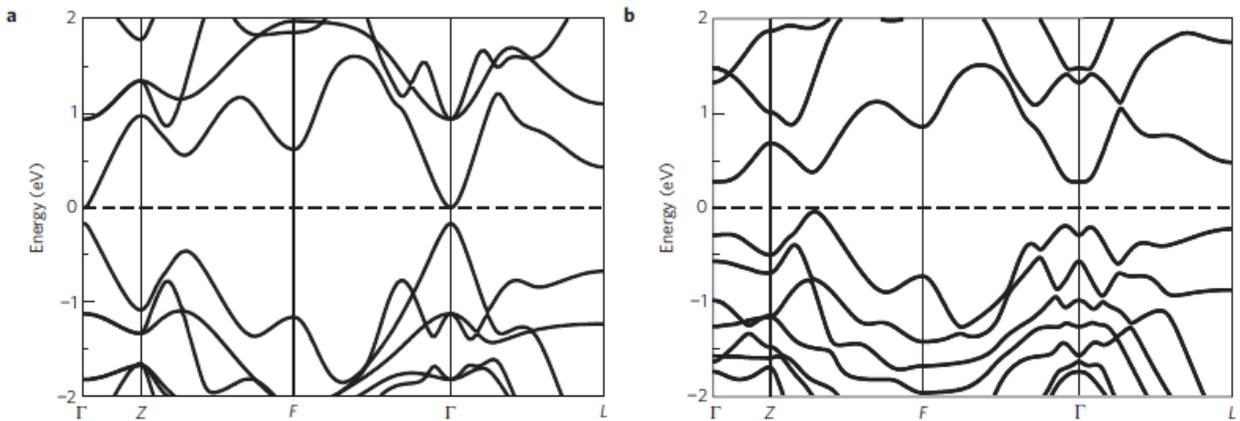


Рис. 1.5. Зонный спектр кристаллов  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (а - расчет без учета спин-орбитального взаимодействия, б - расчет с учетом спин-орбитального взаимодействия) [28].

Важным следствием сильного СОВ является возникновение поверхностных состояний с линейной дисперсией. На рисунке 1.6 приведены результаты расчетов электронного энергетического спектра  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , выполненных при помощи *ab initio*[28]. Более теплые цвета соответствуют более высокой плотности состояний. Красные области соответствуют разрешенным энергетическим состояниям. Пересекающиеся вблизи  $\Gamma$ -точки красные линии соответствуют топологическим поверхностным состояниям.

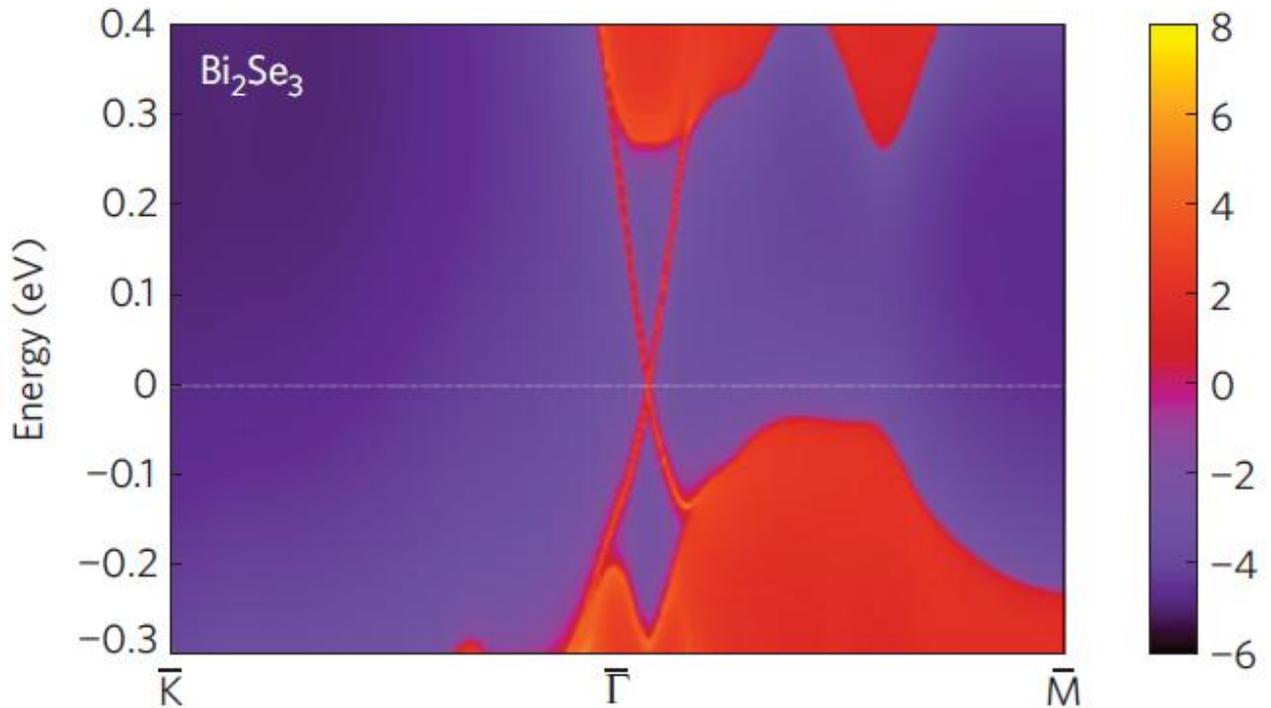


Рис. 1.6. Зависимость энергии и импульса от плотности состояний для  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  на поверхности (111) [28].

Описанные результаты моделирования прямо подтверждаются экспериментальными наблюдениями. На рисунке 1.7 представлен ФЭСУР-спектр  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [48]. Более яркие области соответствуют большим концентрациям электронов. Видно, что на фоне запрещенной зоны наблюдаются единичный конус Дирака, расположенный в  $\Gamma$ -точке зоны Бриллюэна, который отвечает топологическим состояниям на поверхности.

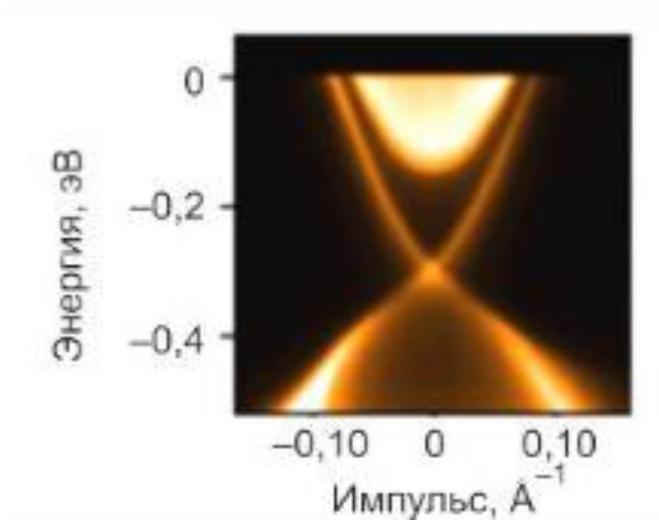


Рис. 1.7. ФЭСУР-спектр топологического изолятора  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [48].

Как уже говорилось выше, убедительное доказательство существования топологических состояний получено методами ФЭСУР. Однако наиболее важным как в рамках прикладных задач, так и с фундаментальных позиций можно считать вопрос о вкладе топологического слоя в различные физические явления. Непосредственное сравнение свойств топологической и тривиальной фазы может способствовать соотнесению наблюдаемых особенностей именно с присутствием топологического слоя. Такое сравнение может быть выполнено при исследовании объекта, демонстрирующего топологический фазовый переход в условиях варьирования какого-либо параметра. Например, к таким системам можно отнести твердые растворы  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ , в которых переход из топологической фазы в тривиальное состояние наблюдается как при изменении состава  $x$ , так и в условиях изменения температуры [23,24]. Другими примерами объектов, в которых реализуется топологический фазовый переход при варьировании состава могут служить  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ ,  $\text{TlBi}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  [49-51] и др. Можно отметить, что изучение подобных систем способствует пониманию того, как модифицируются электронные свойства материала в непосредственной близости от точки перехода между топологической и тривиальной фазами. В силу указанных обстоятельств

твердые растворы, в которых реализуется переход из фазы ТИ и нормальное (тривиальное) состояние в условиях изменения состава, привлекают повышенное внимание. В настоящей работе одними из объектов исследования были твердые растворы  $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$ , в которых к разрушению топологического состояния приводит введение индия в количестве, превышающем пороговые значения [52,53]. Остановимся подробнее на рассмотрении энергетического спектра твердых растворов  $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$ .

### 1.1.2 Перестройка энергетического спектра в твердых растворах на основе $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$

Согласно работе [54] формирование твердых растворов  $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$  возможно в области составов  $0 < x < 0,7$ . При образовании твердого раствора индий преимущественно встраивается в позиции металла. Рост концентрации индия приводит к ослаблению спин-орбитального взаимодействия и уменьшению ширины запрещенной зоны. При некоторой критической концентрации индия ширина запрещенной зоны становится равной нулю. В статье Бралека и др. [52] продемонстрировано, что бесщелевое состояние наблюдается в диапазоне составов  $x = 3 - 7 \%$  (рис.1.8). Согласно работе Ву и др. [53] бесщелевому состоянию соответствует состав  $x \approx 6 \%$ , что согласуется с работой [52]. При дальнейшем увеличении концентрации индия энергетический спектр становится прямым и типичным для тривиального полупроводника: дираковские поверхностные состояния отсутствуют.

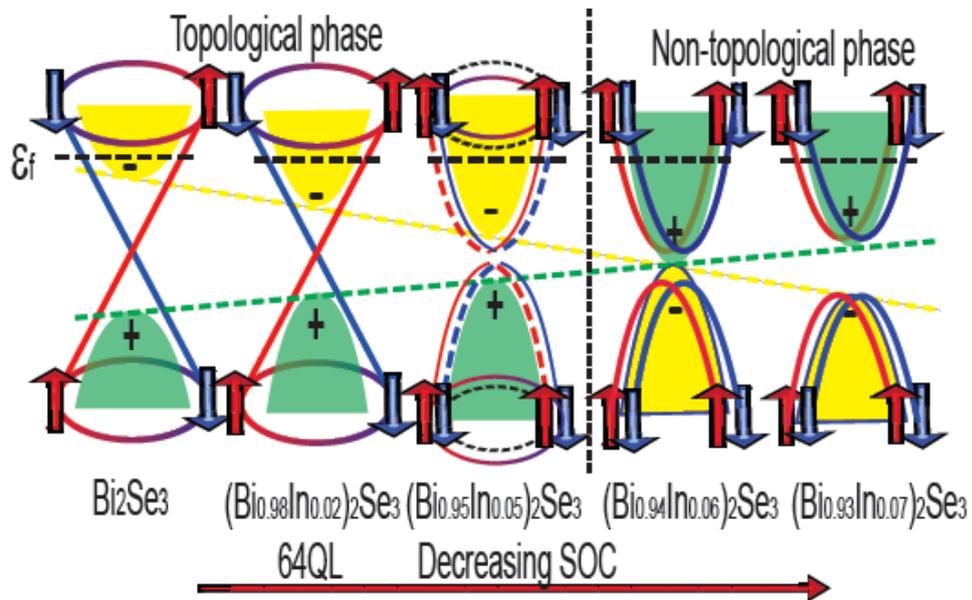


Рис. 1.8. Схематическое изображение перестройки энергетического спектра в твердых растворах  $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$  при изменении состава [53]. Объемная валентная зона и зона проводимости отмечены зеленым и желтым цветом соответственно.

Таким образом, в системе твердых растворов  $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$  с ростом  $x$  происходит изменение энергетического спектра электронов в соответствии со следующей последовательностью: инверсная зонная структура в объеме и дираковские состояния на поверхности – бесщелевое состояние – тривиальное состояние с прямой зонной структурой. Как именно указанная трансформация зонного спектра сказывается на изменении комплекса свойств остается не вполне понятным. В частности, одним из важных открытых вопросов остается влияние топологических состояний на транспортные свойства.

В определенном смысле аналогичный характер перестройки энергетического спектра наблюдается в твердых растворах  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ , классифицируемых при  $x > 0.15$  как топологические кристаллические изоляторы. Сведения об этой системе, которая также была выбрана в качестве объекта исследования в настоящей работе, приводятся в следующем разделе 1.2.

## 1.2 Топологические кристаллические изоляторы

Топологические кристаллические изоляторы – это особый класс топологических изоляторов, формирование топологических состояний на поверхности которых обусловлено симметрией кристаллической решетки [49]. При этом в обратном пространстве нетривиальным состояниям соответствует четное количество дираковских конусов. В качестве примеров ТКИ можно привести SnTe,  $Pb_{1-x}Sn_xSe$ ,  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  [27,55-58].

Существование фазы ТКИ в полупроводниках  $A^4B^6$  было впервые предсказано в работе Шей и др. [59] в 2012 году. Вскоре при помощи ФЭСУР было получено прямое экспериментальное доказательство формирования парных поверхностных состояний с дираковским спектром в SnTe [60] и  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  [50]. На рисунке 1.9 схематично показаны конусы Дирака в обратном пространстве, соответствующие поверхностным состояниям в ТКИ SnTe [60].

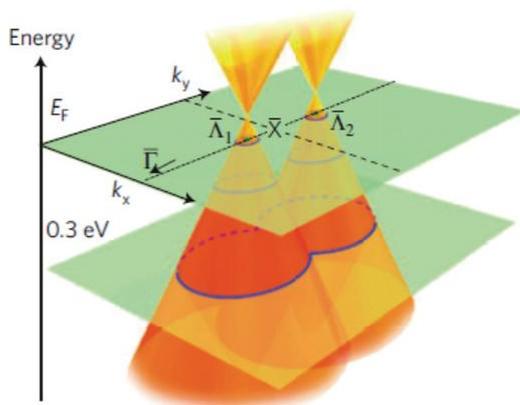


Рис. 1.9. Конусы Дирака в ТКИ SnTe [60].

В пункте 1.1.1 уже отмечалось, что объекты, демонстрирующие топологический фазовый переход, представляют повышенный интерес. К числу систем, в которых реализуется переход ТКИ – тривиальная фаза, относятся

твердые растворы  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  [61]. В статье Танака и др. [62] указывается, что переход из тривиальной фазы в фазу ТКИ в  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  происходит при  $x \approx 0,25$ .

В данной работе объектами исследования были также ТКИ  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ . Основные сведения о кристаллической структуре этих твердых растворов и их энергетическом спектре будут рассмотрены в следующем пункте.

### 1.2.1 Кристаллическая структура и энергетический спектр SnSe

SnSe относится к классу полупроводников  $A^4B^6$ , которые на данный момент изучены достаточно подробно [63,64]. Селенид олова кристаллизуется в орторомбической структуре типа GeSe при низких температурах. Симметрия кристаллической решетки SnSe относится к пространственной группе ***P ctn***. Параметры ячейки составляют  $a = 11,57 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,19 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,46 \text{ \AA}$  [65]. При температуре  $534^\circ\text{C}$  происходит структурный переход с изменением пространственной группы. Высокотемпературная фаза характеризуется пространственной группой ***C mct***. Параметры ячейки составляют  $a = 4,31 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,70 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,31 \text{ \AA}$ . [66,67]

Кристаллическая решетка и зона Бриллюэна SnSe приведены на рис. 1.10.

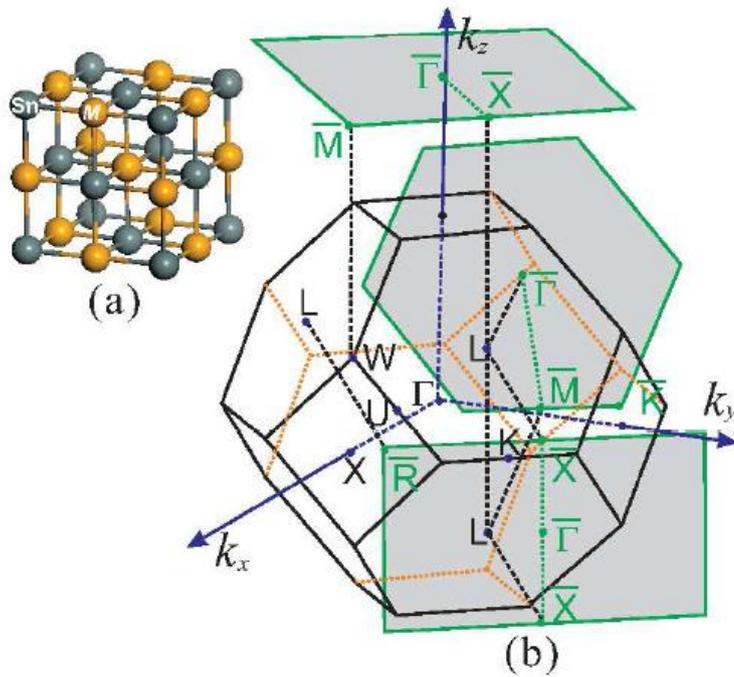


Рис. 1.10. Кристаллическая решетка типа каменной соли (a) и зона Бриллюэна (b) полупроводника SnSe. Также на части рисунка b приведены 2D проекции зоны Бриллюэна на плоскости (001), (110) и (111). Указанные плоскости перпендикулярны плоскости зеркальной симметрии ( $\bar{1}10$ ) [68].

SnSe является непрямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 0,89 эВ. Приведенное значение ширины запрещенной зоны хорошо согласуется с результатами измерений спектров оптического поглощения [69].

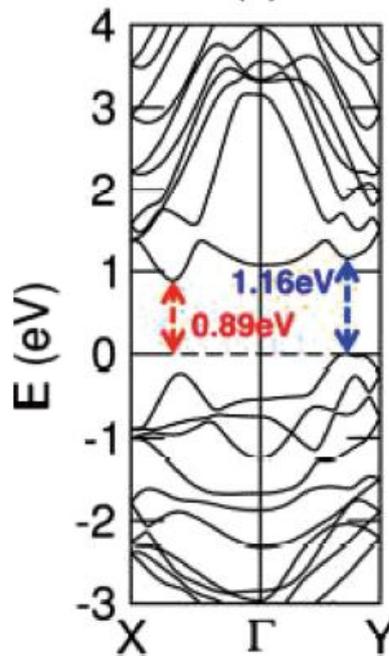


Рис 1.11. Зонная структура SnSe. Непрямая щель составляет 0,89 эВ. Энергия прямого перехода составляет 1,16 эВ. Указанные переходы изображены пунктирными стрелками [69].

Детальные расчеты энергетического зонного спектра SnSe как с учетом, так и без учета СОВ выполнены в работе Гуаня [65]. Результаты их расчета представлены на рис.1.12. В рамках модели, не учитывающей спин-орбитальное взаимодействие, максимум валентной зоны находится в точке  $\Gamma$ , а минимум зоны проводимости находится между  $\Gamma$ - и F-точками. Непрямая запрещенная зона SnSe составляет 0,86 эВ. Включение СОВ приводит к перестройке энергетического спектра (рис.1.12 (a)). При этом наблюдается некоторое увеличение абсолютной величины ширины запрещенной зоны (до 0,88 эВ) [70]. Можно отметить, что указанные расчеты ширины энергетической щели хорошо согласуются с экспериментами [71].

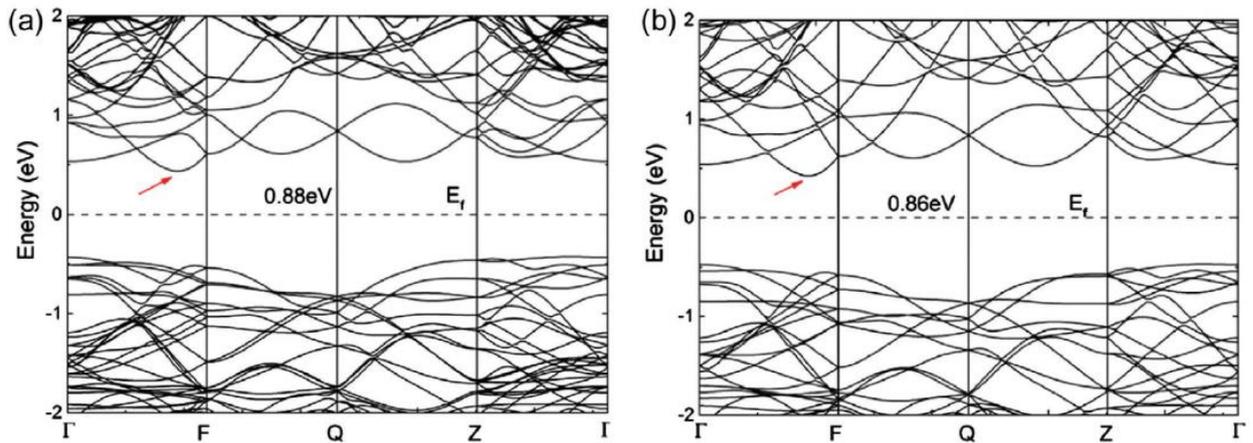


Рисунок 1.12. Зонная структура SnSe a) с COB и b) без COB [65].

### 1.2.2 Энергетический спектр твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$

Селенид свинца  $\text{PbSe}$ , так же как и селенид олова  $\text{SnSe}$ , кристаллизуется в кубической решетке типа  $\text{NaCl}$ . Однако в отличие от  $\text{SnSe}$  абсолютные экстремумы зоны проводимости и валентной зоны в  $\text{PbSe}$  расположены в L-точке зоны Бриллюэна.

Изоэнергетические поверхности вблизи экстремумов представляют семейства 4-х эллипсоидов, вытянутых в направлениях осей вращения  $\langle 111 \rangle$ .

Эффективные массы  $m^*$  малы у краев зон и возрастают по мере удаления от них, что связано с существованием малой “прямой” запрещенной зоны. Непараболичность может быть описана в рамках моделей Кейна и Диммока [72].

$\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  образуют непрерывный ряд твердых растворов во всем диапазоне составов  $0 < x < 1$ . Перестройка зонной структуры с ростом  $x$  сопровождается переходом от прямого упорядочения к инверсному. Бесщелевое состояние наблюдается при  $x = 0,15$  при  $T = 0 \text{ K}$  (рис. 1.13) [73]. В области низкого содержания олова  $x < 0,15$  эти полупроводники обладают положительным значением ширины запрещенной зоны и соответствуют тривиальной фазе. При

$x > 0,15$  реализуется инвертированный энергетический спектр. Инверсия зон обеспечивает возможность формирования топологически защищенных электронных состояний на поверхности.

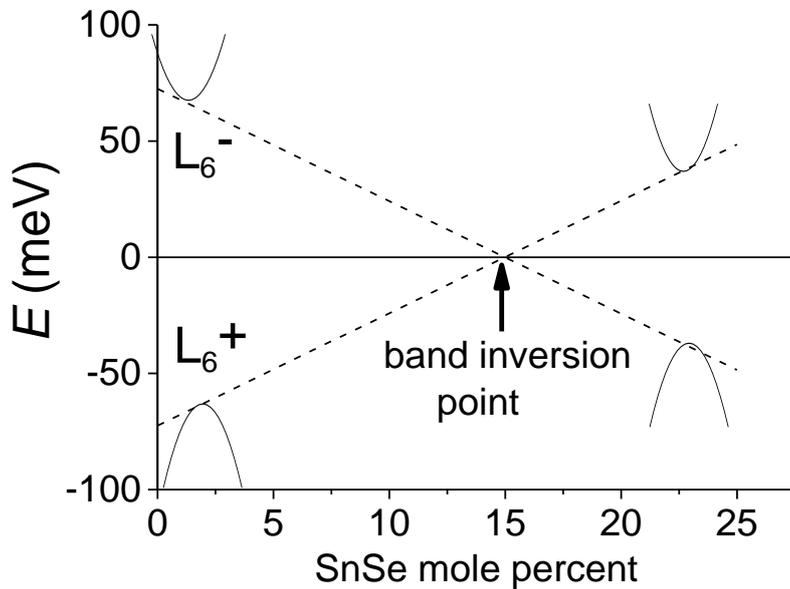


Рис. 1.13. Диаграмма перестройки зонной структуры  $Pb_{1-x}Sn_xSe$ .

Наблюдение перехода из тривиального состояния в фазу ТКИ возможно не только при выше описанном изменении состава твердого раствора, но также и при повышении температуры.

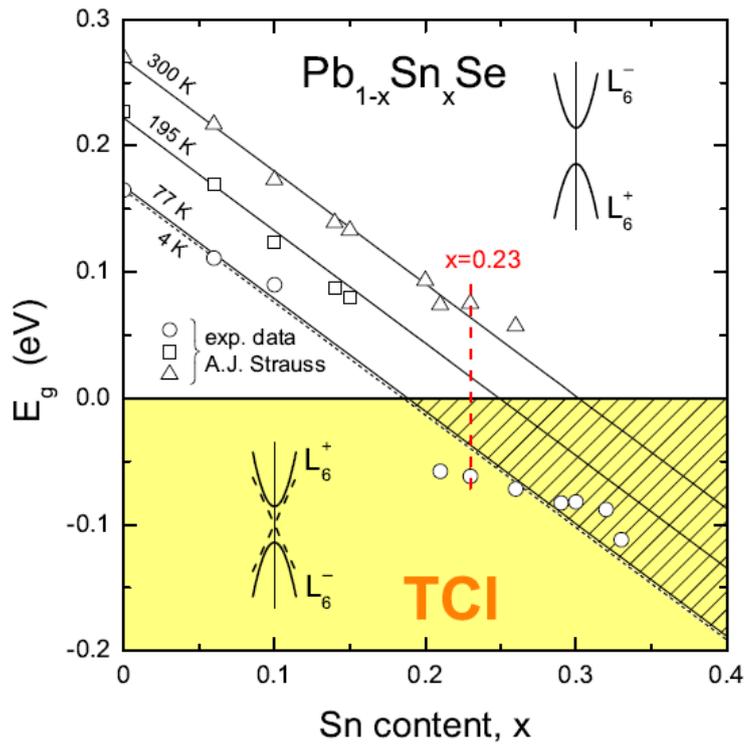


Рис. 1.14. Зависимость ширины запрещенной зоны  $E_g$  от состава  $x$  в твердых растворах  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  при различных температурах. Отрицательные значения ширины запрещенной зоны  $E_g$  соответствуют фазе ТКИ [49].

На рисунке 1.14 представлены значения ширины запрещенной зоны в  $Pb_{1-x}Sn_xSe$ , полученные при измерениях оптическими и транспортными методами при различных температурах Штрауссом и др. [74]. Пунктирная линия, соответствующая области низких температур, получена экстраполяцией, проведенной с учетом известной величины ширины запрещенной зоны  $PbSe$  (0.165 эВ при  $T = 4$  К) и параметра  $dE_g / dx = -0,89$  эВ [74]. Заштрихованная область соответствует области, в которой существуют фазы ТКИ. Приведенная диаграмма справедлива в условиях нормального атмосферного давления.

Существование фазы ТКИ в рассматриваемых твердых растворах при  $x > 0.15$  было продемонстрировано при помощи ФЭСУР-измерений [49,50]. При

этом было показано [49], что поверхностным состояниям в обратном пространстве соответствуют четыре конуса Дирака.

Модификация ФЭСУР-спектров, показывающих возникновение нетривиальных состояний с линейной дисперсией при понижении температуры, представлена на рис. 1.15.

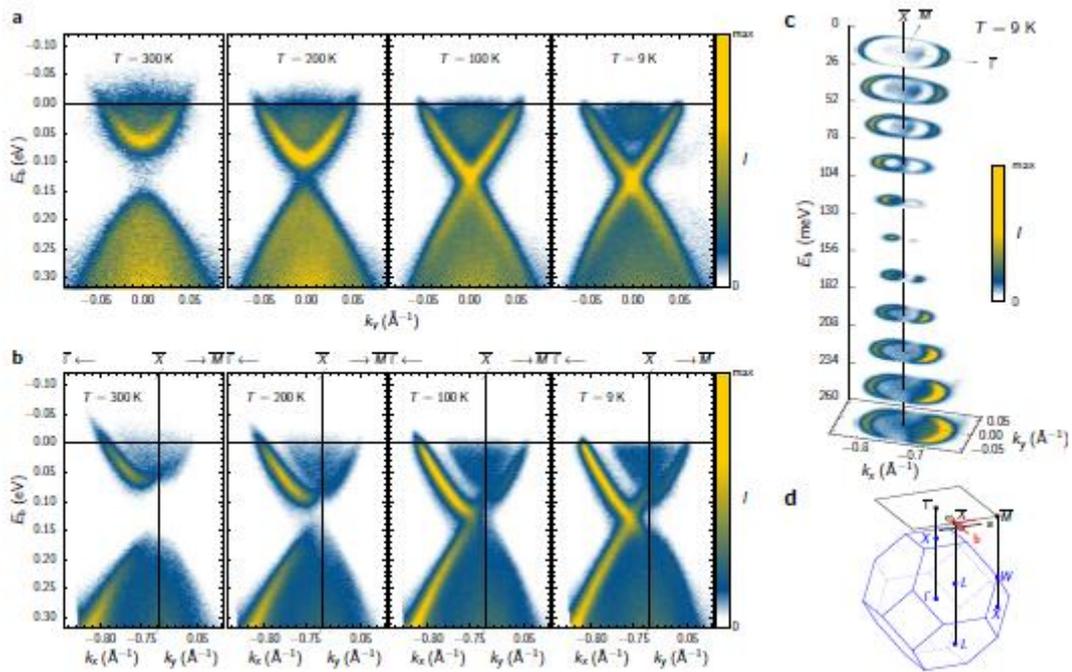


Рис. 1.15. Изображение ФЭСУР-спектров поверхности (001) монокристаллов  $\text{Pb}_{0.77}\text{Sn}_{0.23}\text{Se}$  [49].

Таким образом, убедительно продемонстрировано существование нетривиальных состояний на поверхности ТКИ  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ . Вместе с тем важно подчеркнуть, что вопрос о вкладе топологических состояний в транспорт остается открытым. Экспериментальные данные, которые однозначно свидетельствовали бы об определенном вкладе топологического слоя в кинетические явления, отсутствуют.

В данной работе была поставлена задача исследования влияния поверхностного слоя на транспортные свойства 3D ТИ  $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$  и ТКИ  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ . Описание каждого из объектов исследования для удобства прочтения приведено в оригинальных главах непосредственно перед изложением соответствующих экспериментальных результатов.

В заключение литературного обзора стоит указать, что общая сложность выявления вклада топологических состояний на поверхности в транспорт в топологических материалах разного типа во многом связана с их нестехиометричностью. Формирование множественных собственных дефектов в рассматриваемых объектах обеспечивает высокую концентрацию свободных носителей, и проводимость объема шунтирует транспорт по поверхности. Подробнее эта проблема обсуждается в одном из разделов следующей главы, посвященной описанию использованных измерительных методик.

## ГЛАВА II. Методика эксперимента

### 2.1 Методика измерений транспортных свойств в статических полях

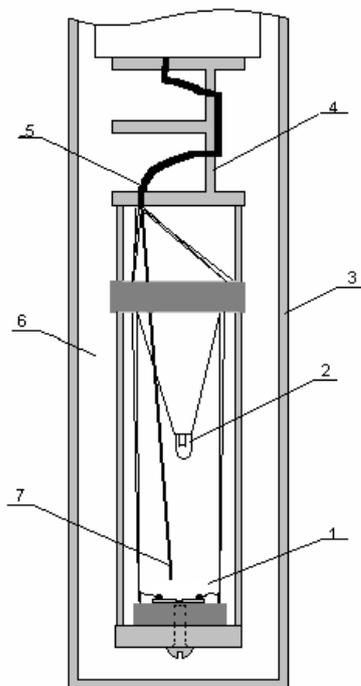
Транспортные свойства образцов (проводимость, фотопроводимость, эффект Холла) измерялись в широком интервале температур от 2,3К до 300 К в магнитных полях до 4 Тл с использованием автоматизированной установки.

Измерение электрофизических свойств в темновых условиях и в условиях подсветки светодиодом с максимумом излучения на длине волны 465 нм проведено с использованием камеры, полностью экранирующей образец от фонового излучения.

Исследуемый образец помещался в эту специальную камеру (рис. 2.1). Внешний кожух этой камеры представляет собой герметичный латунный цилиндр. При этом токонесущие провода (5) поступают в измерительную камеру (6) через «световой ключ» (4), который позволяет избавиться от фонового инфракрасного излучения. Измерительная камера наполнялась газообразным гелием, который играл роль теплообменного газа. Описываемая камера была сконструирована для использования в транспортном сосуде Дьюара, предназначенном для транспортировки и хранения жидкого гелия. Это позволило для регулировки температуры использовать устойчивый градиент температур паров гелия в сосуде Дьюара. Таким образом, оказалось возможным проводить измерения, охлаждая образец от комнатной температуры (~300 К) до температуры жидкого гелия (4,2 К). Измерения температуры проводились при помощи калиброванной термопары Cu – Cu+7%Fe. Точность составляла 0,1К в интервале (4,2 – 50) К и примерно 0,5 К при температурах выше 70 К. Для исследования фотопроводимости подсветка исследуемого образца осуществлялась при помощи диодов, излучающих на длине волны  $\lambda=465$  нм. Измерения осуществлялись двухконтактным и четырехконтактным методами. Измерение токов и напряжений

осуществлялось с помощью цифровых мультиметров Keithley 2400, Keithley 2000, Agilent 34410A. Ток через образец создавался источником, встроенным в прибор Keithley 2400. Напряжение с термопары снималось с помощью измерителя Keithley 2000. При исследовании эффекта Холла дополнительно использовался источник УИП-2 для питания соленоида и коммутатор тока соленоида.

Для автоматизации процесса измерений была написана программа в среде LabView.



1. Исследуемый образец.
2. Источник подсветки.
3. Изолирующий стакан.
4. Световой ключ.
5. Токонесущие провода.
6. Измерительная камера, наполненная газообразным гелием.
7. Спай термопары.

Рис. 2.1. Схема камеры для измерения электрофизических свойств.

## 2.2 Спектроскопия импеданса

Изучение полного электрического импеданса в переменных электрических полях служит эффективным методом исследования образцов со сложной микроструктурой: поликристаллов, неоднородных структур и т.п. В ряде случаев,

эта методика может позволить разделить вклады в транспорт от различных элементов микроструктуры. В настоящей работе импедансная спектроскопия была привлечена при исследовании поликристаллических пленок PbSe (соответствующие экспериментальные результаты подробно описаны в главе IV). Исследования импеданса проводились с использованием автоматизированной установки, которая позволяла измерять температурные и частотные зависимости импеданса в интервале температур 4,2 К – 300 К в частотном диапазоне от 20 Гц до 1 МГц.

На настоящий момент существует несколько довольно хорошо разработанных методов измерения импеданса, таких как мостовой, резонансный, вольт-амперный и другие. Наиболее полное описание этих методов можно найти, например, в методической разработке [75]. Каждый из этих методов имеет свои ограничения применения по частотному интервалу, диапазону измерений, способу монтирования исследуемого образца и точности измерений. В нашем распоряжении был измеритель LCR QuadTech 1920, в котором был реализован вольт-амперный метод измерения импеданса. Принцип измерения импеданса этим методом показан на рисунке 2.2. С генератора опорного сигнала переменное напряжение подается на последовательно включенные измеряемый образец и балластное сопротивление  $R_L$ . При этом измеряется комплексные напряжения  $U_x$  на образце и  $U_L$  на балластном сопротивлении. Эти данные поступают во встроенный компьютер, который пересчитывает их в полный импеданс согласно выражению (1):

$$Z^* = R_L(U_x/U_L) \quad (1)$$

где  $Z^*$  - комплексная величина, которая пересчитывается в модуль импеданса и фазу.

Далее эти значения передаются на управляющий установкой персональный компьютер через интерфейс RS232. Перед циклом измерений проводилась необходимая процедура калибровки с целью корректного учета паразитного

импеданса измерительной ячейки. Корректность получаемых в эксперименте величин была дополнительно проверена на реперных объектах.

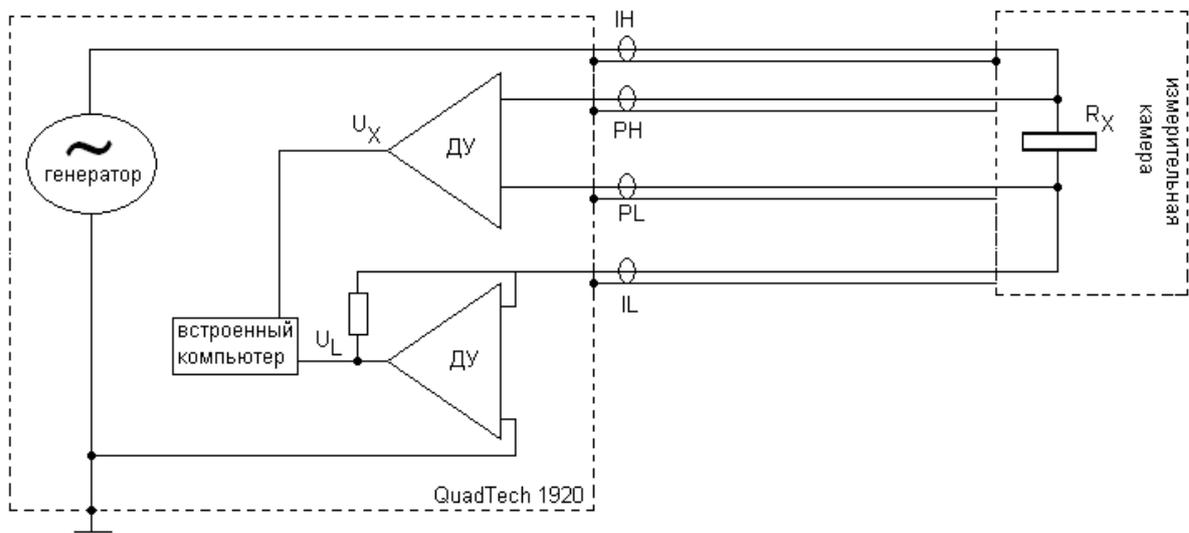


Рис. 2.2. Блок-схема установки по исследованию частотных и температурных зависимостей импеданса.

Одним из методов анализа частотных зависимостей импеданса является поиск простых эквивалентных схем с сосредоточенными параметрами, импеданс которых был бы близок к наблюдаемому. Пусть  $Z'(\omega)$  и  $Z''(\omega)$  – соответственно действительная и мнимая части импеданса. Неявная зависимость  $Z''(Z')$  носит название годографа импеданса или импеданс-спектра, примерный вид которой для RC-цепи приведен на рис. 2.3.

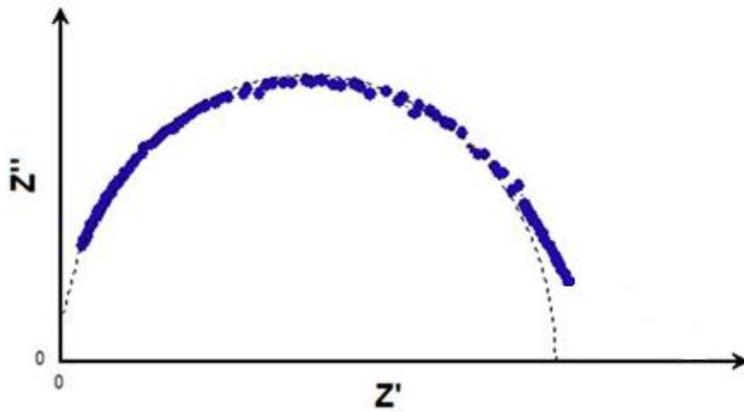


Рис. 2.3.  $Z''(Z')$  – годограф импеданса.

Известно, что для RC-цепи

$$Z' = \frac{R}{1 + \omega^2 R^2 C^2}, \quad Z'' = \frac{\omega R^2 C}{1 + \omega^2 R^2 C^2},$$

а годограф имеет форму полуокружности с центром на оси  $Z'$ . Наличие на годографе двух таких полуокружностей (рис. 2.4) позволяет аппроксимировать экспериментальные данные эквивалентной схемой, представленной контуром, включающим две последовательно соединенные параллельные RC-цепи. Параметры высокочастотного контура определяются формулами, написанными для одной RC-цепи, а для низкочастотного необходимо учесть смещение центра полуокружности на величину сопротивления высокочастотного.

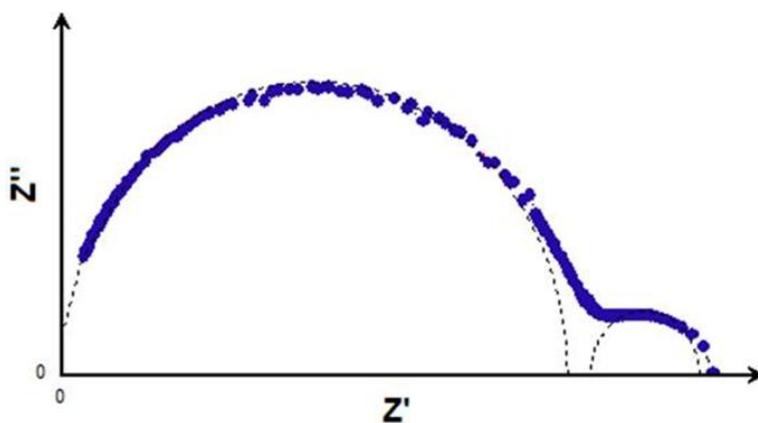


Рис. 2.4. Годограф, соответствующий двум последовательно соединенным параллельным RC-цепям.

## 2.3 Оптические измерения в инфракрасном диапазоне

Измерение спектральных зависимостей отражения  $R$  и пропускания  $T$  при комнатной температуре проводилось на Фурье спектрометре Bruker Vertex 70v в инфракрасном (ИК) диапазоне.

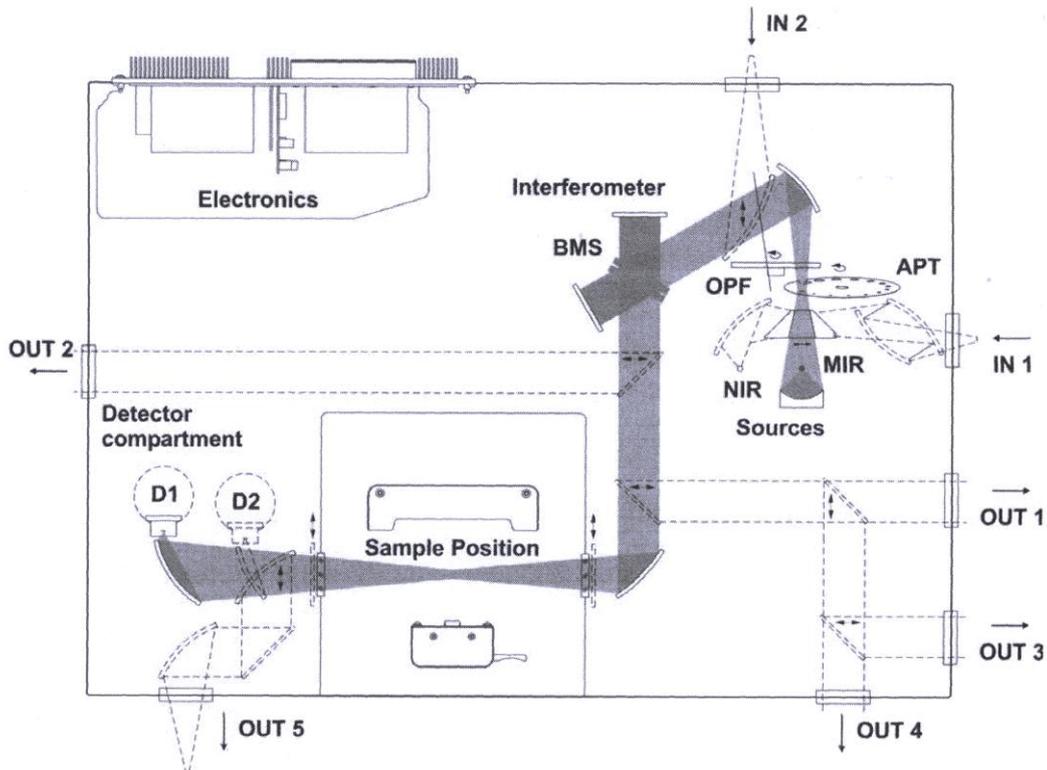


Рис. 2.5. Оптическая схема фурье-спектрометра Bruker Vertex 70.

Принцип действия прибора описан в учебно-справочной литературе [76,77]. Основной оптической частью Фурье спектрометра является интерферометр Майкельсона. Инфракрасное излучение, испускаемое источником (NIR/MIR, названия соответствуют диапазону, в котором эти источники излучают), направляется на светоделитель (BMS), который половину пучка пропускает, а половину отражает. Лучи отражаются от зеркал, положение которых определяет оптическую разность хода рассматриваемых лучей и возвращаются обратно на светоделитель, после чего интерферируют. Луч, вышедший из интерферометра, проходит через отсек с образцом (Sample) и фокусируется на детекторе D1.

Зависимость интенсивности излучения, падающего на детектор, от оптической разности хода (интерферограмма) представляет собой Фурье-преобразование спектра излучения, зарегистрированного детектором. Обратное преобразование позволяет получить искомый спектр.

Получение интерферограммы и восстановление спектров осуществлялись с помощью программы OPUS 7. Так как в приборе реализована однолучевая схема, то необходимо измерение эталонного спектра отражения (спектра сравнения), в качестве которого был выбран спектр отражения алюминиевого зеркала. Площадь и расположение отражающей поверхности зеркала совпадали с расположением и площадью образца. Спектр отражения образца определяется отношением измеренных спектров.

Измерения проводились в двух спектральных диапазонах: средний и дальний ИК-диапазоны (MIR и FIR соответственно); использовались различные оптические материалы (табл. 2.2).

Таблица 2.2. Основные параметры спектральных измерений и элементы оптической схемы, используемые в работе.

Диапазон	Волновое число, $\text{см}^{-1}$	Спектральное разреш., $\text{см}^{-1}$	Источник	Светоделитель	Детектор
MIR	7500–350	16	Глобар	KBr	DLaTGS
FIR	680–30	4	Ртутная лампа	Mylar Multilayer	TGS FIR

## 2.4 Методика измерения спектров фотолюминесценции

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) были измерены при помощи установки на базе инфракрасного Фурье спектрометра Bruker Vertex 80v с использованием импульсного источника возбуждения Nd:YAG-лазера ( $\lambda = 1064$  нм, длительность импульса 10 нс, максимальная энергия в импульсе 1 мДж) (рис.2.6).

Образец был установлен в криостате замкнутого цикла, оптически соединенном со спектрометром, который может работать в режиме пошагового сканирования. Было продемонстрировано, что режим измерения эффективен для измерения спектров ФЛ в инфракрасном спектральном диапазоне за счет возможности подавления паразитного сигнала от окружающего теплового излучения, таким образом достигая увеличения чувствительности измерения [78-80].

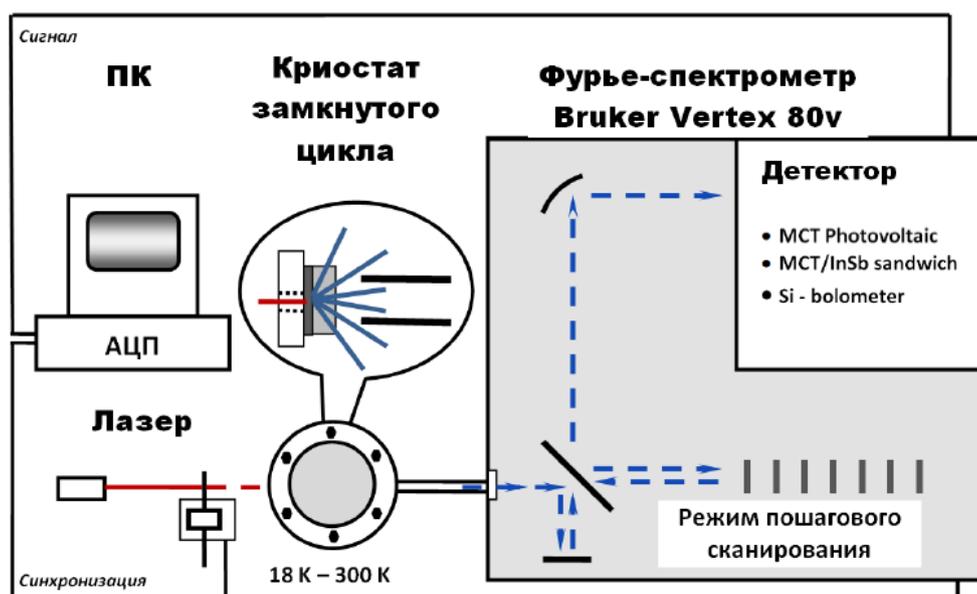


Рис. 2.6. Схема экспериментальной установки для измерения спектров ФЛ [81].

Рассеянное излучение источника возбуждения отсекалось Ge фильтром, определяющим коротковолновую границу измеримого спектрального диапазона  $\lambda_1 = 1,875$   $\mu\text{m}$ . Длинноволновая граница доступного спектрального диапазон определялась длиной волны отсечки  $\lambda_2 = 12$   $\mu\text{m}$  инфракрасного детектора

$\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ . Следовательно, спектры ФЛ записывались только для ограниченного количества образцов с относительно большой шириной запрещенной зоны  $E_g > 150$  мэВ. Температура образцов варьировалась от 18 К до 100 К.

## **2.5 Методика исследования фотоэлектромагнитного эффекта, индуцированного терагерцовым излучением**

Фотоэлектромагнитный эффект относится к группе кинетических явлений, наблюдаемых при комбинированном воздействии на полупроводник излучения и магнитного поля. Эффект заключается в появлении э.д.с. в образце, помещенном в магнитное поле, вследствие диффузионных процессов с участием фотовозбужденных в приповерхностной области носителей [6].

Необходимо подчеркнуть, что эффективное фотовозбуждение и процессы переноса с участием неравновесных носителей локализованы в приповерхностном слое образца. При исследовании 3D топологических изоляторов методы, чувствительные к свойствам поверхности, могут оказаться особенно полезными. Как уже отмечалось ранее, объем 3D ТИ, как правило, характеризуется достаточно высокими значениями концентрации свободных носителей. Транспорт по поверхности при этом оказывается шунтированным. В этой связи использование метода, основанного на ФЭМ эффекте, может позволить обнаружить явления, связанные с переносом носителей в топологическом слое.

Рассмотрим несколько подробнее, в чем заключается ФЭМ эффект (рис.2.7). На полупроводниковый образец в форме пластины, помещенный в магнитное поле, ориентированное в плоскости образца, падает излучение в направлении, перпендикулярном к плоскости поверхности образца. Если энергии кванта излучения достаточно для возбуждения межзонных переходов, то в приповерхностном слое образца возникают неравновесные электроны и дырки. Так как в объеме концентрация носителей меньше, чем у поверхности, то неравновесные носители диффундируют в направлении от поверхности в объем. На возникающие неравновесные потоки электронов и дырок со стороны

магнитного поля действует сила Лоренца, отклоняющая диффундирующие носители (аналогично тому, как это происходит в эффекте Холла). Направление действия силы Лоренца зависит от знака носителей, направления магнитного поля и направления диффузионных потоков. Последнее, в свою очередь противоположно направлению градиента концентрации. В результате пространственного разделения зарядов между двумя точками А и В образца возникает напряжение, т.н. эдс ФЭМ эффекта  $U_{\text{ФЭМ}}$ . Таким образом, знак напряжения ФЭМ эффекта определяется направлениями магнитного поля и потока диффундирующих носителей. Знак индуцированной фотоэдс изменяется на противоположный при смене полярности магнитного поля. При этом знак эффекта не зависит от знака заряда носителей.

Отметим, что если энергия кванта меньше ширины запрещенной зоны полупроводника, то генерации электронов и дырок не происходит. Однако, может иметь место разогрев носителей [6]. В этом случае возникают встречные потоки неравновесных носителей. Важно еще раз подчеркнуть, что знак эдс ФЭМ эффекта зависит от направления результирующего потока и не зависит от знака заряда самих носителей. В свою очередь, направление результирующего потока в отсутствие процессов фотогенерации определяется градиентом подвижности носителей. ФЭМ эффект, полностью обусловленный разогревом носителей заряда, носит название фототермоэлектромагнитного (ФТЭМ) эффекта. В определенном смысле он аналогичен эффекту Нернста, при котором электронный градиент температуры индуцируется внешним излучением, в то время как температура решетки остается неизменной.

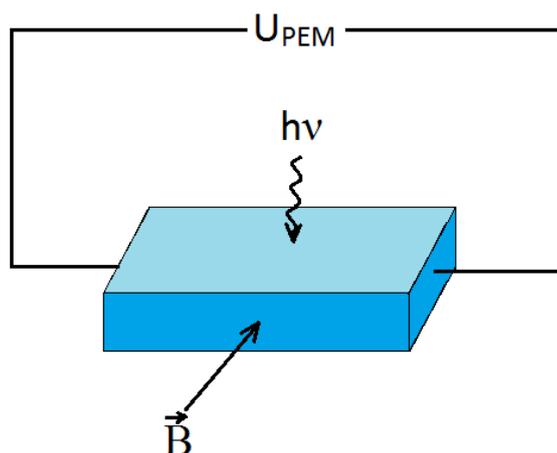


Рис. 2.7. Схема измерения напряжения ФЭМ эффект.

Эксперимент заключался в непосредственном измерении э.д.с., возникающей в образце в условиях описанного комбинированного воздействия лазерного импульсного излучения и магнитного поля. Измерения были проведены с использованием автоматизированной установки в университете Регенсбурга в Германии.

Перед началом измерений образец монтировался на вставку, которая помещалась в криостат с жидким гелием, так что образец непосредственно контактировал с криожидкостью при  $T=4,2$  К. В ряде экспериментов использовался криостат, предусматривающий возможность проводить измерения в диапазоне температур 4,2 К – 300 К. При этом вставка с образцом опускалась в заполненную газообразным гелием шахту криостата.

Постоянное магнитное поле величиной до 7 Тл создавалось соленоидом. Магнитное поле было направлено параллельно плоскости образца, в соответствии с рис. 2.7.

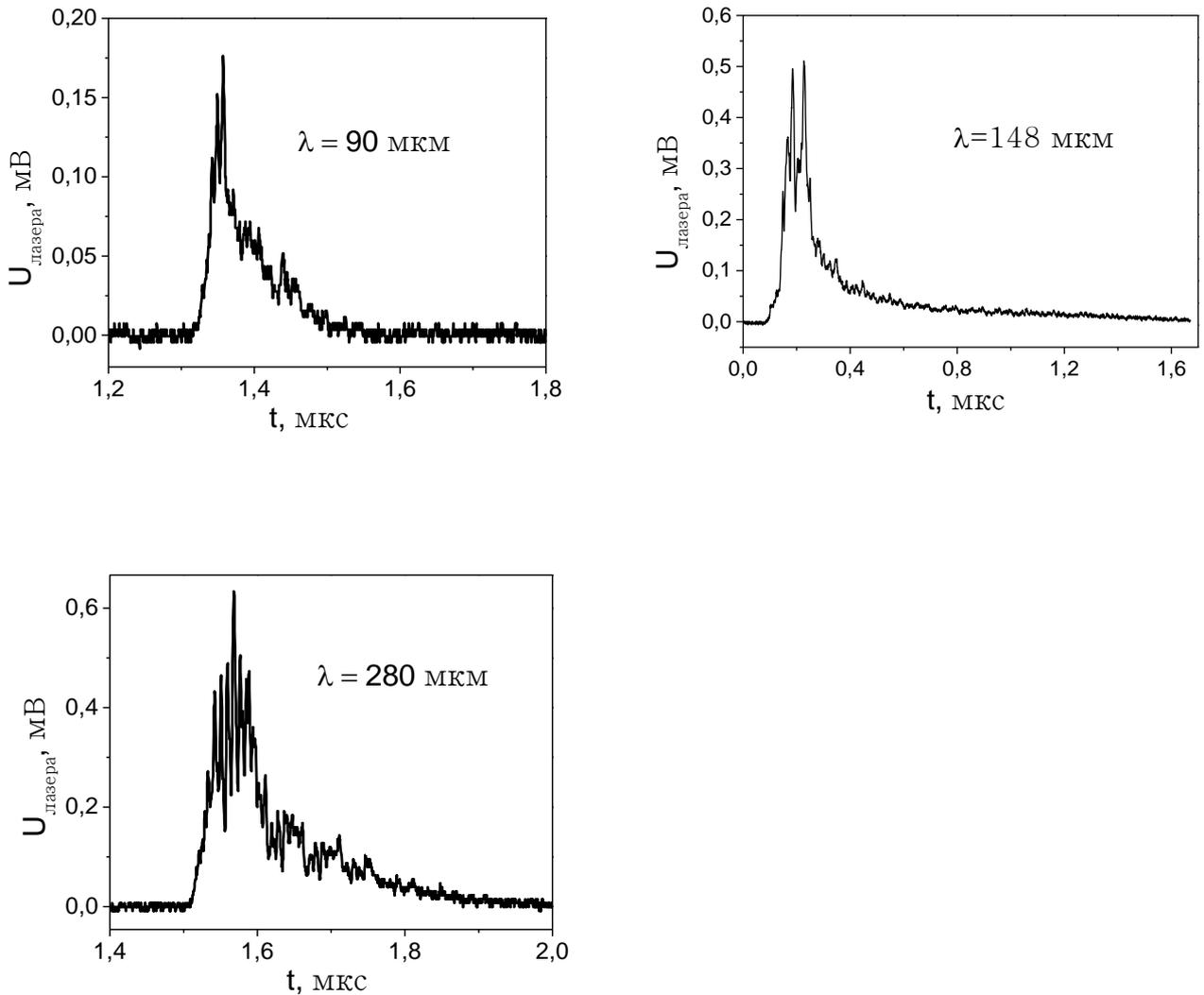


Рис. 2.8. Временной профиль лазерного импульса для трех длин волн 90 мкм, 148 мкм и 280 мкм.

Фотовозбуждение носителей осуществлялось с помощью импульсного терагерцового излучения, создаваемого газовыми лазерами. В качестве активной среды служил аммиак  $\text{NH}_3$ . Инверсная заселенность активной среды создавалась оптической накачкой с помощью  $\text{CO}_2$  лазера. Длина волны терагерцового излучения составляла 90, 148 и 280 мкм. Временной профиль лазерного импульса представлен на рис. 2.8 для трех длин волн 90 мкм, 148 мкм и 280 мкм. Длительность импульса составляла величину порядка 100 нс. Максимальная мощность в импульсе достигала 30 кВт.

Во всех экспериментах излучение падало перпендикулярно поверхности образца. Мощность падающего излучения контролировалась предварительно откалиброванным референсным детектором, действие которого основано на эффекте фотонного увлечения [82]. Расчет мощности, непосредственно падающей на образец, проводился с учетом известных коэффициентов пропускания кварцевых окон криостата (см. таблицу 2.1). С целью варьирования падающей мощности использовали наборы калиброванных аттенюаторов. Коэффициенты пропускания аттенюаторов приведены в таблице 2.2 [83].

Таблица 2.1.

Длина волны, мкм	Коэффициент пропускания кварцевых окон
90	0,23
148	0,27
280	0,28

Таблица 2.2.

Длина волны, мкм	Коэффициенты пропускания аттенюаторов
90	0,53; 0,52; 0,51; 0,51; 0,54
148	0,70; 0,71; 0,67; 0,66; 0,70
280	0,84; 0,79; 0,85; 0,82; 0,83

Лазерное излучение было линейно поляризованным. С целью изучения возможной зависимости наблюдаемых фотоэлектрических явлений от поляризации дополнительно устанавливались пластинки  $\lambda/4$  и  $\lambda/2$ .

Регистрация кинетики фотоэдс, возникающей в образце под воздействием импульса излучения, а также кинетики сигнала с референсного фотодетектора осуществлялась с помощью многоканального осциллографа.

## Глава III. Исследование фотоэлектрических свойств твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$

### 3.1. Исследованные образцы

Образцы представляли собой монокристаллы, ориентированные по направлению  $\langle 100 \rangle$ , выращенные методом Бриджмена [84, А1, А6-А10]. Основные характеристики исследованных образцов указаны в таблице 3.1 [А1]. Состав образцов определен с помощью рентгено-флюоресцентного анализа.

Таблица 3.1. Характеристики исследованных образцов  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  при  $T=4.2$  К [А1].

x	n (см <sup>-3</sup> )	$\rho$ ( $\Omega \cdot \text{см}$ )	$\mu$ (см <sup>2</sup> В <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup> )	$E_g$ (мэВ)	$E_F - E_C$ (мэВ)	$(m_{100}^*(E_g))/(m_0)$
0,03	$1,0 \times 10^{17}$	$3,1 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^4$	116	7,9	0,033
0,07	$3,5 \times 10^{17}$	$1,8 \times 10^{-3}$	$9,8 \times 10^3$	77	20,9	0,031
0,09	$1,0 \times 10^{18}$	$3,0 \times 10^{-5}$	$2,0 \times 10^5$	58	39,8	0,039
0,125	$3,0 \times 10^{17}$	$2,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^5$	24	29,8	0,025
0,155	$1,1 \times 10^{18}$	$2,5 \times 10^{-4}$	$2,3 \times 10^4$	- 5	56,1	0,038
0,25	$4,0 \times 10^{17}$	$1,8 \times 10^{-3}$	$8,7 \times 10^3$	- 97	10,6	0,035
0,37	$3,2 \times 10^{19}$	$2,5 \times 10^{-3}$	80	- 211	18,4	0,130

Все образцы обладали проводимостью n-типа. Сопротивление, концентрация свободных электронов n и подвижность свободных электронов  $\mu$  получены при измерениях в холловской геометрии при температурах 4,2-100 К. В этом температурном диапазоне концентрация свободных электронов не изменялась для всех образцов, тогда как удельное сопротивление снижалось с

понижением температуры от 100 до 30 К с дальнейшим насыщением вплоть до 4,2 К [A1]. Это температурное поведение гальваномагнитных параметров типично для твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  [73]. Значение ширины запрещенной зоны  $E_g$  в исследуемых образцах было рассчитано с учетом того, что ширина запрещенной зоны в  $\text{PbSe}$  равна  $E_g = 145$  мэВ при температуре жидкого гелия, и уменьшается со скоростью  $dE_g / dx \approx -9,7$  мэВ / мол.% в сплавах  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  [73,A1].

Энергия Ферми  $E_F$  для всех составов лежит выше дна зоны проводимости. Расчет положения уровня Ферми относительно дна зоны проводимости  $E_F - E_C$  проводили с использованием шестизонной модели Диммока [85] с параметрами энергетического спектра, приведенными в статье [72]. Соответствующие положение реальных зон и уровень Ферми в исследуемых образцах показаны на рис. 3.1.

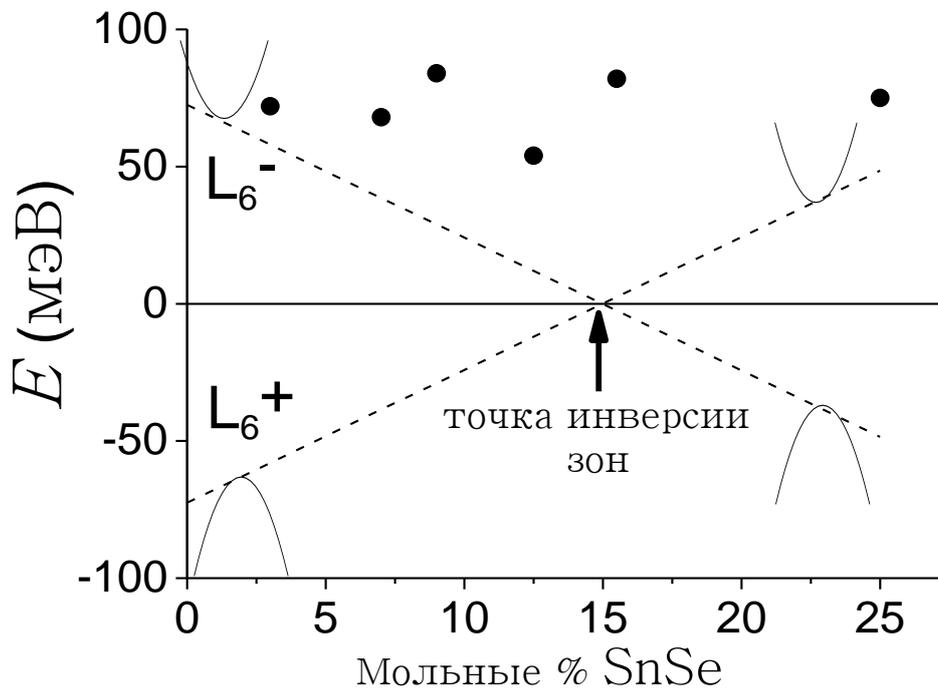


Рис. 3.1. Изображение зонной структуры  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ . Точками обозначены энергия Ферми в исследуемых образцах.

### 3.2 Фотоэлектрические свойства твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$

Для всех исследованных образцов была измерена кинетика фотоэлектромагнитного эффекта под действием терагерцовых лазерных импульсов.

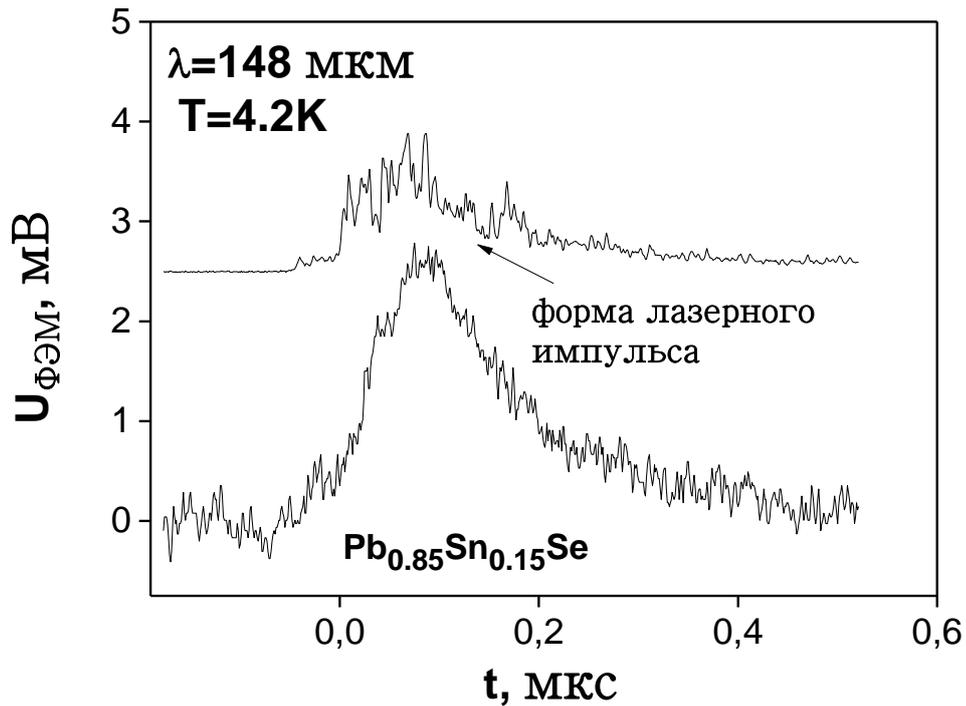


Рис. 3.2. Типичная кинетика фотоэлектромагнитного эффекта. Верхняя кривая представляет собой профиль лазерного импульса.

Типичная кинетика ФЭМ эффекта вместе с кинетикой лазерного импульса представлена на рисунке 3.2 при длине волны 148 мкм. Сигнал ФЭМ эффекта в основном повторяет форму лазерного импульса, сигнал не задержанный. Для всех образцов амплитуда сигнала падает экспоненциально с повышением температуры  $U_{\text{ФЭМ}} \sim \exp(-T / T_0)$  (рис.3.3),  $T_0 \approx 10$  Кл при длине волны лазера 148 мкм и максимальной мощности в импульсе 30 кВт. Эффект при  $T > 20$  К более не

наблюдается [A1]. Далее будут рассмотрены только данные, полученные при  $T = 4,2$  К, когда амплитуда ФЭМ эффекта максимальна.

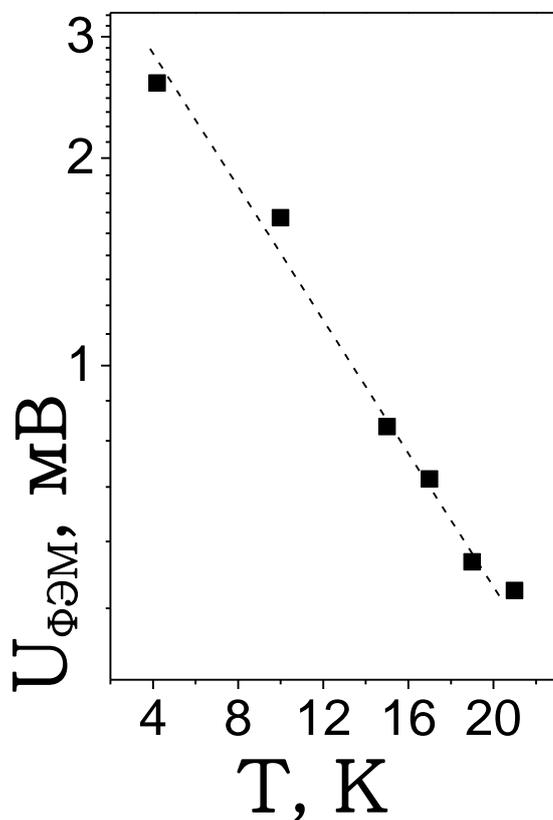


Рис. 3.3. Температурная зависимость амплитуды ФЭМ эффекта при длине волны лазера 148 мкм.

Результаты измерения зависимости амплитуды ФЭМ эффекта от мощности падающего излучения приведены на рисунке 3.4. Амплитуда ФЭМ эффекта является степенной функцией мощности падающего излучения [A1].

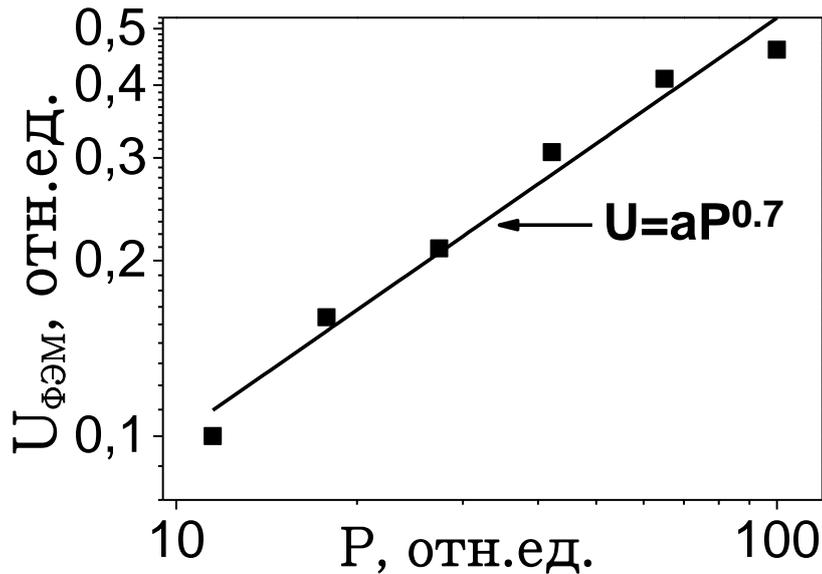


Рис. 3.4. Зависимость амплитуды ФЭМ эффекта от мощности падающего излучения.

На рисунке 3.5 приведена зависимость амплитуды ФЭМ эффекта от магнитного поля. Знак эффекта меняется на противоположный при смене направления магнитного поля на противоположный, а его амплитуда не изменяется, то есть эффект нечетен в магнитном поле. Амплитуда эффекта сначала линейно возрастает при малых значениях магнитного поля  $B < 1,5$  Тл, а затем выходит на насыщение и имеет тенденцию к падению при больших значениях магнитного поля [A1]. В отличие от ФЭМ эффекта фотопроводимость не наблюдалась во всех исследованных образцах [A1].

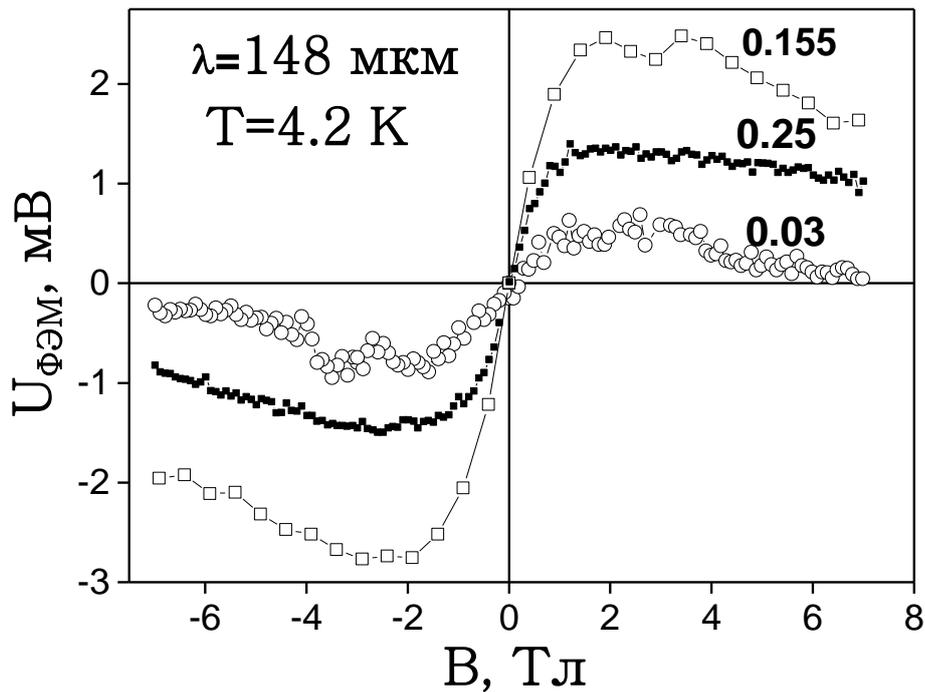


Рис. 3.5. Зависимость амплитуды ФЭМ эффекта от магнитного поля в образцах  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ . Значения около кривых соответствуют составу  $x$  образцов. Температура образцов 4,2 К, длина волны лазера 148 мкм.

ФЭМ эффект был обнаружен не только в образцах, характеризующихся инверсным энергетическим спектром с  $x > 0,15$ , но и в образцах с прямым спектром с  $x < 0,15$ . Знак, амплитуда и характерные особенности эффекта существенно не отличаются от наблюдаемых для образцов с  $x > 0,15$  [А1,А6-А9]. Более того, в образцах с  $x = 0,09$  и  $0,125$  с наибольшей подвижностью электронов наблюдались осцилляции амплитуды ФЭМ эффекта в магнитном поле [А1,А9]. Эти осцилляции наиболее выражены в образце с  $x = 0,09$  (рис. 3.6). Для сравнения на том же рисунке приведена зависимость сопротивления от магнитного поля для того же образца  $x = 0,09$ . Эта зависимость также имеет осцилляционный характер и носит название осцилляций Шубникова - де Гааза.

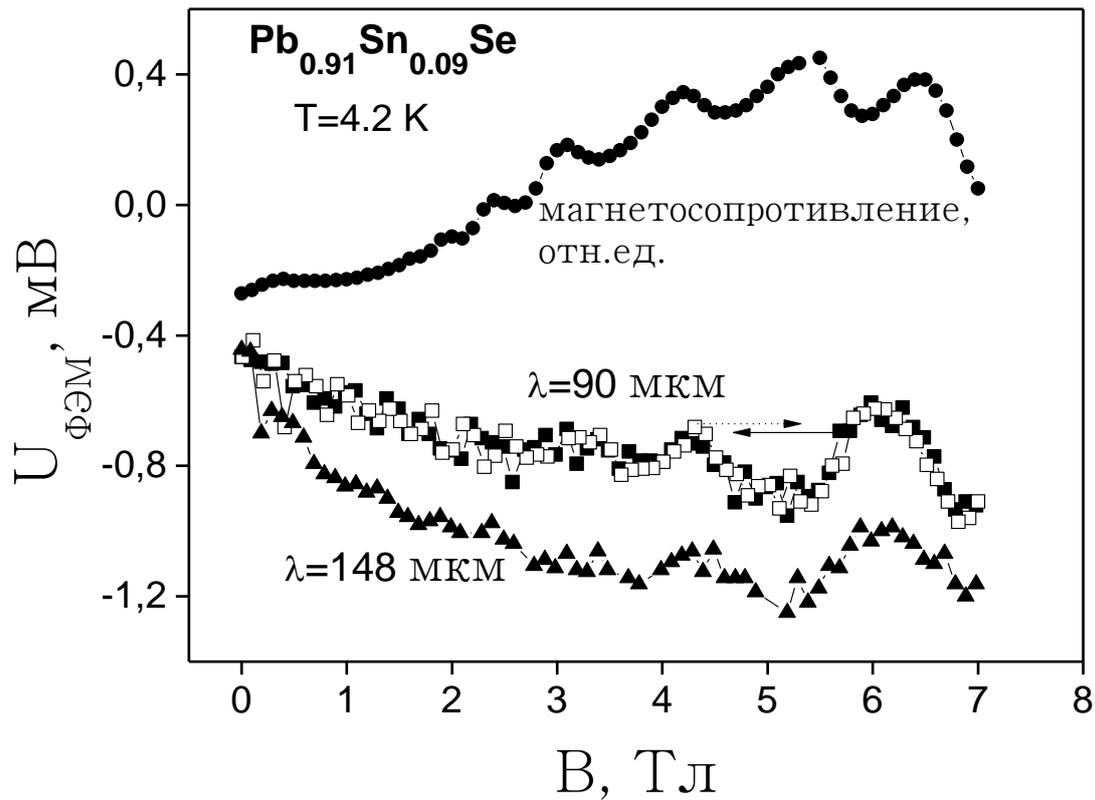


Рис. 3.6. Осцилляции Шубникова-де Гааза (верхняя кривая) и эдс ФЭМ-эффекта (нижние кривые). Данные для ФЭМ эффекта при 90 мкм записаны при вводе и выводе магнитного поля (стрелки у кривых).

На рисунке 3.7 представлена зависимость максимумов амплитуды ФЭМ эффекта и максимумов магнетосопротивления от обратного магнитного поля. Они равноудалены в обратном магнитном поле, и их период не зависит от энергии квантов падающего излучения. Осцилляции Шубникова - де Гааза наблюдались в одной и той же ориентации магнитного поля, а их период близок к ФЭМ [A1,A9] (рис. 3.7).

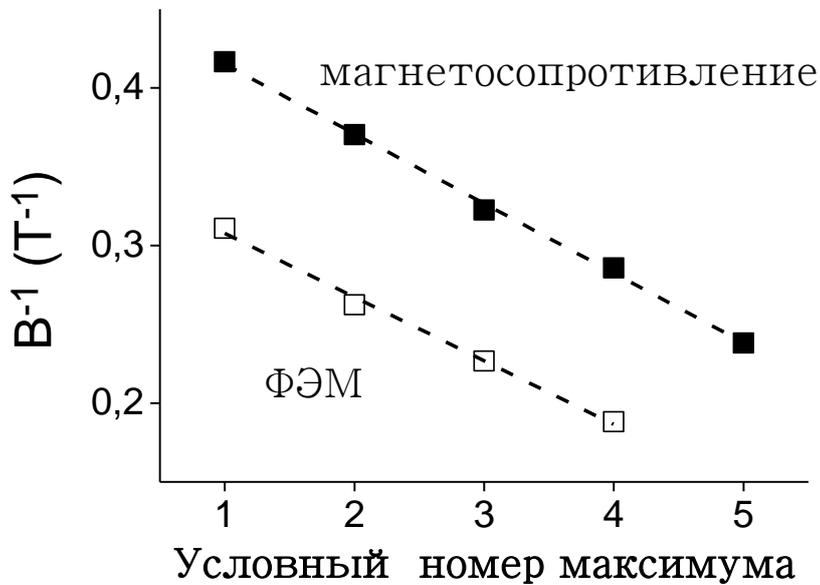


Рис. 3.7. Зависимость положения максимумов в обратном магнитном поле от условного номера максимума (точки).

### 3.3 Обсуждение результатов

Обсуждение полученных в пункте 3.2 результатов стоит начать с графика зависимости амплитуды ФЭМ эффекта от магнитного поля (рис. 3.5). Амплитуда ФЭМ эффекта сначала линейно растет при малых значениях магнитного поля  $B < 1,5$  Тл, а затем выходит на насыщение и начинает падать при больших значениях магнитного поля. Падение амплитуды ФЭМ эффекта при магнитном поле  $B > 1,5$  Тл обусловлено усиленной поверхностной рекомбинацией [6]. Магнитное поле, соответствующее максимуму эффекта  $B_m$ , удовлетворяет критерию перехода от классически слабых к классически сильным магнитным полям  $\mu B_m \sim 1$  [A1]. Эффект не зависит от поляризации падающего терагерцового излучения - линейной или круговой.

На рисунке 3.7 максимумы амплитуды ФЭМ эффекта равноудалены в обратном магнитном поле, и их период не зависит от энергии квантов падающего излучения. Так как осцилляции Шубникова - де Гааза наблюдались в той же ориентации магнитного поля и их период колебаний близок к периоду колебаний

амплитуды ФЭМ эффекта (рис. 3.6), то наблюдаемый ФЭМ эффект связан не только с поверхностными состояниями, но и с энергетическими состояниями в объеме полупроводника [A1,A9]. При этом магнитное поле было направлено параллельно поверхности образца, и квантование поверхностных проводящих состояний было невозможным.

Знак ФЭМ эффекта соответствует диффузии носителей заряда от поверхности вглубь образца [A1,A6-A9]. Происхождение «классического» ФЭМ эффекта связано с пространственным разделением оптически возбужденных электронов и дырок, которые в магнитном поле диффундируют с поверхности вглубь образца [6]. Поскольку требуется генерация как свободных электронов, так и дырок, этот эффект требует, чтобы энергия оптического фотона превышала ширину запрещенной зоны полупроводника. Так как энергия кванта возбуждающего излучения намного меньше ширины запрещенной зоны  $E_g$  и расстояния между уровнем Ферми и дном зоны проводимости ( $E_F - E_C$ ), то генерация электронно-дырочных пар маловероятна. Диффундирующий поток электронов может быть обусловлен только разогревом электронного газа терагерцовым лазерным излучением без изменения его концентрации. Степень этого разогрева определяется температурой  $T_0 \approx 10$  К [86]. Природа появления диффундирующего потока электронов при разогреве терагерцовым излучением обусловлена различием подвижностей возбужденных электронов вблизи поверхности образца и подвижностью электронов в объеме образца. Возбужденные электроны диффундируют в объем образца, теряя при этом свою энергию. Это, в свою очередь, приводит к диффузии «холодных» электронов из объема к поверхности. В ходе этого процесса градиент подвижности электронов приводит к появлению конечного потока электронов [6].

В однородных образцах направление потока электронов определяется зависимостью подвижности свободных носителей заряда от энергии. Если подвижность возбужденных носителей заряда на поверхности выше, чем в объеме, то поток электронов направлен от поверхности образца в его объем, в

противоположном случае, наоборот, он направлен от объема к поверхности. В отличие от эффекта Холла, знак ФЭМ эффекта зависит только от этого направления потока свободных носителей заряда и не зависит от типа носителей заряда - n или p.

Основным механизмом рассеяния, определяющим зависимость подвижности от температуры при высоких температурах  $T > 30$  К, в  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  и родственных соединениях  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  является рассеяние на фононах. Оно обеспечивает уменьшение подвижности электронов с ростом температуры. По отношению к ФЭМ эффекту, это уменьшение подвижности приводит к появлению потока электронов, направленного от объема к поверхности с соответствующим знаком  $U_{\text{ФЭМ}}$  [A1,A9]. Ранее этот эффект наблюдался в образцах  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  с низкой концентрацией свободных электронов [87]. При низких температурах  $T < 20$  К становится преобладающим механизм рассеяния, независящий от температуры, поскольку концентрация электронов не изменяется и температурная зависимость сопротивления выходит на насыщение. Это возможно либо из-за рассеяния на нейтральной примеси, либо из-за рассеяния на сильно экранированной заряженной примеси [A1]. Как показано в эксперименте, воздействие лазерного излучения может обеспечивать разогрев свободных электронов на  $\sim 10$  К. Подвижность свободных электронов либо не изменяется, либо незначительно падает при  $4,2 \text{ К} < T < 15 \text{ К}$  в  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  [88]. Поэтому разумно предположить, что подвижность либо остается постоянной, либо слегка падает с увеличением энергии. В таком случае разогрев электронов может привести лишь к уменьшению их подвижности, а не к его росту. Поэтому разогрев электронов с помощью терагерцовых лазерных импульсов может обеспечить только поток электронов, направленный от объема образца к его поверхности. Экспериментально наблюдался противоположный знак ФЭМ эффекта [A1].

Возможны две причины такого неожиданного поведения. Одной из причин появления неравновесного потока, направленного от поверхности, могло бы быть повышение концентрации свободных электронов в приповерхностной области

вследствие возбуждения поверхностных локальных электронных состояний с очень малыми энергиями связи. Однако в рассматриваемых материалах значение диэлектрической проницаемости очень высоко ( $\epsilon \sim 300$  [89]). В таких условиях изгибом зон на поверхности полупроводника можно пренебречь. Образование поверхностных локальных водородоподобных электронных состояний представляется также маловероятным. Второй вариант – существование высокопроводящих поверхностных электронных состояний, которые обладают повышенной подвижностью электронов по сравнению с подвижностью свободных электронов в объеме. Полученные в работе экспериментальные данные однозначно демонстрируют наличие таких состояний в  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  [A1, A6-A9].

Если бы ФЭМ эффект наблюдался только в образцах с инверсным энергетическим спектром с  $x > 0,15$ , было бы разумно приписать этот эффект топологическим поверхностным состояниям ТКИ. Однако эффект наблюдается и в образцах с  $x < 0,15$  [A1, A6-A10]. Это означает, что происхождение проводящих поверхностных электронных состояний, ответственных за данный эффект, другое. Появление высокопроводящих поверхностных электронных состояний как в прямом, так и в инверсном энергетическом спектрах было предсказано теоретически для ТКИ  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  [90]. Процессы, возникающие на поверхности потенциальных ТКИ систем даже в отсутствие топологической фазы, могут обеспечивать увеличенную подвижность электронов в высокопроводящих поверхностных состояниях. Присутствие этих состояний может экранировать влияние топологического поверхностного слоя, если оно присутствует. Амплитуда ФЭМ эффекта изменялась не более чем в 3-4 раза в разных образцах. Это различие может быть результатом небольшой разницы в геометрии эксперимента для разных образцов. Другое возможное происхождение такого различия может быть вызвано разбросом подвижности электронов в объеме в разных образцах. С другой стороны, концентрация свободных электронов отличалась более, чем на два порядка. Это означает, что предложенный метод

обнаружения высокопроводящих поверхностных электронных состояний не чувствителен к концентрации свободных электронов в объеме [A1, A6-A9]. Возможно, что этот метод может применяться и для других систем ТКИ и ТИ.

Так как даже в отсутствие топологических фаз на поверхности  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  (т.е. в области прямого спектра) неравновесные носители на поверхности характеризуются более высокими значениями подвижности, чем равновесные носители в объеме, в данном случае важную роль могут играть нетопологические состояния, существенно модифицирующие энергетический спектр на поверхности [A1].

Ввиду этого необходимо изучение специфики поверхностных состояний. В следующей главе проведено исследование электрофизических и фотоэлектрических свойств поликристаллических пленок  $\text{PbSe}$  при варьировании толщины (и, соответственно, размера кристаллита), а также степени их окисления.

## Глава IV. Влияние микроструктуры на характер неравновесных процессов в поликристаллических пленках PbSe

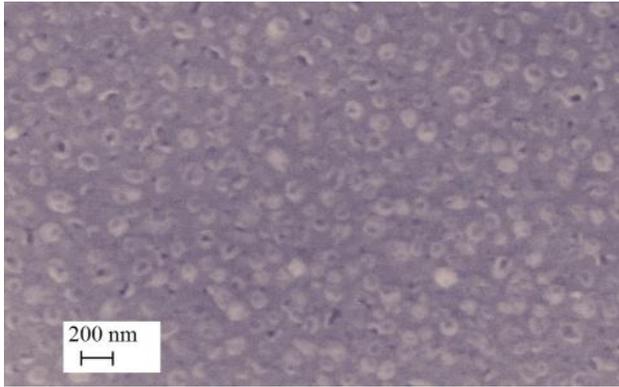
### 4.1. Исследованные образцы

Пленки PbSe осаждались из паровой фазы при помощи электронной пушки на полиимидные подложки [A2]. В качестве исходной шихты был использован кристалл PbSe. Скорость осаждения составляла 0.2 нм/с. Температура подложки при росте пленки поддерживалась равной 250 °С. В зависимости от времени синтеза толщина пленок  $d$  варьировалась от 150 нм до 1500 нм [A2,A4].

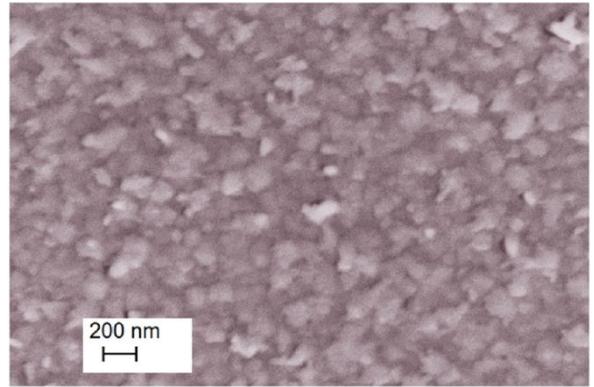
Некоторые из полученных пленок дополнительно отжигались в атмосфере кислорода при температуре 400 °С в течение одного часа под давлением кислорода 2-3 Торр.

Микроструктура пленок была исследована при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), атомно-силового микроскопа (АСМ) и методом рентгеновской дифракции с использованием излучения Cu-K $\alpha$ .

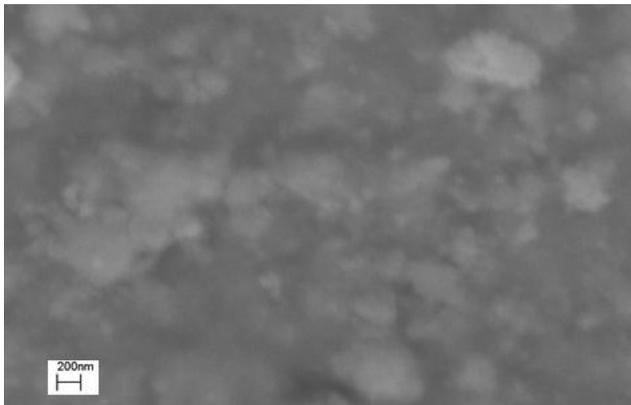
На рисунке 4.1 приведены изображения микроструктуры неокисленных пленок PbSe различной толщины 150 нм (а), 500 нм (б) и 1500 нм (в), полученные при помощи сканирующего электронного микроскопа. Все образцы обладают поликристаллической структурой, размер зерна увеличивается с ростом толщины пленки.



(а) 150 нм



(б) 500 нм



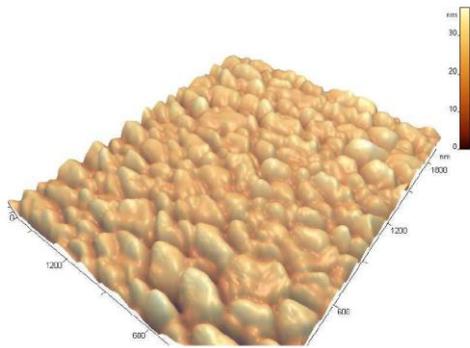
(в) 1500 нм

Рис. 4.1. Изображения микроструктуры неокисленных пленок PbSe различной толщины  $d$  (а - 150 нм, б - 500 нм, в – 1500 нм), полученные при помощи сканирующего электронного микроскопа.

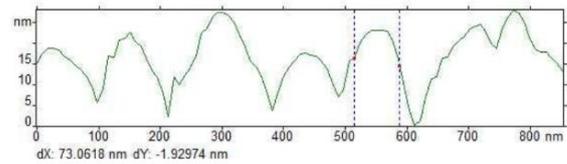
При помощи СЭМ точно определить размер зерна не удалось. Поэтому более подробное исследование всех пленок было проведено при помощи АСМ.

АСМ изображения дают полную картину относительно размера зерна для каждого исследуемого образца. На рисунке 4.2 приведены изображения микроструктуры неокисленной и окисленной пленок PbSe толщиной 150 нм. Данные образцы обладают поликристаллической структурой. Размеры зерен

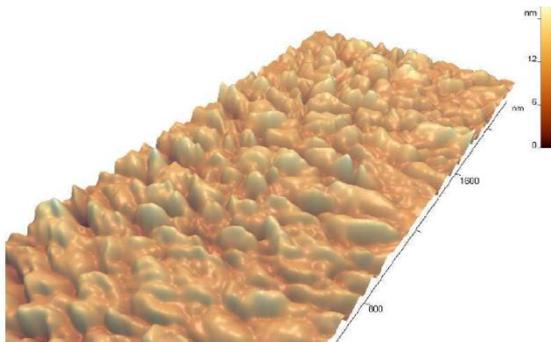
окисленной пленки толщиной 150 нм схожи с размерами зерен неокисленной пленки толщиной 150 нм, и их значения варьируются от 70 до 100 нм.



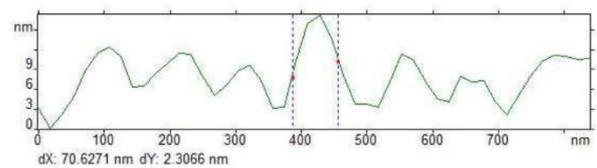
(а)



(б)



(в)

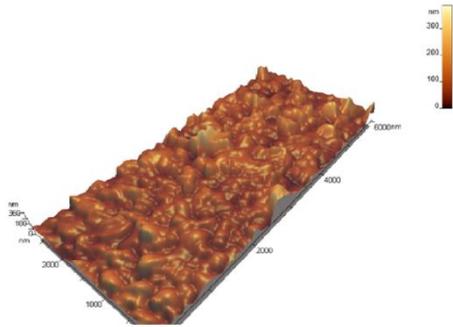


(г)

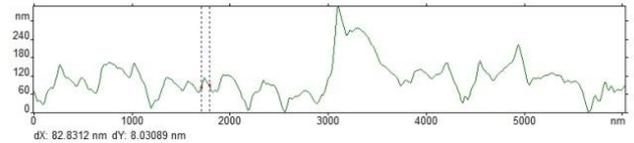
Рис. 4.2. **(а, в)** 3D изображения микроструктуры неокисленной и окисленной пленок PbSe толщиной 150 нм соответственно, полученные при помощи АСМ. **(б, г)** Поперечные сечения неокисленной и окисленной пленок PbSe толщиной 150 нм соответственно, при помощи которых были определены размеры зерен.

На рисунке 4.3 приведены изображения микроструктуры для образцов толщиной 500 нм. Размеры зерен окисленной и неокисленной пленок PbSe

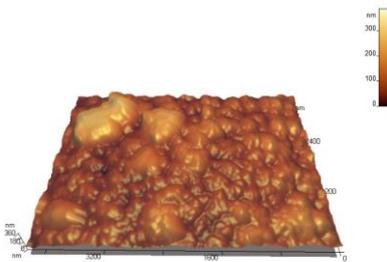
толщиной 500 нм получены путем построения поперечного сечения 3D изображения микроструктуры (рис.4.3 б,г). Размер зерна неокисленной пленки PbSe толщиной 500 нм составляет примерно 80-200 нм. У окисленной пленки PbSe толщиной 500 нм размер зерна варьируется в пределах 90-200 нм.



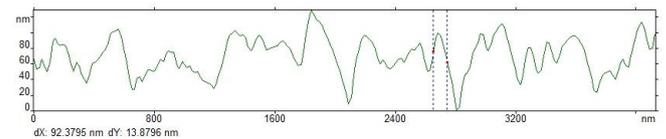
(а)



(б)



(в)



(г)

Рис. 4.3. (а, в) 3D изображения микроструктуры неокисленной и окисленной пленок PbSe толщиной 500 нм соответственно, полученные при помощи АСМ. (б, г) Поперечные сечения неокисленной и окисленной пленок PbSe толщиной 500 нм соответственно.

Исследование микроструктуры неокисленной пленки PbSe толщиной 1500 нм показало, что пленка также обладает поликристаллической структурой, размер зерна достигает 130-250 нм (рис. 4.4 а,в). В случае окисленной пленки PbSe толщиной 1500 нм, образец также обладает поликристаллической структурой и размер зерна достигает 130-300 нм (рис. 4.4 б,г).

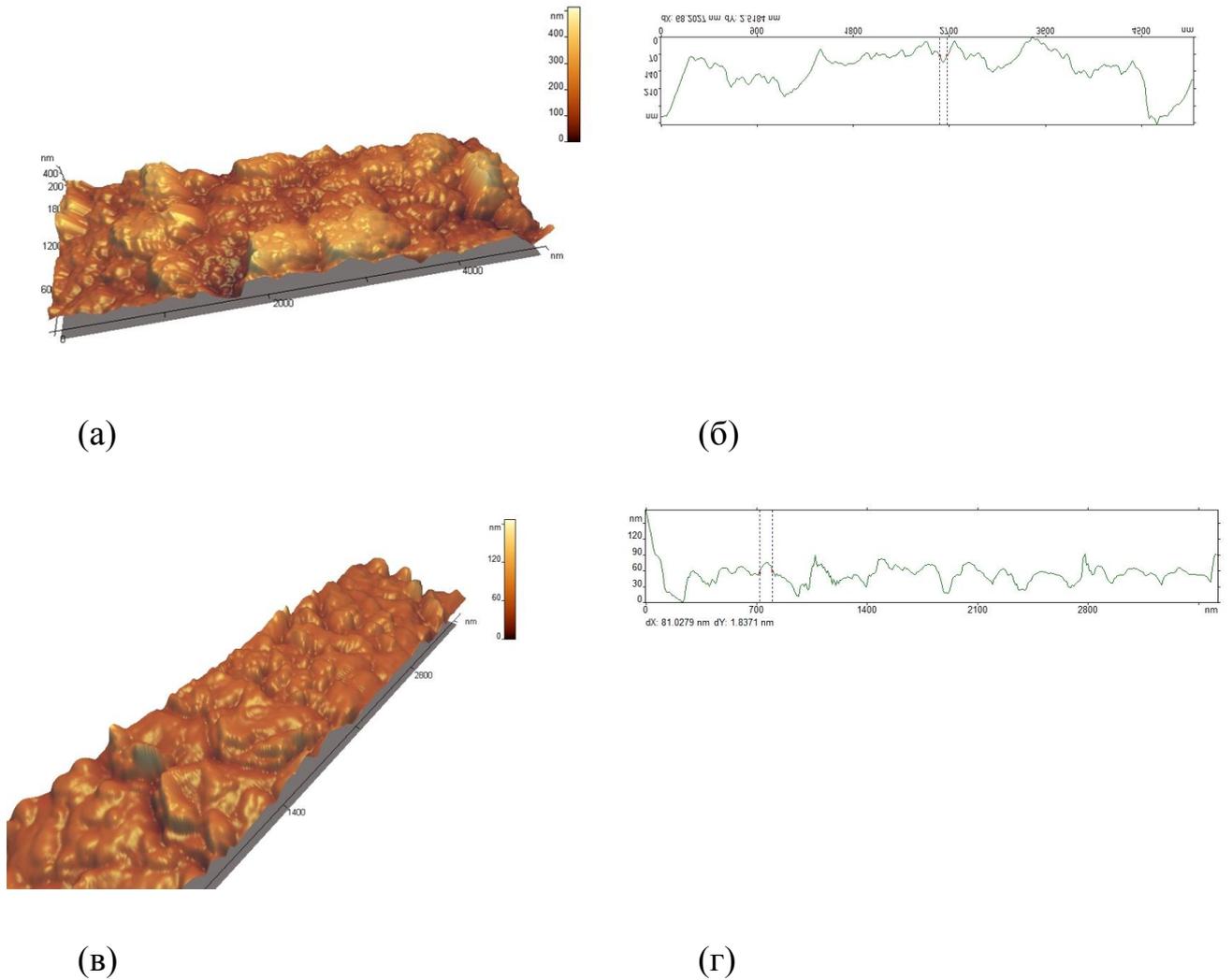


Рис. 4.4. (а, в) 3D изображения микроструктуры неокисленной и окисленной пленок PbSe толщиной 1500 нм соответственно, полученные при помощи АСМ. (б, г) Поперечные сечения неокисленной и окисленной пленок PbSe толщиной 1500 нм соответственно.

Все пленки PbSe обладают поликристаллической структурой; размер зерна варьируется в пределах от 70 до 300 нм. При этом с увеличением толщины пленки (времени осаждения) средний размер зерна возрастает [A2].

Для всех исследованных пленок PbSe спектры рентгеновской дифракции и характер их изменения при окислении идентичны (рис. 4.5). Пленки имеют выраженную текстуру, преимущественным кристаллографическим направлением

роста являются оси типа  $\langle 100 \rangle$ . После роста пленки являются однофазными, отжиг в кислороде приводит к появлению следов фазы  $\text{PbO}_2$ .

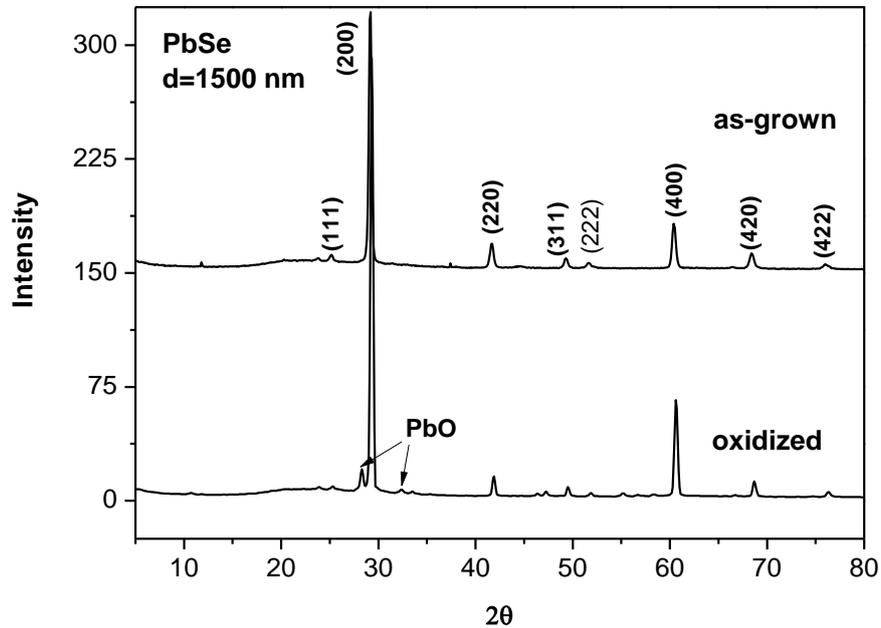


Рис. 4.5. Спектры рентгеновской дифракции пленок толщиной 1500 нм до и после окисления.

Для изучения транспортных свойств на пленки наносились никелевые контакты. Расстояние между контактами составляло 2 – 2.75 мм, ширина пленок - 4 мм. При монтаже образца на слой никеля токовые, потенциальные и холловские контакты наносились микропаяльником с помощью сплава 95%In + 4%Au + 1%Ag с применением флюса на основе салицилового спирта.

## 4.2. Результаты измерений электрофизических и фотоэлектрических свойств

### 4.2.1. Электрофизические свойства и фотопроводимость исследованных пленок PbSe

Для всех образцов были проведены исследования электрофизических и фотоэлектрических свойств.

После роста пленка PbSe с минимальной толщиной имела проводимость р-типа, пленки толщиной 500 нм и 1500 нм обладали проводимостью n-типа. Все отожженные в кислороде пленки характеризовались дырочной проводимостью [A2].

На рисунке 4.6 представлены температурные зависимости удельного сопротивления исходных (неокисленных) и окисленных пленок PbSe в темновых условиях и в условиях подсветки. Как видно из рисунка, изменение микроструктуры пленок сопровождается существенной модификацией транспортных характеристик. Для неокисленной пленки р-типа толщиной 150 нм на температурной зависимости удельного сопротивления в области высоких температур наблюдается активационный участок. Энергия активации  $E_A$ , рассчитанная с помощью соотношения  $\rho \sim \exp(E_A/kT)$ , составляет  $\sim 11$  мэВ. В более толстых пленках с электронной проводимостью температурные зависимости сопротивления имеют металлический характер.

Окисление приводит к инверсии типа проводимости в толстых пленках PbSe ( $d = 500, 1500$  нм), и качественному изменению характера температурных зависимостей сопротивления. Для пленки толщиной 150 нм зависимость  $\rho(T)$  приобретает металлический характер; для пленок толщиной 500 нм и 1500 нм, напротив, в области высоких температур появляется активационный участок. Энергии активации пленок 500 нм и 1500 нм равны 9 и 5 мэВ соответственно.

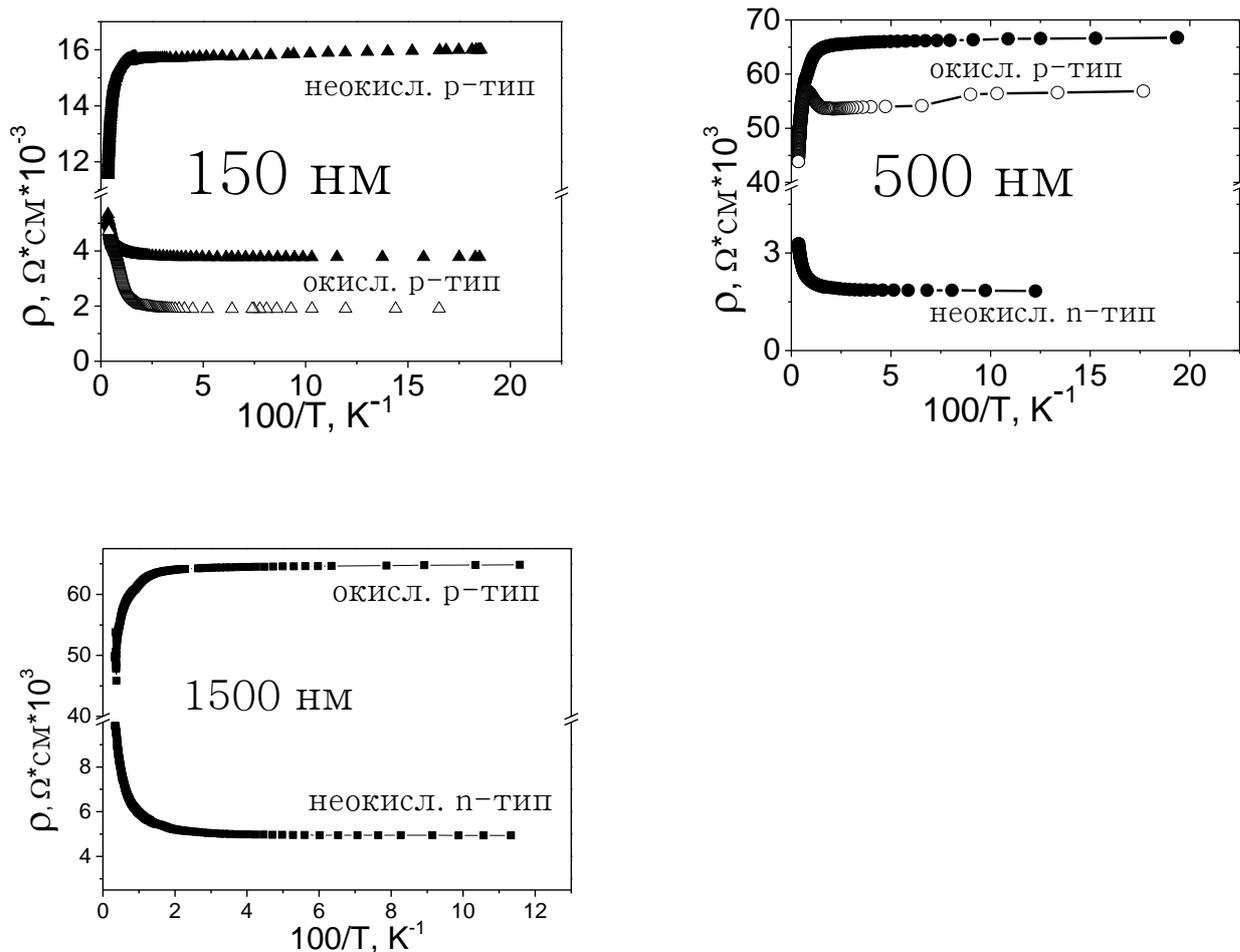


Рис. 4.6. Температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho$  для неокисленных и окисленных пленок PbSe различной толщины  $d$ : 150 нм, 500 нм и 1500 нм. Сплошные символы соответствуют измерениям, проведенным в условиях экранирования, открытые символы – измерениям в условиях подсветки.

В условиях подсветки светодиодом во всех окисленных пленках при температурах ниже 50 К наблюдается фотопроводимость, имеющая задержанный характер. На рисунке 4.7 представлена кинетика относительного сигнала фотопроводимости  $\Delta\sigma/\sigma_0$ .

В идентичных условиях максимальная амплитуда сигнала наблюдается в наиболее тонкой пленке. По мере увеличения  $d$  величина  $\Delta\sigma/\sigma_0$  убывает [A2].

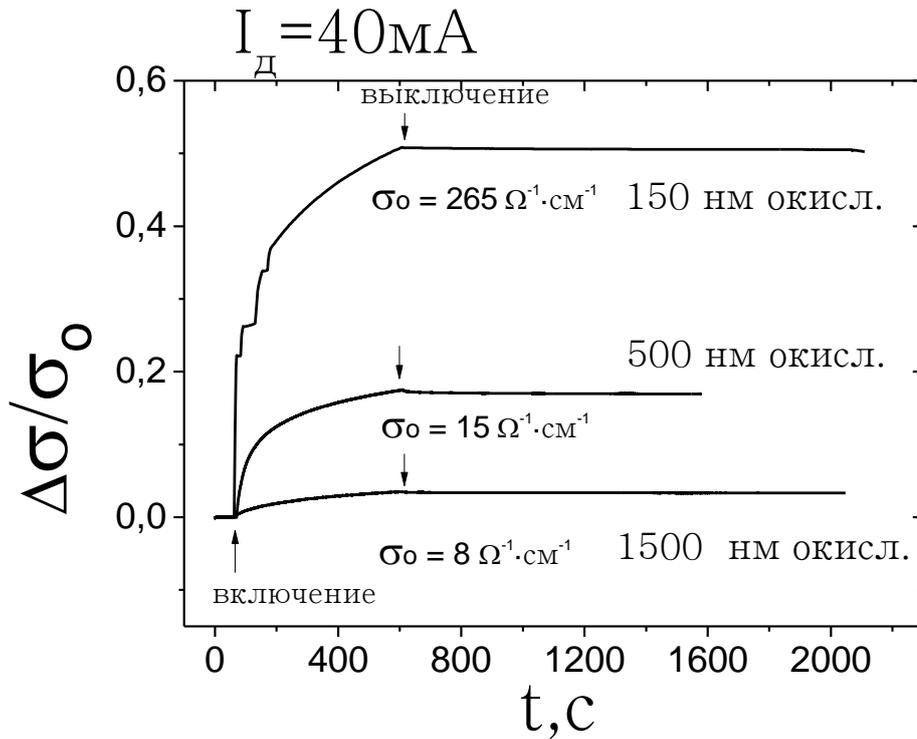


Рис. 4.7. Кинетика нарастания и спада относительной фотопроводимости  $\Delta\sigma/\sigma_0$  окисленных пленок PbSe в условиях подсветки светодионом с длиной волны 465 нм. Моменты включения и выключения подсветки показаны стрелками.  $T = 4.2 \text{ K}$ . Толщина пленок  $d$  указана у кривых,  $\sigma_0$  – удельная проводимость в темновом состоянии.

На рисунке 4.8 приведена зависимость магнетосопротивления образцов от магнитного поля. Магнетосопротивление неокисленных пленок p-типа имеет участок быстрого роста в слабых полях, сменяющийся практически насыщением (очень слабый линейный рост) в более сильном поле. Магнетосопротивление отожженных в кислороде пленок имеет очень слабую (почти монотонную) зависимость от магнитного поля  $B$ . Таким образом, в окисленных пленках магнетосопротивление практически отсутствует, и в поле 7 Тл рост сигнала не превышает 3%.

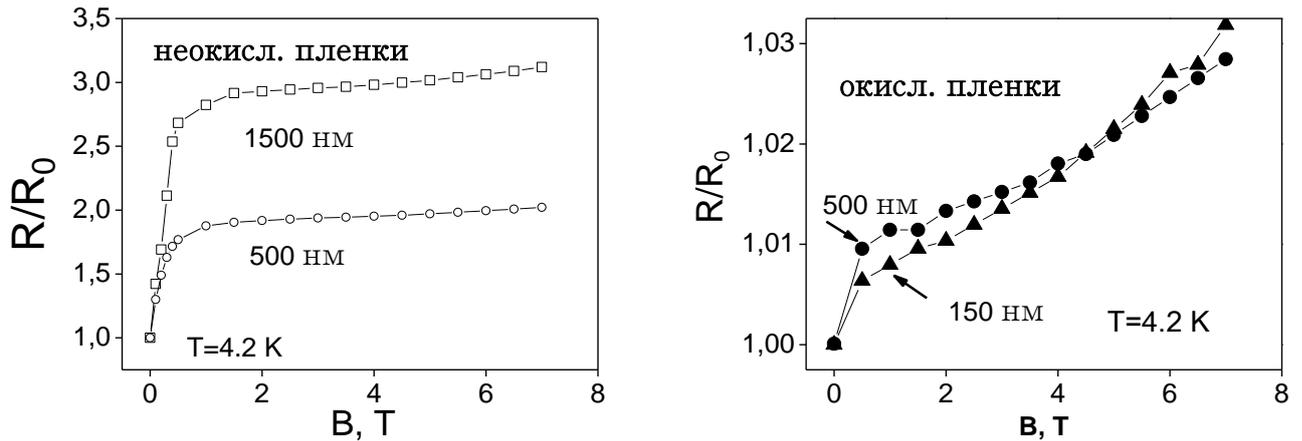


Рис. 4.8. Зависимость магнетосопротивления образцов от магнитного поля. Слева приведены данные для неокисленных пленок толщиной 500 нм и 1500 нм, справа – для окисленных пленок толщиной 150 нм и 500 нм. Результаты получены при температуре  $T=4.2$  К.

#### 4.2.2. Импеданс

Для определения вкладов от различных элементов микроструктуры в проводимость был использован метод импедансной спектроскопии. Были измерены частотные зависимости импеданса для всех образцов. Информативный импеданс удалось получить для самого высокоомного образца: окисленной пленки толщиной 1500 нм. На рисунке 4.9 представлены частотные зависимости импеданса для этого образца в частотном диапазоне 20 Гц–1 МГц при температуре 4.2 К.

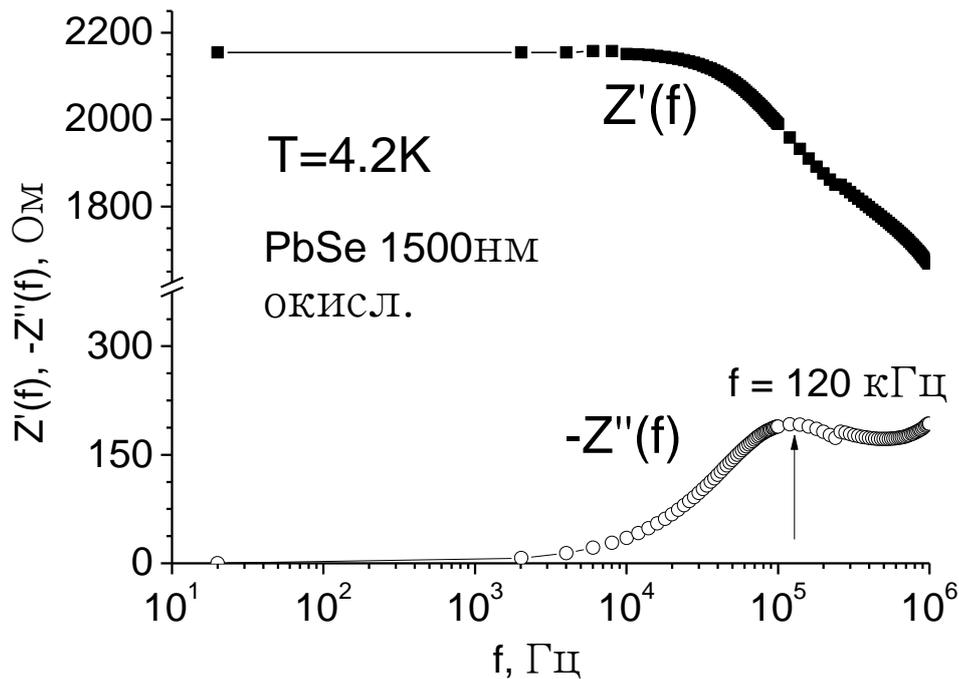


Рис. 4.9. Частотные зависимости действительной и мнимой части импеданса при  $T = 4.2 \text{ K}$  для окисленной пленки селенида свинца, толщиной  $1500 \text{ нм}$ .

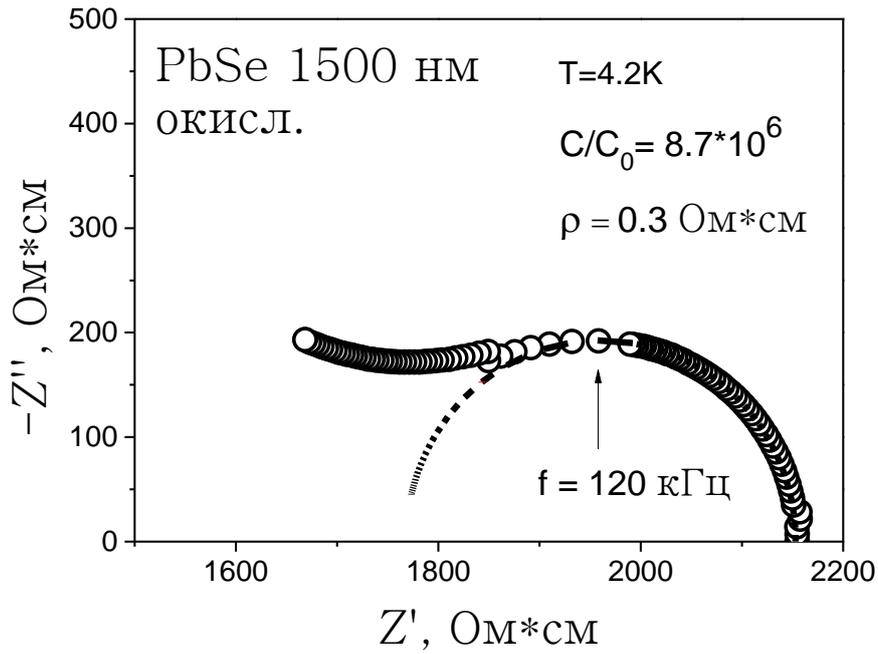
На рисунке 4.10 приведен годограф окисленной пленки  $\text{PbSe}$  толщиной  $1500 \text{ нм}$  в сравнении с поликристаллической пленкой  $\text{PbTe(In)}$  [91].

Геометрическая емкость определяется по формуле  $C_0 = \varepsilon_0 S/d$ , где  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума,  $S$  – площадь обкладок,  $d$  – расстояние между ними. Расчетные кривые представлены на рисунке 4.10(а,б) пунктирными линиями. Емкость образцов  $C$  была оценена формально при помощи формулы для плоского конденсатора и оказалась чрезвычайно высокой по сравнению с геометрической емкостью  $C_0$ . Из этого следует, что формула плоского конденсатора не применима в данном случае.

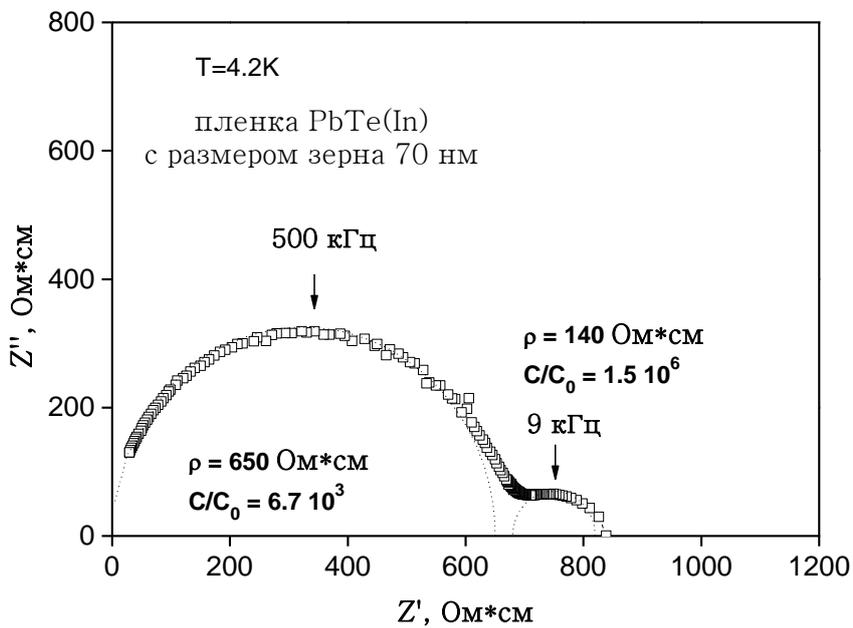
Для анализа полученных результатов проведем сравнение величины  $C/C_0$  с данными по пленкам  $\text{PbTe(In)}$  [91]. Для пленок  $\text{PbTe(In)}$  было показано, что

низкочастотная ветвь с высоким значением  $C/C_0$  соответствует проводимости по инверсионным каналам, а высокочастотная – проводимости по межзеренным границам. Можно предположить, что проводимость на постоянном токе в окисленной пленке PbSe 1500 нм также связана с инверсионными каналами.

Таким образом установлено, что транспорт носителей заряда в исследованной пленке в основном может определяться переносом заряда по инверсионным каналам на поверхности зерен.



(а)



(б)

Рис.4.10. Годограф поликристаллической пленки PbSe толщиной 1500 нм, отожженной в атмосфере кислорода (а), в сравнении с поликристаллической пленкой PbTe(In) (б) [91].

### 4.2.3. Фотоэлектромагнитный эффект

Измерение ФЭМ эффекта было проведено для всех исследованных образцов. Во всех неокисленных пленках сигнал невелик по амплитуде, характеризуется высоким уровнем шумов и имеет задержанный характер в масштабе времен, сопоставимых с длительностью лазерного импульса [A2].

На рисунке 4.11 представлены зависимости сигнала ФЭМ эффекта от времени для наиболее тонкой неокисленной пленки с толщиной образца  $d=150$  нм для двух противоположных полярностей поля  $B$ .

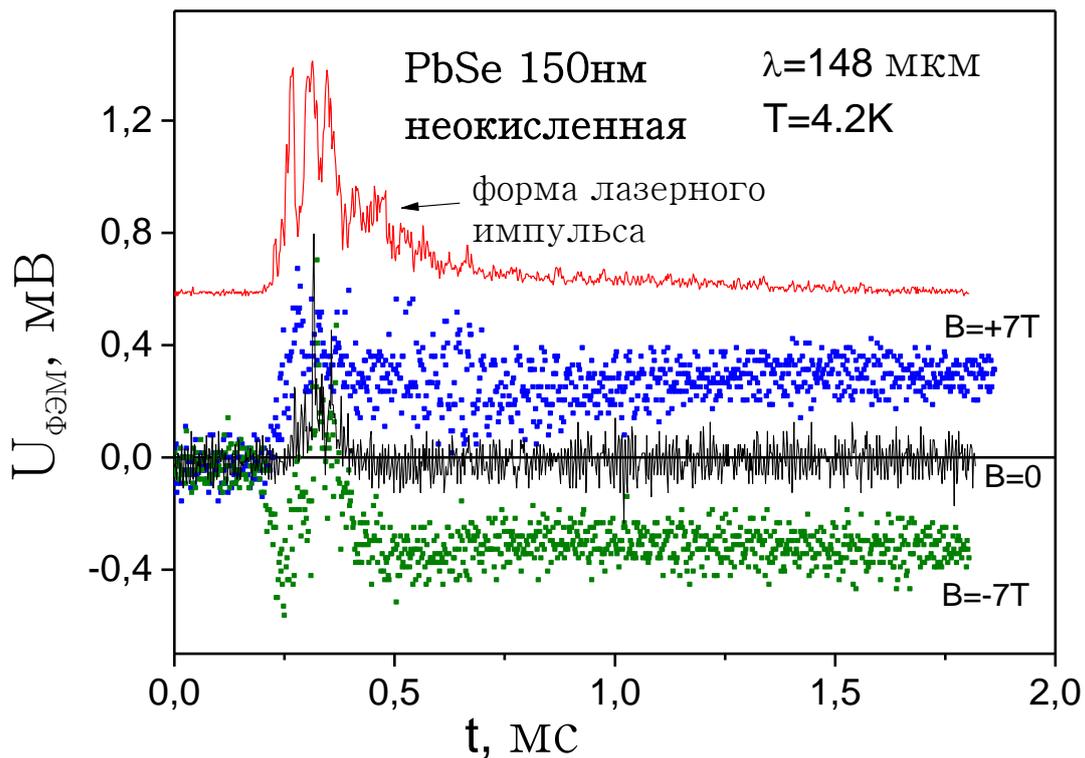


Рис. 4.11. Изменение сигнала ФЭМ-эффекта в неокисленной пленке PbSe толщиной 150 нм при прохождении лазерного импульса без магнитного поля и для двух противоположных полярностей поля  $B$ .  $T=4.2$  К.

В момент прохождения импульса всплеск амплитуды сигнала наблюдается и в отсутствие магнитного поля, что позволяет рассматривать этот сигнал как возможный вклад контактов (фотовольтаический эффект). Однако в магнитном поле появляется задержанная составляющая сигнала, амплитуда которой линейно растет с увеличением  $B$ . Рост задержанной составляющей амплитуды ФЭМ эффекта наиболее заметен для образца с толщиной  $d=1500$  нм (рис.4.12).

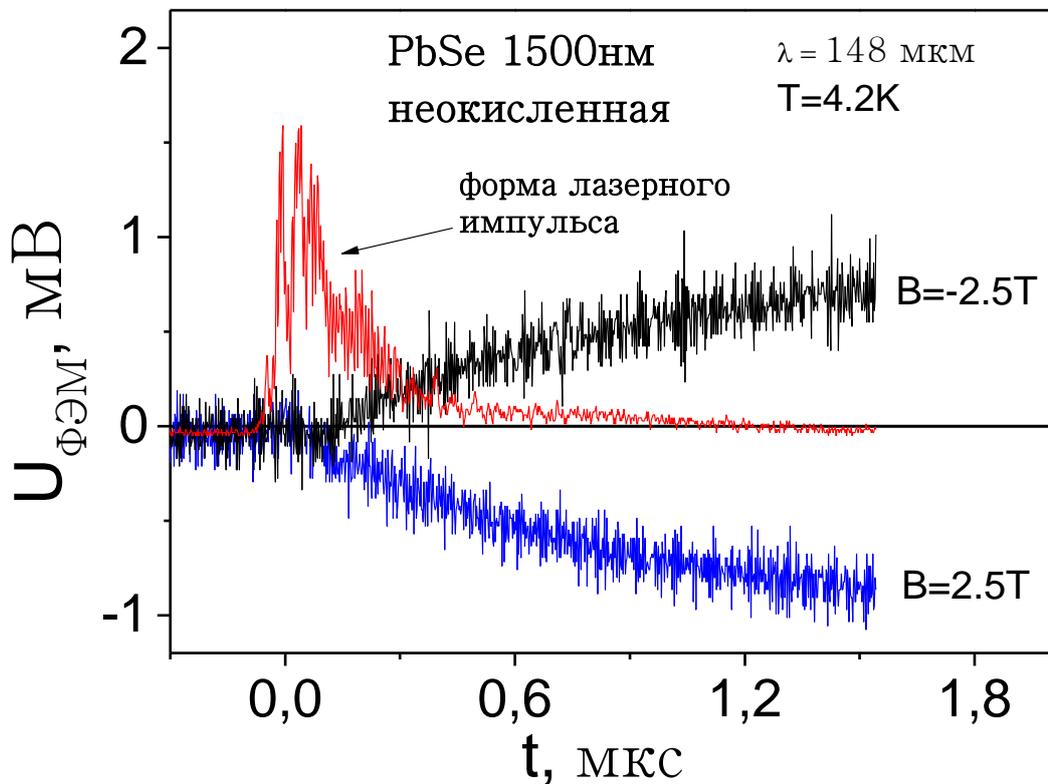


Рис. 4.12. Кинетика фотоэлектромагнитного эффекта для неокисленного образца толщиной 1500 нм для двух противоположных полярностей поля  $B$ .  $T=4.2$  К.

На рисунке 4.13 приведена зависимость сигнала ФЭМ эффекта от магнитного поля  $B$  для наиболее тонкой неокисленной пленки PbSe толщиной 150 нм. Знак сигнала соответствует диффузии неравновесных дырок от поверхности вглубь образца [A2].

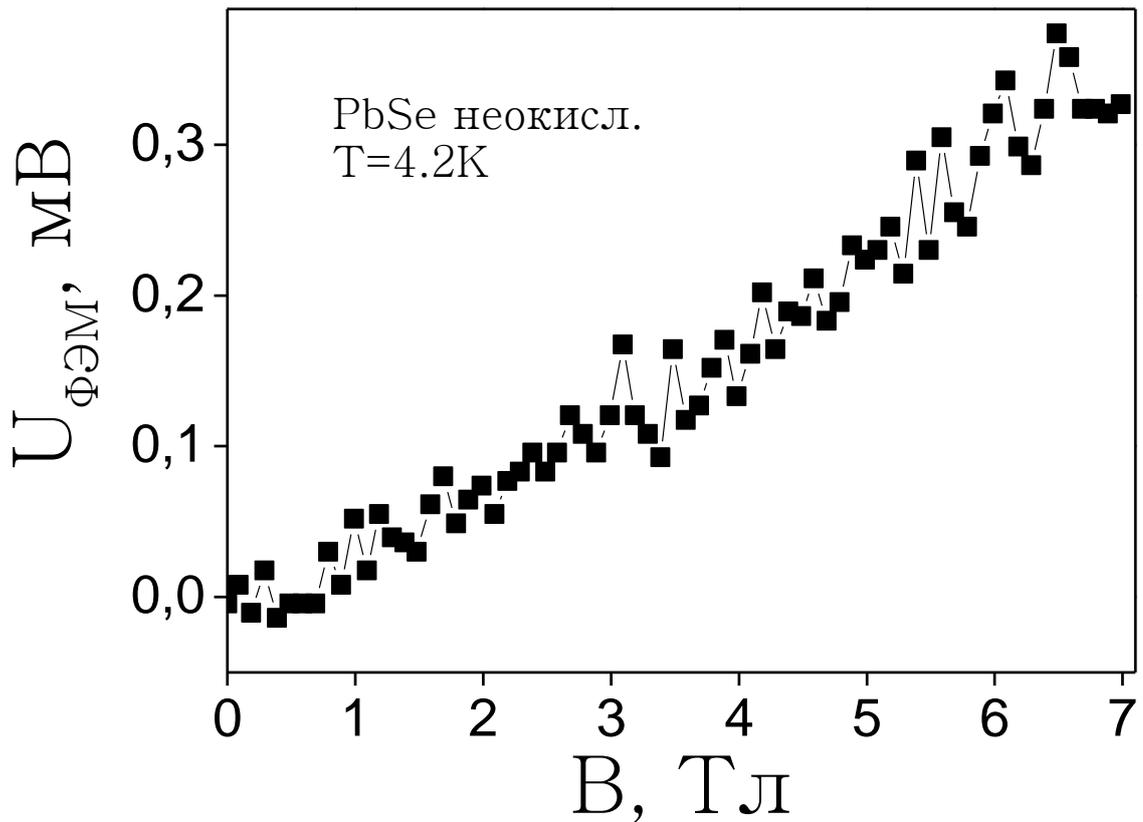


Рис. 4.13. Зависимость сигнала ФЭМ эффекта от магнитного поля  $B$  для наиболее тонкой неокисленной пленки с толщиной 150 нм.  $T = 4.2$  К.

В окисленных образцах эффект наблюдается лишь в наиболее тонкой пленке. При этом амплитуда сигнала существенно возрастает по сравнению с неокисленными образцами, а кинетика нарастания и спада сигнала полностью повторяет форму фронта прохождения лазерного импульса (рис. 4.14) [A2].

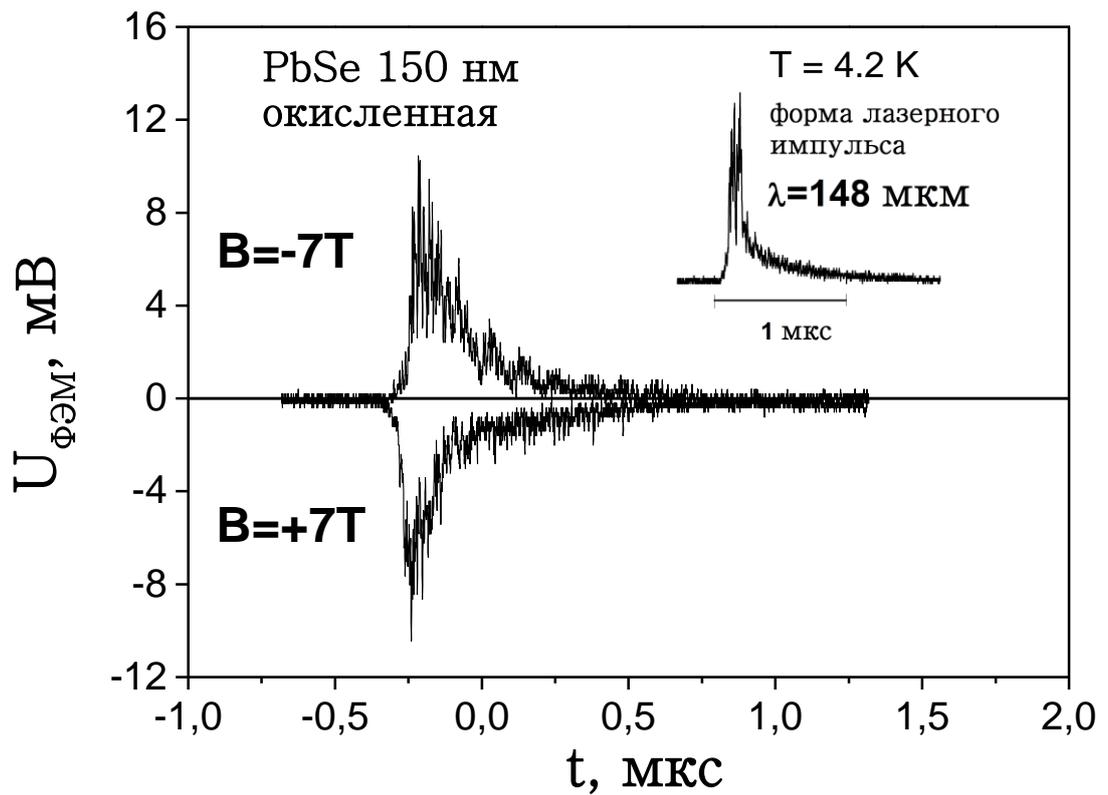


Рис. 4.14. Кинетика фотоэлектромагнитного эффекта для окисленного образца PbSe толщиной 150 нм для двух противоположных полярностей поля  $B$ .  $T=4.2\ \text{K}$ .

В магнитных полях вплоть до  $B \sim 4\ \text{Tл}$  сигнал фотоэлектромагнитного эффекта растет линейно, в более сильных полях его рост замедляется (рис.4.15). Знак сигнала соответствует диффузии, направленной из объема к поверхности образца [A2].

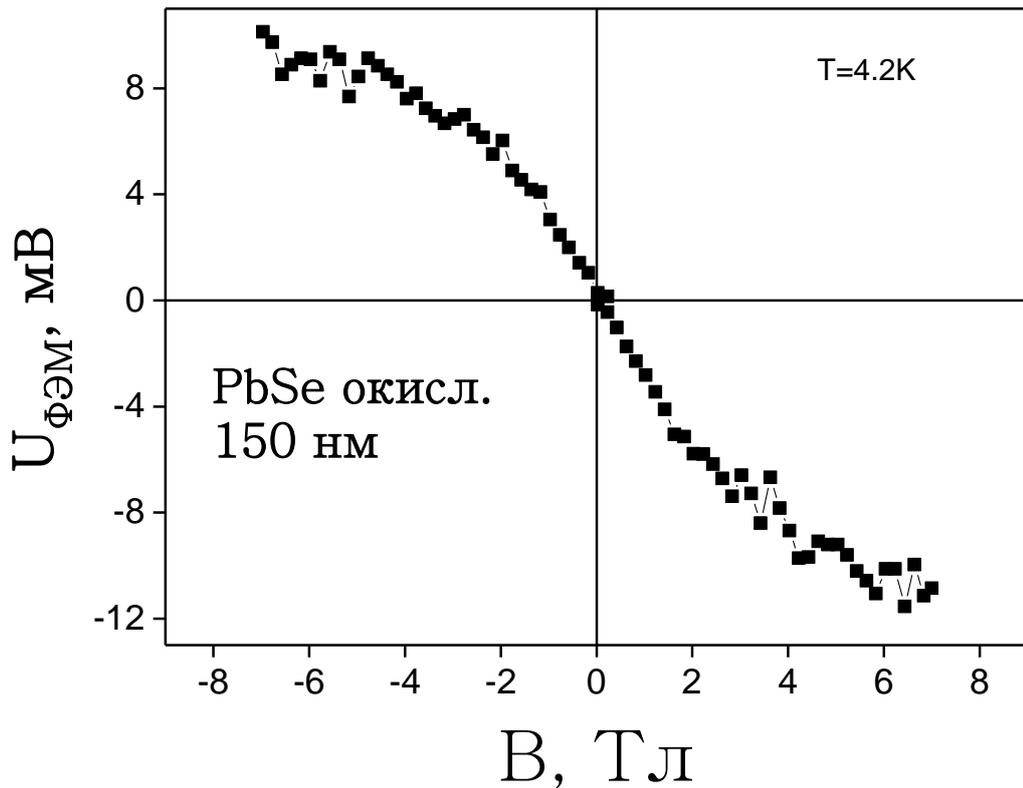


Рис. 4.15. Зависимость максимальной амплитуды сигнала ФЭМ-эффекта от магнитного поля  $B$  для окисленной пленки  $\text{PbSe}$  толщиной  $d=150 \text{ нм}$ .  $T = 4.2 \text{ K}$ .

### 4.3. Обсуждение результатов

В неоднородных полупроводниках (поликристаллических пленках, в частности) электрофизические и фотоэлектрические свойства определяются характером модуляции зонного рельефа. Явление задержанной фотопроводимости, обусловленное низкими скоростями рекомбинации, связано с пространственным разделением неравновесных носителей заряда и формированием рекомбинационных барьеров. Активационные участки на температурных зависимостях сопротивления указывают на наличие дрейфового барьера, отделяющего уровень Ферми от порога протекания. Особенности модуляции зонного рельефа в существенной степени определяются

микроструктурой, при этом различные элементы микроструктуры (объем зерна, межзеренные границы, поверхность зерен) могут вносить свой вклад в процессы электронного транспорта как в стационарных условиях, так и в условиях неравновесности [A2,A4].

Общепринятой моделью, описывающей проводимость поликристаллических пленок на основе халькогенидов свинца, является представление о формировании инверсионных каналов с р-типом проводимости на поверхности зерен с проводимостью n-типа [92-94]. Эти представления оказались весьма плодотворными для интерпретации целого ряда эффектов, наблюдаемых в пленках халькогенидов свинца, включая особенности импедансной спектроскопии, кинетики фотопроводимости и люминесценции, температурных зависимостей проводимости [91,95-97]. Данные, полученные в настоящей работе, в целом соответствуют этой концепции [A2,A4,A11]. При увеличении размера зерна происходит инверсия типа проводимости от дырочной к электронной, что может быть обусловлено возрастающим вкладом в проводимость от объема зерен. Отсутствие активационных участков на температурных зависимостях сопротивления и эффекта задержанной фотопроводимости в неотожженных пленках толщиной 500 и 1500 нм свидетельствует об отсутствии дрейфовых и рекомбинационных барьеров. По сути, либо модуляции зонного рельефа нет, либо ее амплитуда слишком незначительна, чтобы оказывать заметное влияние на электрофизические свойства. В пленке с минимальным размером зерна проводимость по инверсионным каналам доминирует, обеспечивая дырочную проводимость. Эти тенденции полностью аналогичны наблюдаемым в пленках PbTe(In) с варьируемым размером зерна [96].

Отжиг в кислороде способствует появлению электрически активных акцепторных центров, повышающих концентрацию дырок в поверхностном инверсионном канале. Это приводит к доминированию проводимости по инверсионным слоям во всех исследованных пленках [A2]. Причем в наиболее

тонкой пленке увеличение концентрации дырок, сопровождаясь приближением уровня Ферми к порогу протекания, приводит к исчезновению дрейфового барьера и повышению рекомбинационного. Тонкая окисленная пленка является наиболее фоточувствительной в условиях стационарной подсветки светодиодом. В пленках с большим размером зерна, напротив, появляются не только дрейфовый, но и рекомбинационный барьеры. По своим фотоэлектрическим и электрофизическим свойствам окисленные пленки толщиной 500 и 1500 нм можно считать аналогами неокисленной тонкой пленки [A2].

ФТЭМ эффект при комбинированном воздействии магнитного поля и импульса терагерцового лазера наиболее отчетливо проявляется лишь в самой тонкой окисленной пленке. Слабый задержанный сигнал в неокисленной пленке (и во всех более толстых пленках) с высокой долей вероятности можно отнести к тепловым потокам носителей из-за неравномерного разогрева структура пленка-подложка. Имеется в виду именно градиент температур самой решетки. Видимо, этот эффект может присутствовать и в тонкой окисленной пленке, однако он настолько мал по амплитуде, что в условиях весьма высоких значений сигнала ФТЭМ эффекта его невозможно выделить из фоновых шумов.

Как уже было упомянуто, сигнал ФТЭМ определяется градиентом подвижностей носителей на поверхности и в объеме [A2]. Направление диффузии из объема на поверхность в тонкой окисленной пленке PbSe соответствует более высоким значениям подвижности в объеме. В данном случае можно полагать, что процесс диффузии ограничивается пространством инверсионных каналов. На это указывает быстрая кинетика нарастания и спада сигнала, фронт которого практически повторяет фронт лазерного импульса. Эта ситуация аналогична наблюдаемой ранее в монокристаллах  $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te(In)$  при достаточно высоких температурах [87], и противоположна обнаруженной в монокристаллах  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  при температурах низких [A1]. Фактор температуры имеет особое значение, так как зависимость времени релаксации по импульсам от энергии в области достаточно высоких температур ( $T > 20$  К) определяется рассеянием на фононах, а

в области низких температур рассеянием на нейтральной примеси (из-за высокой поляризуемости кристаллической решетки халькогенидов свинца потенциал заряженных примесей характеризуются сильной пространственной локализацией, что, по сути, превращает заряженную примесь в аналог примеси нейтральной [88]).

Учитывая вышеизложенное, наиболее значимым представляется качественное отличие особенностей ФТЭМ эффекта в окисленной тонкой пленке PbSe и монокристаллических образцах  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  при низких температурах [A2,A4,A11]. В монокристаллах  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  поток неравновесных носителей направлен от поверхности в объем во всех исследованных образцах, независимо от состава, включающего как прямую, так и инверсную области энергетического спектра [A1]. Это указывает на то, что более высокие подвижности неравновесных носителей в поверхностном слое существуют независимо от наличия топологической фазы на поверхности. Высокая проводимость поверхности может быть обеспечена существованием специфических поверхностных состояний, природа которых пока не определена [A1]. Данные настоящей работы позволяют однозначно исключить влияние кислорода на формирование этих состояний, поскольку окисление приводит лишь к понижению поверхностной проводимости [A2].

## Глава V. Исследование поверхностных состояний в топологических изоляторах $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$ с помощью терагерцового лазерного излучения

### 5.1. Исследованные образцы и их электрофизические свойства

Исследовались монокристаллы  $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$  варьируемого состава ( $0 \leq x \leq 0,18$ ), синтезированные методом Бриджмена [A3,A5,A10,A12-A15]. Рентгенофазовый анализ подтвердил, что образцы обладают кристаллической структурой тетрадимита. Состав твердого раствора  $x$  уточнялся с помощью рентгенофлуоресцентного анализа.

Таблица 5.1. Значения удельного сопротивления, концентрации электронов и подвижности в твердых растворах  $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$  при  $T = 77 \text{ K}$  [A3].

X	$\rho$ , мОм·см	$n$ , $10^{19} \text{ см}^{-3}$	$\mu$ , $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$
0	0,18	2,7	1300
0,03	0,40	5,4	290
0,04	0,16	2,8	1400
0,05	0,29	7,1	310
0,07	0,34	7,1	260
0,09	0,81	3,8	200
0,10	0,96	5,0	130
0,11	0,69	2,9	310
0,12	1,02	2,8	220
0,18	2,78	5,0	< 100

Транспортные свойства образцов были исследованы в статических электрических полях в интервале температур 4.2 К – 300 К в магнитных полях до

0,06 Тл. Основные электрофизические характеристики исследованных образцов приведены в таблице 5.1.

Температурные зависимости удельного сопротивления, представленные на рисунке 5.1, типичны для вырожденных полупроводников и определяются температурной зависимостью подвижности.

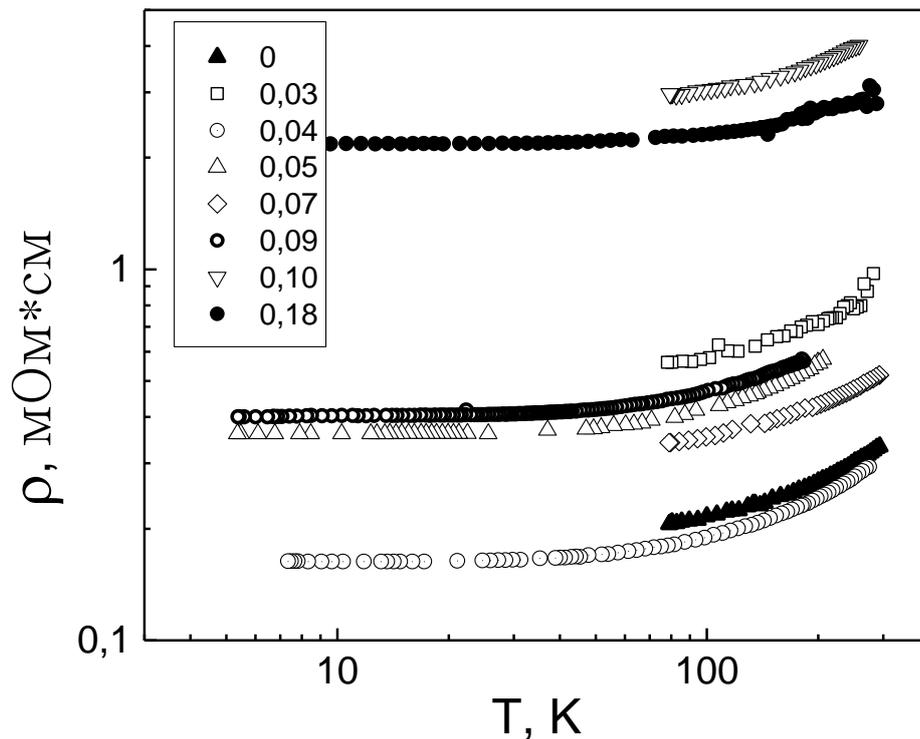


Рис. 5.1. Зависимости удельного сопротивления  $\rho$  от температуры  $T$  для образцов  $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$  с варьируемыми составами ( $0 \leq x \leq 0,18$ ).

Значения холловских концентраций во всех исследованных образцах составляют  $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Отсутствие выраженной зависимости значений концентрации и подвижности от состава можно объяснить значительным отклонением состава исследованных образцов от стехиометрического.

## 5.2. Оптические свойства

### 5.2.1 Спектры пропускания, поглощения и отражения

Исследованы спектральные зависимости коэффициента отражения  $R$  и коэффициента пропускания  $T$  при комнатной температуре при помощи спектрометра Bruker Vertex 70v. Для измерения спектров пропускания использовались образцы толщиной порядка 10 – 40 мкм.

На рисунке 5.2 представлены спектральные зависимости коэффициента отражения  $R(1/\lambda)$  для образцов  $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$  нескольких составов при комнатной температуре.

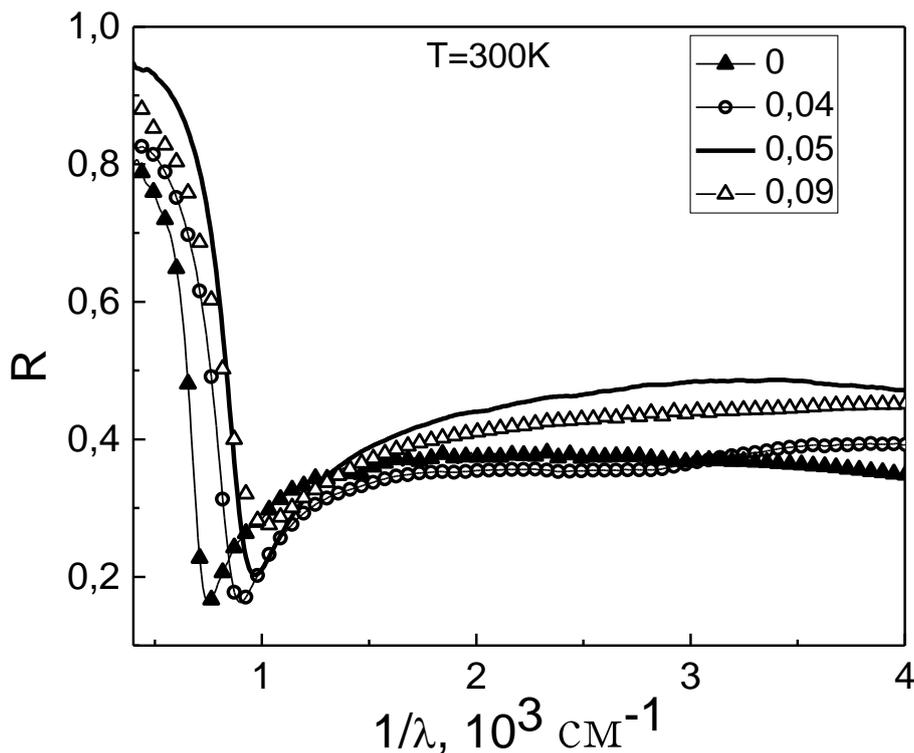


Рис. 5.2. Спектральные зависимости коэффициента отражения для образцов  $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$  с варьируемыми составами ( $0 \leq x \leq 0,18$ ) при комнатной температуре.

При аппроксимации спектров отражения были получены следующие оптические параметры: плазменная частота  $\omega_p$ , время релаксации  $\tau$  и высокочастотная диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon_\infty$ , которые представлены в таблице 5.2.

Спектры отражения были интерпретированы при помощи соотношений для реальной и мнимой частей комплексной диэлектрической постоянной.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$$

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_\infty \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega_0^2} \right) = n^2 - k^2$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\varepsilon_\infty \omega_0}{\omega} \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega_0^2} = 2nk$$

$$\omega_0 = \frac{1}{\tau}$$

где  $n$  – показатель преломления, а  $k$  – коэффициент экстинкции,  $\tau$  – оптическое время релаксации,  $\varepsilon_\infty$  – высокочастотная диэлектрическая постоянная,  $\omega_p$  – частота плазмонного резонанса, которая равна

$$\omega_p = \left( \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty m_\perp^*} \right)^{1/2},$$

где  $m_\perp^*$  – эффективная масса свободных носителей в направлении, перпендикулярном тригональной оси  $x$ ,  $N$  – концентрация носителей,  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума,  $e$  – заряд электрона.

Таблица 5.2. Оптические параметры кристаллов  $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$ 

$x$	$\epsilon_\infty$	$1/\lambda_p, 1/\text{см}$	$\tau, 10^{-14} \text{ с}$
0	21	714	3,36
0,03	29,4	790	5,03
0,04	20,3	844	2,64
0,05	29	898	3,69
0,09	26,7	918	2,04

В кристаллических образцах  $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$  для всех составов измерены спектры пропускания, которые представлены на рис. 5.3. Максимум коэффициента пропускания сдвигается в более коротковолновую область по мере увеличения содержания индия.

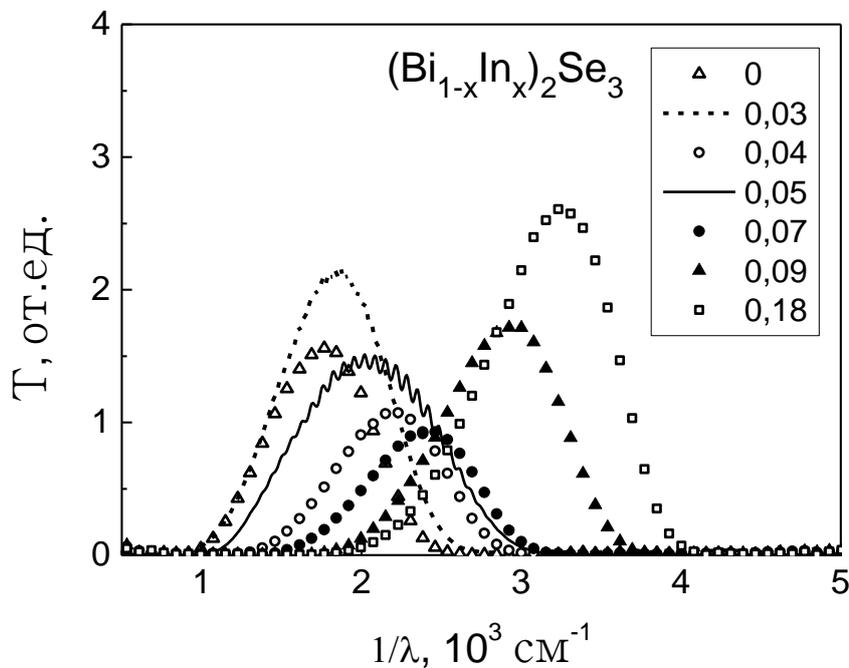


Рис. 5.3. Спектральные зависимости коэффициента пропускания для образцов  $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$  с варьируемыми составами ( $0 \leq x \leq 0,18$ ) при  $T=300 \text{ К}$ .

Хорошо выраженная интерференция, представленная на рисунке 5.4, и относительно высокое повсеместно пропускание указывает на хорошие оптические качества приготовленных кристаллов.

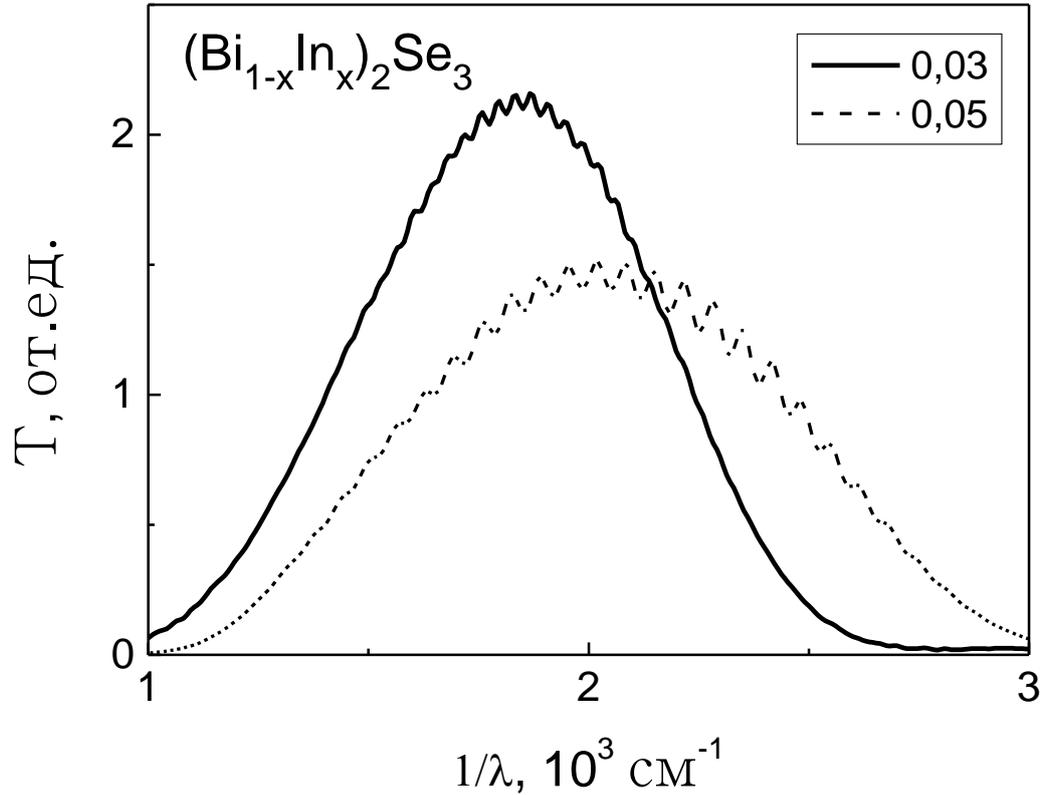


Рис. 5.4. Спектры пропускания образцов  $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$  с составами  $x = 0,03$  ( $d = 22$  мкм) и  $x = 0,05$  ( $d = 23$  мкм) при комнатной температуре.

Для определения коэффициента поглощения  $\alpha$  использовались значения коэффициента пропускания  $T$  и коэффициента отражения  $R$ , соответствующие расположению интерференционного максимума на графике  $T(1/\lambda)$ :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{1}{T} \left[ \frac{1}{2} (1 - R)^2 + RT + \frac{1}{2} \sqrt{(1 - R)^4 + 4RT(1 - R)^2} \right] \right\}$$

где  $d$  – толщина образца.

Рассчитан коэффициент оптического поглощения, при использовании данных, полученных для образцов различной толщины (рис. 5.5).

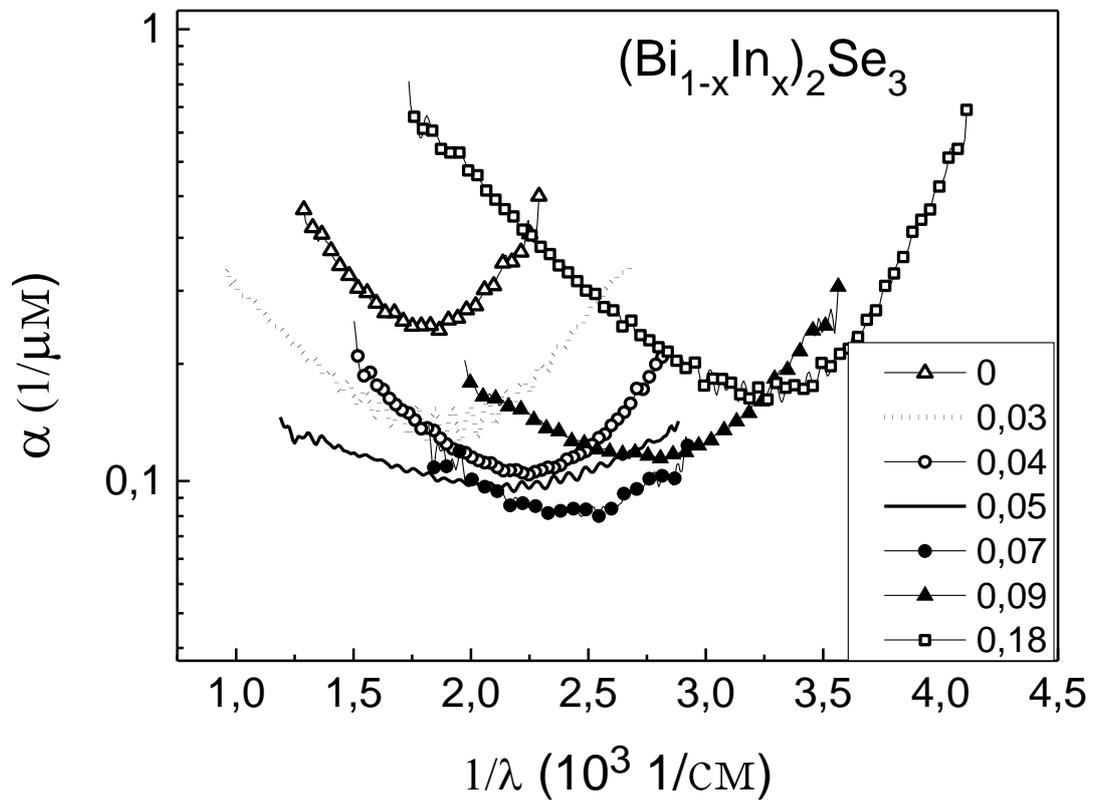


Рис. 5.5. Зависимость коэффициента поглощения для образцов  $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$  с варьируемыми составами ( $0 \leq x \leq 0,18$ ) от волнового числа для различных составов твердых растворов при комнатной температуре.

На рисунке 5.6 приведена зависимость коэффициента поглощения  $\alpha$  в точке минимума для образцов  $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$  с варьируемыми составами ( $0 \leq x \leq 0,18$ ) от составов твердых растворов. Эта зависимость имеет минимум между 5 и 7 % мол.% In.

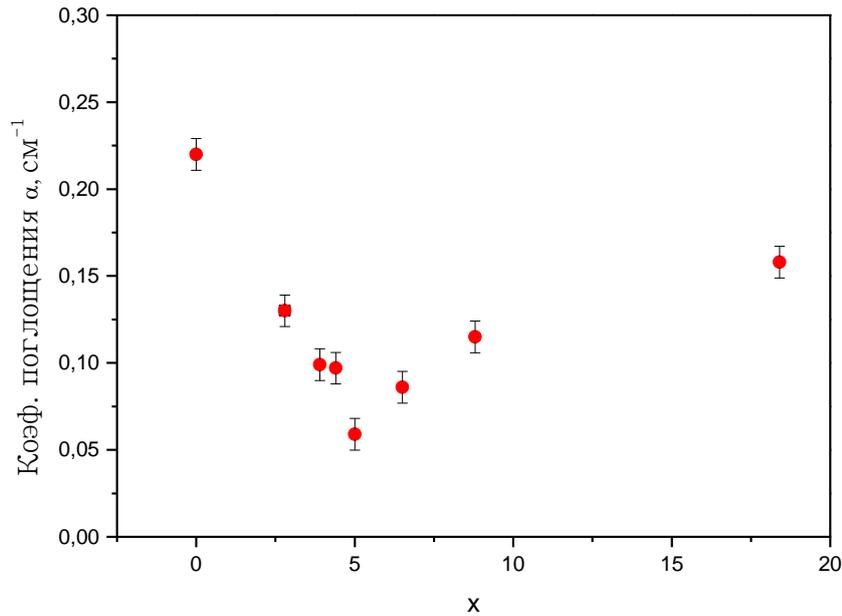
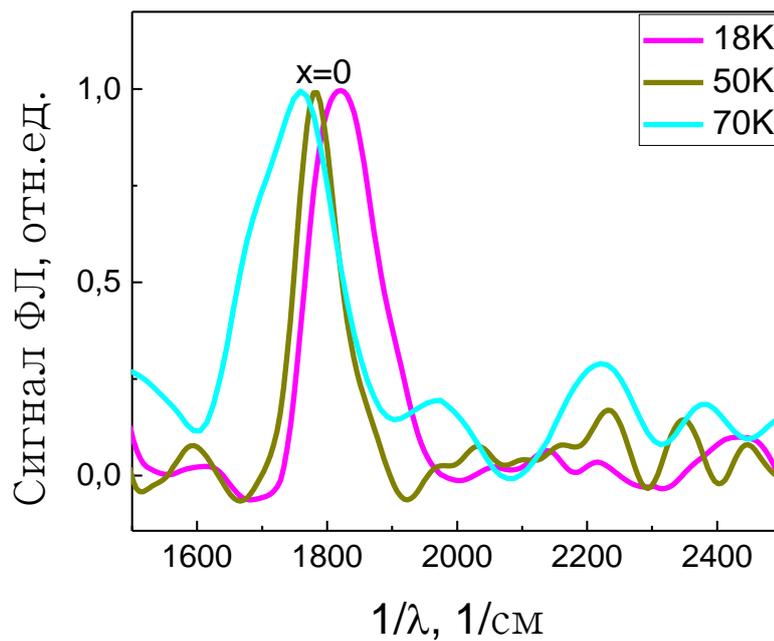


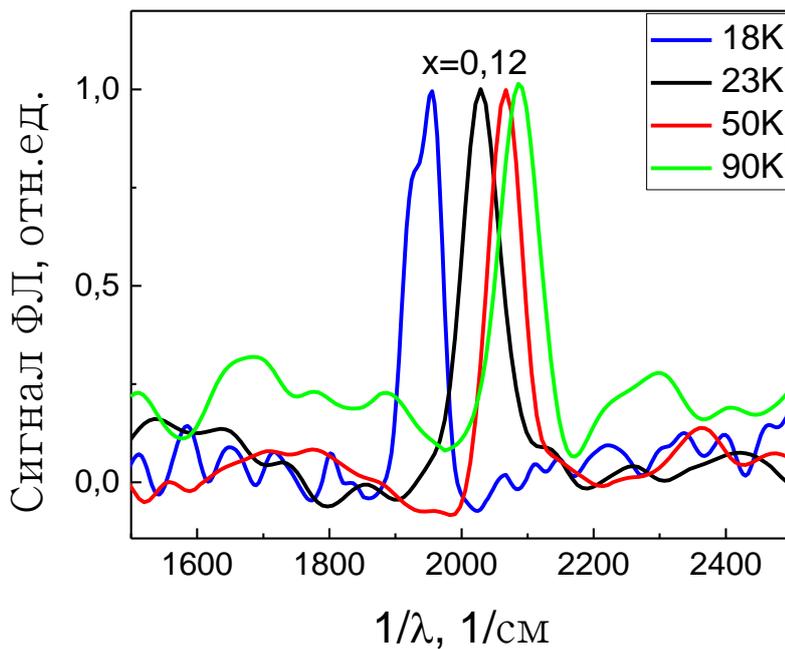
Рис. 5.6. Зависимость коэффициента поглощения  $\alpha$  в точке минимума для образцов  $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$  с варьируемыми составами ( $0 \leq x \leq 0,18$ ) от составов твердых растворов при комнатной температуре.

### 5.2.2 Фотолюминесценция

Для уточнения параметров перестройки энергетического спектра при изменении состава  $x$ , а также определения значения  $x$ , соответствующего бесщелевому состоянию, было проведено исследование спектров ФЛ в области температур 18 – 100 К. Измерения были проведены на установке на базе фурье-спектрометра Bruker Vertex 80v в длинноволновом диапазоне ( $\lambda > 1.2$  мкм) с использованием импульсного источника возбуждения. В силу экспериментальных ограничений зарегистрировать спектры ФЛ удалось лишь для ограниченного числа составов, характеризуемых сравнительно широкой запрещенной зоной  $E_g > 150$  мэВ.



(a)



(б)

Рис. 5.7. Спектры фотолюминесценции образцов  $x = 0$  при  $T = 18 \text{ K}$ ,  $50 \text{ K}$ ,  $70 \text{ K}$  (a) и  $x = 0,12$  при  $T = 18 \text{ K}$ ,  $23 \text{ K}$ ,  $50 \text{ K}$ ,  $90 \text{ K}$  (б). Спектры нормированы на максимальное значение интенсивности фотолюминесценции.

На рисунке 5.7 показаны фрагменты спектров ФЛ для образцов  $x = 0$  и  $x = 0,12$  при различных температурах. Представленные на рисунке пики сигнала

ФЛ обусловлены межзонными переходами. При повышении температуры в образце с  $x = 0$  пики смещаются в область меньших значений энергии, тогда как для образцов с  $x > 0,12$  смещение происходит в противоположном направлении. Абсолютное значение температурного коэффициента изменения энергетической щели составляет  $\partial E_g / \partial T \approx 0.2$  мэВ/К [А3] и по порядку величины соответствует типичным значениям  $\partial E_g / \partial T$  в полупроводниках (рис. 5.8).

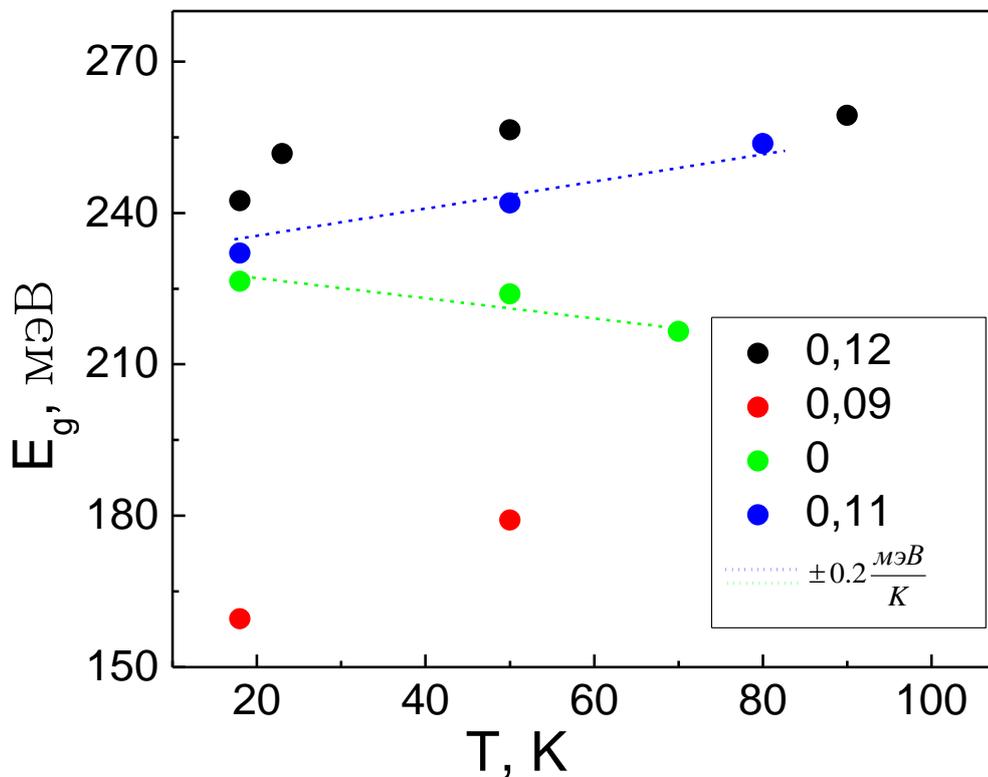


Рис. 5.8. Зависимость ширины запрещенной зоны  $E_g$  от температуры  $T$ .

Таким образом, ширина щели уменьшается с ростом температуры в области инверсного спектра и увеличивается в области прямого спектра. При увеличении содержания индия в твердом растворе ширина запрещенной зоны изменяется в соответствии со значением  $\partial E_g / \partial x = 41$  мэВ/мол.% (рис. 5.9). Бесщелевое состояние реализуется при  $x = 5.5\%$  [А3].

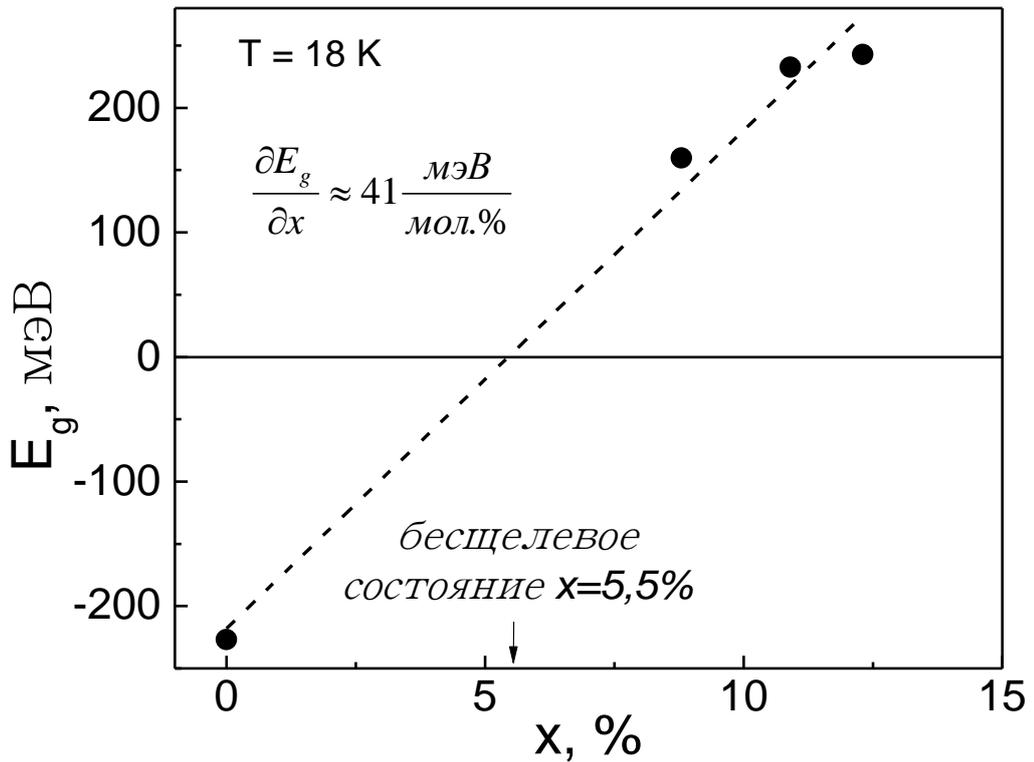


Рис.5.9. Зависимость ширины запрещенной зоны  $E_g$  от состава твердого раствора  $x$ .

### 5.3 Фотозлектромагнитный эффект в терагерцовом диапазоне

Для подробного изучения ФЭМ эффекта были выбраны образцы в окрестности бесщелевого состояния, характеризующиеся как прямым, так и инверсным спектром. ФЭМ эффект наблюдался во всех исследованных образцах при всех трех значениях длины волны  $\lambda$  90 мкм, 148 мкм и 280 мкм. Сигнал ФЭМ эффекта не задержанный, повторяет форму лазерного импульса (рис. 5.10)

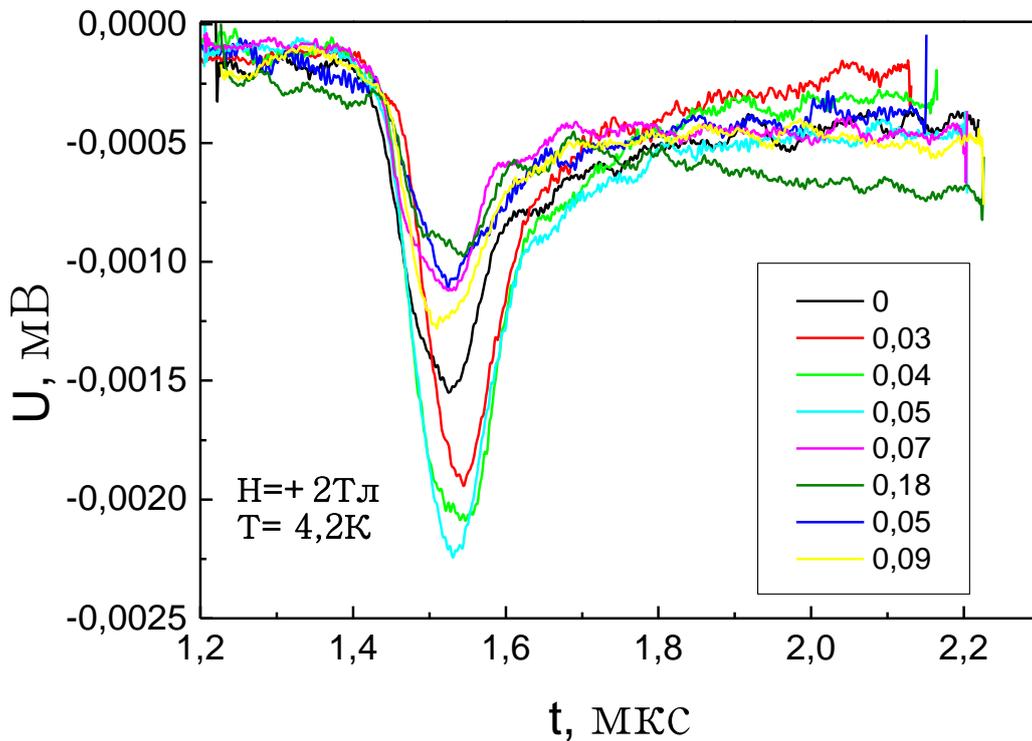


Рис. 5.10. Кинетика сигнала ФЭМ эффекта при  $T=4,2\text{К}$ .

При коммутации магнитного поля знак сигнала ФЭМ изменяется на противоположный. Зависимости амплитуды ФЭМ эффекта  $U_{\text{ФЭМ}}$  от индукции магнитного поля  $B$  (рис. 5.11) для всех исследованных образцов аналогичны: линейная зависимость, наблюдаемая в слабых магнитных полях  $B < \sim 1,5 \text{ Тл}$ , выходит на насыщение при дальнейшем росте магнитного поля. По знаку эдс установлено, что результирующий поток частиц направлен от поверхности в объем образца [А3,А5,А12-А15].

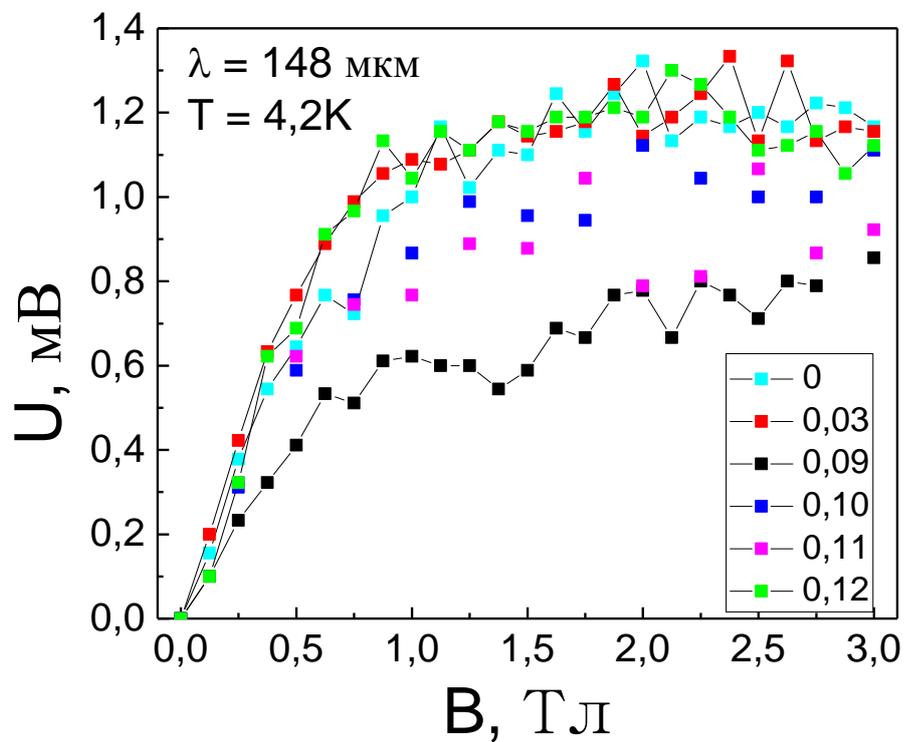


Рис. 5.11. Зависимость амплитуды ФЭМ эффекта  $U_{\text{ФЭМ}}$  от магнитного поля  $B$ , индуцированного импульсным излучением с длиной волны 148 мкм.

Фотопроводимость в исследованных образцах не обнаружена.

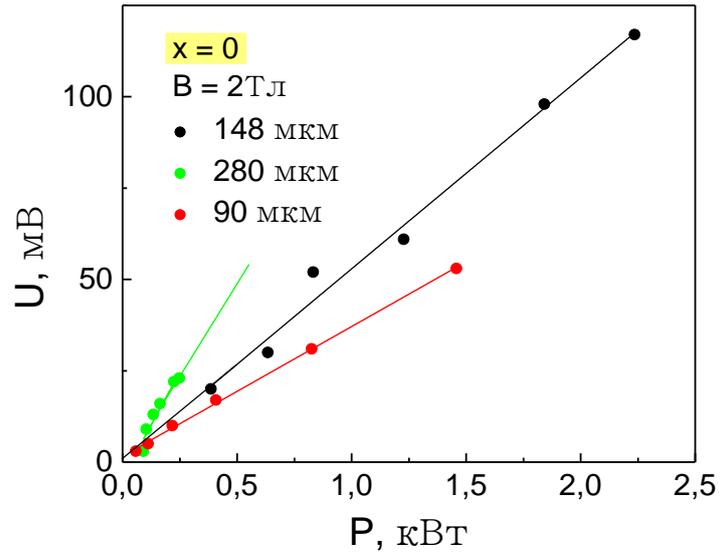
#### 5.4 Обсуждение результатов

Учитывая, что энергия квантов терагерцового излучения составляет величину  $\sim 10$  мэВ, существенно меньшую энергии Ферми в исследуемых твердых растворах  $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$  ( $\sim 130$  мэВ), генерация фотоносителей маловероятна. По-видимому, определяющими являются процессы разогрева электронного газа в приповерхностном слое толщиной  $\sim 1$  мкм (толщина скин-слоя). В таком случае существование электронного потока в направлении от

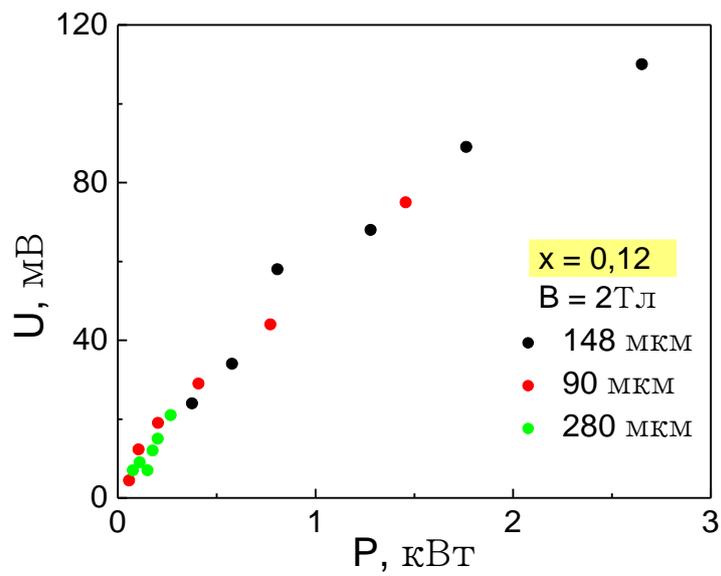
поверхности образца обусловлена градиентом подвижности и свидетельствует о том, что подвижность носителей на поверхности оказывается больше, чем у объемных носителей [A3,A5,A12]. Эффект повышения подвижности на поверхности был обнаружен как в ТИ, так и в тривиальном полупроводнике, что не позволяет связать его с проявлением вклада дираковских состояний. Указанные особенности ФЭМ эффекта аналогичны наблюдаемым в ранее исследованных топологических кристаллических изоляторах  $Pb_{1-x}Sn_xSe$ .

Для составов  $x = 0$  и  $x = 0,12$ , характеризующихся противоположными по знаку, но близкими по абсолютной величине значениями ширины запрещенной зоны, проанализирована зависимость амплитуды ФЭМ эффекта от мощности падающего излучения. На рис. 5.12 показаны зависимости амплитуды ФЭМ эффекта  $U_{ФЭМ}$  от максимальной мгновенной мощности излучения  $P$ , падающего на образец. С увеличением мощности амплитуда сигнала ФЭМ эффекта увеличивается. Однако для образца с  $x = 0,12$  амплитуда ФЭМ эффекта при фиксированном значении  $P$  практически не зависит от длины волны  $\lambda$ , тогда как для  $x = 0$  при разных значениях  $\lambda$  графики зависимости  $U_{ФЭМ}(P)$  существенно не совпадают [A3,A5,A12,A15]. В расчете на мгновенное значение потока квантов  $N$  с использованием формулы  $N = \frac{P\lambda}{hc}$ , где  $h$  – константа Планка,  $c$  – скорость света в вакууме, значения амплитуды ФЭМ эффекта для  $x = 0$  оказывается практически одинаковой вне зависимости от длины волны (рис. 5.13) [A3,A5,A12,A15].

Наблюдаемое различие особенностей релаксационных процессов в тривиальной и топологической фазе может быть связано с формированием дираковских поверхностных состояний и эффектом спиновой поляризации при  $x < 0,055$  [A3,A5].



(a)



(б)

Рис. 5.12. Зависимость амплитуды ФЭМ эффекта от максимальной мощности падающего излучения при значениях длины волны 90 мкм, 148 мкм и 280 мкм для составов  $x = 0$  (а) и  $x = 0,12$  (б).

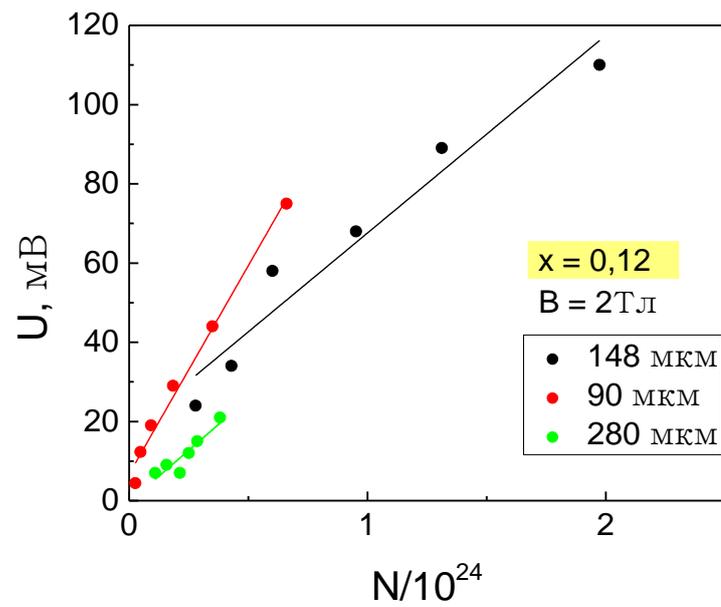
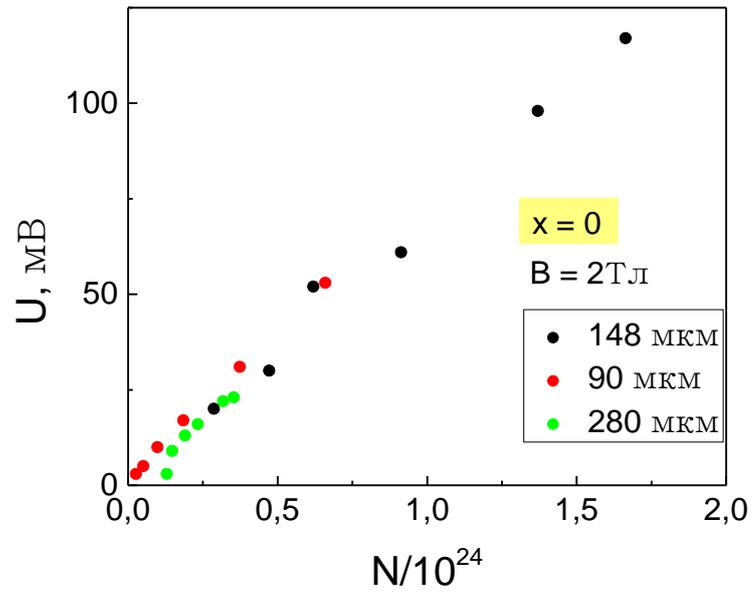


Рис. 5.13. Зависимость амплитуды ФЭМ эффекта от максимального мгновенного потока квантов падающего излучения при значениях длины волны 90 мкм, 148 мкм и 280 мкм для составов  $x = 0$  и  $x = 0,12$ .

## Заключение

Таким образом, в работе были экспериментально изучены процессы транспорта носителей заряда в материалах с топологическими свойствами: 3D ТИ на основе  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и ТКИ  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ . Применение подхода, основанного на комбинированном воздействии терагерцового излучения и магнитного поля, позволило выявить ряд особенностей неравновесных процессов в исследованных объектах.

**Основные результаты и выводы работы** можно сформулировать следующим образом:

1. Предложен метод исследования поверхностных электронных состояний, основанный на изучении фотоэлектромагнитного (ФЭМ) эффекта, индуцированного терагерцовым излучением. Показано, что данный метод не чувствителен к объемной проводимости.

2. Исследован ФЭМ эффект в твердых растворах  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  ( $0 \leq x \leq 0.37$ ) в области составов, соответствующих как фазе ТКИ, так и тривиальному состоянию. Установлено, что подвижность поверхностных носителей превышает подвижность в объеме образца во всем исследованном диапазоне составов. Это означает, что несмотря на существование топологических состояний, подтвержденное результатами ФЭСУР, наблюдение поверхностных носителей с повышенной подвижностью в электронном транспорте не обязательно обеспечивается вкладом непосредственно топологического слоя.

3. Изучено влияние микроструктуры на процессы транспорта в пленках  $\text{PbSe}$ . Проводимость нанокристаллических пленок селенида свинца определяется суперпозицией вкладов от различных элементов микроструктуры: зерна, межзеренных границ и поверхности зерен. Сравнительный анализ особенностей ФЭМ эффекта в пленках  $\text{PbSe}$  и монокристаллах  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  показал, что

состояния, ответственные за высокие подвижности неравновесных носителей на поверхности, не связаны с кислородом.

4. Изучены транспортные, оптические и фотоэлектрические свойства твердых растворов  $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.18$ ) в окрестности перехода из фазы 3D ТИ в тривиальную фазу. На основании данных фотолюминесценции определены параметры перестройки энергетического спектра указанных твердых растворов при изменении состава и температуры.

5. Проанализированы особенности процессов релаксации неравновесных носителей в твердых растворах  $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$ . Показано, что в ТИ  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  амплитуда ФЭМ эффекта определяется количеством падающих квантов излучения, тогда как в тривиальном полупроводнике  $(\text{Bi}_{0.88}\text{In}_{0.12})_2\text{Se}_3$  амплитуда ФЭМ эффекта зависит только от пиковой мощности лазерного импульса. Обнаруженное различие механизмов релаксационных процессов может быть связано с влиянием спиновой поляризации на характерные времена релаксации неравновесных носителей в топологическом слое.

## Литература

1. Fu L. & Kane C. L. Topological insulators with inversion symmetry. *Physical Review B* 76, 045302 (2007).
2. Hasan M. Z. & Kane C. L. Colloquium: Topological insulators. *Rev. Mod. Phys.* 82, 3045 (2010).
3. Hsien D. et al. A topological dirac insulator in a quantum spin hall phase. *Nature* 452, 970-974 (2008).
4. Fu L. Topological crystalline insulators. *Phys. Rev. Lett.* 106, 106802 (2011).
5. Yan B. & Felser S. Topological Materials: Weyl Semimetals. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* 8:1-19 (2017).
6. Кикоин И. К. и Лазарев С. Д. Фотоэлектромагнитный эффект. *Успехи Физических Наук* 21, 297 (1978).
7. Golubchenko N. V., Moshnikov V. A., Chesnokova D. B. Investigation into the microstructure and phase composition of polycrystalline lead selenide films in the course of thermal oxidation. *Glass physics and chemistry* 32, 337-345 (2006).
8. Golubchenko N. V., Moshnikov V. A., Chesnokova D. B. Doping Effect on the Kinetics and Mechanism of Thermal Oxidation of Polycrystalline PbSe Layers. *Neorganicheskie Materialy* 42, 9, 1040–1049 (2006).
9. Kamchatka M. I., Chashchinov Yu. M. and Chesnokova D. B. Effect of Oxidation Conditions on the Phase Composition, Structure, and Properties of Photosensitive Lead Sulfide Layers. *Inorganic Materials* 37, 9, 910–914 (2001).
10. Fiete G. A. Topological insulators: crystalline protection. *Nature Mater.* 11, 1003 (2012).
11. Moore J. E. The birth of topological insulators, *Nature*, v.464, p. 194 (2010).
12. Ando Y. Topological Insulator Materials. *J. Phys. Soc. Jpn.* 82, 102001 (2013).

13. Wray L. A. et al. A topological insulator surface under strong Coulomb, magnetic and disorder perturbations, *Nature Phys.* v. 7, p. 32–37 (2011).
14. Nomura K., Koshino M., Ryu S. Topological delocalization of two-dimensional massless Dirac fermions *Phys. Rev. Lett.*, 99, 146806 (4pp) (2007).
15. Kitaev A. Yu. Unpaired Majorana fermions in quantum wires. *Phys. Usp.* 44, 131-136 (2001).
16. Alicea J. New directions in the pursuit of Majorana fermions in solid state systems. *Rep. Prog. Phys.* 75, 076501 (36pp) (2012).
17. Beenakker C.W.J. Search for Majorana fermions in superconductors. *Annual Review of Condensed Matter Physics* vol. 4 (2013).
18. Otrokov M. M., Klimovskikh I. I., Chulkov E. V. et al. Prediction and observation of an antiferromagnetic topological insulator. *Nature* volume 576, pages 416–422 (2019)
19. Kane B. A silicon — based nuclear spin quantum computer. *Nature*, 393, p.133 (1998).
20. Vrijen R., Vincenzo D. Di. Electron Spin Resonance Transistor for Quantum Computation in Silicon — Germanium Heterostructure. *Phys.Rev.A*.vol.62, 012306(1-10), (2000).
21. Фетисов Ю. К., Сигов А. С. Спинтроника: физические основы и устройства. *РЭНСИТ*, 10, №3, 343-356, (2018).
22. Pankratov O.A., Pakhomov S.V., Volkov B.A. Supersymmetry in heterojunctions: Band-inverting contact on the basis of  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  and  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ . *Solid State Communications*. 61 (2): 93–96 (1987).
23. Bernevig B. A., Hughes T. L., & Zhang S. Quantum spin hall effect and topological phase transition in HgTe quantum wells. *Science*, 314, 1757-1761, (2006).
24. Konig M. et al. Quantum spin hall insulator state in HgTe quantum wells. *Science* 318, 766-770 (2007).
25. Liu C., Hughes T.L., Qi X.-L., Wang K., Zhang S.-C. Quantum spin hall effect in inverted type-ii semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* 100, 236601 (2008).

26. Knez I., Du R.R., Sullivan G. Evidence for Helical Edge Modes in Inverted InAs/GaSb Quantum Wells. *Phys. Rev. Lett.*, v.107, p. 136603 (2011).
27. Fu L., Kane C. L. & Mele E. J. Topological insulators in three dimensions. *Phys. Rev. Lett.* 98, 106803 (2007).
28. Zhang H.J., Liu C.X., Qi X.L., Dai X., Fang Z., Zhang S.C. Topological insulators in  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  with a single Dirac cone on the surface. *Nat. Phys.* 5, 438 (2009).
29. Chen Y., Analytis J., Chu J.-H., Liu Z., Mo S.-K., Qi X.-L., Zhang H., Lu D., Dai X., Fang Z. Experimental realization of a three-dimensional topological insulator,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . *Science* 325, 178 (2009)
30. Xia Y., Qian D., Hsieh D., Wray L., Pal A., et al. Discovery (theoretical prediction and experimental observation) of a large-gap topological-insulator class with spin-polarized single-Dirac-cone on the surface. *Nat. Phys.* 5, 398 (2009).
31. Zhang T., Jiang Y., Song Z., Huang H., He Y., Fang Z., Weng H., Fang C. Catalogue of topological electronic materials. *Nature* 566, pages 475–479 (2019).
32. Vergniory M. G., Elcoro L., Felser C., Regnault N., Bernevig B. A., Wang Z. A complete catalogue of high-quality topological materials. *Nature* 566, pages 480–485 (2019).
33. Tang F., Wan X., Po H.C., Vishwanath A. Comprehensive search for topological materials using symmetry indicators. *Nature* 566, pages 486–489 (2019).
34. Xu S.-Y., Wray L. A., Xia Y., Shankar R., Petersen A., Fedorov A., Lin H., Bansil A., Hor Y. S., Grauer D., Cava R. J. and Hasan M. Z. Discovery of several large families of Topological Insulator classes with backscattering-suppressed spin-polarized single-Dirac-cone on the surface. arXiv:1007.5111 (2010).
35. Sato T., Segawa K., Guo H., Sugawara K., Souma S., Takahashi T. and Ando Y. Direct Evidence for the Dirac-Cone Topological Surface States in the Ternary Chalcogenide  $\text{TlBiSe}_2$ . *Phys. Rev. Lett.* 105 136802 (2010).
36. Kuroda K., Ye M., Kimura A., Ereemeev S. V., Krasovskii E. E., Chulkov E. V., Ueda Y., Miyamoto K., Okuda T., Shimada K., Namatame H. and M. Taniguchi.

Experimental Realization of a Three-Dimensional Topological Insulator Phase in Ternary Chalcogenide TlBiSe<sub>2</sub>. *Phys. Rev. Lett.* 105 146801 (2010).

37. Chen Y. L., Liu Z. K., Analytis J. G., Chu J.-H., Zhang H. J., Yan B. H., Mo S.-K., Moore R. G., Lu D. H., Fisher I. R., Zhang S. C., Hussain Z. and Shen Z.-X. Single Dirac Cone Topological Surface State and Unusual Thermoelectric Property of Compounds from a New Topological Insulator Family. *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010) 266401

38. Inosov D. S. Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy Studies of the Many-Body Effects in the Electronic Structure of High-Tc Cuprates. arXiv: 0807.1434v1 (2008)

39. Xue L., Zhou P., Zhang C. X., He C. Y., Hao G. L., Sun L. Z. and Zhong J. X. First-principles study of native point defects in Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. *AIP Advances* 3, 052105 (2013)

40. Deshpande M. P., Pandya N. N. and Parmar M. N. Transport property measurements of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> crystal grown by Bridgman method. *Turk J Phys* 33, 139 – 148 (2009).

41. Qi X.L., Zhang S.C. Topological insulators and superconductors. *Rev. Mod. Phys.* 83, 1057-1112 (2011).

42. Tang H., Liang D., Qiu R.L.J., Gao X.P.A. Magneto-transport Effects in Topological Insulator Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Nanoribbons. *ACS Nano*, 5, 7510-7516 (2011).

43. Checkelsky J. G., Hor Y. S., Cava R. J. and Ong N. P. Bulk band gap and surface state conduction observed in voltage-tuned crystals of the topological insulator Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. *Phys. Rev. Lett.* 106, 196801 (2011).

44. Chen J., Qin H. J., Yang F., Liu J., Guan T., Qu F. M., Zhang G. H., Shi J. R., Xie X. C., Yang C. L., Wu K. H., Li Y. Q. and Lu L. Gate-Voltage Control of Chemical Potential and Weak Anti-localization in Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. *Phys. Rev. Lett.* 105, 176602 (2010).

45. Govaerts K., Sluiter M. H. F., Partoens B. and Lamoen D. Homologous series of layered structures in binary and ternary Bi-Sb-Te-Se systems: Ab initio study. *PHYSICAL REVIEW B* 89, 054106 (2014).

46. Wang G., Cagin T. Electronic structure of the thermoelectric materials  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  from first-principles calculations. *Phys. Rev. B*, 76, 075201 (2007).
47. Kulbachinskii V. A., Miura N., Nakagawa H., Arimoto H., Ikaida T., Lostak P. and Drasar C. Conduction-band structure of  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$  mixed crystals by Shubnikov–de Haas and cyclotron resonance measurements in high magnetic fields. *Phys. Rev. B*. 59, 24 (1999).
48. Kordyuk A.A., Zabolotnyy V.B., Evtushinsky D.V., Kim T.K., Büchner B., Plyushchay I.V., Berger H. and Borisenko S.V. ARPES experiment in fermiology of quasi-2D metals (Review Article). *Phys. Rev. B* 85, 075414 (2012).
49. Dziawa P. et al. Topological crystalline insulator states in  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ . *Nature Mater.* 11, 1023 (2012).
50. Pletikosic I., Gu G. D. & Valla T. Inducing a Lifshitz transition by extrinsic doping of surface bands in the topological crystalline insulator  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ . *Phys. Rev. Lett.* 112, 146403 (2014).
51. Souma S., Komatsu M., Nomura M., Sato T., Takayama A., Takahashi T., Eto K., Segawa K., Ando Y. Spin polarization of gapped Dirac surface states near the Topological phase transition in  $\text{TlBi}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ . *Phys. Rev. Lett.* 109, 186804 (2012).
52. Brahlek M., Bansal N., Koirala N. and others. Topological-metal to band-insulator in  $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$  thin films. *Phys. Rev. Lett.*, 109, 186403 (2012).
53. Wu L., Brahlek M. and others. A sudden collapse in the transport lifetime across the topological phase transition in  $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$ . *Nature Physics*, 9, p 410-414 (2013)
54. Novotný R., Losták P. and Horák J.  $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_3$  crystals; optical properties and transport coefficients. *Physica Scripta*, v. 42, 2, p. 253-256 (1990).
55. Kane C. L. & Mele E. J.  $\mathbb{Z}_2$  topological order and the quantum spin Hall effect. *Phys. Rev. Lett.* 95, 146802 (2005).
56. Moore J.E, Balents L. Topological invariants of time-reversal-invariant band structures. *Phys. Rev. B* 75:121306 (2007).

57. Teo J.C.Y., Fu L, Kane C.L. Surface states and topological invariants in three-dimensional topological insulators: Application to  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ . *Phys. Rev. B* 78: 045426 (2008).
58. Mong R.S.K., Essin A.M., Moore J.E. Antiferromagnetic topological insulators *Phys. Rev. B.* 81:245209 (2010).
59. Hsieh T. H., Lin H., Liu J., Duan W., Bansil A. and Fu L. Topological crystalline insulators in the SnTe material class/ *Nat. Commun.* 3, 982 (2012).
60. Tanaka Y, Ren Z, Sato T, Nakayama K, Souma S, Takahashi T, Segawa K, Ando Y. *Nat. Phys.* 8:800 (2012).
61. Xu S.Y., Liu C., Alidoust N., Neupane M., Qian D., et al. *Nat. Commun.* 3:1192 (2012).
62. Tanaka Y., Sato T., Nakayama K., Souma S., Takahashi T., Ren Z., Novak M., Segawa K., Ando Y. Two types of Dirac-cone surface states on the (111) surface of the topological crystalline insulator SnTe. *Phys. Rev. B* 87:155105 (2013).
63. Кайданов В.И., Равич Ю.И. Глубокие и резонансные состояния в полупроводниках типа  $\text{A}^4\text{B}^6$ . *УФН*, т.145, в.1, стр.51 (1985).
64. Волков Б.А., Панкратов О.А. Электронная структура точечных дефектов в полупроводниках  $\text{A}_4\text{B}_6$ . *ЖЭТФ*, т.88, в.1, стр.280 (1985).
65. Guan X., Lu P., Wu L., Han L., Liu G., Song Y., Wang S. Thermoelectric properties of SnSe compound. *Journal of Alloys and Compounds.* 643, 116 (2015).
66. Shi W., Gao M., Wei J., Gao J., Fan C., Ashalley E., Li H. and Wang Z. Tin Selenide (SnSe): Growth, Properties, and Applications. *Adv. Sci.*, 5, 1700602 (2018).
67. Zhao L.D., Lo S. H., Zhang Y.S., Sun H., Tan G.J., Uher G., Wolverton C., Dravid V. P., Kanatzidis M.G. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals. *Nature*, 508, 373-377 (2014).
68. Sun Y., Zhong Z., Shirakawa T., Franchini C., Li D., Li Y., Yunoki S. and Chen X.-Q. Rock-salt SnS and SnSe: Native Topological Crystalline Insulators. *arXiv:1308.5657v1* (2013).

69. Shi G., Kioupakis E. Anisotropic Spin Transport and Strong Visible-Light Absorbance in Few-Layer SnSe and GeSe. *Nano Lett.*, *15*, 6926 (2015).
70. Makinistian L., Albanesi E.A. On the band gap location and core spectra of orthorhombic IV–VI compounds SnS and SnSe. *Phys. Status Solidi B* *246* 183-191 (2009).
71. Lefebvre I., Szymanski M.A., Olivier-Fourcade J., Jumas J.C. Electronic structure of tin monochalcogenides from SnO to SnTe. *Phys. Rev. B*, *58*, 1896 (1998).
72. Brandt N. B., Ponomarev Ya. G. & Skipetrov E. P. Energy spectrum of carriers in  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  alloys. *Sov. Phys. Solid State* *29*, 1856–1860 (1987).
73. Nimtz G. and Schlicht B. Narrow-gap lead salts. *Narrow-Gap Semiconductors*, Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 98 (Springer-Verlag, Berlin) pp. 1–117 (1983).
74. Strauss A. J. Inversion of Conduction and Valence Bands in  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  Alloys. *Phys. Rev.* *157*, 608–611 (1967).
75. Agilent Technologies Impedance Measurement Handbook
76. Крылов А. С., Втюрин А. Н., Герасимова Ю.В. Обработка данных инфракрасной фурье-спектроскопии, стр. 5-10 (2005).
77. Ефимова А. И., Зайцев В. Б., Болдырев Н. Ю., Кашкаров П. К. Инфракрасная фурье-спектрометрия, стр. 74-90 (2008).
78. Shao J., Lu W., Tsen G. K. O., Guo S. and Dell J. Mechanisms of infrared photoluminescence in HgTe/HgCdTe superlattice. *J. Appl. Phys.*, *112* 063512 (2012).
79. Morozov S. V., Rumyantsev V. V., Dubinov A. A., Antonov A. V., Kadykov A. M., Kudryavtsev K. E., Kuritsin D. I., Mikhailov N. N., Dvoretiskii S. A. and Gavrilenko V. I. Long wavelength superluminescence from narrow gap HgCdTe epilayer at 100 K. *Appl. Phys. Lett.*, *107*, 042105 (2015).
80. Morozov S. V., Rumyantsev V. V., Antonov A. V., Kadykov A. M., Maremyanin K. V., Kudryavtsev K. E., Mikhailov N. N., Dvoretiskii S. A. and Gavrilenko V. I. Time resolved photoluminescence spectroscopy of narrow gap  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}/\text{Cd}_y\text{Hg}_{1-y}\text{Te}$  quantum well heterostructures. *Appl. Phys. Lett.*, *105*, 022102 (2014).

81. Румянцев В.В. Фотопроводимость и фотолюминесценция эпитаксиальных пленок и структур с квантовыми ямами на основе HgCdTe в среднем и дальнем инфракрасном диапазоне. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, Нижний Новгород (2014).
82. Ганичев С.Д., Терентьев Я.В., Ярошецкий И.Д. Фотоприемники на основе эффекта увлечения носителей тока фотонами для дальней ИК и субмиллиметровой области спектра. Письма в ЖТФ 11, 46 (1985).
83. Ganichev S. D., Yassievich I. N. & Prettl W. Tunnelling ionization of deep centres in high-frequency electric fields. *J. Phys.: Condens. Matter* 14, R1263–R1295 (2002).
84. Shtanov V. I. & Yashina L. V. On the Bridgman growth of lead-tin selenide crystals with uniform tin distribution. *J. Cryst. Growth* 311, 3257 (2009).
85. Dimmock J. O.  $k \cdot p$  theory for the conduction and valence bands of  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  and  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  alloys. In Carter D. & Bate R. (eds.) *The Physics of Semimetals and Narrow Gap Semiconductors*. vol. 98 (1971).
86. Bel'kov V. V. & Ganichev S. D. Magneto-gyrotropic effects in semiconductor quantum wells. *Semicond. Sci. Technol.* 23, 114003 (2008).
87. Chernichkin V. I., Ryabova L. I., Nicorici A. V. & Khokhlov D. R. Monopolar photoelectromagnetic effect in  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te(In)}$  under terahertz laser radiation. *Semicond. Sci. Technol.* 27, 035011 (2012).
88. Martinez G. Band inversion in  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  alloys under hydrostatic pressure. II. Galvanomagnetic properties. *Phys. Rev. B* 8, 4686 (1973).
89. Burstein E., Perkowitz S. & Brodsky M. H. The dielectric properties of the cubic IV-VI compound semiconductors. *J. de Physique* 29, C4–78 (1968).
90. Wojek B. M. *et al.* Spin-polarized (001) surface states of the topological crystalline insulator  $\text{Pb}_{0.73}\text{Sn}_{0.27}\text{Se}$ . *Phys. Rev. B* 87, 115106 (2013).
91. Komissarova T., Khokhlov D., Ryabova L., Dashevsky Z. and Kasiyan V. Impedance of photosensitive nanocrystalline  $\text{PbTe(In)}$  films. *Phys. Rev. B* 75, 195326 (2007).

92. Neustroev L.N. and Osipov V.V. Theory of physical properties of photosensitive polycrystalline PbS-type films. I. Model, conductivity, and Hall effect. *Sov. Phys. Semicond.* 20, 34-38 (1986).
93. Neustroev L.N. and Osipov V.V. Theory of physical properties of photosensitive polycrystalline PbS-type films. II. Photoconductivity. Comparison with experimental results. *Sov. Phys. Semicond.* 20, 38-42 (1986).
94. Neustroev L.N., Onarkulov K.E. and Osipov V.V. Photoconductivity and anomalous Hall effect in polycrystalline PbSe films. *Sov. Phys. Semicond.* 21, 1352-1353 (1987).
95. Dashevsky Z., Kasiyan V., Radovsky G., Shufer E., Auslender M. *Proc. of SPIE* 7142, 71420L (2008).
96. Dobrovolsky A.A., Dashevsky Z.M., Kasiyan V.A., Ryabova L.I., Khokhlov D.R. Photoconductivity of oxidized nanostructured PbTe(In) films. *Semicond.Sci.Technol.* 24 075010 (5 pp) (2009).
97. Dobrovolsky A., Chernichkin V., Belogorokhov I., Dashevsky Z., Kasiyan V., Ryabova L., Khokhlov D. *Phys.Status Solidi C* 7, №3-4, 869-872 (2010).

## Список публикаций автора

### Публикации, индексируемые в базах данных Scopus и Web of Science:

**A1. Egorova S.G.**, Chernichkin V.I., Ryabova L.I., Skipetrov E.P., Yashina L.V., Danilov S.N., Ganichev S.D., Khokhlov D.R. Detection of highly conductive surface electron states in topological crystalline insulators  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  using laser terahertz radiation. Scientific reports, издательство Nature Publishing Group (United Kingdom), v 5, p. 11540-1-11540-6 (2015), DOI: 10.1038/srep11540, 2019 Impact Factor - 27.764.

**A2. Egorova S.G.**, Chernichkin V.I., Dudnik A.O., Kasiyan V.A., Chernyak L., Danilov S.N., Ryabova L.I., Khokhlov D.R. Discrimination of conductive surface electron states by laser terahertz radiation in PbSe – a base for  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  topological crystalline insulators. IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology, v 5, № 4, p. 659-664 (2015), DOI: 10.1109/TTHZ.2015.2436712, 2019 Impact Factor - 3.319.

**A3. Galeeva A.V.**, **Egorova S.G.**, Chernichkin V.I., Tamm M.E., Yashina L.V., Romyantsev V.V., Morozov S.V., Plank H., Danilov S.N., Ryabova L.I., Khokhlov D.R. Manifestation of topological surface electron states in photoelectromagnetic effect induced by terahertz laser radiation. Semiconductor Science and Technology, издательство Institute of Physics Publishing (*United Kingdom*), v. 31, p. 095010-095010 (2016), DOI: 10.1088/0268-1242/31/9/095010, 2019 Impact Factor - 2.452.

### Публикации, индексируемые РИНЦ:

**A4. Егорова С.Г.**, Черничкин В.И., Касиян В.А., Рябова Л.И., Хохлов Д.Р. Микроструктура и фотоэлектромагнитный эффект в пленках PbSe. Физическое образование в ВУЗах, издательство Изд. дом МФО (М.), том 21, № 1С, с. 25-26 (2015), Импакт-фактор РИНЦ – 0.176.

**A5.** Галеева А.В., Егорова С.Г., Черничкин В.И., Румянцев В.В., Тамм М.Е., Яшина Л.В., Данилов С.Н., Рябова Л.И., Хохлов Д.Р. Детектирование поверхностных электронных состояний в топологических изоляторах  $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$  с помощью лазерного терагерцового излучения. Ученые записки физического факультета Московского Университета, № 3, с. 163502 (2016), Импакт-фактор РИНЦ – 0.069.

#### **Прочие публикации:**

Результаты диссертационной работы опубликованы в сборниках тезисов как российских, так и зарубежных конференций. Ниже перечислены основные тезисы конференций (импакт фактор отсутствует).

**A6.** Egorova S.G., Chernichkin V.I., Ryabova L.I., Skipetrov E.P., Yashina L.V., Danilov S.N., Ganichev S.D., Khokhlov D.R. Detection of extended surface electron states in topological crystalline insulators  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  using laser terahertz radiation в сборнике *Proceedings of the 4-th Russia-Japan-USA Symposium on Fundamental & Applied Problems of Terahertz Devices & Technologies (RJUS Tera Tech-2015*, место издания *Chernogolovka, Russia*, с. 116-117 (2015).

**A7.** Egorova S.G., Chernichkin V.I., Ryabova L.I., Skipetrov E.P., Yashina L.V., Danilov S.N., Ganichev S.D., Khokhlov D.R. Terahertz Probing of Surface Electron States in Topological Crystalline Insulators  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  в сборнике *40th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, IRMMW-THz*, место издания *Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc (Piscataway, NJ, United States)*, с. 7327554-1 DOI: 10.1109/IRMMW-THz.2015.7327554 (2015).

**A8.** Егорова С.Г., Черничкин В.И., Рябова Л.И., Скипетров Е.П., Яшина Л.В., Данилов С.Н., Ганичев С.Д., Хохлов Д.Р. Метод детектирования протяженных поверхностных состояний в кристаллических

топологических изоляторах  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  с помощью лазерного терагерцового излучения. Труды симпозиума, в сборнике *Материалы XIX Международного симпозиума «Нанопфизика и наноэлектроника»*, место издания *Нижний Новгород*, том 2, с. 697-698 (2015).

**A9.** Egorova S.G., Chernichkin V.I., Ryabova L.I., Skipetrov E.P., Yashina L.V., Danilov S.N., Ganichev S.D., Khokhlov D.R. Observation of highly conductive surface electron states in topological crystalline insulators  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  using laser terahertz radiation в сборнике *V Russian-Chinese Workshop on Laser Physics and Photonics (RCWLP&P)*, *Новосибирск, 25-30 августа 2015*, место издания *Новосибирск*, тезисы, с. 115-116 (2015).

**A10.** Егорова С.Г., Галеева А.В., Черничкин В.И., Рябова Л.И., Скипетров Е.П., Тамм М.Е., Яшина Л.В., Данилов С.Н., Ганичев С.Д., Хохлов Д.Р. Терагерцовое зондирование поверхностных состояний в топологических изоляторах в сборнике *Тезисы докладов. Российская конференция по актуальным проблемам полупроводниковой фотоэлектроники (с участием иностранных ученых) «ФОТОНИКА – 2015»*. *Новосибирск, 12 – 16 октября 2015 г.*, место издания *ИФП СО РАН Новосибирск*, тезисы, с. 34-34 (2015).

**A11.** Егорова С.Г., Черничкин В.И., Рябова Л.И., Касьян В.А., Черняк Л., Данилов С.Н., Хохлов Д.Р. Электронный транспорт и фотоэлектрические эффекты в виртуальном кристаллическом топологическом изоляторе  $PbSe$ , модифицированном окислением в сборнике *XII Российская конференция по физике полупроводников, Ершово, 21-25 сентября 2015*, тезисы докладов, место издания *ФИАН*, тезисы, с. 206-206 (2015).

**A12.** Galeeva A.V., Egorova S.G., Chernichkin V.I., Tamm M.E., Yashina L.V., Romyantsev V.V., Morozov S.V., Plank H., Danilov S.N., Ryabova L.I., Khokhlov D.R. A study of surface electron states in topological insulators

$(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$  with the use of terahertz laser radiation в сборнике *41st International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves*, место издания *Copenhagen, Denmark*, тезисы, с. W3B.5 DOI: 10.1109/IRMMW-THz.2016.7758890 (2016).

**A13.** Galeeva A.V., Egorova S.G., Chernichkin V.I., Tamm M.E., Yashina L.V., Rumyantsev V.V., Morozov S.V., Plank H., Danilov S.N., Ryabova L.I., Khokhlov D.R. Terahertz probing of surface electron states in topological insulators в сборнике *8th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics*, место издания *Kishinev, Moldova*, тезисы, с. 38-38 (2016).

**A14.** Galeeva A., Egorova S., Chernichkin V., Tamm M., Yashina L., Rumyantsev V., Plank H., Danilov S., Ryabova L., Khokhlov D. Terahertz probing of surface electron states in topological insulators  $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$  в сборнике *33rd International Conference on the Physics of Semiconductors*, место издания *Пекин, Китай*, том 1, тезисы, с. 200 (2016).

**A15.** Егорова С.Г., Галеева А.В., Тамм М.Е., Яшина Л.В., Данилов С.Н., Рябова Л.И., Хохлов Д.Р. Исследование поверхностных состояний в топологических изоляторах  $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$  в сборнике *XXI Уральская международная зимняя школа по физике полупроводников, Екатеринбург – Алапаевск, 15-20 февраля 2016*, тезисы, с. 232-233 (2016).

## Благодарности

В заключение хочу выразить искреннюю благодарность:

своим научным руководителям профессору, д.ф.-м.н. Дмитрию Ремовичу Хохлову и к.ф.-м.н. Галеевой Александре Викторовне за представленную интересную тему для диссертации, постоянную помощь в выполнении экспериментальных исследований и при написании диссертационной работы;

профессору, д.ф.-м.н Людмиле Ивановне Рябовой за ценные замечания, постоянную поддержку и обсуждение моей работы;

профессору, д.ф.-м.н. Евгению Павловичу Скипетрову, д.х.н Ладе Валерьевне Яшиной, к.х.н. Марине Евгеньевне Тамм, профессору, д.ф.-м.н. Владимиру Касияну за предоставленные образцы, а также за предоставленные данные по характеристике их структуры и обсуждение экспериментальных результатов;

профессору, д.ф.-м.н. Сергею Дмитриевичу Ганичеву и профессору, д.ф.-м.н. Сергею Н. Данилову за предоставленную возможность проведения измерений ФЭМ эффекта под воздействием терагерцового излучения и оказанную помощь при проведении эксперимента;

профессору, д.ф.-м.н. Владимиру Изяславовичу Гавриленко за предоставленную возможность проведения низкотемпературных измерений фотолюминесценции и к.ф.-м.н. Владимиру Владимировичу Румянцеву за оказанную помощь при проведении эксперимента;

Анне Дудник за предоставленную возможность проведения измерений на атомно-силовом микроскопе и оказанную помощь при проведении эксперимента;

Владимиру Черничкину и всему коллективу лаборатории физики полупроводников кафедры общей физики и физики конденсированного состояния за неоценимую помощь в проведении экспериментальных исследований, обсуждение результатов и дружеское отношение.