

Температурная зависимость спектров плазменного отражения кристаллов висмут–сурьма

© 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 29 ноября 2000 г. Принята к печати 29 ноября 2000 г.)

Исследована температурная зависимость спектров плазменного отражения монокристаллов $\text{Bi}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}$, легированных акцепторной примесью олова, в интервале температур $T = 4\text{--}300\text{ К}$. Обнаружено немонотонное смещение плазменной частоты ω_p при возрастании температуры, а также существенное увеличение коэффициента отражения R в высокочастотной области спектра при частотах $\omega \gg \omega_p$. Показано, что обнаруженные особенности обусловлены прохождением уровня химического потенциала через прямой энергетический зазор E_{gL} в L -точке зоны Бриллюэна. Именно в этом случае концентрация свободных носителей заряда и плазменная частота принимают наименьшие значения, а спектр отражения не описывается диэлектрической функцией свободных электронов Друде, так как при этом $\hbar\omega_p \approx E_{gL}$ и во взаимодействие электромагнитного излучения с кристаллом существенный вклад вносят прямые межзонные переходы. Расчет диэлектрической функции в рамках модели, учитывающей вклад плазмы свободных носителей заряда и межзонных переходов, позволяет удовлетворительно описать экспериментальные спектры отражения, а также определить ряд параметров, характеризующих взаимодействие электромагнитного излучения с носителями заряда в кристаллах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$.

Спектры отражения кристаллов висмута и сплавов висмут–сурьма в дальнем инфракрасном диапазоне не имеют четкий характерный для плазменного отражения вид [1,2], с резким уменьшением коэффициента отражения в окрестности плазменной частоты $\omega_p^2 = 4\pi N e^2 / m^* \varepsilon_\infty$, где N — концентрация, m^* — эффективная масса свободных носителей заряда, ε_∞ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость при $\omega \gg \omega_p$. В нелегированных и слабо легированных акцепторной примесью олова кристаллах висмут–сурьма плазменные частоты близки к частотам прямых межзонных переходов в L -точке зоны Бриллюэна: $\hbar\omega_p \approx E_{gL} + 2E_F$ [3,4]. В кристаллах, легированных донорной примесью теллура в концентрации выше 0.1 ат %, указанные частоты сильно расходятся, $\hbar\omega_p < E_{gL} + 2E_F$, и поведение оптических функций вблизи плазменной частоты хорошо описывается классической моделью Друде [5]. Оптические функции монокристаллов висмут–сурьма, легированных акцепторной примесью олова, анализировались в работах [6,7]. Было показано [7], что наблюдаемые в ряде случаев отклонения в поведении оптических функций от модели Друде обусловлены вкладом межзонных переходов в диэлектрическую проницаемость кристалла.

Цель данной работы — исследование спектров отражения кристаллов висмут–сурьма в широком интервале температур $T = 4.2\text{--}300\text{ К}$. Особое внимание уделено кристаллам, легированным акцепторной примесью олова, в которых при повышении температуры уровень химического потенциала переходит из валентной зоны в зону проводимости через малый прямой энергетический зазор в L -точке зоны Бриллюэна, $E_{gL} \approx 10\text{ мэВ}$.

В работе рассматриваются температурные зависимости спектров плазменного отражения кристаллов

$\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, $x = 0.07$, с содержанием примеси олова 0.01, 0.05, 0.15 ат %. Монокристаллы твердого раствора $\text{Bi}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}$ получены методом зонной перекристаллизации. Концентрация компонентов в кристаллах контролировалась на электронно-зондовом микроанализаторе САМЕВАХ, причем неоднородность распределения сурьмы по образцу не превышала 0.5 ат %. Во всех образцах измерялись удельное сопротивление и коэффициент Холла при температуре жидкого азота.

Спектры отражения в интервале температур $T = 4\text{--}300\text{ К}$ были получены на автоматическом фурье-спектрометре АФС-01 в Институте физики металлов, г. Екатеринбург. Спектры получены при отражении неполяризованного излучения от базисной плоскости, перпендикулярной оптической оси кристалла C_3 . Угол падения излучения на образец составлял 45° . В качестве приемника излучения был использован кристалл узкозонного полупроводника, находящийся в жидком гелии. Дополнительные измерения спектров отражения в интервале температур $T = 78\text{--}300\text{ К}$ были выполнены на фурье-спектрометре IFS-113V (BRUKER) по методике [7].

На рис. 1 представлена температурная зависимость спектров отражения одного из исследованных кристаллов $\text{Bi}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}(\text{Sn}, 0.15\text{ ат \%})$. Аналогичное изменение формы спектра при изменении температуры наблюдается и для остальных легированных оловом кристаллов $\text{Bi}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}$. Увеличение значения коэффициента отражения в плазменном минимуме и уменьшение крутизны плазменного края при повышении температуры обусловлено возрастанием интенсивности рассеяния носителей заряда на колебаниях решетки. Обращает на себя внимание возрастание коэффициента отражения в высокочастотной области спектра.

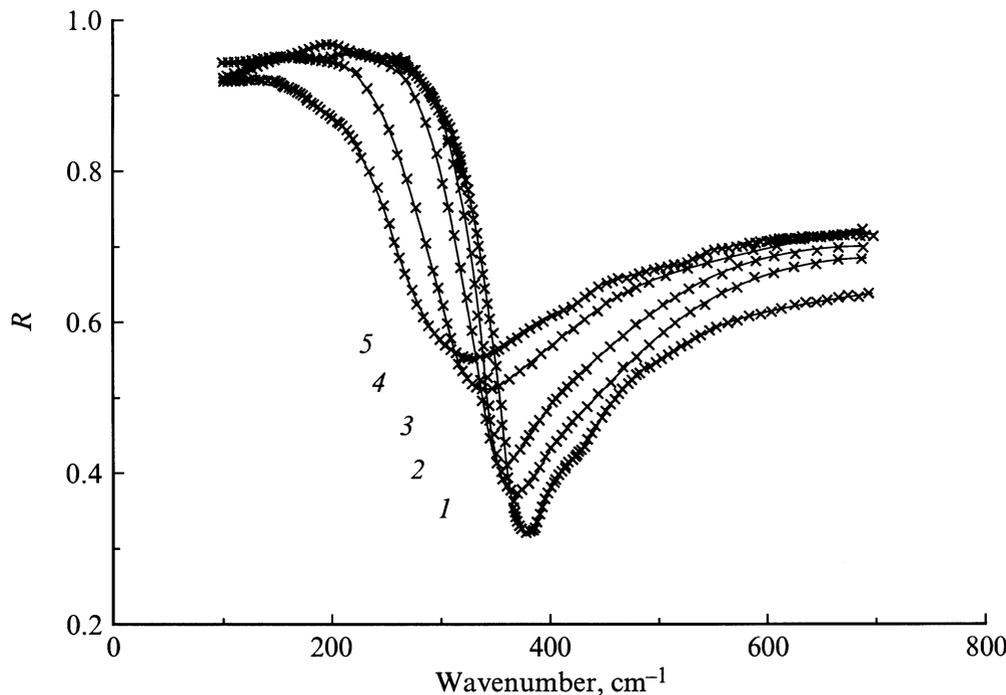


Рис. 1. Спектры отражения кристаллов $\text{Bi}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}(\text{Sn}, 0.15 \text{ ат}\%)$. T , К: 1 — 4.2, 2 — 37, 3 — 55, 4 — 93, 5 — 110.

стотной области спектра при повышении температуры в спектрах легированных оловом кристаллов (рис. 1), в то время как в спектрах отражения кристаллов, легированных теллуром, коэффициент отражения в высокочастотной области от температуры практически не зависит [5].

Изменение частоты (волнового числа ν) положения минимума плазменного отражения кристаллов $\text{Bi}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}(\text{Sn})$ в исследованном температурном интер-

вале представлено на рис. 2. Для всех кристаллов при повышении температуры плазменный минимум сначала смещается в низкочастотную область, затем частота плазменного минимума возрастает. Немонотонная температурная зависимость частоты плазменного минимума обусловлена тем, что в кристаллах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ в окрестности уровня химического потенциала плотность электронных состояний в валентной зоне (T - и L -экстремумы) существенно выше, чем в зоне проводимости (L -экстремумы) (рис. 3). Легирование кристаллов акцепторной примесью олова приводит к смещению химического потенциала в глубь валентной зоны, увеличению концентрации дырок и соответствующих плазменных частот (рис. 2). При повышении температуры уровень химического потенциала смещается в направлении зоны проводимости. Наименьшее значение частоты плазменного минимума соответствует положению химического потенциала в зазоре E_{gL} (рис. 3, a) и минимальному значению концентрации носителей заряда в L -экстремумах валентной зоны и зоны проводимости, в которых носители имеют малые эффективные массы. Дальнейшее повышение температуры приводит к увеличению концентрации носителей заряда в L -экстремумах зоны проводимости и возрастанию плазменных частот. Вывод о появлении электронной составляющей проводимости в слабо легированных оловом кристаллах при повышении температуры подтверждается результатами исследования температурной зависимости коэффициента Холла и удельного сопротивления [6].

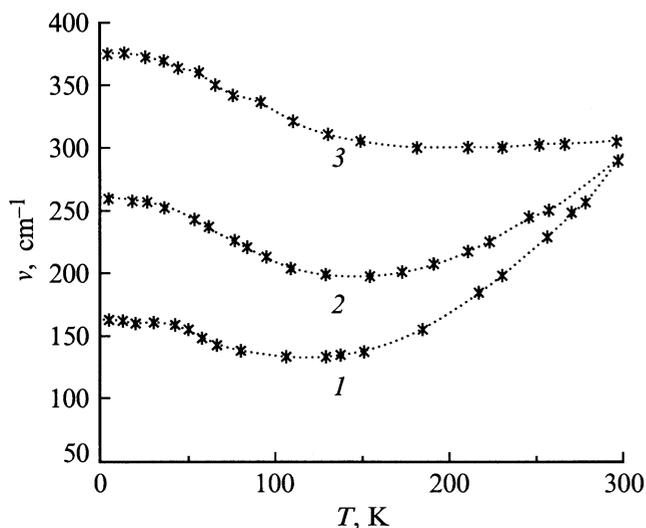


Рис. 2. Температурные зависимости минимума плазменного отражения кристаллов $\text{Bi}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}$ с концентрацией Sn, ат%: 1 — 0.01, 2 — 0.05, 3 — 0.15.

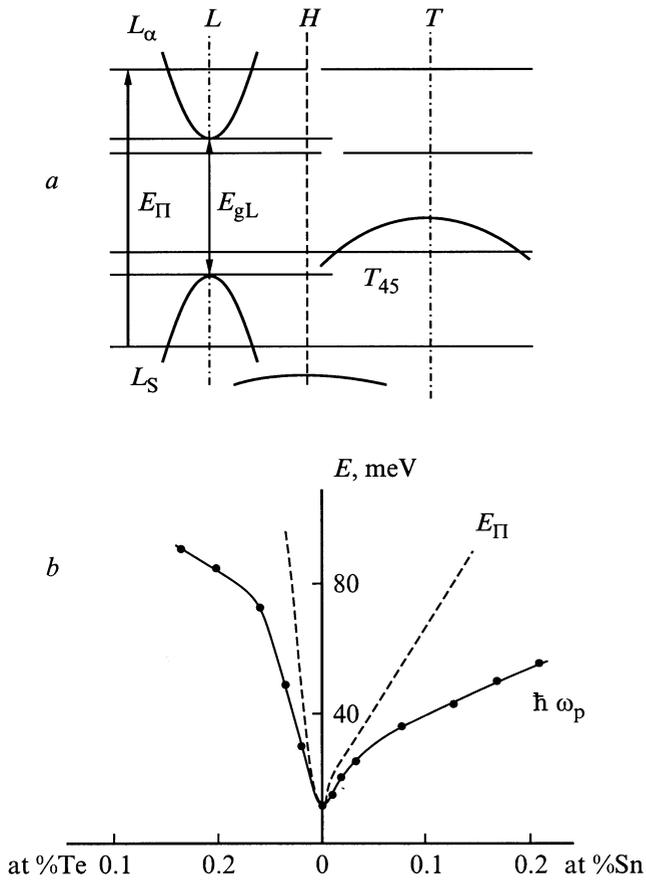


Рис. 3. Зонная схема кристаллов $\text{Bi}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}$ с примерным расположением уровня химического потенциала в зонах (а) и энергия плазменных колебаний $\hbar\omega_p$ и межзонных переходов E_{Π} в зависимости от концентрации и типа легирующей примеси при 80 К (b).

С целью более детального анализа спектры отражения, представленные на рис. 1, обрабатывались с применением дисперсионных соотношений Крамерса–Кронига, что позволило определить значения плазменной частоты ω_p и времени релаксации τ_p . Полученные параметры были использованы в качестве стартовых при расчете спектров отражения в рамках модели Друде в соответствии с выражениями для реальной и мнимой частей диэлектрической функции

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - \tau^{-2}} \right); \quad \varepsilon''(\omega) = \varepsilon_{\infty} \frac{\omega_p^2}{\omega^3 \tau_p}. \quad (1)$$

Результаты расчета совместно с экспериментальными спектрами представлены на рис. 4. Видно, что данная модель не описывает всех особенностей экспериментальных спектров отражения. Наиболее сильные отклонения наблюдаются в коротковолновой области. Имеется также значительный рост высокочастотной диэлектрической проницаемости от 80 до 140 при повышении темпе-

ратуры от 4 до 110 К, что не находит объяснения в рамках представлений о перераспределении свободных носителей заряда в зонах (рис. 3 а) при изменении температуры.

Указанные обстоятельства свидетельствуют о наличии дополнительного, по отношению к плазменному, механизма взаимодействия излучения и кристалла.

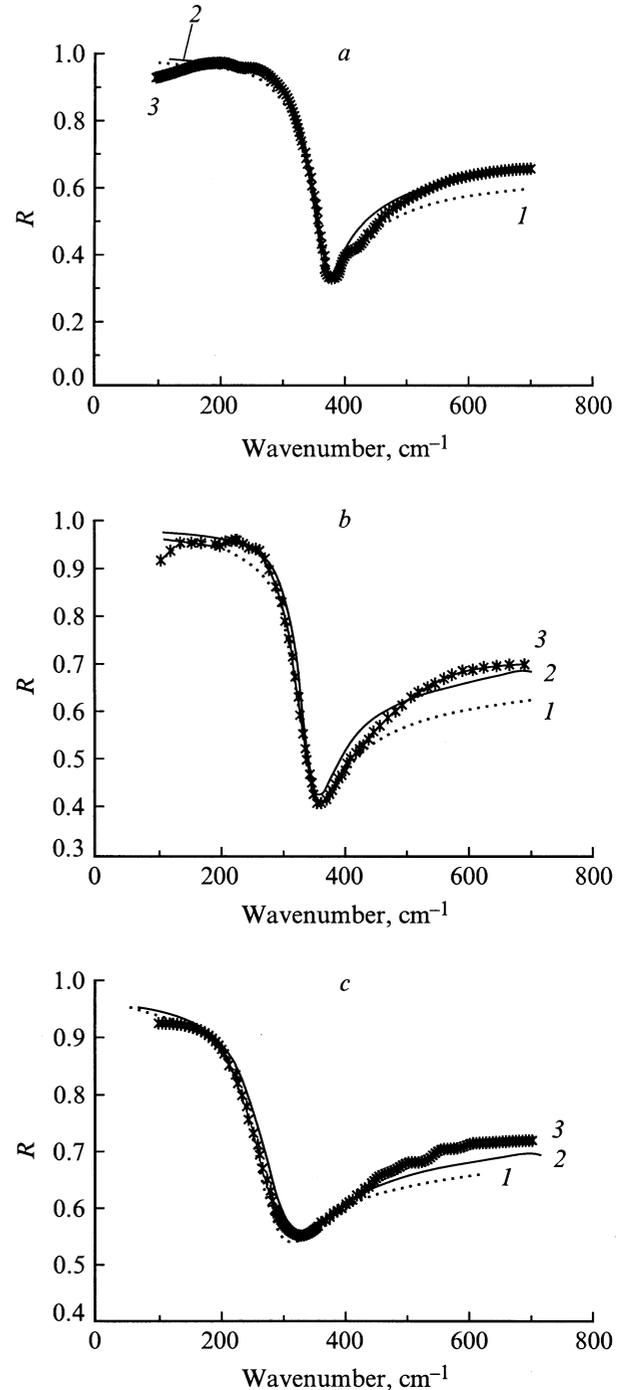


Рис. 4. Спектральные зависимости коэффициента отражения кристалла $\text{Bi}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}(\text{Sn}, 0.15 \text{ ат \%})$ при $T = 4.2$ (а), 55 (b), 110 К (с). 1 — расчет по модели (1), 2 — расчет по модели (2), 3 — эксперимент.

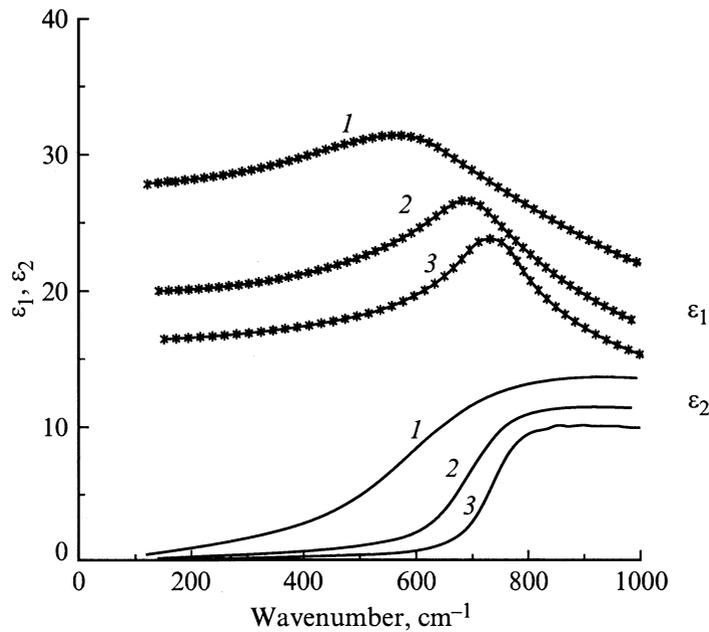


Рис. 5. Действительная (ε_1) и мнимая (ε_2) части диэлектрической функции $\varepsilon_{\text{inter}}(\omega)$, описывающей вклад межзонных переходов, для спектров рис. 4. Расчет по модели (2). T , К: 1 — 110, 2 — 55, 3 — 4.2.

О природе этого механизма можно сделать некоторые выводы из анализа диаграммы (рис. 3, *b*), на которой представлены полученные из экспериментальных спектров значения энергии плазменных колебаний $\hbar\omega_p$ и энергии межзонных переходов E_{Π} в L -точке зоны Бриллюэна, рассчитанные в рамках двухзонной модели с учетом сдвига Бурштейна–Мосса, $E_{\Pi} = E_{gL} + 2E_F$, при изменении концентрации и типа легирующей примеси для $T = 80$ К. Как видно из рисунка, энергия межзонных переходов в исследованных кристаллах $(\text{Bi}_{0.93}\text{Sb}_{0.07})(\text{Sn}, y)$ с $y = 0.05, 0.10, 0.15$, ат % близка к энергии, характерной для высокочастотной части исследованного спектрального диапазона. Очевидно, что при изменении температуры изменяется соотношение энергии плазменных колебаний $\hbar\omega_p$ и энергии межзонных переходов $E_{\Pi} = E_{gL} + 2E_F$. Это приводит к изменению их относительных вкладов в формирование спектров отражения. Как видно из рис. 1, проявление межзонных переходов в спектрах возрастает с повышением температуры, что проявляется в резком увеличении коэффициента отражения в высокочастотной части спектра.

В работах [8,9] диэлектрическая функция $\varepsilon(\omega)$ узкощелевых полупроводников рассчитывалась с учетом аддитивных вкладов от свободных носителей $\varepsilon_{\text{intra}}(\omega)$, межзонных переходов $\varepsilon_{\text{inter}}(\omega)$ и колебаний решетки $\varepsilon_{\text{ph}}(\omega)$. Хотя сплавы висмут–сурьма и обладают малым значением $\varepsilon_{\text{ph}}(\omega)$ вследствие неполярности химической связи, тем не менее в случае сильного сближения плазменных частот и частот оптических фононов, которые соответствуют 100 см^{-1} , расчет оптических функций невозможен без учета колебаний решетки [10]. В настоящей работе, поскольку плазменные частоты достаточно

удалены от частот оптических фононов, для расчета диэлектрической функции использовалось выражение

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'_{\infty} + \varepsilon_{\text{intra}}(\omega) + \varepsilon_{\text{inter}}(\omega), \quad (2)$$

где ε'_{∞} — высокочастотная диэлектрическая проницаемость, учитывающая все удаленные по энергии межзонные переходы, кроме $L_S \rightarrow L_{\alpha}$. Вклад внутризонных переходов в зоне проводимости описывается в рамках модели Друде выражением (1).

Поведение частотной зависимости $\varepsilon_{\text{inter}}(\omega)$ для межзонных переходов, полученное в результате рассмотрения диэлектрической функции в приближении случайных фаз, как подробно показано в [9], описывается выражением

$$\varepsilon_{\text{inter}}(\omega) = \frac{\sqrt{2}e^2(m_c^*m_0)^{1/2}}{\pi\hbar(1+p)} \int G(E)F(E, \omega)dE, \quad (3)$$

где

$$G(E) = f(-pE) - f(E), \quad (4)$$

$$F(E, \omega) = \frac{E^{-1/2}}{E - \hbar(\omega + i\gamma)/(1+p)} + \frac{E^{-1/2}}{E + \hbar(\omega + i\gamma)/(1+p)}, \quad (5)$$

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

$$f(E) = \left[1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) \right]^{-1}. \quad (6)$$

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

Параметры, полученные при моделировании оптических функций сплава $\text{Bi}_{0.93}\text{Sb}_{0.7}(\text{Sn}, 0.15 \text{ ат.}\%)$

T, K	Модель Друде			Модель $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'_{\infty} + \varepsilon_{\text{intra}}(\omega) + \varepsilon_{\text{inter}}(\omega)$			
	$\omega_p, 10^{13} \text{ c}^{-1}$	$\tau_p, 10^{-13} \text{ c}$	ε_{∞}	γ	$E_{\text{П}}$	ε'_{∞}	m_c^*/m_0
4	6.76	1.1	112	30	740	65	0.25
55	6.44	0.9	161	60	700	70	0.35
110	5.3	0.6	183	120	600	75	0.6

Действительная и мнимая части функции $\varepsilon_{\text{inter}}(\omega)$, вычисленные для образцов рис. 4, представлены на рис. 5. При расчетах использовались параметры носителей в L -точке зоны Бриллюэна, определенные в [11] и соответствующие закону дисперсии Мак-Клора [12].

Экспериментальные и теоретические зависимости коэффициента отражения, рассчитанные как в рамках модели Друде (1), так и в рамках аддитивной модели (2), представлены на рис. 4. Рис. 4, *a* свидетельствует о хорошем соответствии спектров, полученных при низких (гелиевых) температурах, модели (2). При более высоких температурах (рис. 4, *b, c*) экспериментальные спектры хотя и описываются в рамках аддитивной модели гораздо лучше, чем в рамках модели Друде, тем не менее полного соответствия получить не удается, что указывает на увеличение роли не учтенных в модели (2) непрямых переходов $T_{45} \rightarrow L_{\alpha}$.

Расчет диэлектрической функции, основанный на условии наилучшего совпадения экспериментальных и модельных кривых с учетом прямых межзонных переходов $L_S \rightarrow L_{\alpha}$, дает возможность определить ряд параметров, таких как энергия переходов, затухание, оценить эффективную массу плотности состояний на уровне Ферми и значение высокочастотной диэлектрической проницаемости. Параметры, полученные при моделировании, приведены в таблице. Найденное в рамках модели (2) значение эффективной массы плотности состояний для сплава $\text{Bi}_{0.93}\text{Sb}_{0.7}(\text{Sn}, 0.15 \text{ ат.}\%)$, равное $0.6 m_0$, также подтверждает, что в сильно легированных акцепторной примесью сплавах велика относительная доля тяжелых носителей H -экстремума (рис. 3, *a*). Наиболее существенный для целей дальнейшего исследования оптических свойств кристаллов висмут–сурьма результат заключается в том, что учет в явном виде вклада межзонных переходов позволяет корректно определить такой важный параметр, как ε_{∞} , а также величину вклада плазмы свободных носителей заряда в диэлектрическую проницаемость. Это расширяет возможность применения метода плазменного отражения для определения эффективных масс и исследования закона дисперсии носителей заряда.

Список литературы

- [1] E. Gerlach, P. Grosse, M. Rautenberg, M. Senske. Phys. St. Sol. (b), **75**, 553 (1976).
- [2] В.Д. Кулаковский, В.Д. Егоров. ФТТ, **15** (7), 2053 (1973).
- [3] Т.М. Лифшиц, А.Б. Ормонт, Е.Г. Чиркова, А.Я. Шульман. ЖЭТФ, **72** (3), 1130 (1977).
- [4] Н.П. Степанов, В.М. Грабов, Б.Е. Вольф. ФТП, **23** (7), 1312 (1989).
- [5] В.М. Грабов, А.С. Мальцев. *Матер. VI Всес. симп. "Полупроводники с узкой запрещенной зоной и полуметаллы"* (Львов, Изд-во Львов. гос. ун-та, 1983) ч. 1, с. 231.
- [6] М.И. Беловолов, В.С. Вавилов, В.Д. Егоров, В.Д. Кулаковский. Изв. вузов. Физика, **2**, 5 (1976).
- [7] В.М. Грабов, Н.П. Степанов, Б.Е. Вольф, А.С. Мальцев. Опт. и спектр., **69** (1), 134 (1990).
- [8] J.G. Broerman. Phys. Rev. B, **5** (4), 397 (1969).
- [9] M. Grynberg, R. Le Toulles, M. Balkanski. Phys. Rev. B, **9** (2), 517 (1974).
- [10] Н.П. Степанов, В.М. Грабов. Опт. и спектр., **84** (4), 581 (1998).
- [11] В.М. Грабов, В.В. Кудачин, А.С. Мальцев. *Матер. VII Всес. симп. "Полупроводники с узкой запрещенной зоной и полуметаллы"* (Львов, Изд-во Львов. гос. ун-та, 1986) ч. 2, с. 167.
- [12] J.W. McClure, K.H. Choi. Sol. St. Commun., **21**, 1015 (1977).

Редактор Л.В. Шаронова

Temperature dependence of plasma reflection spectra of bismuth-antimony crystals

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

Russian State Pedagogical University,
191186 St. Petersburg, Russia

* Transbaikalian State Pedagogical University,
672000 Chita, Russia