

## Особенности спектров отражения легированных кристаллов висмут–сурьма в длинноволновой инфракрасной области спектра

© В.М. Грабов, Н.П. Степанов†

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

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

(Получена 27 июня 2000 г. Принята к печати 30 июня 2000 г.)

Приведены результаты экспериментальных исследований спектров плазменного отражения легированных кристаллов висмута и сплавов висмут–сурьма при температуре жидкого азота в диапазоне  $30\text{--}600\text{ см}^{-1}$ . Выявлены особенности в поведении оптических функций в низкочастотной по отношению к плазменному краю инфракрасной области спектра, совпадающей с полосой частот оптических фононов в висмуте. Сближение частоты плазменных колебаний и указанных особенностей приводит к существенному изменению характера взаимодействия излучения с анизотропной плазмой носителей заряда.

В [1,2] при исследовании спектров плазменного отражения выявлены отклонения в поведении оптических функций от рассчитанных в модели Друде и существенные (на 1–2 порядка) различия оптической и статической проводимости. Исследование оптического пропускания висмута в диапазоне длин волн  $\lambda = 10\text{--}100\text{ мкм}$  при температуре  $T = 2\text{ К}$  позволило обнаружить край межзонного поглощения вблизи  $\lambda = 17\text{ мкм}$  (энергия фотона  $\hbar\omega = 70\text{ мэВ}$ ), связанный с прямыми межзональными переходами [3]. В [4,5] учтено влияние межзонных переходов на поведение диэлектрической функции в кристаллах висмут–сурьма и затухание плазменных колебаний. Более поздние исследования оптического пропускания кристаллов висмут–сурьма [6] показали, что образцы с содержанием сурьмы 11.5–12.5 ат% непрозрачны в исследованной области  $\hbar\omega = 9\text{--}20\text{ мэВ}$ , и отмечено, что ожидаемое для этих образцов значение оптической ширины запрещенной зоны близко к энергии продольных оптических фононов в висмуте, составляющей  $\sim 12\text{--}13\text{ мэВ}$  [7].

Цель настоящей работы — исследовать спектры отражения легированных кристаллов висмут–сурьма вблизи частот, характерных для оптических колебаний решетки. С практической точки зрения представляет интерес изучение причин резкого уменьшения времени жизни фотоносителей в ряде полупроводниковых кристаллов висмут–сурьма, используемых для создания приемников длинноволнового инфракрасного излучения [8].

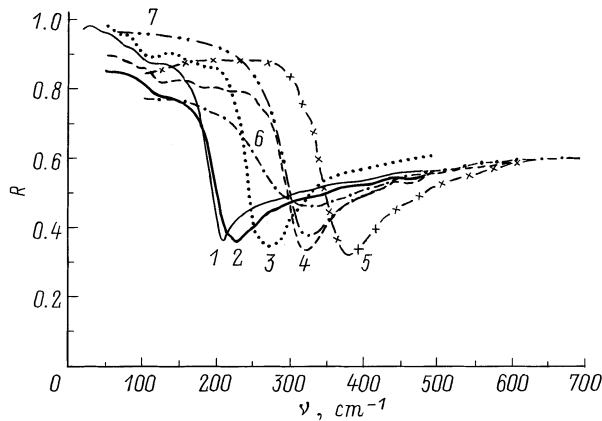
Исследовались чистые и легированные донорной (Te) и акцепторной (Sn) примесями монокристаллы висмута и твердых растворов висмут–сурьма, полученные методом зонной перекристаллизации. Концентрация сурьмы контролировалась на электронно-зондовом микроанализаторе САМЕВАХ, причем неоднородность распределения сурьмы по образцу не превышала 0.5 ат%. Для всех образцов были измерены компоненты удельного сопротивления и коэффициента Холла. Регистрация спектров отражения ( $R$ ) на фурье-спектрометре IFS-113V BRUKER в диапазоне волновых чисел

$\nu = 30\text{--}1000\text{ см}^{-1}$  с разрешением  $2\text{ см}^{-1}$  при температуре  $T = 78\text{ К}$  производилась в неполяризованном и поляризованном излучении с ориентацией вектора напряженности электрического поля ( $E$ ) падающей волны  $E \parallel C_3$  и  $E \perp C_3$ , где  $C_3$  — оптическая ось кристалла. Степень поляризации излучения составляла 98%. Угол падения излучения на образец не превышал  $8^\circ$ . Необходимость использования поляризованного излучения связана с сильной анизотропией кристаллов висмута, приводящей к анизотропии плазменного отражения [3]. В общем случае спектры отражения содержат два плазменных минимума, относительная интенсивность которых зависит от ориентации  $E$  и  $C_3$ , и представляют собой аддитивный вклад независимого взаимодействия плазмы с излучением двух взаимно перпендикулярных поляризаций [9]. В случае, когда  $E \parallel C_3$  или  $E \perp C_3$ , наблюдается только один плазменный минимум.

Спектры отражения кристаллов Bi и Bi–Sb, легированных донорными и акцепторными примесями, в диапазоне, охватывающей полосу частот оптических фононов, представлены на рис. 1. Все спектральные кривые имеют форму, характерную для плазменного отражения. Для сравнения на рисунке приведен спектр, рассчитанный в рамках модели Друде. Как видно из рис. 1, положение и глубина минимума коэффициента отражения ( $R$ ) существенно зависит от температуры, поляризации излучения, содержания компонентов твердого раствора  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  и легирующей примеси (Sn, Te).

В спектрах, представленных на рис. 1, длинноволновая часть охватывает область частот оптических фононов, а плазменный край лежит в области более высоких частот,  $\nu > 200\text{ см}^{-1}$ .

На всех представленных на рис. 1 спектрах отражения вблизи волнового числа  $\nu = 110\text{ см}^{-1}$  наблюдается дополнительный минимум, кроме плазменного. Результаты температурных измерений, выполненных на фурье-спектрометре АФС-01 в Институте физики металлов (г. Екатеринбург), (рис. 1) также указывают на температурную зависимость обнаруженной особенности и на



**Рис. 1.** Спектры отражения: 1 —  $\text{Bi}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}$  (0.02 ат% Zn), неполяризованное излучение; 2 —  $\text{Bi}$  (0.16 ат% Sn),  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}_3$ ; 3 —  $\text{Bi}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}$  (0.07 ат% Sn),  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}_3$ ; 4 —  $\text{Bi}$  (0.16 ат% Sn),  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}_3$ ; 5, 6 —  $\text{Bi}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}$  (0.001 ат% Te),  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}_3$ ; 7 — расчет в модели Друде.  $T, \text{K}$ : (1–4) — 80, 5 — 20, 6 — 100.

отклонение коэффициента отражения от модели Друде в длинноволновой области.

Представленные спектры позволяют утверждать, что в спектральном интервале  $\nu = 90\text{--}120 \text{ см}^{-1}$  проявляется дополнительное, по отношению к плазменному, взаимодействие излучения и кристалла. Спектральное положение обнаруженной особенности не зависит от поляризации излучения, концентрации носителей заряда и положения химического потенциала в зонах, а также от содержания сурьмы, по крайней мере до концентраций 7 ат%. Измерения выявили зависимость интенсивности дополнительного взаимодействия от температуры. Совокупность полученных данных позволяет сделать вывод, что наиболее вероятным механизмом взаимодействия излучения и кристалла в полосе волновых чисел  $\nu = 90\text{--}120 \text{ см}^{-1}$  является взаимодействие с колебаниями кристаллической решетки. Наиболее близка к частоте наблюдаемой особенности частота продольных оптических фононов в точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна —  $100 \text{ см}^{-1}$ , 12.4 мэВ [7].

Для более детального качественного и количественного анализа экспериментальных спектров были использованы дисперсионные соотношения Крамерса–Кронига, связывающие фазу  $\theta$  и амплитуду  $R$  отраженной волны. Указанные соотношения позволяют из частотной зависимости коэффициента отражения получить спектральные зависимости действительной ( $\epsilon'$ ) и мнимой ( $\epsilon''$ ) частей функции диэлектрической проницаемости, а также функции энергетических потерь —  $\text{Im}(\epsilon^{-1}) = \epsilon'' / [(\epsilon')^2 - (\epsilon'')^2]$ . Дальнейший анализ полученных таким образом оптических функций позволяет определить плазменные частоты  $\omega_p$ , время затухания плазменных колебаний  $\tau_p$ , высокочастотную диэлектрическую проницаемость  $\epsilon_\infty$ , не основываясь на конкретных моделях взаимодействия излучения и кристалла. Полученные параметры использовались в качестве стар-

товых при расчете диэлектрической функции в рамках модели, в адиабатическом приближении учитывающей вклад свободных носителей заряда  $\epsilon(\omega)_{fc}$  и колебаний решетки  $\epsilon(\omega)_{ph}$ :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \epsilon(\omega)_{fc} + \epsilon(\omega)_{ph}. \quad (1)$$

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

$$\epsilon'(\omega)_{fc} = \epsilon_\infty \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - \tau^{-2}} \right);$$

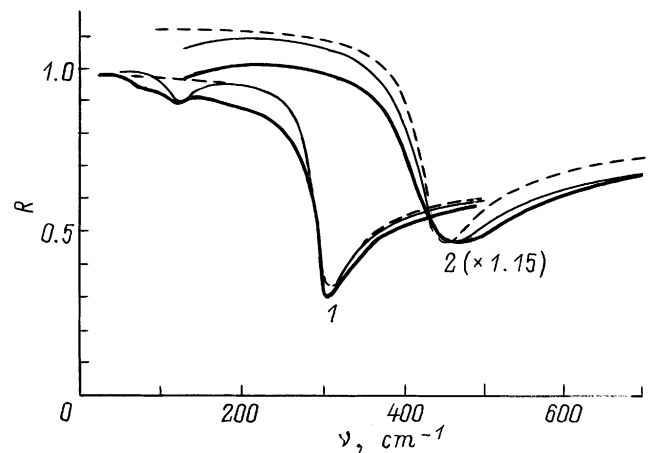
$$\epsilon''(\omega)_{fc} = \epsilon_\infty \frac{\omega_p^2}{\omega^3 \tau_p}. \quad (2)$$

Для описания вклада в действительную и мнимую части диэлектрической проницаемости взаимодействия излучения с длинноволновыми оптическими колебаниями решетки использовалась модель затухающего осциллятора (модель Лоренца):

$$\epsilon'_{ph} = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)[1 - (\omega/\omega_0)^2]}{[1 - (\omega/\omega_0)^2]^2 + (\omega/\omega_0)^2(\tau_{ph}^{-1}/\omega_0)^2},$$

$$\epsilon''_{ph} = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)(\omega/\omega_0)^2(\tau_{ph}^{-1}/\omega_0)}{[1 - (\omega/\omega_0)^2]^2 + (\omega/\omega_0)^2(\tau_{ph}^{-1}/\omega_0)^2}, \quad (3)$$

где  $\tau_{ph}^{-1}$  — параметр затухания фононного осциллятора,  $\epsilon_0$  — статическая или низкочастотная диэлектрическая проницаемость на частотах, намного меньших предельной частоты поперечных оптических фононов  $\omega_0$ . Величины  $\epsilon_0$  и  $\omega_0$  связаны с  $\epsilon_\infty$  и предельной частотой продольных оптических фононов  $\omega_1$



**Рис. 2.** Экспериментальные спектры отражения образцов  $\text{Bi}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}$  (0.1 ат% Sn) (1) и  $\text{Bi}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}$  (0.15 ат% Sn) (2) при  $T = 80 \text{ K}$ ,  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}_3$  (толстая линия). Штриховая линия — расчет в модели Друде по формуле (2), тонкая сплошная линия — расчет в модели Друде–Лоренца по формуле (1).

Параметры модельных спектров отражения при  $T = 80$  К

Образец, поляризация	Модель Друде			Модель Друде–Лоренца					$\tau_c$
	$\epsilon_\infty$	$\omega_p$	$\tau_p$	$\omega_1$	$\omega_0$	$\tau_{ph}$	$\omega_p$	$\tau_p$	
Bi(0.16 ат%Sn), $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}_3$	70	3.9	1.35	2.5	2.1	1.15	3.1	75	33
Bi <sub>0.97</sub> Sb <sub>0.03</sub> (0.1 ат%Sn), $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}_3$	120	5.63	1.85	2.45	2.1	1.95	4.3	8	7
Bi <sub>0.93</sub> Sb <sub>0.07</sub> (0.05 ат%Sn), $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}_3$	105	6.3	1.22	2.4	2.0	2.05	4.1	6	4

Примечание. Частоты приведены в единицах  $[10^{13} \text{ с}^{-1}]$ , времена —  $[10^{-13} \text{ с}^{-1}]$ ,  $\tau_c$  — статическое время релаксации из измерений электропроводности.

соотношением Лиддена–Сакса–Теллера:

$$\frac{\omega_1}{\omega_0} = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty}. \quad (4)$$

Результаты расчета коэффициента отражения в рамках представленной модели совместно с экспериментальными данными для двух образцов приведены на рис. 2. Как видно из рисунка, удается удовлетворительно описать спектральный ход коэффициента отражения в большей части исследованного интервала частот. Полученные методом автоподгонки параметры модельных кривых, наилучшим образом соответствующие экспериментальным спектрам, представлены в таблице. В этой же таблице приведены параметры спектров, рассчитанных в модели Друде, наиболее близких к экспериментальным, а также значения статического времени релаксации  $\tau_c$ , полученные из измерений электропроводности.

Как видно из таблицы, учет наряду с плазменным решеточного вклада в диэлектрическую проницаемость приводит к значениям плазменных частот, примерно в 1.3 раза отличающимся от полученных по модели Друде, и уменьшению различия оптического и статического времен релаксации, лучшему согласию расчетных спектров с экспериментальными (рис. 2), что подтверждает вывод о проявлении механизма взаимодействия излучения с оптическими фононами.

Как видно из спектров, представленных на рис. 2, указанный механизм взаимодействия проявляется наиболее интенсивно в кристаллах висмута и сплавов висмут–сурьма, легированных акцепторной примесью олова. Возрастание интенсивности взаимодействия излучения с оптическими фононами в этом случае может быть обусловлено наличием в решетке кристалла ионизованной примеси и приближением плазменных частот к области частот оптических фононов.

Наиболее сложная картина поведения спектров отражения, когда частота одного или обоих плазменных минимумов близка к полосе частот оптических фононов, наблюдается в геометрии  $\mathbf{k} \perp \mathbf{C}_3$  ( $\mathbf{k}$  — вектор распространения волны). Спектры в этом случае по форме существенно отличаются от рассчитанных в рамках модели Друде (рис. 3, кривые 1, 2). Кроме того, обнаружено заметное различие спектров, полученных

по схеме с поляризатором (поляризатор расположен между источником излучения и образцом) и анализатором (поляризатор расположен между образцом и приемником излучения). Как видно из рисунка (кривые 1–4), происходит изменение плазменных частот при переходе от измерений, выполненных по схеме с поляризатором, к измерениям, выполненным по схеме с анализатором, и на спектрах появляется дополнительный минимум. Нетрудно заметить, что дополнительный минимум также связан с плазменными колебаниями подобно наблюдаемому в спектре отражения неполяризованного излучения (рис. 1, кривая 1). Спектры 3, 4 на рис. 3, по-видимому, необходимо интерпретировать не как смешанные плазмон-фононные моды, а как проявление двух мод  $\omega_p^\perp$  и  $\omega_p^\parallel$  анизотропной плазмы. Возможно, что при взаимодействии неполяризованного излучения с анизотропной плазмой носителей заряда моды взаимно перпендикулярных плазменных колебаний оказываются связанными через взаимодействие с оптическими фононами. Различие спектров, полученных по схемам с поляризатором и анализатором, полностью пропадает, если плазменные частоты смещены в высокочастотную по отношению к полосе частот оптических фононов область спектра (рис. 3, кривые 5–8).

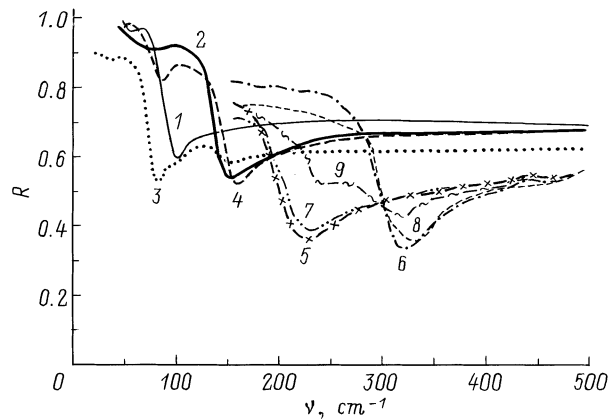


Рис. 3. Спектры отражения при  $T = 80$  К. (1–4) — образец Bi<sub>0.97</sub>Sb<sub>0.03</sub>(0.1 ат%Sn); измерения в схеме с поляризатором (1, 2) и анализатором (3, 4); 1, 3 —  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}_3$ , 2, 4 —  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}_3$ . (5–9) — образец Bi<sub>0.97</sub>Sb<sub>0.03</sub>(0.15 ат%Sn), измерения в схеме с поляризатором (7, 8), анализатором (5, 6), в неполяризованном излучении (9); 5, 7 —  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}_3$ , 6, 8 —  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}_3$ .

## Список литературы

- [1] В.Д. Кулаковский, В.Д. Егоров. ФТТ, **15**, 2053 (1973).
- [2] М.И. Беловолов, В.С. Вавилов, В.Е. Егоров, В.Д. Кулаковский. Изв. вузов. Физика, **2**, 5 (1976).
- [3] W.S. Boyle, A.D. Brailsford. Phys. Rev., **120**, 1943 (1960).
- [4] В.М. Грабов, Н.П. Степанов, Б.Е. Вольф, А.С. Мальцев. Опт. и спектр., **69**, 134 (1990).
- [5] Н.П. Степанов, В.М. Грабов, Б.Е. Вольф. ФТП, **23**, 1312 (1989).
- [6] Т.М. Лифшиц, А.Б. Ормонт, Е.Г. Чиркова, А.Я. Шульман. ЖЭТФ, **72**, 1130 (1977).
- [7] R. Macfarlane. Phys. Chem., Sol., **32**, 289 (1971).
- [8] В.А. Мартягин, А.Я. Олейников, А.Я. Смирнова, В.А. Стукан, В.И. Трифионов. ФТП, **14**, 1716 (1980).
- [9] А.С. Мальцев, В.М. Грабов, А.А. Кухарский. Опт. и спектр., **58**, 927 (1985).

*Редактор Л.В. Шаронова*

## **Reflection spectra features of doped bismuth–antimony crystals in the far infra-red range**

V.M. Grabov, N.P. Stepanov<sup>†</sup>

A.I. Herzen State Pedagogical University,  
191186 St. Petersburg, Russia

<sup>†</sup> N.G. Chernyshevskii State Pedagogical University,  
672000 Chita, Russia