

## Плазмон-фонон-поляритоны в легированных акцепторной примесью сплавах висмут—сурьма

© Н.П. Степанов<sup>¶</sup>

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

(Получена 22 октября 2003 г. Принята к печати 4 ноября 2003 г.)

Фононные спектры кристаллов висмута и сплавов висмут—сурьма свидетельствуют о существовании фонон-поляритонов, обусловленных поляризацией валентных электронов, вызывающей смягчение поперечной и увеличение жесткости продольной моды оптических колебаний кристаллической решетки. Легирование сплавов висмут—сурьма акцепторной примесью олова приводит к сближению энергии плазменных колебаний свободных носителей заряда и энергии продольных оптических фононов. В этом случае поведение диэлектрической функции описывается в рамках модели, соответствующей возбуждению плазмон-фонон-поляритонов.

Поведение диэлектрической функции висмута в дальней инфракрасной области спектра определяется в основном свободными носителями заряда [1]. Резонансные частоты валентных электронов, хотя и смещены в инфракрасную область спектра, все еще велики [2]. В этом случае вклад валентных электронов в диэлектрическую функцию вблизи частот, характерных для плазменного резонанса свободных носителей заряда, можно описывать не зависящей от частоты восприимчивостью  $\chi_{vc}$ , мнимой частью которой можно пренебречь:  $\epsilon_\infty = 1 + \chi_{vc} = \text{const}$ . В дальней инфракрасной области в принципе могут существовать резонансы полярных оптических фононов. Оценки, основанные на соотношении атомных масс и масс валентных электронов, показывают, что для решеточных резонансов можно ожидать частоты от 10 до 150  $\text{см}^{-1}$ , т. е. как раз в той области, где расположены плазменные частоты свободных носителей заряда в кристаллах висмута и сплавах висмут—сурьма. В случае исследования оптических функций в непосредственной близости к резонансам кристаллической решетки необходимо учитывать дисперсию, обусловленную особым рода возбуждениями кристалла, которые описывают как фонон-поляритоны [3]. С другой стороны, хорошо известно, что в кристаллах элементов с двумя атомами на элементарную ячейку, по соображениям симметрии, длинноволновые возбуждения решетки не дают вклада в поляризацию [3]. К таким элементам относятся Si, Ge и полуметаллы As, Sb, Bi. Тем не менее ряд результатов, полученных при исследовании спектров оптических функций кристаллов висмута и сплавов висмут—сурьма в дальней инфракрасной области спектра, указывают на активность продольного оптического фонона в висмуте, особенно заметную в случае сближения энергии плазменных колебаний и энергии фононов.

Например, в ходе исследования спектров отражения легированных акцепторной примесью кристаллов  $\text{Bi}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}$  был обнаружен эффект передачи энергии между независимыми анизотропными компонентами

плазменных колебаний через изотропное возбуждение кристалла, частота которого близка к частоте продольного оптического фонона в точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна [4,5]. Информация об активности указанного оптического фонона имеется и в работе [6], где приведены результаты исследования спектров пропускания кристаллов висмут—сурьма. Таким образом, наблюдаемая активность продольного оптического фонона в висмуте требует объяснения.

Известно, что плотная упаковка атомов в кристалле полупроводника приводит к сильному взаимодействию валентных электронов и уменьшению энергии ионизации. При достаточно большой плотности упаковки этот процесс приводит к поляризационной катастрофе — образованию металла. Промежуточное положение полуметаллов предопределяет актуальность задачи о согласованном воздействии всех атомов кристалла на поляризуемость.

Поляризуемость конденсированного вещества можно оценить из энергии ионизации. Это наблюдение нашло отражение в эмпирическом соотношении Мосса  $nE_g = \text{const}$ , связывающего ширину запрещенной зоны  $E_g$  и показатель преломления вещества  $n$ . В сплавах висмут—сурьма указанное соотношение выполняется достаточно хорошо [7].

В указанной работе, посвященной исследованию плазменного отражения от кристаллов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  с  $x = 0, 0.03, 0.065, 0.075, 0.12$ , обнаружено увеличение высокочастотной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_\infty$  в сплавах  $\text{Bi}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}$ , в которых ширина запрещенной зоны в точке  $L$  зоны Бриллюэна минимальна. Известно, что в бинарных сплавах  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  с  $x = 0.04$  при гелиевых температурах наблюдается безщелевое состояние [6]. Увеличение  $\epsilon_\infty$  в сплавах  $\text{Bi}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}$  составляет 30% от значений, характерных для висмута, где  $\epsilon_\infty = 100$ . Факт увеличения высокочастотной диэлектрической проницаемости в кристаллах с минимальной шириной запрещенной зоны свидетельствует об усилении поляризуемости валентных электронов в кристаллах  $\text{Bi}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}$ , что согласуется с соотношением Мосса.

<sup>¶</sup> E-mail: stepanov@academ.chita.ru

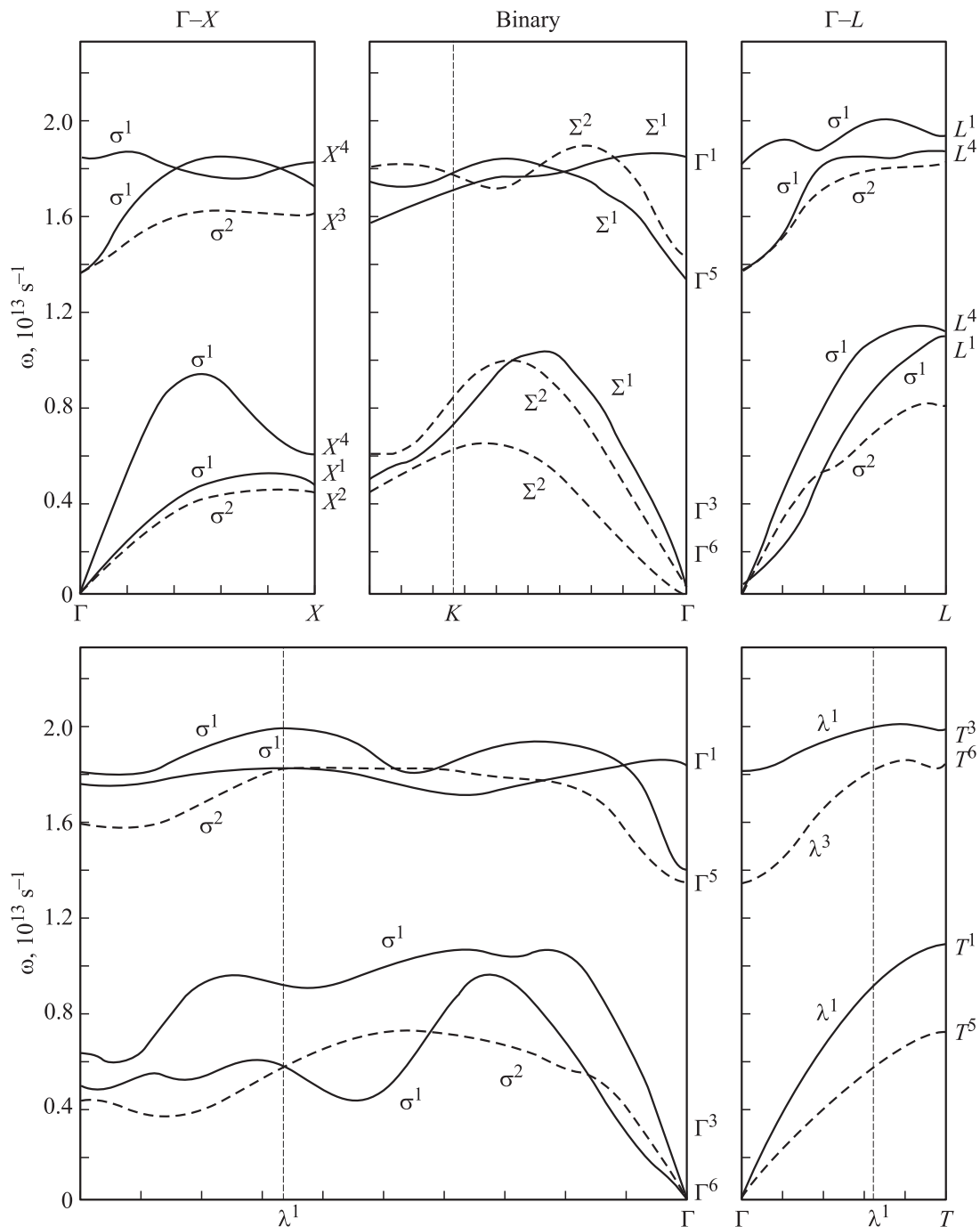
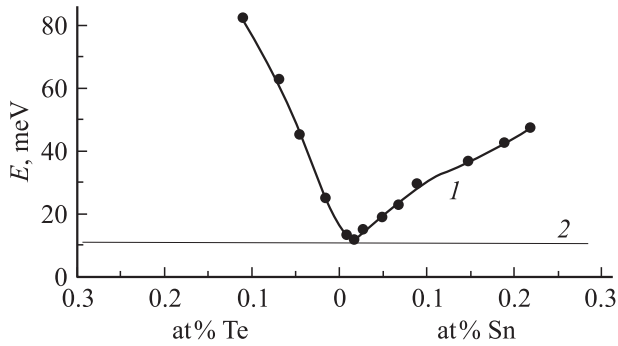


Рис. 1. Фононный спектр кристаллов висмута [8].

За счет высокой поляризуемости валентных электронов электронные и решеточные (фононные) свойства оказываются сильно зависящими друг от друга, что и ведет к образованию поляритонов. Это подтверждается исследованиями фононного спектра висмута, выполненными в работах [8–10]. Энергетический спектр фононов был исследован методом неупругого рассеяния нейтронов в монокристаллах висмута [8,9] и сплава  $\text{Bi}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$  [10]. Наиболее полные данные, полученные в работе [8] для висмута при  $T = 78 \text{ K}$ , представлены

на рис. 1. По данным работы [10], фононный спектр в монокристаллах  $\text{Bi}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$  отличается от фононного спектра висмута не более чем на 3%. Фононные спектры заметно не изменяются с температурой в интервале  $77\text{--}300 \text{ K}$  [9,10].

В кристаллах типа висмута оптические (O) и акустические (A) моды в общем случае нельзя отнести ни к чисто продольным, ни к чисто поперечным, хотя они приближаются к таковым для симметричных направлений [8], в которых их можно считать квазипродольными



**Рис. 2.** Энергия плазменных колебаний в монокристаллах  $\text{Bi}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}$  ( $\vec{K} \perp C_3$ ,  $\vec{E} \parallel C_3$ ,  $T = 80 \text{ K}$ ) (1) и энергия, соответствующая предельной частоте продольных оптических фононов в висмуте (2), в зависимости от концентрации и типа легирующей примеси.

ми (LA, LO) или квазипоперечными (TA, TO) [9]. В тригональном направлении, где условия симметрии более просты, существуют чисто продольная ( $\lambda^1$ -представление) и две вырожденные чисто поперечные моды, соответствующие  $\lambda^3$ -представлению.

Из рис. 1 видно, что частоты продольных оптических фононов  $\omega_L$  в тригональном направлении оказываются больше поперечных  $\omega_T$ . В соответствии с соотношением Лиддана–Сакса–Теллера

$$\frac{\epsilon_s}{\epsilon_\infty} = \frac{\omega_L^2}{\omega_T^2}, \quad (1)$$

что свидетельствует о воздействии поляризации валентных электронов, вызывающей смягчение поперечной и увеличение жесткости продольной моды колебаний кристаллической решетки [3]. Чем больше поляризация валентных электронов, тем больше различия  $\omega_L$  от  $\omega_T$ . Статическое значение диэлектрической функции  $\epsilon_s$  может быть представлено в виде

$$\epsilon_s = 1 + \chi_{v.c.} + \chi_{ph} = \epsilon_\infty + \chi_{ph}. \quad (2)$$

В случае выполнения условия  $\omega_L/\omega_T > 1$  из соотношений (1) и (2) следует  $\chi_{ph} > 0$ , что свидетельствует о возможности возбуждения фонон-поляритонов в висмуте.

В ходе систематических исследований коэффициента отражения кристаллов висмута и сплавов висмут–сурьма, легированных примесями донорного и акцепторного типа [4,5,7], было обнаружено сближение энергии плазменных колебаний с полосой частот оптических фононов, что отражено на рис. 2. В случае сближения энергий элементарных возбуждений электронной и ионной системы кристалла диэлектрическую функцию можно представить в следующем виде:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{f.c.}(\omega) + \epsilon_{v.c.}(\omega) + \epsilon_{ph}(\omega), \quad (3)$$

где  $\epsilon_{f.c.}(\omega)$  — вклад свободных носителей заряда (внутризонные переходы),  $\epsilon_{v.c.}(\omega)$  — вклад связанных носителей заряда (межзонные переходы),  $\epsilon_{ph}(\omega)$  — вклад ионного остова.

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

$$\epsilon'_{f.c.}(\omega) = \epsilon_\infty \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - \tau_p^{-2}} \right), \quad \epsilon''_{f.c.}(\omega) = \epsilon_\infty \frac{\omega_p^2}{\omega^3 \tau_p}, \quad (4)$$

где  $\omega_p$  и  $\tau_p^{-1}$  — частота и затухание плазменных колебаний соответственно.

На частотах ниже края фундаментального поглощения вклад  $\epsilon_{v.c.}(\omega)$  будет соответствовать тому, что оболочка валентных электронов под действием света колеблется по отношению к остову с частотой электромагнитной волны. До тех пор пока влияние межзонных переходов мало,  $\epsilon_{v.c.}(\omega)$  и  $\epsilon_{ph}(\omega)$  можно объединить и рассматривать как возбуждение фонон-поляритонов. Расчет спектральной зависимости вклада фонон-поляритонов может быть выполнен в рамках модели классического осциллятора с дисперсией:

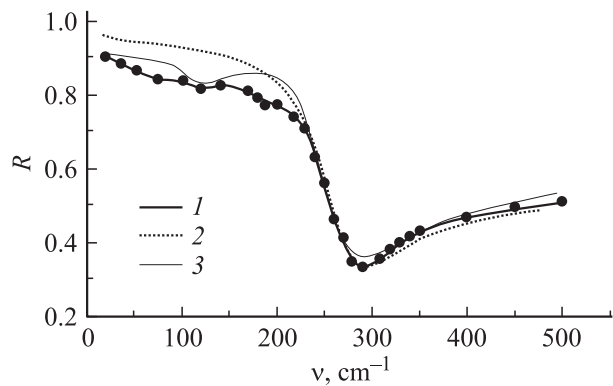
$$\epsilon'_{ph} = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \left[ 1 - \left( \frac{\omega}{\omega_T} \right)^2 \right]}{\left[ 1 - \left( \frac{\omega}{\omega_T} \right)^2 \right]^2 + \left( \frac{\omega}{\omega_T} \right)^2 \left( \frac{\tau_{ph}^{-1}}{\omega_T} \right)^2}, \quad (5)$$

$$\epsilon''_{ph} = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \left( \frac{\omega}{\omega_T} \right) \left( \frac{\tau_{ph}^{-1}}{\omega_T} \right)}{\left[ 1 - \left( \frac{\omega}{\omega_T} \right)^2 \right]^2 + \left( \frac{\omega}{\omega_T} \right)^2 \left( \frac{\tau_{ph}^{-1}}{\omega_T} \right)^2},$$

где  $\tau_{ph}^{-1}$  — затухание фононного осциллятора [3].

Результаты расчета коэффициента отражения в рамках аддитивной модели (3) приведены на рис. 3. Как видно из рисунка, удается удовлетворительно описать спектральный ход коэффициента отражения в большей части исследованного интервала частот.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что необходимость расчета диэлектрической функции, учитывающей вклад фонон-поляритонов, возникает только



**Рис. 3.** Спектр отражения образца  $\text{Bi}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}(\text{Sn})$  с содержанием Sn 0.1 at%. 1 — эксперимент при  $\vec{K} \perp C_3$ ,  $\vec{E} \parallel C_3$ ,  $T = 80 \text{ K}$ ; 2 — расчет по модели Друде (4); 3 — расчет в рамках аддитивной модели (3).

в кристаллах сплавов  $\text{Bi}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}$ , отличающихся аномально малыми значениями ширины запрещенной зоны в точке  $L$  зоны Бриллюэна, что, как уже было отмечено, приводит к увеличению поляризуемости валентных электронов. Сближение в этих кристаллах частот плазменного резонанса свободных носителей заряда и частоты оптических фононов, осуществляющееся при легировании примесью акцепторного типа, приводит к образованию возбуждения, известного как плазмон-фонон-поляритоны. Здесь термин „плазмон“ означает, что в образовании поляритона участвуют свободные носители заряда. Возникновение плазмон-фонон-поляритонов в случае сближения энергии плазменных колебаний и оптических фононов является закономерным процессом, обусловленным тем, что энергия, аккумулированная электронным газом в виде продольных колебаний плотности электрического заряда (плазменных колебаний), будет наиболее эффективно диссипирована в колебания кристаллической решетки через возбуждение продольных оптических фононов.

## Список литературы

- [1] E. Gerlah, P. Grosse, M. Rautenberg, M. Senske. Phys. St. Sol. (b), **75**, 553 (1976).
- [2] W.S. Boyle, A.D. Brailsford. Phys. Rev., **120**, 1943 (1960).
- [3] П. Гроссе. *Свободные электроны в твердых телах* (М., Мир, 1982).
- [4] Н.П. Степанов, В.М. Грабов. Опт. и спектр., **84**, 581 (1998).
- [5] В.М. Грабов, Н.П. Степанов. ФТП, **35**, 155 (2001).
- [6] Т.М. Лифшиц, А.Б. Ормонт, Е.Г. Чиркова, А.Я. Шульман. ЖЭТФ, **72**, 1130 (1977).
- [7] В.М. Грабов, В.В. Кудачин, А.С. Мальцев, Н.П. Степанов. Изв. вузов СССР. Физика, **3**, 76 (1990).
- [8] F.E. Macfarlane. J. Phys. Chem. Sol., **32**, 989 (1971).
- [9] I.L. Yarnell, I.L. Warren, R.G. Wenzel, S.H. Koenig. IBM J. Res. Dev., **8**, 234 (1964).
- [10] J. Sosnowski, S. Bednarski, W. Buhner, F. Czachor, E. Maliszewski. Phys. St. Sol. (b), **104**, 97 (1981).

*Редактор Т.А. Полянская*

## Plasmon-phonon-polaritons in bismuth–antimony crystals doped with an acceptor impurity

*N.P. Stepanov*

Chernyshevski State Teachers' Training University,  
672000 Chita, Russia