

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ВИСМУТ-СУРЬМА, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ЭЛЕКТРОН-ПЛАЗМОННЫМ И ПЛАЗМОН-ФОНОННЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

Электрические и оптические свойства узкозонных полупроводников и полуметаллов привлекают внимание тем, что обусловлены рядом уникальных свойств этих материалов, таких как малые массы, высокая подвижность свободных носителей заряда, большие значения высокочастотной диэлектрической проницаемости. В висмуте и сплавах висмут-сурьма, легированных акцепторной примесью, возможно сближение энергии плазменных колебаний и колебаний кристаллической решетки. Плазмон-фононное взаимодействие усиливается в том случае, когда энергии плазменных колебаний и колебаний кристаллической решетки оказываются близки к ширине запрещенной зоны в L точке зоны Бриллюэна. Электрон-плазмонное и плазмон-фононное взаимодействие приводят к значительному изменению времени релаксации носителей заряда.

Исследование оптических функций легированных акцепторной примесью монокристаллов висмута и сплавов висмут-сурьма представляет интерес, поскольку характерные энергии в электронном и плазмонном спектрах оказываются сопоставимы по величине [1]. Первые спектры плазменного отражения кристаллов висмута получены в начале 60-х годов [2]; была обнаружена анизотропия плазменного отражения и показано, что она обусловлена анизотропией эффективных масс и диэлектрической проницаемости. В работе [3] методом плазменного отражения исследовался закон дисперсии носителей заряда в легированных кристаллах висмут-сурьма при температуре 78 К. Было показано, что плазменное отражение является эффективным методом решения указанной задачи при азотных температурах в легированных донорной примесью кристаллах. В то же время было обнаружено, что в спектрах плазменного отражения чистых и слаболегированных акцепторной примесью кристаллов появляются отклонения в поведении оптических функций от модели свободных носителей заряда, которые исчезают в высоколегированных акцепторной примесью кристаллах и не наблюдаются в кристаллах, легированных донорными примесями. Некоторые из указанных особенностей наблюдались и ранее [4, 5].

Таким образом, исследование особенностей оптических функций кристаллов висмута и сплавов висмут-сурьма, слаболегированных акцепторной примесью олова, оказалось актуальным для использования метода плазменного отражения при изучении закона дисперсии носителей заряда в этих кристаллах. Эти исследования представляют интерес и с прикладной точки зрения, поскольку указанные материалы могут быть использованы для создания фотоприемников ИК-излучения именно той спектральной области, в которую попадает плазменный край спектров отражения чистых и слаболегированных акцепторной примесью кристаллов. Кроме того, исследование особенностей

спектров отражения кристаллов типа висмута при сближении энергий, характерных для плазмонов, фононов и межзонных переходов, представляет интерес для изучения взаимодействия указанных возбуждений, что составляет основную цель данной работы.

Методика и техника эксперимента

Плазменные частоты исследуемых кристаллов относятся к инфракрасной области, что определило выбор методики и техники эксперимента. Методика — измерение спектров отражения при нормальном падении излучения на образец. Угол падения не превышал 8 градусов. Основная часть измерений была выполнена в поляризованном излучении. Степень поляризации 98–99% во всем исследованном спектральном интервале обеспечивалась применением решётчатых реплик на полиэтиленовой основе. Измерение коэффициента отражения без использования поляризаторов существенно упрощает эксперимент. Однако при этом обеспечиваются только условия $\vec{k} \parallel C_3$, $\vec{E} \perp C_3$, где \vec{k} — волновой вектор падающей волны, C_3 — оптическая ось кристалла, \vec{E} — вектор напряженности электрического поля электромагнитной волны. В этих условиях возможно определить R_{\perp} , ε_{\perp} , ω_p и оптическую эффективную массу m_1^{opt} . Измерение спектров отражения от плоскостей, содержащих C_3 , с применением поляризованного излучения обеспечивает выполнение условий $\vec{k} \perp C_3$, $\vec{E} \perp C_3$ и $\vec{E} \parallel C_3$, позволяющих определить оба компонента коэффициента отражения R_{\perp} и R_{\parallel} , диэлектрической проницаемости ε_{\perp} и ε_{\parallel} , плазменные частоты ω_p и $\omega_{\parallel p}$ и оптические эффективные массы m_1^{opt} и m_3^{opt} .

Кристаллы типа висмута не скалываются по содержащим ось C_3 плоскостям, и требуется вырезание образцов электроискровой резкой с последующим удалением нарушенного слоя химической или электрохимической полировкой. Качество полировки контролировалось совпадением спектров отражения от полированной поверхности при $\vec{k} \perp C_3$, $\vec{E} \perp C_3$ и от естественно зеркальной плоскости скола при $\vec{k} \parallel C_3$, $\vec{E} \perp C_3$.

Применение поляризаторов значительно снижает интенсивность излучения, и использование призмных и дифракционных спектрометров в длинноволновой инфракрасной области становится проблематичным. Поэтому основные исследования спектров отражения кристаллов висмута были выполнены на инфракрасном фурье-спектрометре IFS-II3V при температуре 80 К с разрешением 2 см^{-1} в диапазоне $50\text{--}800 \text{ см}^{-1}$. Математическое обеспечение ЭВМ фурье-спектрометра позволяет осуществлять накопление, усреднение и статистическую обработку спектров, что существенно улучшает качество эксперимента.

Исследовались чистые и легированные акцепторной примесью олова монокристаллы $Bi_{1-x}Sb_x$ с $x = 0,3,7$, которые были выращены от затравки методом зонной перекристаллизации. Вследствие существенной зависимости различных физических характеристик сплавов $Bi_{1-x}Sb_x$ от содержания сурьмы особое внимание уделялось контролю равномерности ее распределения в образцах, которое производилось на рентгеновском микроанализаторе САМЕВАХ. Неоднородность распределения сурьмы по образцу, как показали исследования, не превышала 0,5%. Образцы для оптических и гальваномагнитных измерений вырезались из средней части слитка электроискровой резкой. Концентрация свободных носителей заряда и их тип и определялись из измерений компонентов тензора эффекта Холла и удельного сопротивления при $T = 78 \text{ К}$.

Анализ полученных спектров отражения кристаллов легированного оловом висмута

Экспериментальные спектры отражения поляризованного и неполяризованного инфракрасного излучения кристаллов легированного висмута имеют вид, характерный для плазменного отражения (рис. 1). При этом вид плазменного края и частотного положения плазменного минимума зависит, во-первых, от ориентации E и C_3 , что связано с анизотропией оптической эффективной массы и высокочастотной диэлектрической проницаемости; во-вторых, от количества и типа легирующей примеси и соотношения компонентов (x) в кристаллах сплавов $Bi_{1-x}Sb_x$.

Рассмотрим первый случай. Кристаллы висмута, обладающие ромбоэдрической сингонией, относятся к оптически одноосным кристаллам, в которых C_3 является оптической осью. При этом:

а) наблюдается анизотропия $\omega_{\perp}^{\min} \neq \omega_{\parallel}^{\min}$; б) $\omega \ll \omega_p$, $R_{\parallel}/R_{\perp} = 1$; в) $\omega \gg \omega_p$, $R_{\parallel}/R_{\perp} \approx 1$ и определяется различием $\varepsilon_{\perp\infty}$ и $\varepsilon_{\parallel\infty}$; г) для произвольного угла между вектором E и C_3 , $0 \leq \varphi \leq 90^\circ$, $R(\varphi) = R_{\parallel} \cos^2\varphi + R_{\perp} \sin^2\varphi$; д) для $\varphi = 45^\circ$, $R = \frac{1}{2} (R_{\parallel} + R_{\perp})$; е) для неполяризованного излучения $R = \frac{1}{2} (R_{\parallel} + R_{\perp})$.

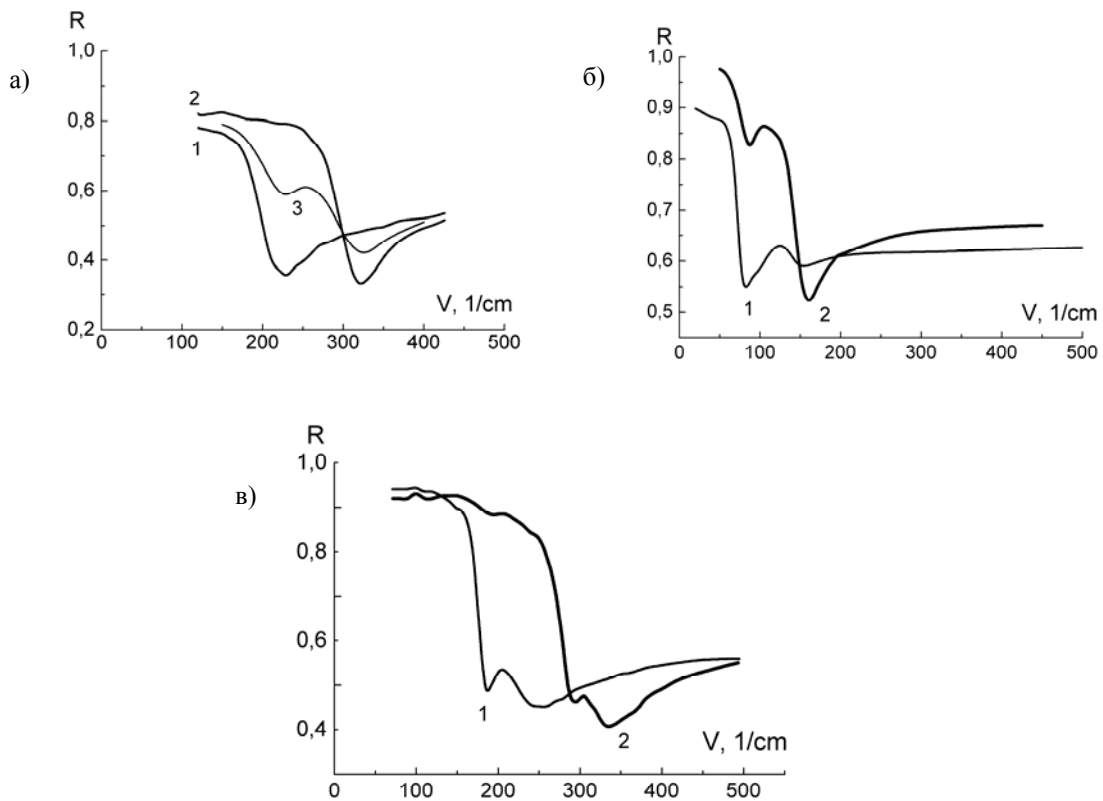


Рис. 1. Спектры отражения кристаллов:
а — $Bi < Sn > 0,15$ ат.%; б — $Bi_{0,97}Sb_{0,03} < Sn > 0,02$ ат.%; в — $Bi < Sn > 0,05$ ат.%.
Получены при $T = 78$ К. 1 — $E \parallel C_3$; 2 — $E \perp C_3$; 3 — неполяризованное излучение

Вследствие значительной анизотропии плазменного отражения кристалл висмута представляет собой отражательный поляризатор, который поляризует излучение при его нормальном падении в отличие от эффекта Брюстера (от-

ражение под углом Брюстера). «Двойное лучеотражение» обусловлено взаимодействием излучения с анизотропной плазмой свободных носителей заряда, которая выступает как анализатор квантового состояния поляризации фотонов, разделяя их на два пучка с взаимно перпендикулярной поляризацией [6].

Картина смещения плазменных минимумов, наблюдающаяся при легировании кристаллов висмута и $Bi_{1-x}Sb_x$ примесями донорного и акцепторного типов, в целом укладывается в рамки представлений о зонной структуре исследуемых сплавов и обусловлена изменением величины и перераспределением вкладов свободных носителей заряда L_s , L_a и T_{45} экстремумов валентной зоны и зоны проводимости в формирование отраженного сигнала.

Для зонной структуры кристаллов висмута при $\omega_p \tau \gg 1$ квадраты плазменных частот могут быть выражены следующим образом:

$$\omega_{p\perp}^2 = \frac{e^2}{\varepsilon_{\infty\perp}} \frac{1}{2} \sum_i N_i \left[\frac{1}{(m_{11}^*)_i} + \frac{1}{(m_{22}^*)_i} \right]; \quad \omega_{p\parallel}^2 = \frac{e^2}{\varepsilon_{\infty\parallel}} \sum_i N_i \left[\frac{1}{(m_{33}^*)_i} \right], \quad (1)$$

где $\omega_{p\perp}$ и $\omega_{p\parallel}$ — плазменные частоты, соответствующие ориентации

$\vec{E} \perp C_3$ и $\vec{E} \parallel C_3$, ε_{∞} — высокочастотная диэлектрическая проницаемость, e — заряд электрона, N_i — концентрация свободных носителей L_a , L_s и T экстремумов, $(m_{11}^*)_i$, $(m_{22}^*)_i$ и $(m_{33}^*)_i$ — эффективные массы носителей заряда вдоль биссекторной, бинарной и тригональной осей кристалла соответственно. Суммирование учитывает многокомпонентность плазмы.

Совместный анализ выражения (1) с картиной зонной структуры кристаллов висмут-сурьма, представленной на рис. 2,а, показывает, что изменение величины плазменных частот обусловлено изменением концентрации носителей заряда L_a -, L_s - и T -экстремумов при изменении уровня химического потенциала, вследствие легирования примесями донорного (Te) и акцепторного (Sn) типа. Минимальные значения плазменных частот, очевидно, соответствуют минимальным значениям концентрации лёгких носителей заряда L -экстремумов, реализующимся тогда, когда уровень химического потенциала расположен в энергетическом зазоре $E_{g\perp}$, что достигается внесением акцепторной примеси. Из выражений (1) следует, что анизотропия плазменных частот обусловлена анизотропией ε_{∞} и эффективных масс носителей заряда. Поэтому для выделения вклада свободных носителей заряда в анизотропию плазменных частот целесообразно рассмотреть отношение

$$\left(\omega_{p\perp}\right)^2 / \left(\omega_{p\parallel}\right)^2 = \left(\omega_{p\perp}\right)^2 \varepsilon_{\infty\perp} / \left(\omega_{p\parallel}\right)^2 \varepsilon_{\infty\parallel}, \quad (2)$$

изменение которого в зависимости от легирования представлено на рис. 2,б. Максимум анизотропии плазменного отражения смещается в область меньших концентраций легирующей примеси олова и уменьшается по абсолютной величине в кристаллах сплавов $Bi_{1-x}Sb_x$ при увеличении x , что обусловлено перестройкой зонной структуры. Картины изменения анизотропии удельного сопротивления и плазменных частот качественно подобны (см. табл.). Малая и практически не зависящая от содержания примеси анизотропия в легированных теллуrom кристаллах $Bi_{1-x}Sb_x$, соответствует преобладающему вкладу L -электронов в кинетические эффекты. Изменение соотношения (2) от меньшего единицы в $Bi<Te>$ до большего единицы в $Bi<Sn>$ и существенное ее увеличение в висмуте, содержащем около 0,04 ат.% олова, обусловлено преобладающим вкладом носителей заряда T -экстремума валентной зоны, отли-

чающегося большой анизотропией эффективных масс, реализующимся в случае попадания уровня химического потенциала в энергетический зазор между L -экстремумами валентной зоны и зоны проводимости.

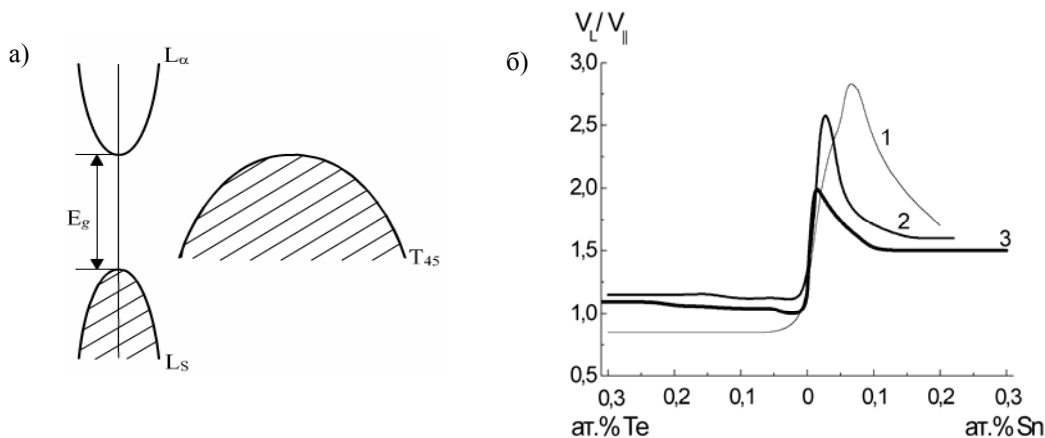


Рис. 2. Плазменное отражение кристаллов $BiSb$, легированных донорными и акцепторными примесями: а — зонная структура кристаллов $Bi_{0.93}Sb_{0.07}$; б — величина анизотропии плазменного отражения $A = (\omega_{p\perp})^2 / (\omega_{p\parallel})^2 = (\omega_{p\perp})^2 \epsilon_{\infty\perp} / (\omega_{p\parallel})^2 \epsilon_{\infty\parallel}$ в кристаллах: 1 — Bi; 2 — $Bi_{0.97}Sb_{0.03}$; 3 — $Bi_{0.93}Sb_{0.07}$ в зависимости от количества и типа легирующей примеси донорного (Te) и акцепторного (Sn) типов. $T = 78K$

Количество примеси Sn в Bi, ат.%	$\rho_{11} \cdot 10^6$, Ом·м	$\rho_{33} \cdot 10^6$, Ом·м	$N \cdot 10^{-24}$, м ⁻³	$\omega_{p\perp} \cdot 10^{-13}$, E \perp C ₃ , с ⁻¹	$\omega_{p\parallel} \cdot 10^{-13}$, E \parallel C ₃ , с ⁻¹
0,0	—	—	—	2,98	3,52
0,02	0,234	2,104	2,38	3,06	1,97
0,03	0,675	2,735	2,16	3,75	1,66
0,04 (1)	1,004	3,152	1,74	3,18	2,34
0,04 (2)	1,134	3,351	—	3,07	2,42
0,05 (1)	0,702	1,649	—	5,38	3,45
0,05 (2)	0,639	1,32	—	6,32	4,61
0,05 (3)	0,660	—	—	5,47	3,61
0,06	1,116	3,541	4,47	3,72	1,71
0,07	1,052	2,945	5,15	3,85	1,78
0,08	0,942	2,673	5,43	3,99	1,89
0,1	0,75	2,048	8,73	4,83	2,79
0,15	0,708	1,592	11,64	5,76	3,87
0,18	0,676	1,91	13,48	5,86	4,31
0,2	0,726	1,464	20,13	7,72	6,59

Таким образом, по величине и анизотропии плазменных частот и удельного сопротивления можно выделить кристаллы, в которых наблюдаемые явления обусловлены только вкладом L -электронов зоны проводимости, кристаллы, в которых уровень химического потенциала попадает в энергетический зазор между L -экстремумами зоны проводимости и валентной зоны, а также кристаллы, в которых уровень химического потенциала находится в глубине валентной зоны. Сопоставив данные оптических измерений коэффициента отражения R с положением уровня химического потенциала в зонах, можно

провести следующую классификацию наблюдающихся особенностей, связанных с деформацией плазменного края или плазменного минимума:

1. Особенности, спектральное положение которых не связано с изменением уровня химического потенциала, происходящего при изменении соотношения компонентов сплава $Bi_{1-x}Sb_x$ или концентрации легирующей примеси.

2. Особенности, спектральное положение которых, в первую очередь, зависит от изменения положения уровня химического потенциала в зонах.

Опишем более подробно каждый из перечисленных видов наблюдаемых особенностей.

1. В спектрах отражения практически всех исследованных кристаллов легированного оловом висмута на частоте $90...120\text{ см}^{-1}$ наблюдается особенность, характер проявления которой зависит от ее расположения относительно плазменной частоты, величины анизотропии плазменного отражения и температуры. В представленных на рис. 1, а спектрах отражения вблизи 110 см^{-1} наблюдается уменьшение величины коэффициента отражения в том случае, если плазменный край лежит в области более высоких частот $\nu > 150\text{ см}^{-1}$. Если обе плазменные частоты попадают в диапазон $90...120\text{ см}^{-1}$, то в спектре отражения, полученного в геометрии $E||C_3$ (рис. 1,б), возникает дополнительный минимум, связанный с частотным расположением плазменного минимума, полученного в условиях $E\perp C_3$, и наоборот. Спектры поляризованного излучения, в этом случае напоминают спектры неполяризованного излучения (рис. 1,а, кривая 3). Если в результате легирования кристаллов плазменные частоты смещаются в высокочастотную область $\nu > 150\text{ см}^{-1}$, то описанный эффект исчезает (рис. 1,а). Очевидно, что взаимодействие обнаруженной особенности с плазменными модами приводит к исчезновению эффекта независимости взаимодействия анизотропной плазмы и поляризованного электромагнитного излучения [6]. Все это свидетельствует о существовании в полосе частот $90...120\text{ см}^{-1}$ изотропного механизма взаимодействия электромагнитного излучения и кристалла, связывающего различные компоненты анизотропной плазмы в том случае, когда плазменные частоты попадают в указанный диапазон.

Таким образом, совокупность представленных данных позволяет утверждать, что в спектральном интервале $90...120\text{ см}^{-1}$ проявляется дополнительное по отношению к плазменному взаимодействие излучения и кристалла. Спектральное положение обнаруженной особенности не зависит от поляризации излучения, положения уровня химического потенциала в зонах, а также содержания сурьмы, по крайней мере, до концентраций 7 ат.%. Поскольку измерения выявили зависимость интенсивности данной особенности в поведении оптических функций, наблюдающейся на частоте $90...120\text{ см}^{-1}$, от температуры [7], то можно предположить, что взаимодействие излучения и кристалла в полосе частот $90...120\text{ см}^{-1}$ обусловлено возбуждением колебаний кристаллической решетки. Наиболее близка к частоте наблюдаемой особенности частота продольных оптических фононов в Γ -точке зоны Бриллюэна $12,4\text{ мэВ}$ [8].

Хорошо известно, что в висмуте и неполярных соединениях висмут-сурьма оптические фононы не являются активными. Однако внесение ионизирующей примеси олова способно, на наш взгляд, изменить ситуацию. Поведение оптических функций изменяется кардинальным образом, если внесение акцепторной примеси в висмут и сплавы висмут-сурьма приводит к сближению энергии плазменных колебаний, энергии продольных оптических фононов и ширины запрещенной зоны в L -точке зоны Бриллюэна. В этом случае изотропное возбуждение, связанное с колебаниями кристаллической решетки, ведет к свя-

зыванию независимых до того анизотропных плазменных мод и этим проявляет себя. Наиболее отчетливо указанная особенность наблюдается в кристаллах сплавов $Bi_{0,97}Sb_{0,03}$, легированных акцепторной примесью олова 0,02 ат.%, а также в кристаллах $Bi_{0,93}Sb_{0,07}$, легированных оловом в количестве 0,01 ат.%.
 2. В спектрах отражения поляризованного излучения слаболегированных акцепторной примесью кристаллов наблюдаются особенности, спектральное положение которых зависит от уровня легирования кристалла, а следовательно, и от положения уровня химического потенциала в зонах. Указанная особенность наблюдается в высокочастотной по отношению к плазменному краю области всех слаболегированных акцепторной примесью кристаллов. Сближение отмеченной особенности с частотой плазменного резонанса в висмуте приводит к расщеплению плазменного минимума, представленного на рис. 1, в. Указанный эффект существенным образом отличается от эффекта связывания анизотропных плазменных мод, описанного выше и наблюдающегося в полосе частот, характерных для продольных оптических фононов. Расщепление плазменного минимума наблюдается в кристаллах висмута, в которых уровень химического потенциала расположен в середине энергетического зазора в L -точке зоны Бриллюэна E_{gL} , о чем свидетельствует большая величина анизотропии плазменных частот и удельного сопротивления. Таким образом, расщепление плазменного минимума происходит в условиях, при которых энергия плазменных колебаний практически равна ширине запрещенной зоны в L -точке зоны Бриллюэна и, следовательно, должно наблюдаться сильное электрон-плазмонное взаимодействие.

Для детального качественного и количественного анализа экспериментальных спектров были использованы дисперсионные соотношения Крамерса—Кронига, связывающие фазу θ и амплитуду R отраженной волны. Указанные соотношения позволяют из частотной зависимости коэффициента отражения получить спектральные зависимости действительной ϵ_1 и мнимой ϵ_2 частей функции диэлектрической проницаемости, а также функции энергетических потерь $-Im(\epsilon^{-1}) = \epsilon_2/((\epsilon_1)^2 - (\epsilon_2)^2)$. Анализ полученных оптических функций позволяет определить плазменные частоты ω_p , время затухания плазменных колебаний τ_{opt} и высокочастотную диэлектрическую проницаемость ϵ_∞ . Сопоставление полученных оптических функций, представленных на рис. 3, с расчетами по модели свободных носителей заряда [9] позволяет установить:

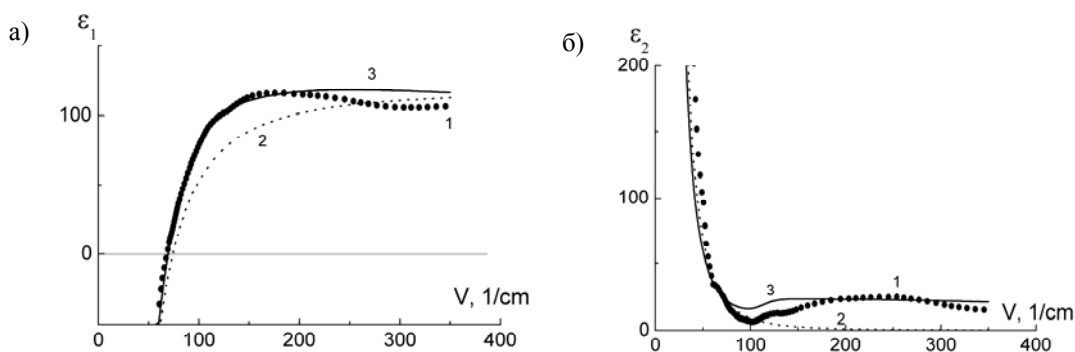


Рис.3. Спектральные зависимости: а — действительной ϵ_1 и б — мнимой ϵ_2 частей функции диэлектрической проницаемости образца $Bi_{0,93}Sb_{0,07}<Sn>0.001$ ат.% совместно с модельным расчетом, где 1 — эксперимент, 2 — модель Друде, 3 — аддитивная модель

1. Появление отклонений в спектрах действительной и мнимой частей функции диэлектрической проницаемости от модели Друде.

2. Изменение интенсивности и энергетического положения наблюдаемого возмущения при изменении концентрации легирующей примеси.

Именно последнее обстоятельство позволяет предположить, что таким механизмом возмущения является взаимодействие с прямыми разрешенными межзонными переходами носителей заряда в L -точках зоны Бриллюэна. Обзор известных данных по исследованию оптических свойств висмута также подтверждает эту точку зрения на природу наблюдаемых особенностей, а именно:

1. В висмуте обнаружен край межзонного поглощения (энергия 70 мэВ), связанный с прямыми межзонными переходами в L -точке зоны Бриллюэна, и отмечено, что сильное поглощение образца на длинах волн, меньших 20 мкм, не зависит ни от ориентации образца, ни от поляризации излучения [10].

2. При исследовании кристаллов $Bi_{1-x}Sb_x$ с $0,083 < x < 0,123$ при 4,3 К обнаружена фотопроводимость в длинноволновом инфракрасном диапазоне и определена ширина запрещенной зоны между L -экстремумами валентной зоны и зоны проводимости [11].

Моделирование спектров отражения

Была рассчитана диэлектрическая функция висмута и сплавов висмут-сурьма в рамках модели, в адиабатическом приближении учитывающей вклад свободных носителей заряда $\varepsilon(\omega)_{f.c.}$ и межзонных переходов $\varepsilon(\omega)_{v.c.}$:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \varepsilon(\omega)_{f.e.} + \varepsilon(\omega)_{v.c.} \quad (3)$$

Вклад свободных носителей заряда учитывался в рамках модели Друде, в которой при $\omega_p \tau \gg 1$ действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости имеют вид

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{\infty} \left(1 - \omega_p^2 \cdot \frac{\tau^2}{\omega^2 \tau^2 + 1} \right), \quad \varepsilon_2 = \varepsilon_{\infty} \frac{\omega_p^2}{\omega} \left(\frac{\tau}{\omega^2 \tau^2 + 1} \right). \quad (4)$$

Особенности поведения диэлектрической функции, обусловленной межзонными переходами в приближении случайных фаз PRA, рассмотрены в ряде работ [12, 13]. В проведенных нами модельных расчетах, выполненных в параболическом приближении закона дисперсии носителей заряда валентной зоны и зоны проводимости, величина $\varepsilon(\omega)_{v.c.}$ определялась в соответствии со следующими выражениями:

$$\varepsilon(\omega)_{v.c.} = \frac{\sqrt{2} e^2 (m_c^* m_0)^{\frac{1}{2}}}{\pi \hbar (1 + \mu)} \int G(E) F(E, \omega) dE, \quad (5)$$

где $G(E) = f(-\mu E) - f(E), \quad (6)$

$$F(E, \omega) = \frac{E^{-\frac{1}{2}}}{E - \hbar(\omega + i\gamma)/(1 + \mu)} + \frac{E^{-\frac{1}{2}}}{E + \hbar(\omega + i\gamma)/(1 + \mu)} \quad (7)$$

и $f(E)$ — функция распределения Ферми—Дирака,

$$f(E) = [1 + \exp(\frac{E - E_F}{kT})]^{-1}. \quad (8)$$

Здесь γ — параметр, описывающий затухание перехода; $\mu = m_c^*/m_v^*$, где m_c^* , m_v^* — эффективные массы плотности состояний в валентной зоне и зоне проводимости.

Спектральные зависимости действительной и мнимой частей функции диэлектрической проницаемости кристалла $Bi_{0,93}Sb_{0,07}$, легированного оловом в количестве 0,001 ат.%, рассчитанные в рамках аддитивной модели, представлены на рис. 3. Расчет выполнен в приближении равенства параметров L -экстремумов зон $\mu = 1$ и $\gamma = 30 \text{ см}^{-1}$.

Сравнив экспериментальные и расчетные зависимости ε_1 и ε_2 , можно сделать вывод о качественном соответствии полученных результатов с моделью, учитывающей вклад межзонных переходов в диэлектрическую проницаемость кристалла. Более того, достижение наилучшего совпадения экспериментальных и модельных кривых дает возможность определить энергию максимума интенсивности перехода (рис. 4, а). Полученные значения находятся в хорошем соответствии с расчетом энергии межзонного перехода с учетом сдвига Бурштейна—Мосса $E_{\text{п}} = E_{\text{GL}} + 2E_{\text{F}}$.

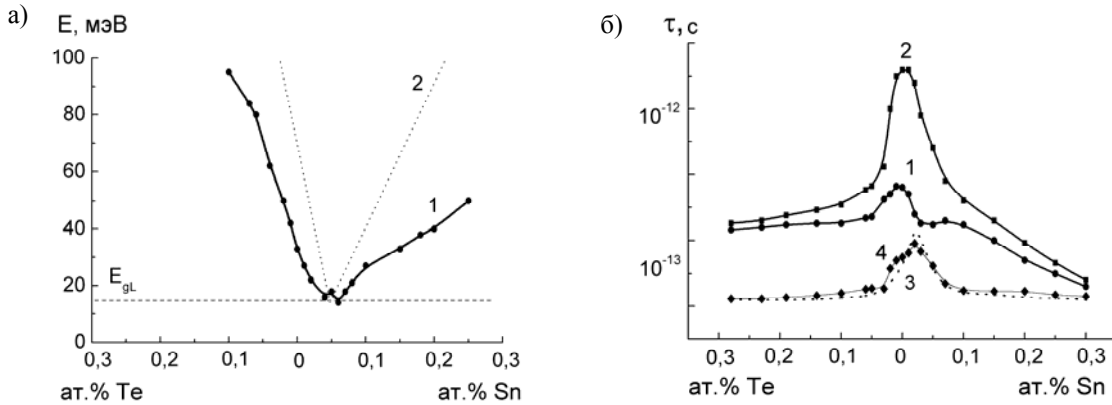


Рис. 4. Оптические параметры кристаллов висмута, легированных донорными и акцепторными примесями: а — зависимость энергии плазменного резонанса $E_{\text{п||}}$ (кривая 1) и межзонного перехода $E_{\text{п}} = E_{\text{GL}} + 2E_{\text{F}}$ (кривая 2) от концентрации и типа легирующей примеси в кристаллах висмута; б — зависимость статического $\tau_{\text{ст}}$ (кривая 1) и оптического $\tau_{\text{опт}}$ (кривая 2) времени релаксации от концентрации и типа легирующей примеси в кристаллах висмута; результаты модельного расчета времени релаксации в соответствии с выражением (9) (кривая 3), отношение $\tau_{\text{ст}}/\tau_{\text{опт}} \cdot T = 80 \text{ К}$ (кривая 4)

Статическое и оптическое время релаксации

В кристаллах, содержащих особенности в спектрах отражения, наблюдается также резкое увеличение расхождения значений статических и оптических времен релаксации, что отражено на рис. 4, б. Стационарное (статическое) время релаксации определялось на основе данных по удельному сопротивлению $(\tau_{\text{ст}})_{\text{ii}} = (\rho_{\text{ii}} \varepsilon_0 \varepsilon_{\infty} (\omega_{\text{п||}})^2)^{-1}$. Оптическое время релаксации определялось из спектров плазменного отражения. В кристаллах, содержащих малые концентрации олова, различной оказывается зависимость $\tau_{\text{опт}}$ и $\tau_{\text{ст}}$ от содержания легирующей примеси. Это указывает на глубокую физическую природу наблюдаемого различия $\tau_{\text{опт}}$ и $\tau_{\text{ст}}$, а соответственно и особенностей в поведении оптических функций. Сопоставив результаты исследования спектров отражения, статических и оптических времён релаксации, можно сделать вывод, что на-

блюдаемое сближение плазменной частоты и частоты межзонного перехода сказывается как на поведении оптических функций, так и на процессах рассеяния носителей заряда, вызывая существенные расхождения статических и оптических времен релаксации.

Действительно, минимальные значения оптических времен релаксации τ_{opt} наблюдаются в кристаллах висмута, содержащих около 0,04 ат.% олова, для которых уровень химического потенциала при $T = 78$ К расположен в энергетическом зазоре E_{gL} , а энергия плазменных колебаний и межзонных переходов практически совпадают $\hbar\omega_p \approx E_{\text{gL}} \approx 15$ мэВ (рис. 4,а).

Возможные проявления плазмон-межзонного взаимодействия при совпадении $\hbar\omega_p$ и E_{gL} теоретически анализировались в ряде работ [14, 15]. В частности, в работе [15] было показано, что в этих условиях наряду с обычными межзонными механизмами релаксации неравновесной плотности носителей (излучательным и ударным) становится возможным процесс прямой межзонной рекомбинации дырок и электронов с испусканием плазменных волн в спонтанном или стимулированном процессе. Скорость испускания этим каналом возрастает при сближении ширины запрещенной зоны и энергии плазменных колебаний. В этих условиях время жизни, обусловленное межзонной плазмонной рекомбинацией, дается выражением, полученным в результате рассмотрения электрон-плазмонного взаимодействия:

$$\tau = \left(\frac{1}{n_0} + \frac{1}{p_0}\right)^{-1} \frac{\varepsilon_\infty \pi^2 \alpha^2 \hbar (1 + \mu)^{3/2}}{e^2 |I_{c,v}|^2 (\hbar\omega)^{3/2} \sqrt{\hbar\omega - E_{\text{gL}}}} * \gamma * \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_{0c} - q}{kT} + \frac{E_{\text{gL}} + \mu\hbar\omega}{(1 + \mu)kT}\right) \right], \quad (9)$$

$$\gamma = 1, \text{ если } \frac{\hbar\omega}{E_{\text{gL}}} \geq 1 + \mu \quad \gamma = \frac{1}{\sqrt{\left(1 - \frac{E_{\text{gL}}}{\hbar\omega}\right)\left(1 + \frac{1}{\mu}\right)}}, \text{ если } \frac{\hbar\omega}{E_{\text{gL}}} < 1 + \mu$$

где n_0 и p_0 — концентрация электронов и дырок соответственно, $\alpha = \hbar^2/2m_c^*$, $\mu = m_c^*/m_v^*$, $[I_{c,v}]$ — матричный элемент перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости, E_{0c} — энергия дна зоны проводимости, q — энергия электронов на уровне Ферми.

В случае межзонной плазмонной рекомбинации энергия плазменных колебаний должна быть больше или равна ширине запрещенной зоны. Это учтено в выражении (9) множителем γ , описывающим δ -функцию отсечки, когда $\hbar\omega_p < E_{\text{gL}}$.

Для описания плазмонной рекомбинации в легированном висмуте необходимо учесть еще и сдвиг Бурштейна—Мосса, существенный для узкозонных материалов, и рассматривать условие возникновения плазмонной рекомбинации в виде $\hbar\omega_p \geq E_{\text{gL}} + 2E_F$. В соответствии с рис. 4,а, указанное условие выполняется только в узкой области концентраций легирующей примеси Sn — 0,04 ат.%, когда уровень химического потенциала попадает в энергетический зазор в L -точках зоны Бриллюэна. Именно в этом случае, как следует из выражения (9), роль плазмонной рекомбинации максимальна, что хорошо согласуется с результатами эксперимента, представленными на рис. 4, б (кривые 1 и 2). На этом рисунке также приведены отношение статического и оптического времен релаксации (кривая 4) и результаты расчета времени релаксации, обусловленного плазмонной рекомбинацией в соответствии с выражением (9) (кривая 3), отнесенные к времени релаксации носителей заряда в высоколеги-

рованных теллуrom кристаллах висмута, для которых $E_{p\parallel} = \hbar\omega_p \ll E_{gL} + 2E_F$ и плазмонный механизм рекомбинации невозможен.

Как видно из рисунка, удастся добиться удовлетворительного описания резонансного увеличения соотношения статических и оптических времен релаксации в рамках предположения о существовании плазмонного механизма рекомбинации в кристаллах, для которых выполняется условие $\hbar\omega_p \geq E_{gL} + 2E_F$.

Необходимо отметить, что доминирование процесса плазмонной рекомбинации может стать серьезным препятствием на пути использования монокристаллов с малой шириной запрещенной зоны для создания приемников инфракрасного излучения на область длин волн порядка нескольких десятков микрометров. Действительно, в работе [16] обнаружено отсутствие фотопроводимости в легированных полупроводниковых кристаллах $Bi_{1-x}Sb_x$ с $x = 0,09$ и $0,15$, причина которого осталась не выясненной.

Проведенный нами анализ показывает, что увеличение концентрации носителей заряда вследствие легирования полупроводниковых кристаллов указанных составов приводит к сближению характерных энергий в электронном и плазмонном спектрах, а следовательно, и к уменьшению времени релаксации носителей заряда, что является наиболее вероятной причиной отсутствия фотопроводимости.

Расщепление плазменного минимума

В кристаллах висмута, легированных акцепторной примесью олова 0,04 ат.%, анизотропия плазменного отражения достигает своего максимального значения (рис. 2, б). При этом уровень химического потенциала находится примерно посередине энергетического зазора E_{gL} , реализуется условие $\hbar\omega_{p\parallel} < \hbar\omega_{p\perp} \leq E_n$. Как уже было отмечено, энергия плазменных колебаний для образцов висмута, легированных акцепторной примесью олова 0,04 ат.%, практически равна ширине запрещенной зоны в L -точке зоны Бриллюэна, соответствующей в этом случае энергии межзонного перехода. При малых концентрациях носителей заряда L -экстремумов наблюдается быстрое изменение плазменных частот при незначительных изменениях концентрации легирующей примеси. При выращивании легированных монокристаллов висмута методом многократной зонной перекристаллизации распределение легирующих примесей в средней части слитка получалось близким к равномерному, так что образцы, вырезанные из средней части слитка ($l = 8$ см), характеризовались одинаковыми значениями концентрации свободных носителей заряда и плазменных частот. Однако в случае, когда уровень химического потенциала находится в энергетическом зазоре E_{gL} , (0,04 и 0,05 ат.% Sn в висмуте) и концентрация носителей заряда принимает минимальные значения, получаемое при последнем проходе расплавленной зоны монотонно слабо изменяющееся вдоль слитка распределение легирующей примеси приводит к заметным в эксперименте изменениям концентрации носителей заряда и плазменных частот.

Образцы, удовлетворяющие условию $\hbar\omega_{p\perp} = E_n = E_{gL}$, были получены из монокристаллического слитка с содержанием олова (по закладке примеси в ампулу) 0,04 и 0,05 ат.% в висмуте. Из различных участков средней части каждого из указанных слитков были приготовлены образцы с различным, слегка отличающимся соотношением $\hbar\omega_p / E_{gL}$. В таблице эти образцы обозначены как 0,04(1), 0,04(2), 0,05(1), 0,05(2), 0,05(3).

Спектры плазменного отражения монокристаллов легированного висмута как с близкими, так и с сильно различающимися энергиями в электронном и плазмонном спектрах представлены на рис. 5. Все спектральные кривые имеют форму, характерную для плазменного отражения. Однако спектры кристаллов с энергией плазменных колебаний, близкой к E_{gL} , значительно отличаются от спектров нелегированного и высоколегированного висмута, для которых, как следует из рис. 4, а, энергия плазменных колебаний и межзонных переходов далеки друг от друга. Такие спектры, представленные на рис. 5 кривыми 1 и 10, достаточно хорошо описываются в рамках классической теории Друде (4). Спектральные кривые 2, 3, 8, 9 удается описать в рамках аддитивной модели (3), учитывающей вклад свободных носителей заряда и межзонных переходов. В то же время наблюдающееся расщепление плазменного минимума при сближении $\hbar\omega_p$ и E_{gL} (кривые 4, 5, 6, 7) указывает на наличие сильного взаимодействия плазменных колебаний и межзонных переходов, энергия которых практически совпадает с шириной запрещенной зоны в L -точке зоны Бриллюэна.

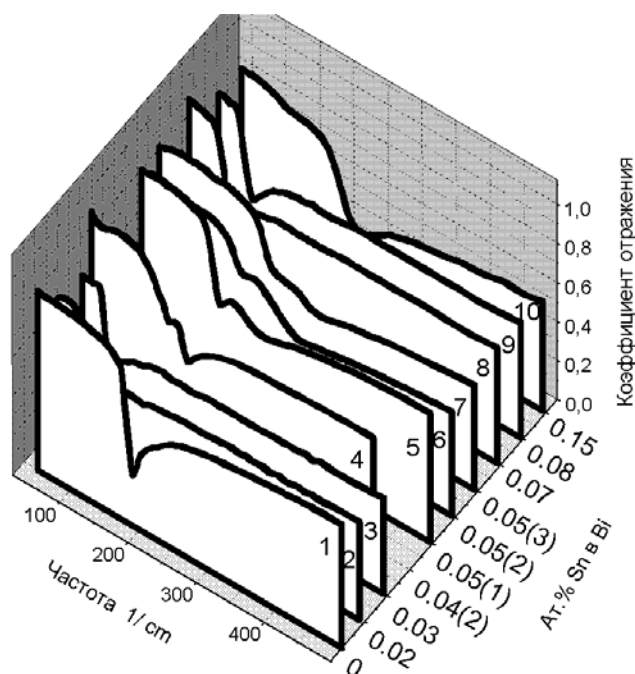


Рис. 5. Спектры отражения легированных акцепторной примесью кристаллов висмута при температуре 78 К. Получены в геометрии $\vec{E} \parallel C_3$

Изменение формы плазменного края и появление дополнительного минимума наблюдается в спектрах кристаллов с содержанием акцепторной примеси олова, близким к 0,04–0,05 ат.%, когда малые изменения концентрации легирующей примеси вдоль слитка приводят к заметным изменениям плазменных частот.

Наблюдающееся при этом быстрое смещение плазменного края в высокочастотную область спектра позволяет сделать вывод о том, что причиной такого изменения является не только увеличение отношения N/m легких носителей заряда в выражении (1), но и расщепление взаимодействующих

мод [9] плазменных колебаний и прямых межзонных переходов в L-точке зоны Бриллюэна.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Грабов В. М., Степанов Н. П. Температурная зависимость спектров плазменного отражения кристаллов висмут-сурьма // ФТП. 2001. Т. 35, № 6. С. 734–738.
2. Boyle W. S., Brailsford A. D. Far infrared studies of bismuth // Phys. Rev. 1960. V. 120. № 6. P. 1943–1949.
3. Иванов Г. А., Грабов В. М. / Физические свойства кристаллов типа висмута. // ФТП. 1995. Т. 29. № 5, 6. С. 1040–1050.
4. Dynamical conductivity and plasmon excitation in Bi / E. Gerlah, P. Grosse, M. Rautenberg, M. Senske // Phys. Stat. Sol. (b). 1976. V. 75. № 2. P. 553–558.
5. Плазменное отражение в чистых и легированных сплавах висмут-сурьма / М. И. Беловолов, В. С. Вавилов, В. Д. Егоров, В. Д. Кулаковский // Изв. высших учебных заведений. Физика. 1976. № 2. С. 5–20.
6. Мальцев А. С., Грабов В. М., Кухарский А. А. Особенности спектров плазменного отражения анизотропных кристаллов // Оптика и спектроскопия. 1985. Т. 58. № 4. С. 927–929.
7. Грабов В. М., Степанов Н. П. Особенности спектров отражения легированных кристаллов висмут-сурьма в длинноволновой инфракрасной области спектра // ФТП. 2001. Т. 35. № 2. С. 155–158.
8. Macfarlane F. E. Lattice Dynamics of Bismuth // J. Phys. Chem. Sol. 1971. V. 32. Suppl. № 1. P. 989–995.
9. Гроссе П. Свободные электроны в твердых телах. М., 1982.
10. Лифшиц Т. М. и др. Оптическое пропускание полупроводникового твердого раствора $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ / А. Б. Ормонт, Е. Г. Чиркова А. Я. Шульман // ЖЭТФ. 1977. Т. 72. № 6. С. 1130–1139.
11. Фотопроводимость и фотомагнитный эффект в $n\text{-Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ / В. И. Трифонов, В. А. Матряхин, В. А. Стукан, Н. Ф. Заец // ФТП. 1978. Т. 12. № 8. С. 1641–1644.
12. Broertman J. G. Dielectric function of $\alpha\text{-Sn}$ in the Far Infrared // Phys. Rev. (b). 1972. V. 5. № 2. P. 397–408.
13. Grynberg M., Le Toulles R., Balkanski M. Dielectric function in HgTe between 8 and 300 K // Phys. Rev. (b). 1974. V. 9. № 2. P. 517–526.
14. Барышев Н. С. О плазменной рекомбинации в $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ // ФТП. 1975. Т. 9. № 10. С. 2023–2024.
15. Tussing P., Rosental W., Hang A. Recombination in semiconductors by excitation plasmons // Phys. Stat. Sol. (b). 1972.– V. 52. № 2. P. 451–456.
16. Фотопроводимость сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ в дальнем инфракрасном диапазоне / Р. Мажейка, Р. Пожера, Э. Ширмунис, Р. А. Толутис // ФТП. 1986. Т. 20. № 4. С. 765–767.

N. Stepanov, V. Grabov

OPTICAL PROPERTIES $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ CRYSTALS, RELATED ELECTRON-PLASMON AND PLASMON-PHONON INTERACTION

Electrical and optical properties of semimetals and semiconductors with a narrow gap attract attention owing to the fact that these properties are related to a number of unique characteristics of these materials, such as small effective masses and high mobilities of free charge carriers and large high-frequency dielectric constants. In Bi and $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ crystals doped with an acceptor impurity, the energies of the plasma oscillations and crystal lattice oscillations can coincide. Plasmon-phonon interaction increases when the energy of the plasma oscillations and the energy of crystal lattice oscillations approach the band gap at the L point of the Brillouin zone. Electron-plasmon and plasmon-phonon interaction influences the relaxation time of free charge carriers.