

Электрон-плазмонное взаимодействие в легированных акцепторной примесью кристаллах висмута

© Н.П. Степанов, В.М. Грабов*

Забайкальский государственный педагогический университет им. Н.Г. Чернышевского, 672000 Чита, Россия

*Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, 191186 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 18 февраля 2002 г. Принята к печати 19 февраля 2002 г.)

Энергия плазменных колебаний в полуметаллическом висмуте может быть сделана (путем легирования) равной величине энергетического зазора в точке L зоны Бриллюэна. В этом случае наблюдаются изменения спектров отражения. Анализ экспериментальных данных показывает, что при выполнении условия $\hbar\omega_p = E_G$ эффективным механизмом электронно-дырочной рекомбинации является возбуждение плазмонов.

В полуметалле висмута энергию плазменных колебаний $\hbar\omega_p$ можно сделать равной по величине энергии прямого энергетического зазора в L -точке зоны Бриллюэна E_{gL} легированием кристалла акцепторной примесью. В экспериментах по исследованию плазменного отражения в этом случае наблюдается изменение формы спектров, свидетельствующее о наличии дополнительного, по отношению к обусловленному свободными носителями, механизма взаимодействия излучения и кристалла, а также большие различия в величине статических и оптических времен релаксации носителей заряда. Анализ всей совокупности имеющихся экспериментальных данных показывает, что при выполнении условия $\hbar\omega_p = E_{gL}$, наряду с обычными межзональными механизмами релаксации неравновесной плотности носителей (излучательным и ударным) становится возможным процесс прямой межзональной рекомбинации дырок и электронов с испусканием плазменных волн.

В ранних исследованиях спектров плазменного отражения [1,2] легированных кристаллов висмута и сплавов висмут–сурьма отмечались отклонения в поведении оптических функций от модели Друде и значительные расхождения в величине статической и оптической электропроводности. В работе [3] аналогичные отклонения и особенности, обнаруженные для легированных акцепторной примесью кристаллов $\text{Bi}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}$, были связаны с фактом сближения энергии плазменных колебаний и энергии прямого межзонального перехода в L -точке зоны Бриллюэна. В настоящей работе приведены результаты планомерных исследований сближения указанных энергий в висмуте.

Исследовались спектры отражения поляризованного инфракрасного (ИК) излучения с ориентацией вектора напряженности электрического поля электромагнитной волны \mathbf{E} относительно оптической оси кристалла C_3 ($\mathbf{E} \perp C_3$, $\mathbf{E} \parallel C_3$), полученные на инфракрасном фурье-спектрометре IFS-113V (BRUKER) в диапазоне $50\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 2 см^{-1} . Все представленные в данной работе результаты получены при температуре 78°K . Угол падения излучения на образец не превышал 8° .

Оптические поверхности получались методом электроискровой резки кристалла вдоль соответствующе-

го кристаллографического направления с последующим травлением нарушенного при резке слоя и дальнейшей химической полировкой [4]. Искажения, вносимые описанной методикой подготовки поверхности, оказались минимальны. Они контролировались сравнением спектров, полученных от полированной поверхности и естественно зеркальной плоскости скола перпендикулярной оптической оси кристалла C_3 .

Монокристаллические образцы легированного донорной и акцепторной примесью висмута были получены методом зонной перекристаллизации. Во всех образцах измерялись удельное сопротивление и коэффициент Холла при температуре жидкого азота. Как показали гальваномагнитные измерения, для состава $\text{Bi}:\text{Sn} (0.04\text{ ат}\%)$ концентрация свободных носителей является минимальной, а удельное сопротивление имеет максимальное значение (см. таблицу). В соответствии с энергетической диаграммой, представленной на рис. 1, a , минимальное количество легких носителей в висмуте должно наблюдаться в случае попадания уровня химического потенциала в энергетический зазор между L -экстремумами зоны проводимости и валентной зоны. Как следует из выражения $\omega_p^2 = e^2N/\varepsilon_\infty m^*$, где N

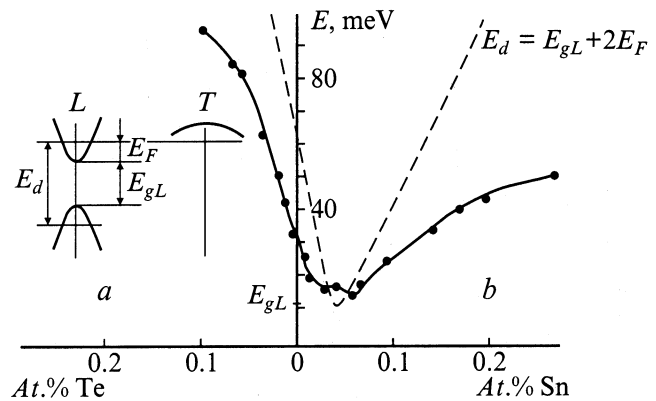


Рис. 1. a — схема зонной структуры кристаллов висмута. b — зависимость энергии плазменного резонанса $E_{p\parallel}$ и межзонального перехода $E_d = E_{gL} + 2E_F$ от концентрации и типа легирующей примеси.

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	$\omega_{p\perp} \cdot 10^{-13}$ Е \perp C ₃ с ⁻¹	$\omega_{p\parallel} \cdot 10^{-13}$ Е \parallel C ₃ с ⁻¹	Номер спектра на рис. 2
0	—	—	—	3.58	3.35	1
0.02	0.234	2.104	2.38	3.06	1.97	2
0.03	0.675	2.735	2.16	3.75	1.66	
0.04	1.004	3.152	1.74	3.18	2.34	4
0.04	1.134	3.351	—	3.07	2.42	5
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	3
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	6
0.2	0.726	1.464	20.13	7.72	6.59	

и m^* — концентрация и эффективная масса свободных носителей заряда, а ϵ_∞ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость кристалла, минимальному значению концентрации легких носителей соответствуют минимальные плазменные частоты, что и подтверждается экспериментально (рис. 1, *b*). Определив плазменные частоты из экспериментальных спектров отражения образцов с минимальным значением концентрации носителей, легко убедиться в том, что энергия плазменных колебаний, $E_{p\parallel} = \hbar\omega_p$, для них практически равна ширине запрещенной зоны в L -точке зоны Бриллюэна. В то же время энергия прямого межзонного перехода в L -точке зоны Бриллюэна, в рамках двухзонной модели рассчитываемая с учетом сдвига Бурштейна–Мосса в соответствии с выражением $E_d = E_{gL} + 2F_F$, в случае попадания уровня химического потенциала в энергетический зазор между L -экстремумами минимальна и также равна E_{gL} , так как E_F стремится к нулю (рис. 1, *b*).

Таким образом, образцы, удовлетворяющие условию $\hbar\omega_p = E_{gL}$, были получены из монокристалла с содержанием олова (по закладке исходного материала в ампулу) 0.04 ат%. Из средней части указанного монокристалла были приготовлены образцы с различным слегка отличающимся соотношением $\hbar\omega_p/E_{gL}$. Как известно, по мере роста кристалла перемещающаяся вдоль слитка расплавленная зона кристаллизации увлекает за собой часть легирующей примеси, изначально равномерно распределенной по всему объему материала. Именно это обстоятельство позволяет получить образцы с разным уровнем легирования, а соответственно и разным соотношением $\hbar\omega_p/E_{gL}$. Образцы с большими различиями в величине $\hbar\omega_p$ и E_{gL} были получены в результате сильного легирования висмута примесями как акцепторного, так и донорного типа (рис. 1, *b*).

Спектры плазменного отражения как с близкими, так и сильно различающимися энергиями в электронном и плазменном спектрах представлены на рис. 2. Все спектральные кривые имеют форму, характерную для плазменного отражения, причем положение, глубина и вид минимума коэффициента отражения существенно

зависят от концентрации примеси. Из рисунка видно, что спектры кристаллов с энергией плазменных колебаний, близкой к E_{gL} , значительно отличаются от спектров нелегированного и высоколегированного висмута, где, как следует из рис. 1, *b*, энергия плазменных колебаний и межзонного перехода далеки друг от друга. Такие спектры, представленные на рис. 2 кривыми 1, 6, достаточно хорошо описываются в рамках классической теории Друде [5]. Спектральные кривые 2 и 3 удается описать в рамках аддитивной модели, учитывающей вклад свободных носителей и межзонных переходов по методике, представленной в работе [3]. В то же время наблюдающееся расщепление плазменного минимума при сближении $\hbar\omega_p$ и E_{gL} (кривые 4 и 5) говорит о том, что в этом случае имеет место сильное взаимодействие рассматриваемых возбуждений электронной системы кристалла, что отражается и на релаксационных процессах.

Оптическое время релаксации τ_{opt} , определяющееся в результате обработки методом Крамерса–Кронига экспериментальных спектров плазменного отражения по ширине линии функции энергетических потерь

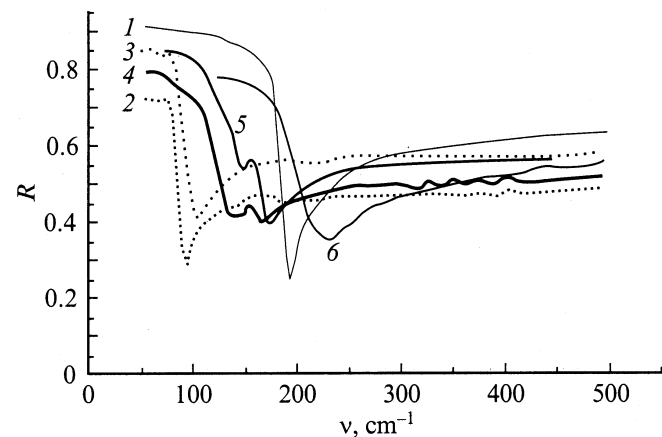


Рис. 2. Спектры отражения легированных кристаллов висмута при температуре 80 К для ориентации $E \parallel C_3$. Номер спектра соответствует представленному в таблице.

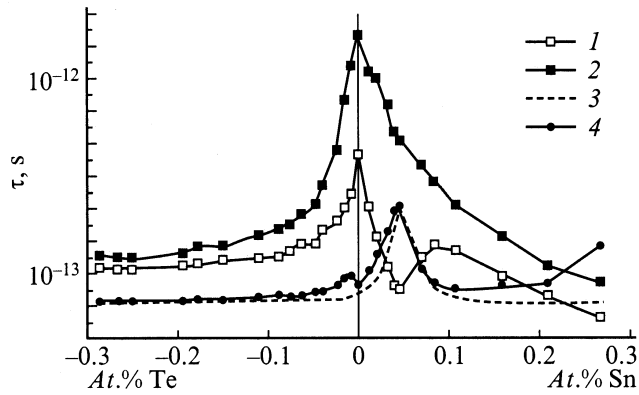


Рис. 3. Зависимость времени релаксации от концентрации и типа легирующей примеси: 1 — оптического τ_{opt} , 2 — статического τ_{st} , 3 — модельный расчет в соответствии с выражением (1), 4 — отношение τ_{st}/τ_{opt} . $T = 80$ К.

($-\text{Im } \epsilon^{-1}$) [6], и статическое время релаксации τ_{st} , полученное в результате измерения электропроводности $\sigma = 1/\rho$ на постоянном токе $\tau_{st} = (\rho \epsilon_0 \epsilon_\infty \omega_p^2)^{-1}$, для легированных донорной и акцепторной примесью образцов приведены на рис. 3. Как следует из рисунка, наибольшие расхождения в величине оптических и статических времен релаксации наблюдаются именно для кристаллов с близкими значениями $\hbar\omega_p$ и E_{gL} , что свидетельствует о существовании в этом случае дополнительного механизма релаксации носителей.

Возможность совпадения $\hbar\omega_p$ и E_{gL} теоретически анализировалась в ряде работе [7–9]. В частности, в работе [7] 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 испускательном процессе. Скорость испускания этим каналом возрастает при сближении ширины запрещенной зоны и энергии плазменных колебаний. В этих условиях, как показано в [8], время жизни, обусловленное межзонной плазмонной рекомбинацией, дается выражением, полученным в результате рассмотрения электрон-плазмонного взаимодействия [10]:

$$\tau = \left(\frac{1}{n_0} + \frac{1}{p_0} \right)^{-1} \frac{\epsilon_\infty \pi^2 \alpha^2 \hbar (1 + \mu)^{3/2}}{e^2 |I_{c,v}|^2 (\hbar\omega_p)^{3/2} \sqrt{\hbar\omega_p - E_{gL}}} \gamma \times \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega_p}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_{0c} - q}{kT} + \frac{E_{gL} + \mu\hbar\omega_p}{(1 + \mu)kT}\right) \right] \left| \begin{array}{l} \gamma = 1, \text{ если } \frac{\hbar\omega_p}{E_{gL}} \geq 1 + \mu \\ \gamma = \frac{1}{\sqrt{\left(1 - \frac{E_{gL}}{\hbar\omega}\right) \left(1 + \frac{1}{\mu}\right)}}, \text{ если } \frac{\hbar\omega_p}{E_{gL}} < 1 + \mu \end{array} \right. \quad (1)$$

где n_0 и p_0 — концентрация электронов и дырок соответственно, $\alpha = \hbar^2/2m_c^*$, $\mu = m_c^*/m_v^*$ (m_c^* и m_v^* — эффек-

тивные массы электронов и дырок), $|I_{c,v}|$ — матричный элемент перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости, E_{0c} — энергия дна зоны проводимости, q — энергия электронов на уровне Ферми.

Авторы работы [8] применили данное выражение к расчету времени релаксации для соединения InSb. Ширина запрещенной зоны в этом материале $E_g = 180$ мэВ, и соответственно необходимы высокие концентрации свободных носителей (около 10^{20} см⁻³) для того, чтобы условие $\hbar\omega_p = E_{gL}$ выполнялось. В отличие от InSb легирование висмута акцепторной примесью олова в пределах от 0 до 0.04 ат% приводит не к увеличению, а к уменьшению концентрации свободных носителей заряда и также к сближению $\hbar\omega_p$ и E_{gL} (рис. 1, b). Других принципиальных различий не существует, поэтому выражение (1) применимо и для расчета времени релаксации в висмуте.

В случае межзонной рекомбинации энергия плазменных колебаний должна быть больше или равна ширине запрещенной зоны, что учтено в выражении (1) множителем γ , описывающем δ -функцию отсечки ситуации, когда $\hbar\omega_p \ll E_{gL}$. В случае описания возникновения плазмонной релаксации в легированном висмуте необходимо учесть еще и сдвиг Бурштейна–Мосса, специфичный именно для узкозонных материалов, и рассматривать условие возникновения плазмонной релаксации в виде $\hbar\omega_p \geq E_{gL} + 2E_F$. В соответствии с рис. 1, b указанное условие выполняется только в узкой области концентрации легирующей примеси Sn — 0.04 ат%, где уровень химического потенциала попадает в окрестность энергетического зазора в L-точке зоны Бриллюэна. Именно в этом случае, как следует из выражения (1), роль плазмонной релаксации максимальна, что хорошо согласуется с результатами эксперимента, представленными на рис. 3 (кривые 1 и 2). На рис. 3 также приведено отношение статического и оптического времени релаксации (кривая 4) и расчет времени релаксации, обусловленной плазмонной рекомбинацией в соответствии с выражением (1) (кривая 3), нормированный на релаксационные процессы в высоколегированных теллуром кристаллах висмута, для которых $E_{p\parallel} = \hbar\omega_p \ll E_{gL} + 2E_F$ и плазмонный механизм релаксации невозможен. Как видно из рисунка, удается добиться удовлетворительного описания резонансного увеличения соотношения статических и оптических времен релаксации в рамках предположения о существовании плазмонного механизма релаксации в кристаллах, для которых выполняется условие $\hbar\omega_p \geq E_{gL} + 2E_F$.

Таким образом, в легированном акцепторной примесью висмуте впервые удалось пронаблюдать изменение формы спектров плазменного отражения и уменьшение оптического времени релаксации носителей заряда вследствие электрон-плазмонного взаимодействия, возникающего при выполнении условия $\hbar\omega_p = E_{gL}$ и предсказанного ранее в работе [11].

Необходимо отметить, что доминирование процесса плазмонной релаксации 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 [12] обнаружено отсутствие фотопроводимости в легированных полупроводниковых кристаллах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ с $x = 0.09$ и 0.15 , причина которого осталась не выясненной. Произведенный нами анализ показывает, что увеличение концентрации носителей вследствие легирования полупроводниковых сплавов указанного состава приводит к сближению характерных энергий в электронном и плазмонном спектрах, а следовательно, и к уменьшению времени релаксации носителей заряда, что и является наиболее вероятной причиной отсутствия фотопроводимости.

Список литературы

- [1] В.Д. Кулаковский, В.Д. Егоров. ФТП, **15**, 2053 (1973).
- [2] М.И. Беловолов, В.С. Вавилов, В.Е. Егоров, В.Д. Кулаковский. Изв. вузов. Физика, **2**, 5 (1976).
- [3] В.М. Грабов, Н.П. Степанов, Б.Е. Вольф, А.С. Мальцев. Опт. и спектр., **69**, 134 (1990).
- [4] А.С. Мальцев, В.М. Грабов, А.А. Кухарский. Опт. и спектр., **58**, 927 (1985).
- [5] П. Гроссе. *Свободные электроны в твердых телах* (М., Мир, 1982).
- [6] В.В. Соболев, В.В. Немошкаленко. *Методы вычислительной физики в теории твердого тела* (Киев, Наук. думка, 1988).
- [7] Н.С. Барышев. ФТП, **9**, 2023 (1975).
- [8] P. Tussing, W. Rpsenthal, A. Naug. Phys. St. Sol. (b), **53**, 451 (1972).
- [9] R. Dornhaus, G. Nimtz. Sol. St. Commun., **27**, 575 (1978).
- [10] Д. Пайнс. *Элементарные возбуждения в твердых телах* (М., Мир, 1965).
- [11] В.Л. Бонч-Бруевич, Е.Г. Ландсберг. ФТТ, **29**, 9 (1968).
- [12] В.И. Трифонов, В.А. Мартягин, В.А. Стукан, Н.Ф. Заец. ФТП, **12**, 1641 (1978).

Редактор Л.В. Беляков

Electron-plasmon interaction in acceptor-doped bismuth crystals

N.P. Stepanov, V.M. Grabov*

Transbaikalian state pedagogical university
672000, Chita
Herzen state pedagogical university of Russia,
191186 St. Petersburg, Russia

Abstract In semimetal bismuth an energy plasma oscillations can be made equal to the band gap in the L point of the Brillouin zone by doping. In experiments on the study reflecting, in this case, is observed changing a form of spectrums. Analysis of the whole collection of available experimental data shows that when performing a condition $\hbar\omega_p = E_G$, excitation of plasmons is shown to be an effective mechanism for electron-hole recombination.