

ФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ
И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПРИБОРОВ

Ю. И. УХАНОВ

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Под редакцией В. М. ТУЧКЕВИЧА



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА 1977

Оптические свойства полупроводников. Ю. И. Уханов. Монография. Главная редакция физико-математической литературы изд-ва «Наука», М., 1977.

Оптические методы исследования позволяют изучать физические свойства полупроводников и независимо от других методов точно определять их характеристические параметры

В настоящей монографии творчески обобщены последние результаты экспериментальных исследований оптических свойств полупроводников на примере трех групп материалов, элементарные полупроводники (Ge, Si), соединения A_3B_5 (InSb, InAs, GaAs и другие), соединения A_2B_6 (PbS, PbSe, PbTe). Эти материалы полно раскрывают особенности структуры электронных спектров полупроводников, наиболее детально исследованы и широко применяются в полупроводниковых приборах. Большое внимание в монографии уделено описанию методик экспериментального исследования спектров отражения и прозрачности в области длин волн от ультрафиолетовой до далекой инфракрасной

Краткое рассмотрение теории явлений позволяет читателю сделать вывод о возможностях метода и точности измеряемых с его помощью параметров полупроводника

Рисунков 157, таблиц 14, библиографических названий 139.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора	5
Предисловие	7
Глава 1 Экспериментальная техника	9
§ 1.1. Источники оптического излучения	9
§ 1.2. Приемники излучения	13
§ 1.3. Монохроматоры	20
§ 1.4. Поляризация электромагнитного излучения	34
Глава 2 Оптические константы	54
§ 2.1. Распространение электромагнитного излучения в проводящей среде при отсутствии внешних полей	54
§ 2.2. Экспериментальные методы определения оптических констант	58
§ 2.3. Экспериментальные установки для измерения отражения и прозрачности при нормальном падении	80
Глава 3 Энергетические спектры и взаимодействие света с веществом	102
§ 3.1. Структуры энергетических зон кристаллов	102
§ 3.2. Поглощение кристаллом	117
Глава 4 Область вакуумного ультрафиолета	121
§ 4.1. Возбуждение электронов заполненных валентной и более глубоких зон	121
Глава 5 Межзонные оптические переходы в чистых кристаллах	139
§ 5.1. Прямые межзонные переходы	139
§ 5.2. Непрямые переходы	174
§ 5.3. Экситонное поглощение	187
Глава 6 Влияние примесей на спектр основного поглощения	196
§ 6.1. Переходы примесь — зона	196
§ 6.2. Переходы, включающие комплексы	209
§ 6.3. Спектр основного поглощения сильнолегированных полупроводников	213

Глава 7 Взаимодействие света со свободными носителями . . .	239
§ 7.1 Спектры отражения	244
§ 7.2 Спектры поглощения	264
Глава 8 Внутризонные переходы	280
§ 8.1 Спектры внутризонного поглощения	280
Глава 9 Взаимодействие света с кристаллической решеткой	297
§ 9.1 Спектр колебаний решетки	297
§ 9.2 Однофононный резонанс (полоса остаточных лучей)	305
§ 9.3 Плазмон-фононный резонанс	330
§ 9.4 Многофононное поглощение света	338
Заключение	356
Литература	357
Предметный указатель	364

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

Экспериментальному и теоретическому исследованию оптических свойств полупроводников в последние два десятилетия посвящено большое число работ, позволивших получить надежные сведения о физических свойствах различных полупроводниковых материалов. Именно на основании изучения спектров оптического поглощения и отражения впервые были определены энергетические зазоры в запрещенной зоне германия и кремния, обнаружена тонкая структура валентной зоны, получены сведения о фононном спектре кристаллов.

Количество исследований оптических свойств полупроводников непрерывно растет, предлагаются новые методы, расширяется круг изучаемых материалов, применяются более совершенные оптические приборы, поэтому обзоры и монографии, периодически издаваемые за рубежом и в нашей стране, не могут сколь-нибудь полно отразить результаты всех работ.

Книга Ю. И. Уханова «Оптические свойства полупроводников» содержит обзор главным образом экспериментальных работ, в которых изучались спектры отражения и прозрачности в области от вакуумного ультрафиолета до интервала длинных инфракрасных волн в полупроводниках четвертой группы, соединениях третьей — пятой и четвертой — шестой групп. Выбор материалов определен в значительной степени интересами автора, который много занимался экспериментальным исследованием оптических свойств именно этих материалов в инфракрасном диапазоне длин волн. Полученные им оригинальные сведения помещены в ряде глав книги, и, наряду с данными других авторов, позволяют делать достоверные выводы о структуре зон, величинах эффективных масс, энергиях фононов в различных точках зоны Бриллюэна.

В книге не рассматривается влияние на оптические свойства полупроводников магнитного, электрического и других внешних полей. По-видимому, можно оправдать желание автора более подробно рассмотреть только оптические свойства полупроводников, поскольку в изданных до сих пор книгах экспериментальные результаты исследования оптических свойств полупроводников представлены в более скромном объеме. Особенно подробно в книге обсуждаются методики исследования оптических свойств полупроводников, приготовления тонких свободных пластинок полупроводниковых материалов, методы получения монохроматических линейно-, циркулярно-поляризованных инфракрасных лучей в широком диапазоне длин волн. Эти методики в большинстве монографий по оптическим свойствам полупроводников не обсуждаются, они рассеяны по различным журнальным статьям, на их поиск необходимо затратить значительные усилия, а без знания этих методик невозможно представить условия эксперимента и воспроизвести результаты.

Книга будет представлять интерес для широкого круга читателей — от научных работников и инженеров, занимающихся изучением физических свойств полупроводников и разработкой новых полупроводниковых приборов, до аспирантов и студентов, изучающих курс физики твердого тела.

В. М. Тучкевич

ПРЕДИСЛОВИЕ

Оптический диапазон по механизмам взаимодействия света с кристаллом может быть условно разделен на пять интервалов. В первом, самом коротковолновом интервале особенности спектров поглощения и отражения связаны с возбуждением оптических переходов из глубоких зон в зону проводимости, во втором — с возбуждением электронов заполненной валентной зоны. В третьем интервале энергия, поглощаемая кристаллом, затрачивается на оптические переходы между абсолютными экстремумами валентной зоны и зоны проводимости. В четвертом интервале свет взаимодействует с кристаллом при помощи нескольких механизмов, главным из которых является процесс внутрizonных оптических переходов, который в случае простой (вырожденной) зоны сводится к взаимодействию света со свободными носителями частично заполненной зоны. Наконец, в пятом интервале механизмом, ответственным за поглощение, является процесс оптического возбуждения колебаний решетки. Этот механизм даст основную резонансную полосу, где коэффициент отражения близок к единице (полоса остаточных лучей), если возбуждается лишь пара оптических фононов (поперечный и продольный). При многофононном суммарном механизме возбуждения возникают более коротковолновые полосы, лежащие в четвертом интервале энергии. Слабые разностные полосы многофононного спектра поглощения расположены в более длинноволновой области относительно полосы остаточных лучей.

Исследование оптических свойств различных полупроводниковых материалов велось широким фронтом параллельно и независимо от изучения других свойств. На основании анализа спектров оптического отражения и прозрачности надежно определены важнейшие характеристические параметры: ширина запрещенной зоны и энергии других зазоров в зонной диаграмме полупроводника, эффективная масса электронов и дырок, их по-

движность, энергии оптических и акустических фононов, высокочастотная и низкочастотная диэлектрические проницаемости. Причем не только определены энергетические зазоры в экстремальных точках электронного и фононного спектров, но и однозначно установлено положение этих экстремальных точек в волновом пространстве зоны Бриллюэна. Выявлена зависимость эффективной массы от температуры кристалла и от концентрации свободных носителей (электронов или дырок) в зоне, на основании чего определен закон дисперсии в зоне вдали от экстремальной точки.

Необходимость написания настоящей книги была осознана автором еще в 1966 г. при чтении курса лекций по физике полупроводников студентам пятого курса радиофизического факультета Ленинградского политехнического института имени М. И. Калинина, поскольку рекомендованные студентам монографии Мосса [1], Смита [2], Вавилова [3] содержали экспериментальный материал лишь первых исследователей, а в период 1964—1966 гг. были получены обширные сведения по оптическим свойствам разнообразных полупроводниковых материалов, которые были разбросаны по страницам различных отечественных и зарубежных научных журналов. Позже вышли книги Тауца [4], Филипса [5], Фэна [6], Рывкина [7], которые содержали исчерпывающие обзоры работ, но лишь по узкому диапазону длин волны [4—6], либо давали лишь общий подход к исследованию оптических свойств полупроводников [7].

В цитированных выше книгах описанию экспериментальных установок и методик оптических исследований не уделялось, по мнению автора, достаточного внимания для того, чтобы начинающий экспериментатор мог понять главную «тонкость» измерения той или другой физической величины с надлежащей точностью.

Автор признателен за плодотворное обсуждение конспектов лекций [8] Ю. К. Шалабутову, Ю. В. Шмарцеву и Б. П. Захарчене, а также В. М. Тучкевичу, чьи критические советы позволили в значительной степени улучшить содержание книги. Автор отчетливо представляет, что предлагаемая книга далека от совершенства, и с готовностью примет замечания читателя.

Ю. Уханов

ГЛАВА I

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА

Оптический диапазон электромагнитного излучения находится в области от 0,01 до 2000 *мкм* и подразделяется на три поддиапазона: ультрафиолетовый (от 0,01 до 0,4 *мкм*), видимый (от 0,4 до 0,8 *мкм*), инфракрасный (от 0,8 до 2000 *мкм*). С коротковолновой стороны оптический диапазон граничит с областью рентгеновских лучей, а длинноволновая граница примыкает к диапазону радиоволн.

§ 1.1. Источники оптического излучения

Для создания электромагнитного излучения оптического диапазона применяются различные источники, поскольку интервал длин волн, излучаемых определенным источником, обычно составляет лишь незначительную долю всего оптического диапазона.

Источники непрерывного спектра. Нагретые твердые или жидкие тела излучают непрерывный спектр; структура спектра зависит от материала излучателя, поэтому в качестве эталонного источника принимается абсолютно черное тело, которым является отверстие в полости с температурой внутри $T^{\circ}\text{K}$. Практический вариант черного тела показан схематически на рис. 1.1. На рис. 1.2 изображены спектры излучения, т. е. зависимости лучистой способности $\Gamma_{\lambda T}$ от длины волны λ при трех температурах. На этом же рисунке показаны длины волн λ , соответствующие максимумам $\Gamma_{\lambda \text{max}}$ в спектре излучения, а также написаны законы излучения абсолютно черного тела.

Закон Стефана — Больцмана — Полная лучистая энергия E , излучаемая с единицы поверхности в единицу

времени (площадь, ограниченная зависимостью $r_{\lambda T} = f(\lambda)$ и осью длин волн, рис. 1.2), пропорциональна абсолютной температуре в четвертой степени. Коэффициент пропорциональности $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-5} \text{ эрг}/(\text{сек} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{°K}^4)$.

Закон Вина. Произведение температуры полости абсолютно черного тела на длину волны, соответствующую максимуму в спектре излучения при этой температуре,

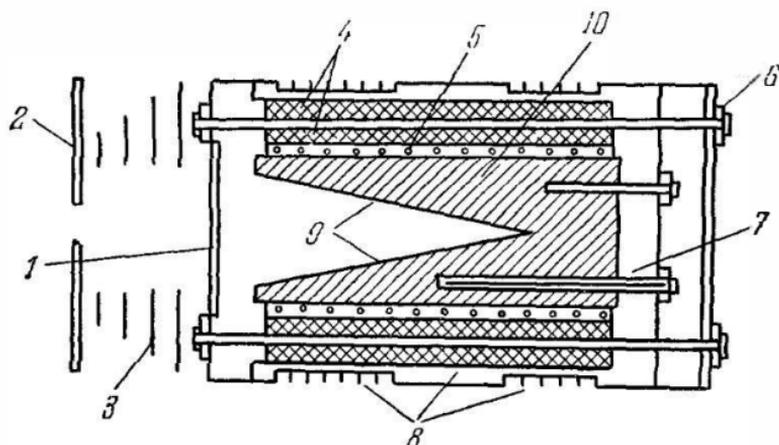


Рис. 1.1. Конструктивное оформление абсолютно черного тела [1.1]: 1—окно; 2—диафрагма; 3—дополнительные диафрагмы; 4—теплонизоляция; 5—нагреватель; 6—корпус; 7—термистор; 8—охлаждающие ребра; 9—конус 15°; 10—медь.

есть величина постоянная. Если измерять температуру в $^{\circ}\text{K}$, а длину волны в микронах, то эта постоянная будет равна $2898 \text{ мкм} \cdot \text{°K}$.

Закон Михельсона. Лучеиспускательная способность $r_{\lambda, \text{max}}$ (в максимуме спектра излучения) пропорциональна температуре излучающей полости в пятой степени. При повышении температуры спектр становится более селективным, т. е. большая часть лучистой энергии E излучается вблизи λ_{max} , в то время как в длинноволновой области энергия увеличивается значительно слабее, чем $\propto T^5$.

В большинстве экспериментов необходимо получить наибольшую температуру источника, т. е. довести температуру тела до максимально возможного значения. При нагревании твердых и жидких тел в атмосферных условиях верхний предел температуры определяется активностью вещества по отношению к кислороду, поэтому

накаливаемая нить помещается в откачанный или наполненный инертным газом баллон под нормальным, а иногда и повышенным давлением с целью уменьшить испарение нагреваемого вещества. Чтобы вывести пучок лучей к объекту исследований, баллон должен иметь окно, прозрачное для той части спектра, в которой выполняются измерения. В табл. 1.1 [1.2] дана сводка областей прозрачности материалов, наиболее распространенных в лабораторной практике. Здесь также указана растворимость этих материалов в воде, что весьма существенно, так как защитные пластины из гигроскопичных хрупких материалов NaCl, CsI и др. следует в процессе измерений тщательно оберегать от температурных перепадов и паров воды.

В видимом и ультрафиолетовом диапазонах (см. табл. 1.1) плавный кварц (SiO_2) прозрачен, поэтому для такой области длин волн баллоны накаливаемых источников изготавливаются полностью из кварца. Для видимого и ближнего инфракрасного диапазона (до 2,5 мкм) вполне удобны стеклянные баллоны. Однако для более длинноволновой области газополные накаливаемые источники типа черного тела малоэффективны, так как здесь излучательная способность растет с температурой слабо и удобнее нагревать источник в обычных атмосферных условиях до температуры, при которой окисление еще идет медленно.

В серийных спектрометрах ИКС-12, -14, -21 источником излучения является штифт Глобара (силитовый стержень при $T \approx 1500^\circ\text{C}$). В длинноволновой области ($\lambda > 20 \text{ мкм}$) лучеспускание силитового стержня выше, чем черного тела. В приборе ИКС-11 источником

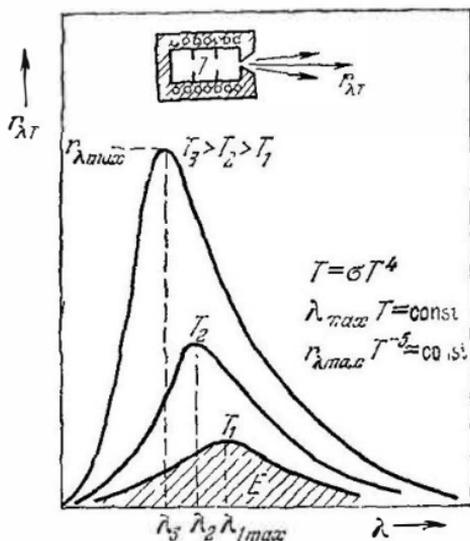


Рис. 1.2. Спектры лучеспускательной способности абсолютно черного тела [8].

Таблица 1.1

Области прозрачности и растворимость в воде
некоторых материалов

Материал	Области прозрачности, мкм	Растворимость в воде, г/л
Алмаз II типа	0,2—4,0; 6—500	Нерастворим
Кварц	0,185—4; 100—500	Нерастворим
Стекло	0,3—2,5	Нерастворим
LiF	0,12—6; 100—500	2,7 (18 °С)
CaF ₂	0,12—9	0,016 (18 °С)
NaCl	0,20—17; 100—500	357 (0 °С)
KBr	0,21—28; 100—500	535 (0 °С)
CsJ	0,24—50	440 (0 °С)
KRS-5	0,5—40	0,5 (20 °С)
Se	0,6—25	Нерастворим
Si	1,2—20	Нерастворим
Ge	2,0—20	Нерастворим
InSb	7—16	Нерастворим

является штифт Нерста — трубочка из окислов редкоземельных элементов. Спектр излучения этого штифта подобен спектру излучения силитового стержня, однако в работе он менее удобен, так как его проводимость при комнатной температуре очень низка; чтобы через него тек достаточный для разогрева до рабочей температуры ($\approx 1400^\circ\text{C}$) электрический ток, его необходимо предварительно нагреть, например, газовой горелкой до $\sim 1000^\circ\text{C}$. В далекой инфракрасной области ($\lambda > 50$ мкм) в качестве источников могут применяться ртутная лампа высокого давления в кварцевом баллоне, а также черпная платиновая лента, нагреваемая электрическим током. Интенсивность излучения этих источников лишь немного больше, чем силитового стержня, поэтому для удобства в работе в большинстве современных длинноволновых спектрометров источником является силитовый стержень.

В качестве источников непрерывного спектра в ультрафиолетовой области применяют некоторые типы разрядов. Если между двумя тугоплавкими металлическими электродами, помещенными в проточную дистиллированную воду, проходит сильный конденсированный искровой разряд, то он дает непрерывный спектр, простирающийся

до области длин волн короче 2000 Å. Однако этот источник не очень однороден по интенсивности и нестабилен. Более контролируемым источником является некодсигнированный разряд при напряжении около 1000 в и промышленной частоте в разрядной трубке, содержащей водород, при давлении 1—2 тор. Если погрузить трубку диаметром 1 см и длиной 20—30 см в проточную холодную воду, то при токе в несколько ампер испускается непрерывный спектр высокой интенсивности, равномерно простирающийся от 3500 до 1200 Å.

Для вакуумной далекой ультрафиолетовой области от 900 до 600 Å применяется разряд при большой силе тока в водороде или гелии.

§ 1.2. Приемники излучения

Поскольку оптический диапазон занимает широкий интервал длин волн, от 100 Å до 2 мм, то для регистрации излучения в различных участках этого диапазона применяются устройства, чувствительность которых максимальна. Успехи экспериментальной оптики в значительной мере обязаны эффективным приемникам, поэтому разработке приемных устройств с максимальной чувствительностью посвящено большое количество теоретических и экспериментальных работ, обзор которых можно найти в монографиях [1.3—1.5] и статьях [1.6, 1.7].

Характеристики приемников. При выборе приемника для определенного эксперимента необходимо учитывать условия, в которых ему придется работать. Для этого используются различные характеристические параметры приемников.

Спектральная характеристика. В большинстве случаев приемники чувствительны к излучению в определенном интервале длин волн. Этот интервал определяется либо природой эффекта преобразования энергии электромагнитного излучения в другой вид энергии, либо спектральной характеристикой прозрачности окон, защищающих приемную площадку детектора от внешних воздействий, и т. д. Тепловые приемники (термопары, болометры, оптико-акустические приемники и др.), в принципе неселективны, однако их конструкции включают защитные окна, которые и определяют рабочую область

Характеристические параметры фотоприемников

Тип приемника	Т°К	Размер чувствительной поверхности, см ²	Темновое сопротивление, Ом	λ_{\max} , мкм	λ_c , мкм	D^* , см·гц ^{1/2} /вт		τ , сек
						λ_{\max} , 900 гц	500°К, 900 гц	
PbS	295	$10^{-3} \times 0,8$	10^6	2,5	2,8	$1 \cdot 10^{11}$	$7 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^{-4}$
	195	$10^{-3} \times 0,5$	$3 \cdot 10^6$	2,7	3,3	$3 \cdot 10^{11}$	$7 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^{-4}$
	77	$10^{-3} \times 0,5$	10^7	3,2	3,7	$1,2 \cdot 10^{12}$	$5 \cdot 10^9$	$3 \cdot 10^{-3}$
InSb	295	$0,05 \times 0,5$	10	6,3	7,6	$3 \cdot 10^8$	10^6	$> 2 \cdot 10^{-7}$
	195	$0,05 \times 0,2$	10^2	5,1	6,4	$2 \cdot 10^9$	$5 \cdot 10^6$	$> 2 \cdot 10^{-7}$
	77	$0,03 \times 0,5$	10^3	5,0	5,6	$5 \cdot 10^{10}$	$9 \cdot 10^9$	$> 2 \cdot 10^{-7}$
Ge+Au, Sb	77	$0,05 \times 0,5$	$5 \cdot 10^6$	2,0	3,0	$2 \cdot 10^{11}$	$3 \cdot 10^{10}$	10^{-4}
Ge+Cd	20	$0,05 \times 0,5$	—	16	23	$4 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^{10}$	$> 10^{-6}$
Ge+Cu	5	$0,05 \times 0,5$	10^6	24	29	$5 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^{10}$	$> 10^{-6}$
Ge+Zn	5	$0,05 \times 0,5$	10^6	36	40	$2 \cdot 10^{10}$	$5 \cdot 10^9$	$> 10^{-8}$
Термистор	295	$0,01 \times 0,5$	$2 \cdot 10^6$	Равномерно		$8 \cdot 10^9$	$8 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^{-1}$
ОАП	295	$\varnothing 0,6$	—	Равномерно		$2 \cdot 10^9$ (10 гц)	$2 \cdot 10^9$ (10 гц)	10^{-2}
Термоэлемент	295	$0,01 \times 0,3$	10	Равномерно		$2 \cdot 10^8$ (15 гц)	$2 \cdot 10^8$ (15 гц)	10^{-2}
Угольный болометр	2	$0,1 \times 2$	10^5	Равномерно		$4,3 \cdot 10^{10}$ (13 гц)	$4,3 \cdot 10^{10}$ (13 гц)	10^{-2}

длин волн этих детекторов. Приемники, основанные на внешнем или внутреннем фотоэффекте, селективны. Длины волн, соответствующие максимуму чувствительности λ_{\max} и «красной» границе λ_c , даны в табл. 1.2.

Постоянная времени τ . Эта величина численно равна времени, в течение которого после начала освещения приемника фототок увеличивается в $e \approx 2,7$ раза. Она у разных типов детекторов различна, как видно из табл. 1.2.

Интегральная чувствительность. Она равна отношению фотоответа, выраженного в вольтах, к полной энергии, выраженной в ваттах, лучистого потока от абсолютно черного тела при определенной температуре.

Энергетический порог P_{\min} . Эта величина определяет плотность энергии лучистого потока и соответствует напряжению фотоответа, равного напряжению шумов приемного устройства.

Чувствительность D приемника. Она является величиной, обратной P_{\min} . Если чувствительность D привести к ширине полосы пропускания Δf усилителя электрического сигнала приемника в 1 гц и к единице приемной площади приемника S , то приведенная чувствительность выразится формулой

$$D^* = D(S \Delta f)^{1/2} = \frac{(S \Delta f)^{1/2}}{P_{\min}}$$

Эта величина особенно часто применяется в качестве характеристического параметра детекторов инфракрасного диапазона (см. табл. 1.2).

Ультрафиолетовый диапазон. Термопары. Часто требуется измерить абсолютное значение энергии излучения, для чего необходимо использовать приемник с эталонной чувствительностью в заданном интервале длин волн. Термопара, несмотря на ее низкую чувствительность в ультрафиолетовом диапазоне, является наиболее удобным приемником, поскольку ее чувствительность слабо зависит от длины волны и может быть достаточно легко проверена по стандартному источнику излучения (абсолютно черному телу) в видимом диапазоне.

Фотоэлементы и фотоумножители [1.3]. Для крайнего (вакуумного) ультрафиолетового диапазона обычно применяются фотоэлементы и фотоумножители открытого и

закрытого типа, т. е. с общим или автономным вакуумом $\sim 10^{-5}$ тор. В первом случае кванты излучения воздействуют непосредственно на фотокатод умножителя, а во втором — защитное входное окно умножителя покрывается слоем люминофора, который под действием квантов крайнего ультрафиолетового диапазона испускает лучи, проходящие сквозь защитное стеклянное окно фотоумножителя. Из широкого класса люминофоров, применяемых для этой цели (терфенил, коронен, антрацен, люмоген и др.), наиболее распространенным является свежеприготовленный слой салициловокислого натрия, так как он обладает почти постоянным квантовым выходом в области 400—3400 Å.

Вследствие большой чувствительности умножителей закрытого типа к длинноволновой рассеянной составляющей спектра, в области длин волн короче 1000 Å наиболее оптимальными являются умножители открытого типа, причем здесь используется объемный фотоэффект, квантовый выход которого, во-первых, выше поверхностного и, во-вторых, что очень существенно, не зависит от состояния поверхности.

Газовые и кристаллические счетчики. Они могут применяться в качестве неселективных (чувствующих почти одинаково хорошо весь изучаемый диапазон длин волн) и селективных (реагирующих лишь на определенную область длин волн, шириной которой можно управлять, пользуясь разнообразными фильтрами и люминофорами). Для регистрации квантов ультрафиолетового диапазона могут использоваться также и фотоэмульсии с низким содержанием желатина (он сильно поглощает кванты ультрафиолетового диапазона) или сенсibilизированные люминофором.

Видимый диапазон. Регистрация излучения с длиной волн от 0,4 до 0,8 мкм (4000—8000 Å), по-видимому, наиболее оснащена приемниками, поскольку эта область экспериментально изучается почти со времен Ньютона уже не только визуально, но и с помощью объективных детекторов, начиная с термопары. Теперь для этой области созданы высокочувствительные фотоэлементы и фотоумножители, использующие внешний фотоэффект, а также различного рода фотоспротивления и фотодиоды, основанные на внутреннем фотоэффекте в твердом теле.

С данными этих приемников можно ознакомиться в табл. 1.2.

Инфракрасный диапазон. За последние двадцать лет приемники длинноволнового излучения получили существенное развитие особенно в направлении уменьшения инерционности, что было необходимо для регистрации быстроменяющихся процессов, сопровождаемых излучением инфракрасных лучей, а также для повышения надежности специальных измерений модулированным пучком.

В этой области длин волн, как и в коротковолновых участках, для абсолютных измерений применяются *неселективные приемники*, например вакуумный термоэлемент, болометр, термистор и оптико-акустический приемник. Почти равномерная чувствительность этих приемников обеспечивается близким к единице коэффициентом поглощения приемной поверхности, область длин волн определяется прозрачностью материала защитной пластинки окна.

Термоэлемент состоит из двух слоев различных металлов (висмута — сурьмы, висмута — теллура). Толщина пластинок не превышает нескольких микрон для увеличения чувствительности. Для этой же цели они помещаются в вакуум. Приемная поверхность термопары чернится для увеличения коэффициента поглощения. Вторая пара соединяется последовательно с первой, экранируется от излучения и служит для компенсации изменений окружающей температуры. Постоянная времени термопар равна нескольким миллисекундам при площади $0,5 \times 5 \text{ мм}^2$. Пороговая энергия не превышает 10^{-10} вт . Сопротивление термопары составляет $\sim 10 \text{ ом}$.

Болометр. Он представляет собой металлическое сопротивление, величина которого изменяется под действием тепла лучистого потока, или практически — не что иное, как металлическую (термистор-полупроводниковую) пленку толщиной доли микрона или несколько микрон с приемной площадью $0,5 \times 5 \text{ мм}^2$. Постоянная времени вакуумного болометра обычно несколько меньше, чем у термопары, и составляет $\sim 10^{-3} \text{ сек}$. Внутреннее сопротивление $\sim 10^6\text{—}10^7 \text{ ом}$.

Оптико-акустический приемник. ОАП — в отечественной литературе, или приемник Голся — в зарубежной,

основан на эффекте расширения газа под действием тепла лучистого потока. Пучок лучей через входное окно диаметром 3—5 мм из CaF_2 , SiO_2 (кварц), KBr , CsJ падает на пористую пленку, образующую переднюю стенку камеры с криптоном, почти полностью поглощается этой пленкой и передает тепло газовому объему, который при этом расширяется и деформирует заднюю пленочную стенку камеры.

Для того чтобы амплитуда прогиба задней стенки была максимальной, объем камеры, диаметр и толщина пленки выбираются такими, при которых частота колебаний пленки и газового объема совпадали бы с частотой модуляции ~ 10 гц лучистого потока. Для преобразования механических колебаний в электрические применена оптическая часть, расположенная сзади приемной камеры. Энергетический порог ОАП достигает 10^{-10} вт, он ограничивается тепловым шумом, возникающим при теплообмене между газом и стенками камеры.

Селективные приемники ИК-излучения. К ним относятся фотоэлементы, фотоумножители, фотоспротивления, а также другие, менее распространенные приемники излучения. Фотоэлементы и фотоумножители, основанные на внешнем фотоэффекте, имеют высокую чувствительность, однако максимальная длина волны λ_c («красная» граница фотоэффекта) не превышает 1,2 мкм, поэтому фотоэлементы и фотоумножители применяются лишь при исследованиях в ближайшем (к видимому) участке инфракрасных лучей.

Фотоспротивления [1.7]. Это — селективные приемники, основанные на явлении внутреннего фотоэффекта. Они работают как при комнатной, так и при пониженных температурах. Рабочая область длин волн зависит от характеристических параметров полупроводника, энергии запрещенной зоны или энергии активации примесных уровней и температуры детектора. Если в полупроводнике имеется ряд примесных уровней с различными энергиями ионизации E_1 , то в общем случае длинноволновая граница чувствительности λ_c будет обратно пропорциональна температуре T , поскольку $\lambda_c = hc/E_1$, а $E_1 \geq kT$.

Материал защитного окна в дис наружного цилиндра охлаждающего детектор дьюара выбирается в соответст-

вии с требуемой шириной области длин волн (см. табл. 1.1).

Типы фотосопротивлений с их основными характеристиками приведены в табл. 1.2, а на рис. 1.3 показаны спектральные зависимости чувствительности некоторых приемников и фотосопротивлений.

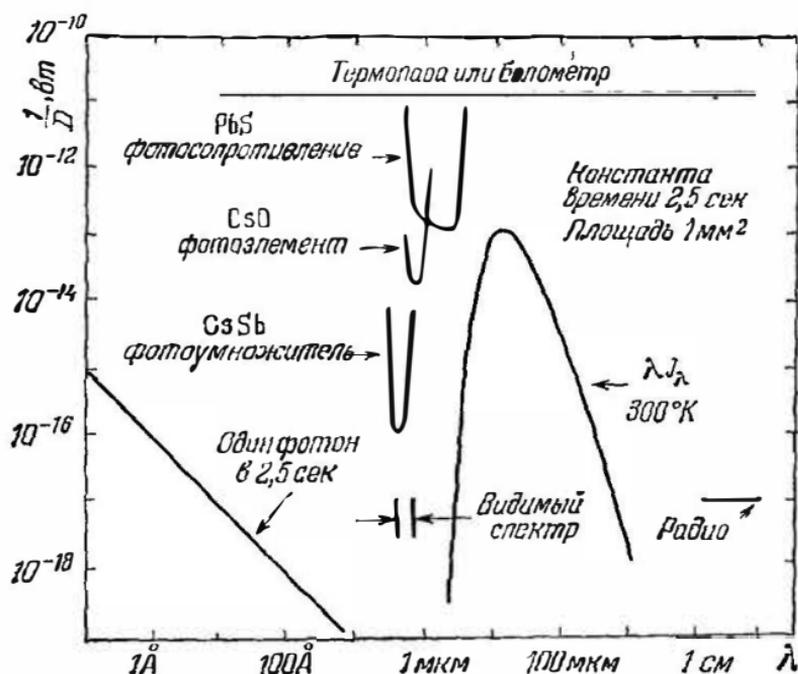


Рис. 1.3. Спектры пороговой мощности, регистрируемые различными приемниками [14].

Полупроводниковые фотоэлементы с p—n-переходом. Они обладают важной особенностью: при освещении области, прилежащей к переходу, достаточно коротковолновым светом на переходе возникает э. д. с., которая создаст во внешней цепи электрический ток. Такой режим включения фотоэлемента называется *вентильным*, в отличие от *фотодиодного*, когда фотоэлемент включен в электрическую схему, аналогичную схеме для фотосопротивления, причем э. д. с. внешней батареи приложена в запиорном направлении. При освещении фотоэлемента сопротивление p—n-перехода резко уменьшается и ток в цепи существенно растет. Чувствительность в фотоди-

одном режиме на порядок (и более) выше, а инерционность меньше, чем в вентильном. В настоящее время освоено производство как охлаждаемых, так и неохлаждаемых фотоэлементов из различных полупроводников; у фотоэлементов из широкозонного материала — кремния — длинноволновая граница чувствительности лежит при ~ 1 мкм, в то время как у фотоэлементов из сурьмянистого индия эта граница находится при ~ 7 мкм.

§ 1.3. Монохроматоры

Наиболее полная информация о природе исследуемого оптического явления получается в том случае, когда это явление изучается не в интегральном пучке, содержащем широкий интервал длин волн, а в монохроматическом. Большинство источников излучения оптического диапазона, кроме некоторых типов лазеров, испускает широкий спектр длин волн, поэтому для выделения узкого интервала длин волн (в идеальном случае одной длины волны) необходимо пропустить пучок через специальные устройства — монохроматоры.

Фильтры. Простейший способ монохроматизации светового пучка — пропускание его сквозь слой вещества, обладающий селективной прозрачностью. На рис. 1.4 показаны спектральные зависимости излучения $\tau_{\lambda T}$ черного тела и прозрачности t слоя дистиллированной воды толщиной 5 см и пластинки монокристалла сурьмянистого индия с концентрацией примесей 10^{13} см $^{-3}$ при 80°К толщиной 1,0 мм. Толстыми сплошными линиями показаны спектры прошедшего сквозь эти слои излучения. Видно, что вода пропускает участок длин волн от 0,3 до 1,1 мкм, а сурьмянистый индий полностью задерживает излучение с длиной волны короче ~ 5 мкм. Таким образом, слой воды является двухсторонним фильтром, т. е. вода задерживает как коротковолновое, так и длинноволновое излучение, в то время как пластинка InSb обрезает спектр источника лишь с коротковолновой стороны.

Чтобы задержать длинноволновое излучение, прошедшее сквозь InSb, необходимо использовать слой непрозрачного вещества для длинных волн. Например, пластинка из флюорита (CaF $_2$) прозрачна лишь в области

до 9 мкм, поэтому, пропустив излучение черного тела сквозь InSb и CaF₂, можно получить полосу длин волн от 7 до 9 мкм.

Подобным образом, используя, например, данные [1.2], можно подобрать пары пластин из веществ, прозрачных только в длинноволновой и только в коротковолновой областях спектра, и получить фильтр, пропускающий лишь определенную часть спектра.

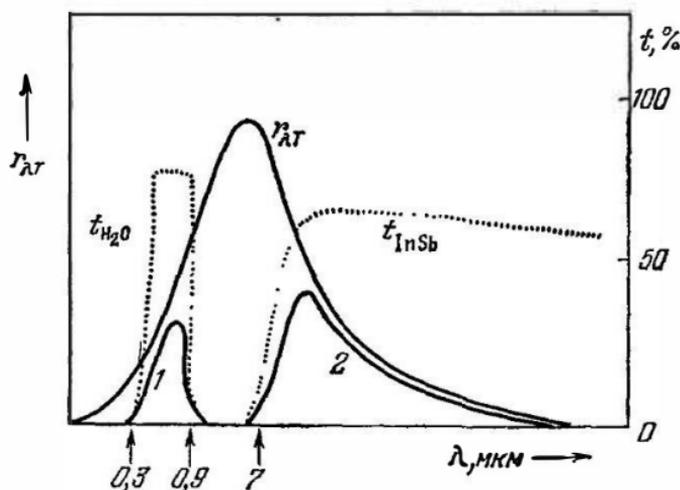


Рис. 14. Спектры излучения абсолютно черного тела, прошедшего сквозь слой воды (1) и сквозь пластину чистого сурьмянистого индия (2). Штриховыми линиями показаны спектры прозрачности воды и сурьмянистого индия [8].

Интерференционные фильтры. Сузить область прозрачности можно интерференцией в тонких плоскопараллельных пластинках.

Интерференционные фильтры представляют собой стеклянные пластинки, площадью несколько квадратных сантиметров, одна из сторон которых покрывается последовательно полупрозрачной пленкой металла (серебра или алюминия), диэлектрической пленкой (рис. 1.5), вторым полупрозрачным слоем металла и для защиты от механических повреждений закрывается второй стеклянной пластинкой. На рис. 1.5 показана форма полосы прозрачности такого фильтра для длины волны 5600 Å при различных толщинах металлических покрытий (R — коэффициент отражения, t — прозрачность). Поскольку слой вещества с показателем преломления n

и толщиной d имеет максимальную прозрачность при длинах волн $\lambda_k^{\max} = 2nd/k$ (лучи проходят нормально к слою), где $k = 1, 2, 3, \dots$, то можно подобрать толщину второго слоя такой, чтобы λ_{k-1}^{\max} и λ_{k+1}^{\max} первого слоя совпадали с длинами волн, при которых прозрачность минимальна. Используя три и более слоев пластин разной толщины и разного материала, можно получить весьма узкую полосу прозрачности.

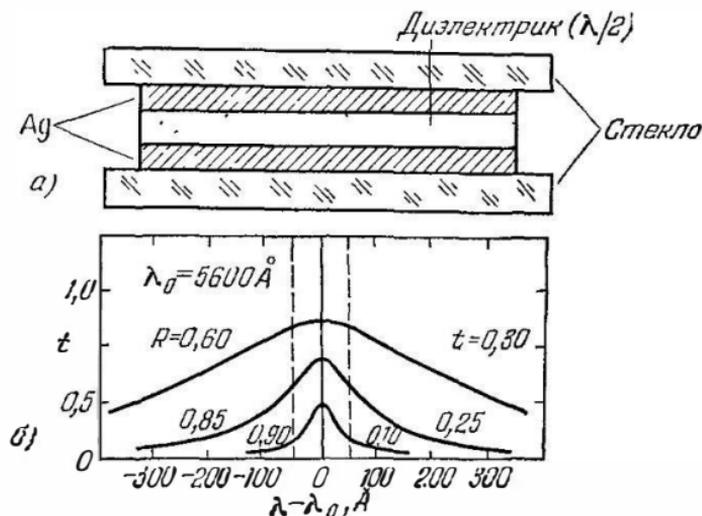


Рис. 1.5. Интерференционный фильтр [1.8]: схематический разрез (а) и форма полосы прозрачности этого фильтра (б)

На рис. 1.6 показана схема многослойного интерференционно-поляризационного светофильтра, в котором слои оптически анизотропного материала 1, 2, 3, 4, 5 и 6 заключены между поляроидами. Здесь же показаны спектры прозрачности 1, 2, 3 и т. д. блока (поляриод — пластина — поляриод), а также результирующая прозрачность всей системы, откуда видно, что полосы прозрачности при 6370 и 6563 Å разведены достаточно далеко друг от друга и имеют полуширину не более 3 Å. Методика расчета, подбор вещества и конкретные конструкции интерференционных фильтров подробно описаны в монографии Розенберга [1.8].

Отечественная промышленность выпускает интерференционные светофильтры трех типов: отрезающие, узко-

полосные и полосовые для диапазона длин волн от 0,22 до 25,0 мкм. Отрезающие фильтры пропускают

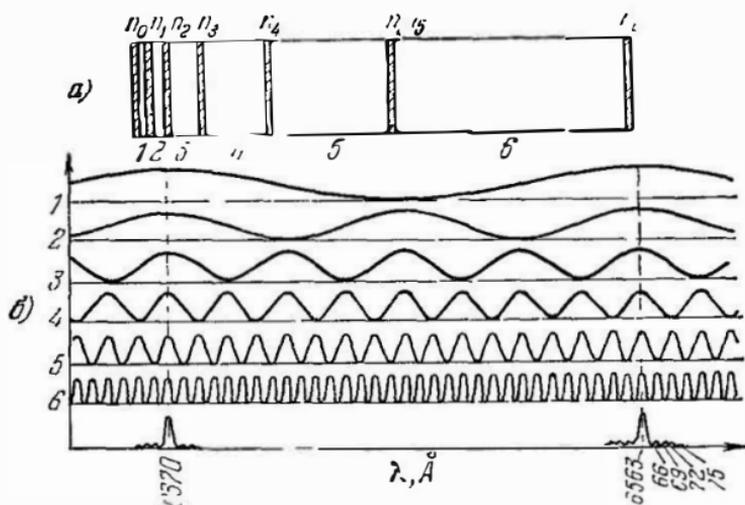


Рис. 1.6. Многослойный интерференционно-поляризационный светофильтр [А]: схематический разрез (а) и спектры прозрачности 1—5 блоков (поляризатор—пластина—поляризатор) и результирующий спектр (б).

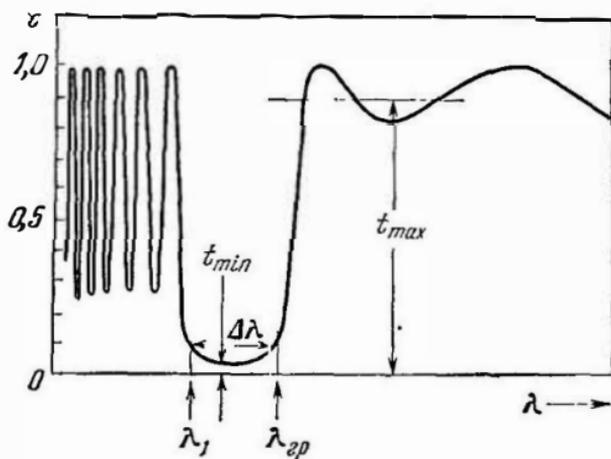


Рис. 1.7. Спектр прозрачности отрезающего фильтра [8].

длинноволновое излучение и отрезают его в коротковолновой области спектра. На рис. 1.7 показаны характеристики отрезающих фильтров: $\lambda_{\text{гп}}$ — коротковолновая граница пропускания (прозрачность составляет 10%);

$\Delta\lambda = \lambda_{\text{гр}} - \lambda_1$ — спектральный диапазон пропускания, меньшего 10%; t_{min} (в %) — величина наименьшего пропускания для диапазона $\Delta\lambda_{\text{фон}}$; t_{max} (в %) — среднее значение прозрачности в длинноволновой области.

Узкополосные интерференционные фильтры выделяют узкий интервал длин волн до $0,1 \lambda$.

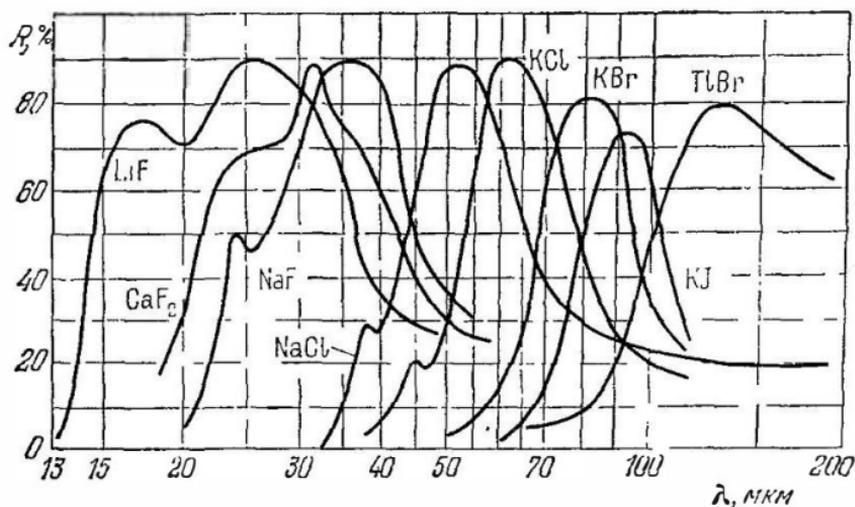


Рис. 1.8. Спектры отражения ионных кристаллов в области остаточных лучей [1.2].

Полосовые интерференционные фильтры вырезают интервал длин волн шире $0,1 \lambda$.

Пропускание интерференционных фильтров t_{max} зависит от ширины полосы при половинном пропускании, от величины спектрального диапазона наименьшего пропускания и находится в пределах 30—80%.

Монохроматор на остаточных лучах. Спектры отражения ионных кристаллов имеют область, где коэффициент отражения близок к 100%, как показано на рис. 1.8, поэтому после многократного отражения от пластинок из такого материала получается значительная монохроматизация пучка [1.9]. Оптическая схема светосильного монохроматора Уайта показана на рис. 1.9. Здесь применены сферические зеркала из ионных кристаллов, поэтому пучки входящих и выходящих из прибора лучей

имеют конусообразную форму, что приводит к большой светосиле схемы. Точки a_1 , a_2 и b на рис. 1.9 обозначают центры кривизны зеркал A_1 , A_2 и B . Число отражений, определяющее степень монохроматичности выходящего из прибора пучка лучей, равно $(d/r - 1)$, где d — расстояние между входной и выходной щелями, r — расстояние между центрами кривизны a_1 и a_2 зеркал A_1 и A_2 .

Недостатком монохроматора на остаточных лучах является неизменность интервала длин волн для данного материала зеркал, однако большая светосила — существенное преимущество этих приборов — дает возможность применять их довольно часто в оптическом эксперименте, особенно в далекой инфракрасной области, где интенсивность в исследуемых спектрах мала.

Призменные монохроматоры. Наиболее распространенными приборами, выделяющими из сложного спектра источника необходимый участок длин волн, являются монохроматоры с использованием дисперсии (зависимости показателя преломления от длины волны) прозрачных для соответствующего участка спектра материалов, из которых изготавливаются призмы.

Оптическая промышленность СССР выпускает для ультрафиолетового диапазона монохроматоры СФ-10 и др. с призмой из кварца; для видимого диапазона — УМ-2 и др. с призмами из различных сортов стекла; для инфракрасного диапазона — ЗМР-3, ИКС-12, ИКМ-1, ИКС-21 и др. с призмами из стекла (флинтглас Ф-1 для области 0,5—1,7 мкм), фтористого лития (LiF для области 0,9—5,5 мкм), каменной соли (NaCl для области 3—15 мкм), селенита калия (KSe для области 9—18 мкм), бромистого калия (KBr для области 16—25 мкм).

На рис. 1.10 показана оптическая схема монохроматора прибора ИКС-12 (инфракрасный спектрометр, модель 12). Сходящийся интегральный пучок лучей от осветителя 1 после отражения от зеркал 2, 3 через щель 4

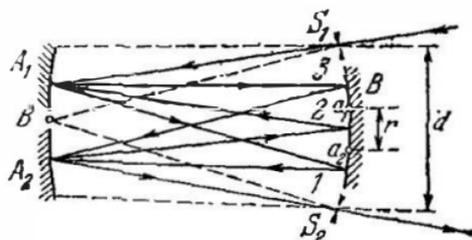


Рис. 1.9. Оптическая схема монохроматора Уайта на остаточных лучах [1.9].

высотой 15 мм и максимальной шириной 2 мм входит в монохроматор с углом конуса $\alpha \approx 8^\circ$. Величина угла определяется размером и фокусным расстоянием параболического зеркала ($\varnothing 100$ мм, $F = 270$ мм), угол конуса входящего пучка не должен превышать $\alpha_{вх}$, если желательно добиться максимальной светосилы системы. Отраженный от параболического зеркала параллельный пучок лучей проходит сквозь неподвижную трехгранную призму 6, претерпевая первое разложение по длинам волн. Часть пучка нормально отражается от плоскости зеркала Литтрова 7 и вторично проходит сквозь

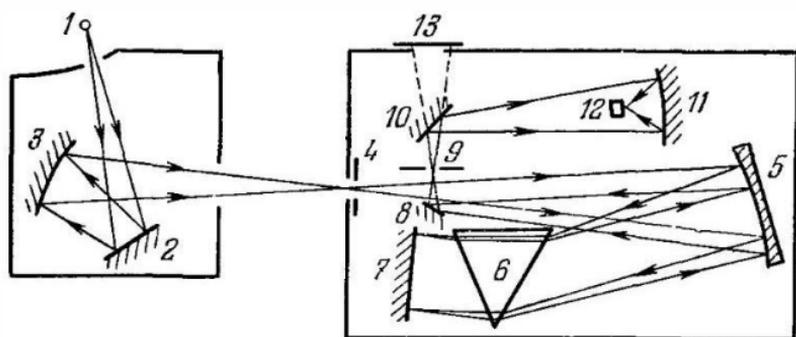


Рис. 1.10. Автоколлимационная схема призмного монохроматора [8].

призму, разлагаясь по составляющим длинам волн. Зеркалом 8 через щель 9 пучок после отражения от зеркал 10 и 11 направляется к приемнику 12.

Такой метод двойного пропускания разлагаемого пучка через призму с применением одного коллиматорного объектива (параболического зеркала 5) называется методом автоколлимации.

На рис. 1.11 показана оптическая схема двойного монохроматора, в котором пучок лучей, входящий в монохроматор через щель 1 после отражения от зеркал 4, 5 и 7, четырежды проходит сквозь одну и ту же призму 2 и дважды отражается от зеркала Литтрова 3. После первой монохроматизации пучок селективно модулируется вращающимся диском — обтюратором 6, изготовленным из материала, прозрачного для той области длин волн, в которой лучистой энергии много и она создает рассеянный фон, понижающий точность измерений. Двойной мо-

нохроматор значительно повышает степень монохроматичности по сравнению с двукратным прохождением сквозь призму, однако из-за сложности юстировки двойного монохроматора отечественная промышленность таких приборов для инфракрасной области длин волн не выпускает.

Возвращаемся к рис. 1.10. После отражения от зеркала δ (плоское зеркало $10 \times 30 \text{ мм}^2$) пучок, содержащий некоторый интервал длин волн $\Delta\lambda$, собирается на щели θ и выходит из монохроматора. Поворотом зеркала

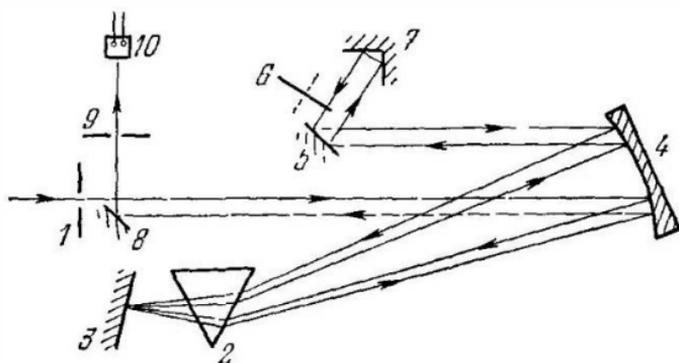


Рис. 1.11. Автоколлимационная схема двойного призмного монохроматора [1.5]

Литтрова 7 на некоторый угол можно вывести из монохроматора пучок лучей в интервале соответствующих длин волн.

С целью компенсации термического изменения показателя преломления зеркало δ укреплено на поворотном столике с рычагом, плечи которого связаны с парой стержней из материалов с различными коэффициентами термического расширения.

Величина интервала длин волн $\Delta\lambda$, знание которой необходимо для анализа экспериментальных результатов, зависит от преломляющего угла призмы A , фокусного расстояния F коллиматорного зеркала δ , ширины щелей 4 и 9 , показателя преломления материала призмы, от средней длины волны λ в интервале $\Delta\lambda$, а также от дисперсии показателя преломления $dn/d\lambda$. Величина $\Delta\lambda$, называемая спектральной шириной щели, может быть вычислена для всей рабочей области призмы по

приближенной формуле [1.10]

$$\Delta\lambda = \Delta\lambda_1 + \Delta\lambda_2 = DS + \lambda \left(mb \frac{dn}{d\lambda} \right)^{-1}.$$

$$D = \frac{\left(1 - n^2 \sin^2 \frac{A}{2} \right)^{1/2}}{2m \sin \frac{A}{2} \frac{dn}{d\lambda} F}.$$

Здесь b — длина основания призмы; m — число прохождений луча через призму (при обычной автоколлимационной установке с одной призмой $m = 2$); S — рабочая

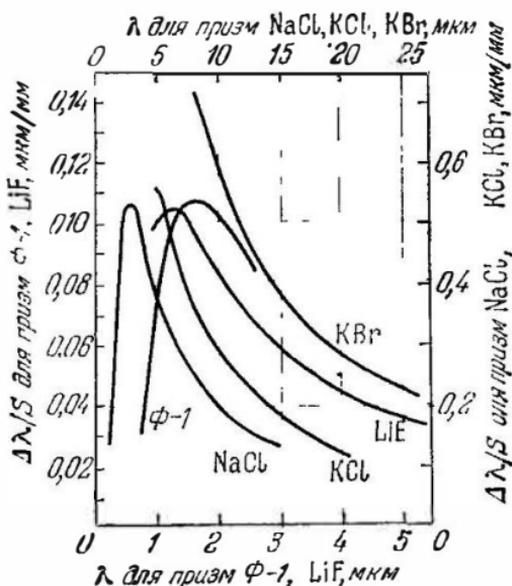


Рис. 1.12 Зависимости спектральной ширины щели от длины волны для монохроматоров ИКС-11, -12, -21 [8].

ширина щели (при неравных входной и выходной щелях $S = 1/2(S_1 + S_2)$). Второй член формулы $\Delta\lambda_2$ является дифракционным пределом разрешения при $S \rightarrow 0$ и от S зависит слабо.

На рис. 1.12 показаны зависимости от длины волны относительных спектральных ширин щелей $\Delta\lambda/S$, выраженных в микронах на миллиметр, для призм Ф-1, LiF, NaCl, KCl и KBr приборов ИКС-11, -12 (в случае ИКС-21 эти графики также применимы, если в приборе используется плоское зеркало Литтрова, а не эшелетта). На

основании рис. 1.12 величину $\Delta\lambda$ для соответствующей длины волны λ легко найти, если известна величина раскрытия (ширина в миллиметрах) щелей. Обычно для наглядности на графике экспериментальной зависимости измеряемой величины от длины волны (энергии квантов) указывается спектральная ширина щели в наиболее важных участках спектра. В тех участках, где измеряемая величина и ее производные по длине волны сильно зависят от λ , спектральная ширина щели должна быть минимальной, для того чтобы правильно выявить спектр, присущий данному эффекту или веществу.

Дифракционные монохроматоры. В наиболее совершенных спектральных приборах диспергирующим элементом является отражательная дифракционная решетка. Для видимого диапазона иногда применяются прозрачные решетки, а для ультрафиолетового и инфракрасного диапазонов — только отражательные решетки, так как для этих областей спектра нет материалов, достаточно хорошо прозрачных и удовлетворяющих технологическим требованиям при нарезании штрихов решетки.

В серийных зарубежных спектрометрах применяются отражательные решетки, нанесенные на металл, с двумя профилями штрихов: ламинарным (рис. 1.13, а) и ступенчатым (рис. 1.13, б). В отечественных приборах используются в основном ступенчатые решетки — эшелетты.

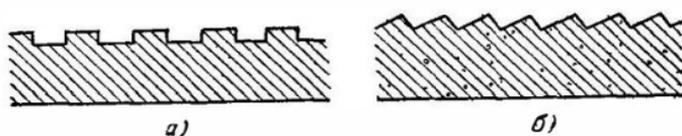


Рис. 1.13. Профили штрихов отражательных дифракционных решеток [1.9].

Распределение длин волн в спектре, даваемое отражательными решетками, описывается уравнением

$$m\lambda = d(\sin \psi \pm \sin \varphi), \quad (1.1)$$

где m — порядок спектра, d — постоянная решетки, φ и ψ — углы падения и дифракции, причем знак плюс соответствует расположению падающего и дифрагированного пучков по одну сторону от нормали к решетке, а знак минус — по разные стороны.

Если учесть, что в приборах угол между падающим и дифрагированным пучками (угол θ на рис. 1.14) фиксирован, то формула (1.1) приобретает вид

$$m\lambda = 2d \cos \frac{\theta}{2} \sin \beta = C_n \sin \beta,$$

где $C_n = 2d \cos \frac{\theta}{2}$ — постоянная прибора, β — угол поворота решетки (рис. 1.14).

Относительное распределение интенсивности зависит от длины волны, формы штриха, условий отражения и для спектра первого порядка эшелетты определяется формулой

$$I_{\text{отн}} = \left[\frac{\sin(\pi \Delta / \lambda)}{\pi \Delta / \lambda} \right]^2.$$

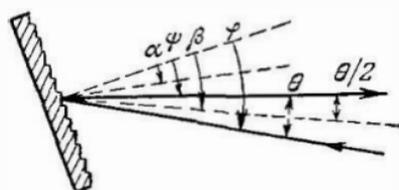


Рис. 1.14. Ход лучей при отражении от штрихов эшелетты П.9).

При малых углах θ ($\theta \rightarrow 0$) величина $\Delta = 2d \sin(\beta - \alpha)$, поэтому максимальной интенсивностью

обладает излучение, дифрагированное в направлении зеркального (геометрического) отражения от рабочих поверхностей ступенек эшелетты, и угол α называют углом «блеска».

В некоторых приборах (СФ-4, СФ-10, ДФС-12 и др.) для их удешевления применяются реплики с решеток. Технология приготовления реплик состоит в покрытии эшелетты жидким слоем пластика, который после затвердевания (под давлением) снимают, наклеивают на плоскую стеклянную пластину и покрывают (распылением в вакууме) слоем алюминия.

Угол блеска у решеток обычно находится в пределах от 10° до 20° . Постоянная решетки зависит от интервала длин волн согласно формуле (1.1), для которого она предназначена. В табл. 1.3 приведены для иллюстрации числа, обратные постоянным решетки, и области длин волн, соответствующие первым порядкам дифракции.

Поскольку дифракционные решетки дают не один, как призмы, а несколько порядков спектра ($m = 1, 2, 3, \dots$ в формуле (1.1)), накладывающиеся друг на друга, то для получения «чистого» спектра необходимо применять

Длины волн для первого и второго порядков
дифракционных решеток

с	k = 1		k = 2	
	λ_{\max}	$\lambda_1 - \lambda_2$	λ_{\max}	$\lambda_1 - \lambda_2$
1200	0,18	0,14—0,24	0,35	0,23—0,69
600	0,35	0,28—0,47	0,69	0,46—1,4
300	0,69	0,55—0,93	1,4	0,9—2,8
100	2,1	1,7—2,8	4,2	2,8—8,3
50	4,2	3,3—5,6	8,3	5,6—17
12	18	14—24	35	23—70
6	35	28—47	69	46—140
2	105	84—140	210	140—420
1,5	140	110—190	280	190—560
0,5	420	330—560	830	560—1700
0,2	1050	840—1400	2100	1400—4200

Здесь с — число штрихов на 1 мм; λ_{\max} — длина волны (в мкм), соответствующая максимуму интенсивности в спектре (эшелетта в схеме автоколлимации, угол блеска равен 120°), $\lambda_1 - \lambda_2$ — интервал длин волн, в котором интенсивность излучения не менее 40% интенсивности при λ_{\max} ; k — порядок дифракции

предварительную фильтрацию, пользуясь одним или несколькими более грубыми методами монохроматизации, описанными выше. Например, в спектрометрах для ближней инфракрасной области, чтобы разделить порядки спектра, применяется предварительная монохроматизация с использованием призм малой дисперсии. В спектрометрах для длинноволновой области инфракрасных лучей такой метод пока неприменим, так как нет достаточно прозрачных материалов, чтобы изготовить призмы, поэтому исключение богатых энергий спектров высших порядков, а также уменьшение коротковолнового рассеянного излучения производится с помощью отражательных пластинок на «остаточных» лучах (см. рис. 1.8), различных пропускающих фильтров и селективной модуляции пучка лучей. Последний метод состоит в том, что диск модулятора изготавливается из материала, прозрачного для паразитного излучения, поэтому вклад в выходной сигнал не дает. Например, для области длин волн $\lambda > 20$ мкм каменная соль непрозрачна, из нее

можно изготовить модулятор, который не будет модулировать паразитные в данной задаче лучи с длиной волны $\lambda < 20$ мкм (NaCl прозрачна в области от 0,3 до 17 мкм).

На рис. 1.15 показан спектрометр, построенный Боном для области 20—80 мкм по автоколлимационной схеме

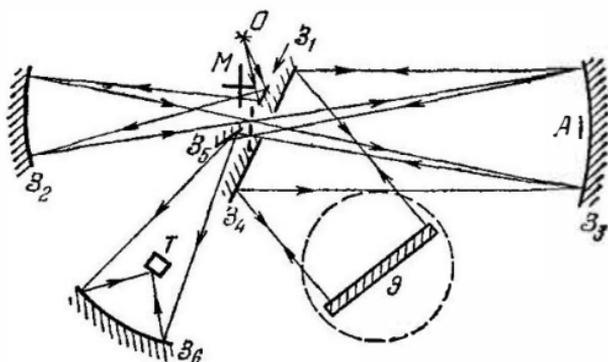


Рис. 1.15. Автоколлимационная схема Пфунда [1.9].

Пфунда, его монохроматор состоит из плоского зеркала Z_4 с отверстием в центре, параболического зеркала Z_3 и эшелетты \mathcal{E} . Для устранения спектров высших порядков и рассеянного излучения в осветителе применены зеркало Z_1 — «остаточный отражатель», селективный модулятор M , фильтры из полиэтилена. Зеркала Z_2, Z_6 — сферические, Z_5 — плоское, O — источник лучей, A — экран, T — приемник.

В Государственном оптическом институте Ярославском [1.9] сконструирован и надежно работает в области 100—2000 мкм спектрометр, схема его монохроматора подобна схеме Бона. В физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе АН СССР Стехановым [1.11] построен прибор, для монохроматора которого использована схема Пфунда.

Интерферометры. В области больших длин волн ($\lambda > 400$ мкм) из-за слабой интенсивности излучения разрешение дифракционных монохроматоров падает. Его можно повысить, применяя интерферометр с ламинарной решеткой или интерферометр Майкельсона [1.16]. Регистрируемая в этом случае интерференционная кривая или интерферограмма $I(\Delta)$ для излучения произвольного

спектрального состава $S(\omega)$ описывается соотношением

$$I(\Delta) = \frac{1}{2} I(0) + \int_0^{\infty} S(\omega) \cos \omega \Delta d\omega,$$

где Δ — разность хода двух интерферирующих пучков, а $I(0)$ — интенсивность при нулевой разности хода. Применяя интегральное фурье-преобразование к четной функции $I(\Delta)$, получим искомый спектр

$$S(\omega) = 4 \int_0^{\infty} \left[I(\Delta) + \frac{1}{2} I(0) \right] \cos \omega \Delta d\Delta,$$

выраженный через измеряемую величину $I(\Delta)$, который можно вычислить аналоговым или цифровым методом.

На рис. 1.16 показан интерферометр Майкельсона [1.16]. Параболические коллиматорные зеркала 4 и 5 имели диаметр 23 см. Плоское зеркало 1 могло перемещаться на предметном столике микроскопа, в результате чего разность фаз изменялась в пределах $-5 \leq \Delta \leq 200$ мм. Разделительная пластинка 6 изготавливалась из майлара, который обладает высокой диэлектрической проницаемостью. В качестве фильтров применялись пленки полиэтилена, обе стороны которых покрывались штрихами в двух взаимно перпендикулярных направлениях для исключения поляризационных эффектов. В светопровод монтировался вращающийся дисковый держатель фильтров из кварца и ионных кристаллов. В качестве выходного светопровода служила латунная трубка 7 длиной до одного метра с внутренним диаметром 11 мм.

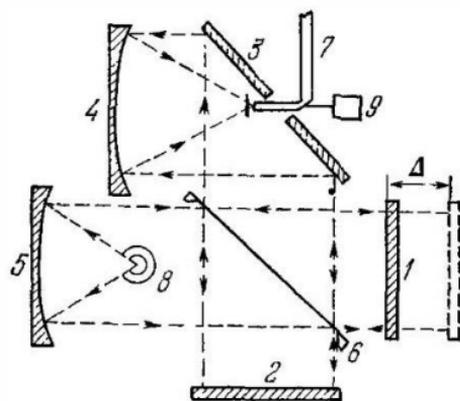


Рис. 1.16 Интерферометр Майкельсона [1.16]: 1, 2, 3 — плоские зеркала; 4, 5 — параболические зеркала; 6 — разделительная пластинка; 7 — выходной светопровод; 8 — ртутная лампа; 9 — прерыватель света.

Описанная схема позволила выполнить измерения прозрачности различных образцов в интервале длин волн 100—5000 $\mu\text{м}$ при температуре 1,2°К в магнитном поле.

§ 1.4. Поляризация электромагнитного излучения

Большинство источников света, кроме некоторых конструкций лазеров, излучает естественные, т. е. неполяризованные, электромагнитные волны; векторы напряженности электрического поля \mathbf{E} (и связанные с ним ортогонально векторы напряженности магнитного поля \mathbf{H}) этих волн образуют хаотическое распределение в плоскости, перпендикулярной к вектору распространения \mathbf{c} (рис. 1.17, а), поэтому суммарные проекции векторов на

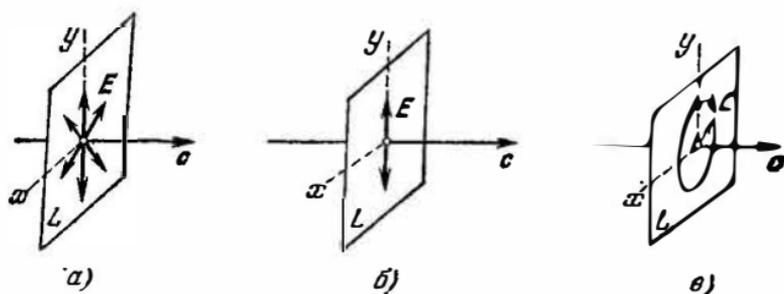


Рис. 1.17. Типы поляризации света [8]: а) естественная; б) линейная; в) круговая.

взаимно перпендикулярные оси x и y в плоскости L равны друг другу: $\sum E_x = \sum E_y$. Чтобы получить более полные сведения об изучаемом явлении и удобнее производить теоретический анализ полученных закономерностей, часто выгоднее использовать линейно-поляризованное излучение, схематически показанное на рис. 1.17, б в виде одного вектора \mathbf{E} (и связанного с ним вектора \mathbf{H} , не показанного на рис. 1.17), или эллиптически-поляризованное (в частном случае — циркулярно-поляризованное или поляризованное по кругу), у которого вектор \mathbf{E} , как показано на рис. 1.17, в (и связанный с ним вектор \mathbf{H}), вращается с частотой $\nu = c/\lambda$ по часовой (правая круговая поляризация) или против часовой (левая круговая поляризация) стрелки в плоскости L .

Брюстеровские поляризаторы. Поскольку кристаллы кварца, исландского шпата прозрачны в ограниченной области длин волн (видимая и небольшие прилежащие к ней участки УФ- и ИК-диапазонов), то для поляризации длинноволновых ИК-лучей широко используются устройства, основанные на явлении поляризации при отражении от границы раздела воздух — диэлектрик (рис. 1.18). При некотором угле падения φ_B — угле Брюстера (угол между отраженным и преломленным лучами здесь равен 90° , т. е. $\operatorname{tg} \varphi_B = n$), отраженный луч линейно-поляризован так, что вектор \mathbf{E} ортогонален плоскости отражения, а в преломленном луче в плоскости преломления составляющая вектора \mathbf{E} больше, чем в перпендикулярной плоскости, т. е. преломленный луч частично поляризован.

Отражательный поляризатор. Простейший вариант такого устройства уже рассматривался на рис. 1.18. При падении естественного луча под углом φ_B на поверхность вещества, прозрачного в данном интервале длин волн, отраженный луч полностью поляризуется (линейно), однако его направление отличается от направления падающего луча на угол $\pi - 2\varphi_B$. Иногда это обстоятельство не вызывает трудностей при эксперименте, особенно в том случае, когда плоскость поляризации не требуется вращать относительно оси пучка лучей.

Если необходимо вращение, а отраженный и падающий лучи должны быть соосными, то применяют трех- или даже четырехкратное отражение при угле Брюстера, как показано на рис. 1.19. Такие конструкции имеют ряд недостатков. При трехкратном отражении изображение на выходе перевернутое, а следовательно, при вращении устройства изображение также будет вращаться. При четырехкратном отражении изображение нормальное, но необходимо применять параллельный пучок лучей, иначе, во-первых, степень поляризации будет понижаться.

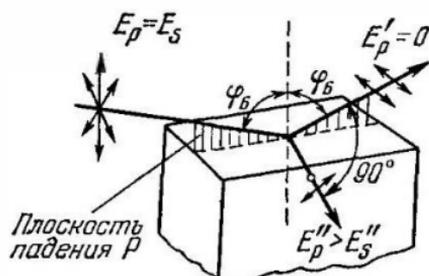


Рис. 1.18. Схема поляризации света при отражении под углом Брюстера [8].

во-вторых, часть энергии не пройдет сквозь систему. Но, пожалуй, самым серьезным недостатком отражательных поляризаторов является их малая прозрачность, так как коэффициент отражения при угле φ_B (рис. 1.20) не превышает 50% (для $\text{Se } R_B = 28\%$; для $\text{Ge } R_B = 43\%$), значит, при четырехкратном отражении интенсивность будет $(0,50)^4$, т. е. около 6%.

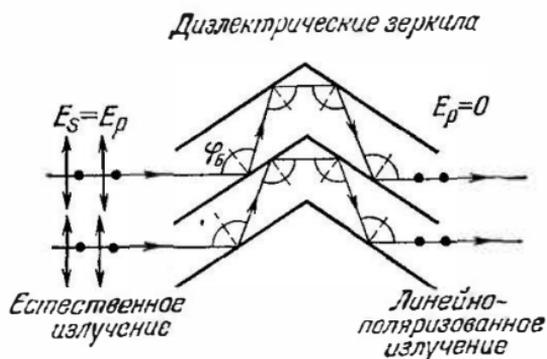


Рис. 1.19. Отражательный поляризатор типа «жалюзи» [8].

Стопа. Поскольку преломленный луч в диэлектрике (см. рис. 1.18) частично поляризован, то можно увеличить число границ воздух — диэлектрик и добиться высокой степени поляризации луча, прошедшего сквозь систему пластинок — стопу. Если пластинки в стопе толстые, то луч будет смещаться параллельно оси падающего пучка; для обратного смещения можно применить стопу из двух половинок [1.12], но тогда размеры стопы по оси пучка станут значительными. Непараллельные пластины в стопе иногда применяются для устранения отраженного пучка.

В последнее время широко применяется в лабораторной практике стопы из тонких (толщиной 3—5 мкм) пленок селена или полиэтилена. Эти материалы достаточно хорошо прозрачны в области 1—50 мкм, поэтому потери интенсивности при толщине всех 16—20 пленок (в двух стопках) незначительны, а размеры стоп вполне приемлемы. Так, селеновая стопка из 8 пленок имеет прозрачность $\sim 70\%$ в области 1—25 мкм для линейно-поляризованного излучения.

Поляризаторы из анизотропных кристаллов. Наиболее распространенными в видимом диапазоне длин волн являются призмы Николя, Волластона, Рошона и др., изготовленные из анизотропных материалов (кварца, исландского шпата и др.). Все эти устройства основаны на различии показателей преломления обыкновенного и необыкновенного лучей, линейно-поляризованных ортогонально друг другу. Вектор \mathbf{E} у необыкновенного луча параллелен главной плоскости (плоскости, проходящей через оптическую ось кристалла и луч), а у обыкновенного — перпендикулярен [1.13].

Разность показателей преломления у исландского шпата ($\text{CaO} \cdot \text{CO}_2$ — одноосно преломляющий кристалл гексагональной сингонии, прозрачный в области от 0,24 до 1,8 мкм) для необыкновенного и обыкновенного лучей велика (для $\lambda = 5983 \text{ \AA}$ $\Delta n = n_e - n_o = 1,486 - 1,658 = 0,172$), в связи с чем даже пучки, имеющие большую угловую апертуру, поляризуются в достаточной степени. У кварца $\Delta n = 1,553 - 1,544 = 0,009$ — малая величина, поэтому он применяется лишь для изготовления поляризационных призм ультрафиолетового диапазона.

Для склеивания двоякопреломляющих кристаллов используются оптически изотропный канадский бальзам ($n = 1,55$) и гедамин ($n = 1,52$), прозрачные в области 0,33 — 2,9 и 0,25 — 2,6 мкм. Для области более коротких длин волн составные части таких поляризаторов разделяются воздушным промежутком.

Поляризатор Аренса. Он состоит из трех призм, склеенных канадским бальзамом в форме прямоугольного блока. На рис. 1.21 показано разделение естественного

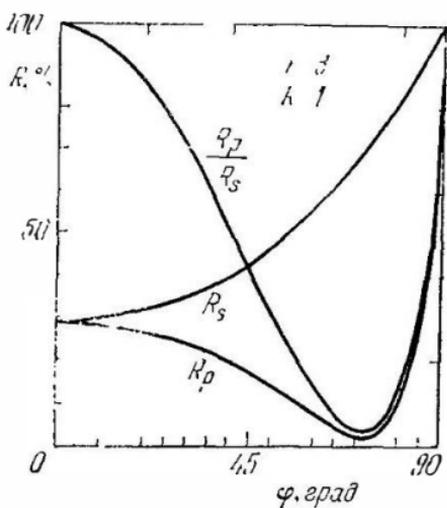


Рис. 1.20. Угловые зависимости коэффициентов отражения R_p , R_s и R_p/R_s для границы воздух—вещество с показателем преломления $n=3$ и показателем поглощения $k=1$ [1].

луча внутри поляризатора на два, причем необыкновенный луч выходит наружу, а обыкновенный после полного внутреннего отражения от границы раздела исландский шпат — канадский бальзам поглощается зачерненной стороной. Коэффициент поляризации превышает 99,999 %.

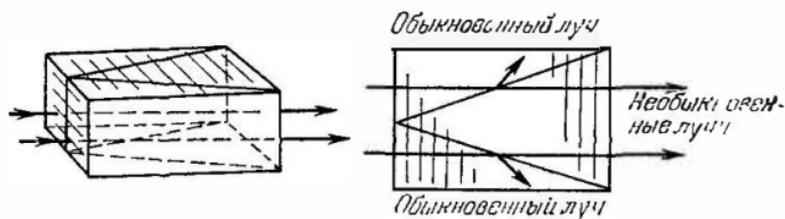


Рис. 1.21. Поляризатор Арсенса [1.12] (штриховкой показано направление оптической оси).

Поляризатор Волластона. Он дает два ортогонально поляризованных пучка (рис. 1.22). Состоит из двух призм, изготовленных из исландского шпата, склеенных канадским бальзамом, причем оптические оси призм

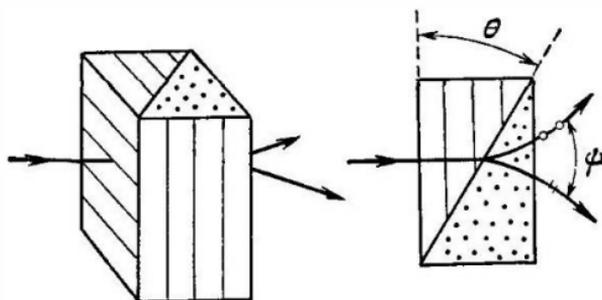


Рис. 1.22. Поляризатор Волластона [1.12].

перпендикулярны. Угол расхождения пучков ψ зависит от угла при вершине клина θ и слегка меняется с длиной волны.

Поляризатор Рошона. Он пропускает оба луча, причем обыкновенный луч проходит сквозь призму без отклонения, а необыкновенный образует угол ψ , зависящий от угла θ .

Поляризатор Тейлора — Глана — Фуко. Он предназначен главным образом для ультрафиолетового диапазона, так как составляющие его призмы из исландского

шпата разделены слоем воздуха, а не слоем канадского бальзама; его можно применять для видимого и ближнего ИК-диапазонов. Рабочий интервал углов составляет примерно 7° . Коэффициент отражения необыкновенного луча на двух границах раздела исландский шпат — воздух при наклонном падении сильно зависит от ориентации оптической оси относительно плоскости раздела призм. При оптимальной ориентации отражение не превышает 10%.

Призма Николя. Эта призма изобретена в 1828 г., она была первым эффективным поляризатором из исландского шпата. Ее устройство более сложно, чем предыдущих поляризаторов, и сейчас она редко применяется.

Поляроиды. Это пленочные поляризаторы, изготовленные из дихроичного вещества, коэффициент поглощения которого зависит от ориентации электрического вектора световой волны относительно некоторого направления в материале. Такие вещества могут быть кристаллическими (например, игольчатые кристаллы герапата) или молекулярными. В настоящее время наиболее распространены молекулярные поляроиды, технология их приготовления состоит в следующем. Тонкую пленку поливинилового спирта нагревают, химически обрабатывают, растягивают

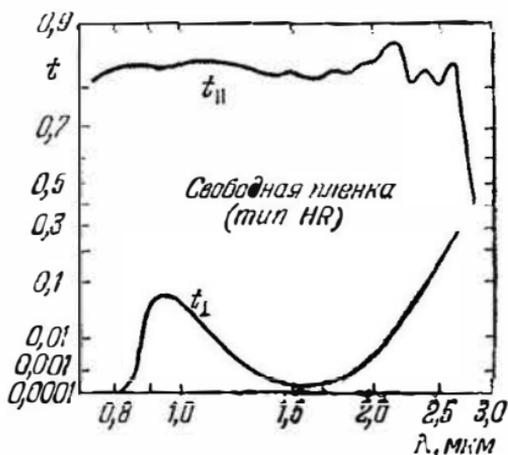


Рис. 1.23 Спектры прозрачности пленки-поляроида в линейно-поляризованном свете [1.12].

в одном направлении, после чего наносят на подложку. Затем поляроид разрезают на пластины нужных размеров и помещают между защитными пластинками.

На рис. 1.23 для свободной пленки (без защитных пластинок) поляроида типа HR показаны спектральные характеристики прозрачности для двух направлений электрического вектора излучения ближнего инфракрасного диапазона. Здесь $t_{||}$ и t_{\perp} означают прозрачности

при параллельной и перпендикулярной ориентациях электрического вектора относительно направления растяжения пленки. На рис. 1.23 спектр имеет сложную структуру и при длине волны 1,5 мкм коэффициент поляризации близок к 100%

В Советском Союзе подобного рода поляроиды для ближнего инфракрасного диапазона изготавливаются в Институте кристаллографии. Область прозрачности простирается до 3 мкм, где коэффициент поляризации достигает 90%.

Решетчатые поляризаторы При падении неполяризованной электромагнитной волны на дифракционную решетку с металлическими штрихами, постоянная которой

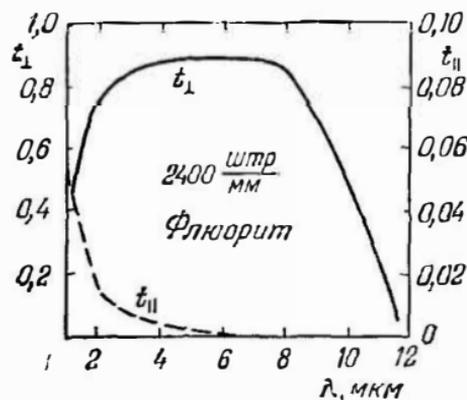


Рис. 1.24. Спектры прозрачности дифракционного поляризатора на флюорите в линейно-поляризованном свете [1.14].

значительно меньше длины волны, в отраженном пучке преобладают колебания, электрический вектор которых параллелен металлическим штрихам, а в проходящем пучке, наоборот, в избытке содержатся колебания с электрическим вектором, перпендикулярным штрихам решетки. Это явление связано с тем, что электромагнитное излучение с электрическим вектором, параллельным металлическим штрихам, индуцирует в них электрические токи, которые создают отраженное электромагнитное поле почти такое же, что и сплошная металлическая поверхность. Для колебаний электрического вектора, перпендикулярного металлическим штрихам, решетка, подобно диэлектрику, не является препятствием, и они проходят сквозь нее.

Для поляризаторов инфракрасного диапазона применяется методика напыления металла на часть ступенек решетки или реплики с решетки, приготовленной из прозрачного материала. Яковлевым и Герасимовым [1.14] в качестве материала подложек использовались

При падении неполяризованной электромагнитной волны на дифракционную решетку с металлическими штрихами, постоянная которой значительно меньше длины волны, в отраженном пучке преобладают колебания, электрический вектор которых параллелен металлическим штрихам, а в проходящем пучке, наоборот, в избытке содержатся колебания с электрическим вектором, перпендикулярным штрихам решетки. Это явление связано с тем, что электромагнитное излучение с электрическим вектором, параллельным металлическим штрихам, индуцирует в них электрические

фторопласт, полиэтилен, флюорит, бескислородное стекло и др. Выбор материала определяется областью длин волн, в которой данный материал прозрачен.

На рис. 1.24 и 1.25 показаны спектры прозрачности решеток для излучения, электрический вектор которого перпендикулярен штрихам (t_{\perp}) и параллелен штрихам (t_{\parallel}) решетки на флюорите и на бескислородном стекле, обладающих высоким коэффициентом поляризации

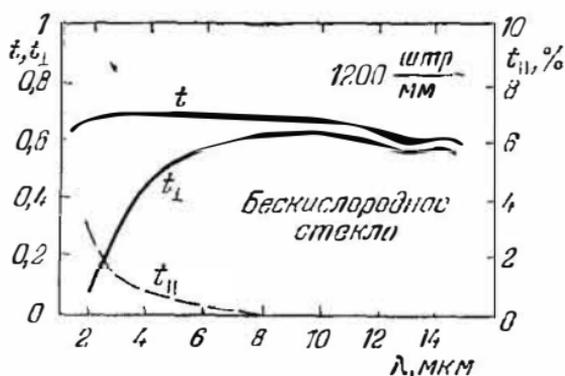


Рис. 1.25 Спектры прозрачности дифракционного поляризатора на бескислородном стекле [14]: t соответствует естественному свету, t_{\parallel} и t_{\perp} — параллельной и перпендикулярной ориентациям электрического вектора волны относительно штрихов.

$\frac{t_{\perp} - t_{\parallel}}{t_{\perp} + t_{\parallel}} \approx 99\%$ в области длин волн 3—8 мкм (флюорит) и 6—15 мкм (бескислородное стекло), причем в спектрах прозрачности отсутствуют заметные полосы, в то время как у фторопласта и полиэтилена они весьма отчетливы; в данном случае коэффициент поляризации несколько уменьшается, однако у полиэтилена остается достаточно высоким, поэтому решетчатые поляризаторы на полиэтилене могут использоваться в широком интервале длин волн, больших 4 мкм (исследования выполнены пока лишь до 25 мкм).

На рис. 1.26 показаны спектры отражения R_{\parallel} и R_{\perp} металлической решетки, напыленной на стекло. Видно, что R_{\parallel} во всей области (2—15 мкм) практически близок к 100%, в то время как R_{\perp} имеет сложную зависимость от длины волны, а величина R_{\perp} достаточно велика и равна коэффициенту отражения материала подложки.

поэтому коэффициент поляризации не превышает 88%. Спектры коэффициентов отражения решеток на других подложках имеют вид, аналогичный приведенному на рис. 1.26, только максимум отражения R_{\perp} находится при

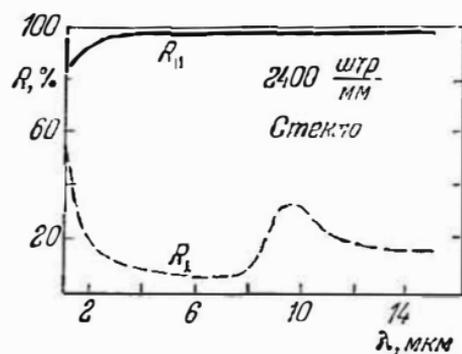


Рис. 1.26. Спектры отражения дифракционного поляризатора на стекле для линейно-поляризованного света [1.14].

другой длине волны, характерной для данного материала.

Таким образом, решетчатые поляризаторы обладают хорошими оптическими характеристиками, и если учесть их портативность, механическую прочность, малую зависимость коэффициента поляризации от величины угла конуса схождения пучка, то в будущем эти поляризаторы найдут широкое

применение. Единственным и основным недостатком указанных поляризаторов является технологическая сложность их приготовления (нарезание ступенек с помощью специальной делительной машины, напыление металлических штрихов).

Эллиптические поляризаторы. Пользуясь только одним линейным поляризатором (анализатором типа призмы Аренса, стопой и т. п.), невозможно отличить эллиптически-поляризованные лучи от частично поляризованных естественных, так как в том и в другом случаях при повороте анализатора вокруг оптической оси интенсивность сигнала будет меняться, а отношение интенсивностей в максимуме и минимуме может оказаться одинаковым для эллиптически- и частично поляризованных лучей. Это отношение будет равным единице при вхождении в анализатор как естественных (неполяризованных) лучей, так и лучей, поляризованных по кругу. Для ответа на возникший в данном положении вопрос необходим преобразователь, вносящий такой сдвиг фазы в один из ортогональных компонентов эллиптически-поляризованных лучей (по кругу в частном случае), чтобы выходящие из преобразователя лучи были линейно-поляризованными; это можно уже легко обнаружить линейным

поляризатором. Если же в такой преобразователь входит пучок естественных лучей, то он никаким изменениям после прохождения преобразователя не подвергается, и линейный поляризатор покажет тот же результат (отношение интенсивностей в максимуме и в минимуме), что и без преобразователя. Эллиптически-поляризованное излучение (в частном случае излучение, поляризованное по кругу) в ряде экспериментальных задач иногда выгоднее применять, чем линейно-поляризованное. Таким образом, преобразователи линейной поляризации в эллиптическую являются необходимым приспособлением для изучения оптических свойств кристаллов. Наиболее простым преобразователем линейной поляризации в круговую будет пластинка из анизотропного материала (слюды, кварца, исландского шпата), вырезанная параллельно оптической оси кристалла [1.13]. Если электрический вектор E входящего в пластинку света образует угол (азимут) 45° с оптической осью кристалла (рис. 1.27), то интенсивность

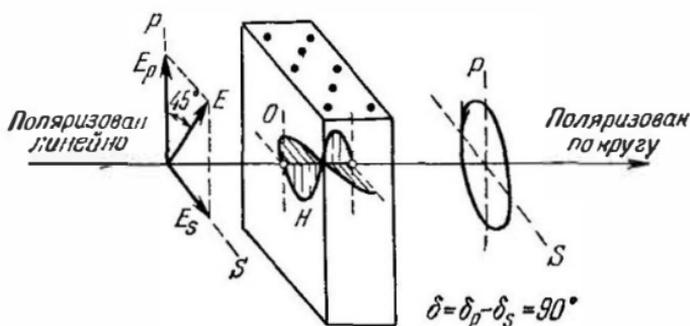


Рис. 1.27 Схема преобразования линейно-поляризованного света в циркулярно-поляризованный при прохождении сквозь пластинку «в четверть длины волны» (пересечение оптической оси кристалла с верхним торцом пластинки показано точками) [8].

обыкновенного и необыкновенного лучей будет одинакова, а если толщина пластинки d удовлетворяет условию $\pi/2 = 2\pi d(n_o - n_e)/\lambda$, где λ — длина волны в вакууме, а n_o и n_e — показатели преломления для обыкновенного и необыкновенного лучей, то выходящий свет будет поляризованным по кругу (по часовой или против часовой стрелки в зависимости от знака разности $n_o - n_e$). Пластинки, создающие сдвиг фаз у обыкновенного и необыкновенного лучей $\pi/2$, называются пластинками

в четверть длины волны; толщина таких пластинок составляет около 50 мкм.

С точки зрения экспериментатора желательно иметь преобразователь для возможно более широкого интервала длин волн. Такому условию трудно подчинить пластинку в четверть длины волны, которая хорошо работает, как правило, в узком интервале длин волн, т. е. является избирательным преобразователем, и поэтому необходим набор пластинок для перекрытия широкой области длин волн. Однако не это составляет основную трудность на пути применения в инфракрасной области четвертьволновых пластинок-преобразователей, имеющих заманчивую особенность: лучистый поток не меняет своего направления при прохождении сквозь преобразователь, так как пластинка располагается нормально к оси потока лучей. Как указывалось выше, четвертьволновые пластинки изготавливаются из анизотропных кристаллов, которые малопрозрачны или совсем непрозрачны в инфракрасной области спектра.

Для преобразования линейной поляризации в эллиптическую и наоборот в инфракрасном диапазоне используют оптически изотропные кристаллы, достаточно хорошо прозрачные в требуемом интервале длин волн (NaCl , KBr , CsJ — см. табл. 1.1). В этом случае преобразование происходит при отражении от границы раздела воздух — кристалл за счет возникновения сдвига фаз δ у ортогональных компонентов электрического вектора \mathbf{E} и \mathbf{E}_s (\mathbf{E}_p лежит в плоскости падения P , \mathbf{E}_s — в плоскости S , ортогональной плоскости падения). Существуют две различные возможности получения эллиптической поляризации при отражении от границы воздух — кристалл.

В первом случае линейно-поляризованный пучок лучей падает под некоторым углом φ из воздуха и отражается в воздух. При этом у ортогональных составляющих отраженной волны \mathbf{E}'_p и \mathbf{E}'_s возникает сдвиг фаз δ , величина которого у реального кристалла плавно растет с увеличением угла падения от нуля при $\varphi = 0$ до π при $\varphi = 90^\circ$ [1.13], [1.15]. При угле полной поляризации φ_B сдвиг фаз $\delta = \pi/2$. Заметим, что сдвиг фаз δ меняется скачком от 0 до π у идеального диэлектрика при $\varphi = \varphi_E$,

а у идеального металла при $\varphi = 90^\circ$. Поскольку при угле падения $\varphi = \varphi_B$ составляющая электрического вектора E_p в отраженной волне мала (см. рис. 1.20), то для получения круговой поляризации отраженной волны угол между плоскостью поляризации падающей волны и плоскостью падения P выбирают таким (не равным 45°), чтобы проекции E'_p и E'_s были одинаковыми. Поэтому интенсивность пучка, поляризованного по кругу, в этом случае составляет несколько процентов интенсивности падающего пучка.

Во втором случае преобразования линейно-поляризованный пучок отражается под некоторым углом φ внутри кристалла, причем угол φ должен быть больше предельного угла полного внутреннего отражения (чтобы вся энергия отражалась). Величина сдвига фаз δ зависит от угла падения φ на границу кристалл — воздух и от показателя преломления кристалла n по формуле, получаемой из уравнений Френеля,

$$\operatorname{tg} \frac{\delta}{2} = \frac{\cos \varphi}{\sin^2 \varphi} \sqrt{\sin^2 \varphi - n^{-2}}. \quad (1.2)$$

Решение этого уравнения показывает, что разность фаз $\delta = 0$ при углах падения $\varphi' = 90^\circ$ и $\varphi'' = \varphi_0$, где φ_0 — предельный угол полного внутреннего отражения ($\sin \varphi_0 = n^{-1}$). В области углов падения между φ' и φ'' разность фаз монотонно изменяется, достигая максимального значения δ_{\max} , когда $\sin^2 \varphi_{\max} = 2n^{-2}(1+n^{-2})^{-1}$, при этом угле $\operatorname{tg} \frac{\delta_{\max}}{2} = \frac{1}{2} n(1-n^{-2})$.

У каменной соли (NaCl), наиболее распространенного материала в области длин волн 3—15 мкм, показатель преломления меняется от 1,523 при 3,54 мкм до 1,441 при 15,91 мкм [1.10], что соответствует среднему предельному углу полного внутреннего отражения $41^\circ 50'$. Максимальный сдвиг $\delta_{\max} = 45^\circ 14'$ при угле падения $\varphi_{\max} = 51^\circ 40'$. Таким образом, для создания разности фаз $\delta = \pi/2$ луч должен претерпеть двукратное внутреннее отражение под углом φ_1 или φ_2 , удовлетворяющим условию $\operatorname{tg} \delta/2 = 0,4135$. Графическое решение уравнения (1.2), показанное на рис. 1.28, позволяет получить значения $\varphi_1 = 50^\circ 00'$, $\varphi_2 = 53^\circ 20'$. Аналогичные значения

φ_1 и φ_2 можно получить при алгебраическом решении уравнения (1.2).

На рис. 1.29, а показана впервые предложенная Френелем призма-преобразователь, в которой сдвиг фаз

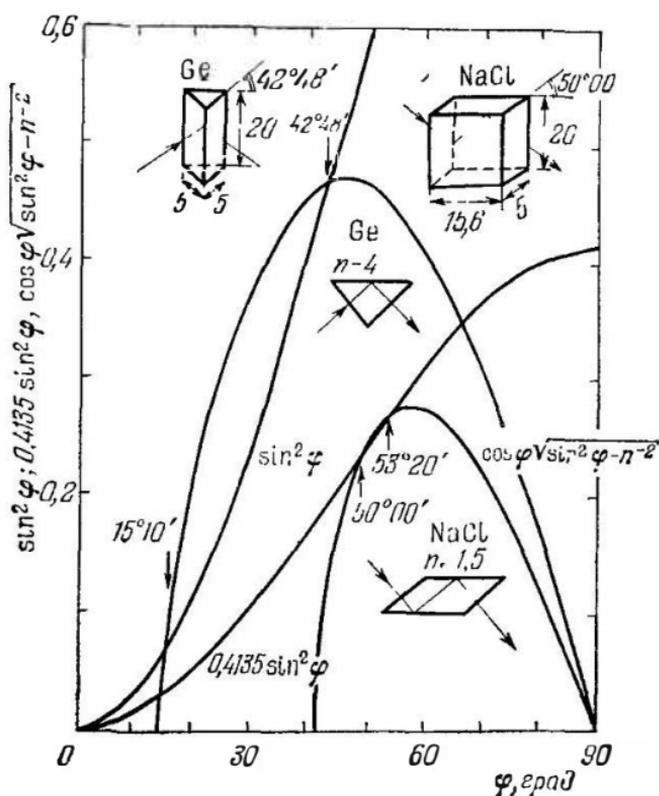


Рис. 1.28. Графическое определение углов внутреннего отражения, при которых разность фаз между ортогональными компонентами электрического вектора больше 45° для каменной соли и больше 90° для германия [8].

$\delta = \pi/2$ создается при двукратном внутреннем отражении. Выходящий из ромба Френеля пучок лучей смещается параллельно оси входящего пучка.

На рис. 1.29, б показано аналогичное устройство с двойным внутренним отражением — ромб Муни, в котором выходящий пучок образует с падающим некоторый угол.

Как в ромбе Френеля, так и в ромбе Муни пучок лучей должен быть почти параллельным, так как его

путь внутри призмы значителен. Кроме того, если пучок будет конусообразным, угловые условия формулы (1.2) не будут выполнены и качество преобразования линейной поляризации в круговую (при азимуте 45°) будет ухудшаться. Поскольку в этих преобразователях выходящий пучок смещен или повернут относительно падающего, то для анализа поляризации применяется сложная система поворотных устройств.

Из решения уравнения (1.2) следует, что для расширения области углов φ , где сдвиг фаз превышает 45° при

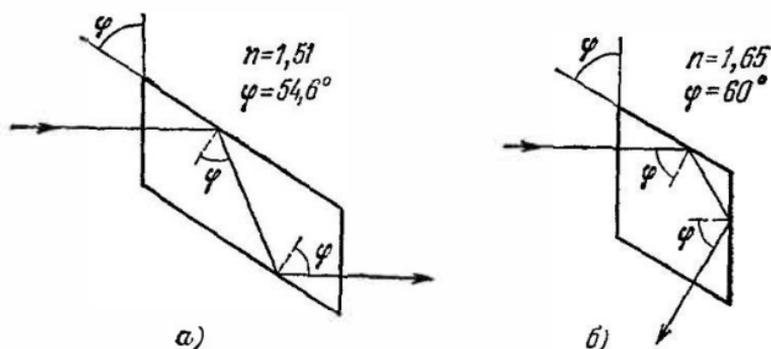


Рис. 1.29. Призма-преобразователь линейной поляризации в круговую [1 12].

однократном отражении, необходимо использовать кристаллы с показателем преломления больше предельного $n_{\text{пред}} = 1,49$, при котором уравнению (1.2) удовлетворяет лишь один угол $\varphi_{\text{пред}} = 51^\circ 50'$.

В настоящее время получено большое количество достаточно чистых полупроводниковых кристаллов, показатель преломления которых значительно больше предельного. Так, для кремния $n = 3,5$; для германия и сурьмянистого индия $n = 4,0$; для теллура $n = 6,25$ при $s \parallel E$ и $n = 4,85$ при $s \perp E$ и т. д. Такие полупроводники позволяют не только расширить предел углов φ , где $\delta > 45^\circ$, но и достигнуть при однократном внутреннем отражении сдвига фаз $\delta = 90^\circ$ и даже больше. Поскольку в инфракрасной области длин волн у чистых полупроводников дисперсия ничтожна в широких пределах, вплоть до области остаточных лучей, то сдвиг фаз δ будет также постоянным (во всяком случае слабо зависящим от длины волны).

На основании (1.2) для конкретного полупроводника может быть определена область углов φ , где сдвиг фаз δ превышает 90° при однократном внутреннем отражении. Например, для германия $n = 4,00$ в области длин волн более 2 мкм , поэтому предельный угол полного внутреннего отражения оказывается равным $13^\circ 10'$. На рис. 1.28 показано графическое решение уравнения $\sin^2 \varphi = \cos \varphi \sqrt{\sin^2 \varphi - n^{-2}}$ для $\delta = 90^\circ$, где ясно видно расширение области углов φ , в которой для $n = 4,00$ сдвиг фаз δ превышает 90° по сравнению с малой областью для $n = 1,5$, где δ незначительно превосходит 45° . Для угла падения $\varphi_{\max} = 20^\circ$ разность фаз δ у ортогональных компонентов E_p и E_s достигает $\delta_{\max} = 124^\circ$ при однократном отражении. Углы падения, при которых $\delta = 90^\circ$, оказываются равными: $\varphi_1 = 15^\circ 10'$ и $\varphi_2 = 42^\circ 48'$.

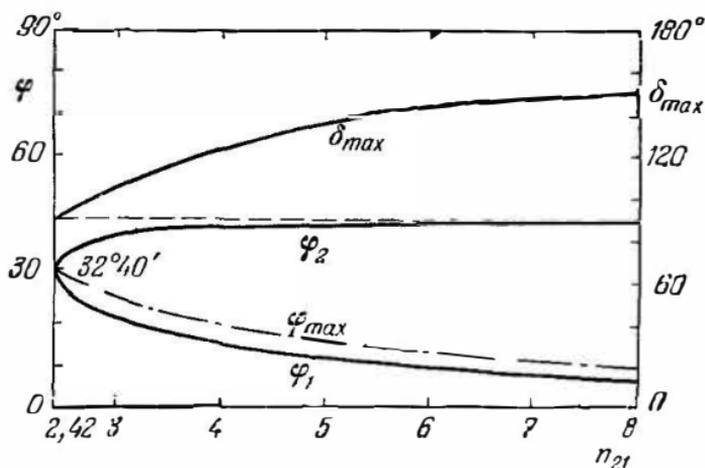


Рис. 1.30. Зависимость от показателя преломления углов падения φ_1 и φ_2 , при которых разность фаз у ортогональных компонентов электрического вектора равна 90° , а также φ_{\max} и δ_{\max} , соответствующих максимальной разности фаз [8].

На рис. 1.30 показаны вычисленные по формуле (1.2) зависимости δ_{\max} , φ_{\max} , φ_1 и φ_2 от показателя преломления n_{21} . Как видно, $n_{21} = 2,42$ — минимальная величина, при которой разность фаз $\delta = 90^\circ$ лишь при одном угле падения $\varphi = 32^\circ 40'$. На основании рис. 1.30 графически могут быть определены значения φ_1 и φ_2 при проектировании трехгранной призмы-преобразователя из мате-

риала с показателем преломления $n_{21} \geq 2,42$. С ростом показателя преломления n_{21} угол падения (угол при основании призмы) φ_2 стремится к 45° и наибольший угол трехгранной призмы при этом угле падения стремится к 90° . Например, для теллура $n_{21} = 6,25$ и угол

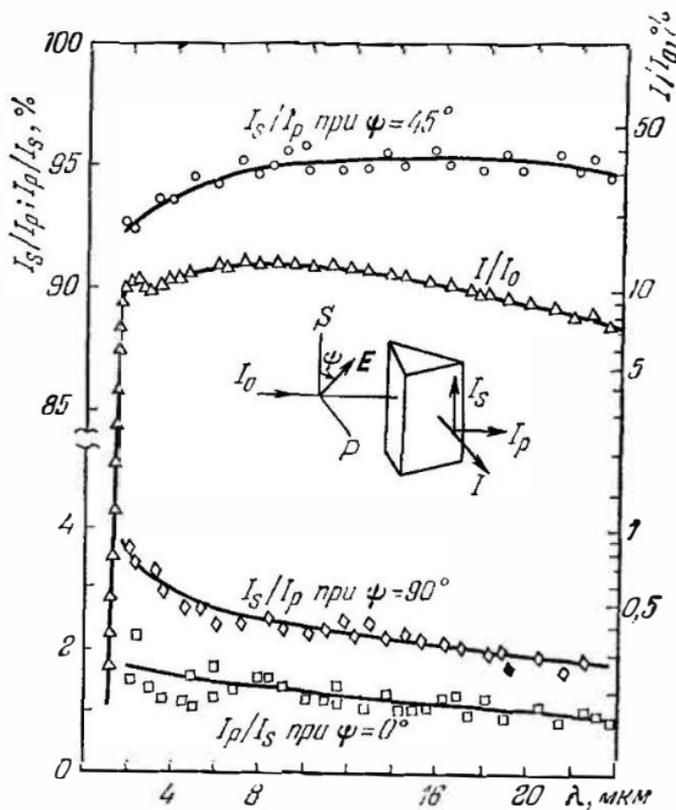


Рис. 1.31. Спектральные зависимости прозрачности для естественного света и коэффициента преобразования линейной поляризации в круговую [8].

при основании призмы $\varphi_2 = 44^\circ 20'$, т. е. наибольший угол призмы равен $88^\circ 40'$.

Преобразователь линейной поляризации в эллиптическую или наоборот может быть изготовлен из германия или сурьмянистого индия в форме равнобедренной трехгранной призмы, показанной на рис. 1.28, с углами при основании $42^\circ 48'$. Чтобы можно было преобразовать не только параллельные, но и конусообразные (сходящиеся) пучки, геометрические размеры призмы выбирают минимальными. На рис. 1.31 приведены спектральные

зависимости прозрачности и коэффициента преобразования для германиевой трехгранной призмы высотой 20 мм, шириной входных граней 5 мм и шириной отражающей грани 7,33 мм; падающий пучок сходится на отражающей грани призмы. Коэффициентом преобразования условно обозначена величина $\frac{2}{I_{\max}/I_{\min} + 1}$, где I_{\max} и I_{\min} — интенсивности отраженного внутри призмы пучка лучей после прохождения сквозь линейный поляризатор (например, типа стоны), причем азимут падающего пучка равен 45° , а при измерении I_{\max} азимут линейного поляризатора совпадает с азимутом падающего пучка; при измерении I_{\min} эти азимуты отличаются на 90° .

Углы при основании призмы выбираются равными $42^\circ 48'$, а не $15^\circ 10'$, потому что между осями падающего и отраженного пучков в первом случае образуется угол, близкий к 90° , что позволяет значительно удобнее расположить детали оптической схемы.

К другим преимуществам германиевой призмы можно отнести прочность оптических поверхностей, которые в ромбах Френеля и Муни из NaCl, KBr, CsJ и др. следует предохранять от влаги. Непрозрачность германия для лучей с длиной волны короче 1,6 мкм обеспечивает снижение рассеянной радиации, существующей в спектральных приборах за счет мощной коротковолновой составляющей спектра источника. Применение других полупроводниковых кристаллов в качестве материала призмы-преобразователя позволяет регулировать в довольно широких пределах эту область коротковолновой непрозрачности. Так, подобной геометрии призма-преобразователь из сурьмянистого индия будет полностью отфильтровывать радиацию с длинами волн короче 7 мкм.

Анализ эллиптической поляризации. В видимой области для этой цели применяется эллисометр, главной деталью которого является градуированный компенсатор, позволяющий получить определенный сдвиг фазы для любой длины волны в области прозрачности материала компенсатора (кварц, исландский шпат и др.).

В инфракрасной области длин волн компенсаторов пока не существует, кроме того, поляризаторы имеют

коэффициент поляризации $k_{\text{пол}}$ меньше единицы. Если бы поляризаторы были идеальными ($k_{\text{пол}} = 1$), то методика измерения сдвига фазы δ , основного параметра, характеризующего естественную или искусственную анизотропию кристалла, могла быть следующей. Минимальная I_{min} и максимальная I_{max} интенсивности пучка, соответствующие некоторым азимутальным углам ψ_{min} и ψ_{max} анализатора, давали бы величину квадрата отношения осей эллипса $\text{tg}^2 b = I_{\text{min}}/I_{\text{max}}$, которая позволила бы вычислить сдвиг фаз δ по формуле $\text{tg} \delta = \text{tg} 2b$, если бы измерения производились при условии $\sin 2a = 1$. Здесь a — угол между осью S и большой полуосью эллипса. Однако измерения сдвига фаз $\delta < 10^\circ$ одним лишь реальным линейным поляризатором (например, типа стопы) с коэффициентом поляризации 90—95% практически невозможны, поскольку при этом максимальная поляризация, полученная практически, в 95% уже соответствует $I_{\text{min}}/I_{\text{max}} = 0,025$, что дает величину кажущейся разности фаз 18° .

Поэтому для понижения предела измеряемых углов в исследуемый образец целесообразнее вводить пучок, поляризованный не линейно, а по кругу, у которого $I_{\text{min}}/I_{\text{max}} = 1$. Тогда возникновение сдвига фаз в образце приведет к уменьшению $I_{\text{min}}/I_{\text{max}}$. Практически достаточно надежно регистрируется десятипроцентное изменение $I_{\text{min}}/I_{\text{max}}$, т. е. $I_{\text{min}}/I_{\text{max}} = 0,9$, что соответствует сдвигу фаз $\delta \approx 3^\circ$. Конечно, по сравнению с точностью измерения разности фаз в видимом диапазоне различного рода эллипсометрами [1.15] эта величина огромна, однако в инфракрасном диапазоне она считается удовлетворительной. Применение некоторой автоматики позволяет повысить точность измерения δ не менее чем на порядок.

Для осуществления предложенной методики измерения малых углов δ поляризованный по кругу пучок инфракрасных лучей получается, например, при использовании германцевой призмы-преобразователя в оптической схеме, показанной на рис. 1.32. Интегральный пучок естественных лучей от источника I отражается плоским зеркалом Z_1 и собирается сферическим зеркалом Z_2 с наружным алюминированием, после прохождения сквозь селеновую стопу C_1 , на входной грани призмы-

преобразователя. Стопа C_1 может поворачиваться вокруг собственной оси, совпадающей с осью пучка лучей, поэтому азимут ψ , т. е. угол, образованный плоскостью колебаний электрического вектора волны, вышедшей из стопы, с плоскостью падения, может изменяться от 0 до $\pi/2$. После внутреннего отражения в призме расходящийся эллиптически-поляризованный пучок проходит

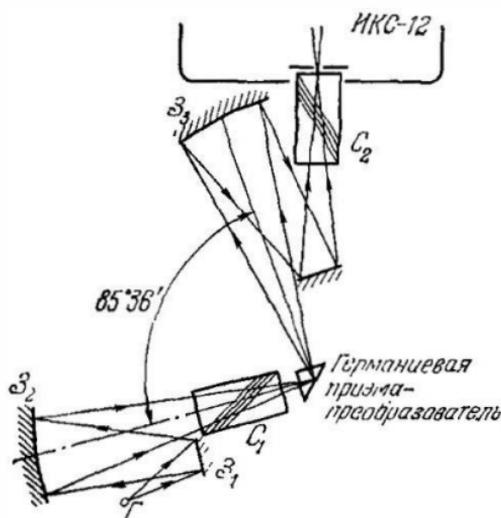


Рис. 1.32. Оптическая схема получения света, поляризованного по кругу, с помощью германиевой призмы [8].

сквозь анализатор C_2 и собирается сферическим зеркалом Z_3 на входной щели монохроматора для спектральных исследований. Анализатор C_2 (вторая селеновая стопа) также может поворачиваться вокруг собственной оси. Углы поворота той и другой стопы регистрируются на лимбе.

Круговая поляризация пучка, выходящего из германиевой призмы-преобразователя, получается установкой азимута падающего линейно-поляризованного пучка, равного $\pm 45^\circ$. При этом

проекции электрического вектора E на осях S и P оказываются одинаковыми, а при полном внутреннем отражении в преобразователе сдвигаются по фазе на $\pm 90^\circ$. Знак соответствует право- или левокруговой поляризации, что определяется знаком азимута $\pm 45^\circ$. Поскольку при круговой поляризации вращение анализатора не должно приводить к изменению выходного сигнала ($I_{\min} = I_{\max}$), то ошибка в установке азимута (см. рис. 1.32) легко устраняется, если повернуть поляризатор на такой угол, чтобы показания выходного прибора не менялись при дальнейшем повороте анализатора. Тем самым в системе учитываются побочные как частично поляризующие (щели монохроматора, зеркала, призма и др.), так и деполяризующие (неидеальность поляризатора и анализатора) явления.

После таких приготовлений схема готова к измерениям сдвига фаз в исследуемом образце, который располагается на пути выходящего из преобразователя пучка на специальной шторке с двумя окнами (одно окно свободное, на другом укрепляется образец). Если анизотропия в образце создается искусственно (под действием внешнего магнитного, электрического или деформационного поля), то при подготовке схемы к измерениям (подбор азимута падающего пучка, при котором выходной сигнал не зависел бы от поворота анализатора) образец должен находиться на пути пучка лучей (при снятом внешнем поле).

ГЛАВА 2

ОПТИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ

§ 2.1. Распространение электромагнитного излучения в проводящей среде при отсутствии внешних полей

Распространение пучка лучей в полупроводнике может быть описано решениями уравнений Максвелла

$$\left. \begin{aligned} \operatorname{rot} \mathbf{E} &= -\mu_0 \mu \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}, & \operatorname{div} \mathbf{E} &= 0, \\ \operatorname{rot} \mathbf{H} &= \varepsilon_0 \varepsilon_1 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \sigma \mathbf{E}, & \operatorname{div} \mathbf{H} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (2.1)$$

Во втором уравнении системы (2.1), в отличие от диэлектриков, учтена плотность тока проводимости $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$, так как большинство полупроводниковых материалов по электрическим свойствам ближе к металлам, чем к диэлектрикам.

Уравнения (2.1) написаны в интернациональной системе единиц (СИ), поэтому диэлектрическая проницаемость вакуума $\varepsilon_0 = (4\pi \cdot 9 \cdot 10^9)^{-1}$ ф/м; магнитная проницаемость вакуума $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ гн/м. В общем случае удельная электропроводность $\sigma(\omega)$, диэлектрическая $\varepsilon_1(\omega)$ и магнитная $\mu(\omega)$ проницаемости (относительные величины, являющиеся функциями частоты ω) полупроводника анизотропны и представляются тензорами второго (или более высокого) ранга. Если же рассматриваются оптические явления в кубических кристаллах при отсутствии внешних полей, кроме слабого поля электромагнитной волны, то σ , ε_1 , μ — скалярные величины. Поскольку

$$\operatorname{rot} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \operatorname{rot} \mathbf{H},$$

то

$$\begin{aligned} \operatorname{rot}(\operatorname{rot} \mathbf{E}) &= \operatorname{rot} \left(-\mu\mu_0 \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \right) = \\ &= -\mu\mu_0 \frac{\partial}{\partial t} \operatorname{rot} \mathbf{H} = -\mu\mu_0 \frac{\partial}{\partial t} \left(\sigma \mathbf{E} + \varepsilon_1 \varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \right). \end{aligned}$$

Но $\operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathbf{E} = \operatorname{grad} \operatorname{div} \mathbf{E} - \nabla^2 \mathbf{E}$, а $\operatorname{grad} \operatorname{div} \mathbf{E} = 0$, поэтому

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \Delta \mathbf{E} = \mu\mu_0 \sigma \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \mu \varepsilon_1 \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2}. \quad (2.2)$$

Уравнение, аналогичное (2.2), получается и для вектора напряженности магнитного поля \mathbf{H} .

Одно из возможных решений уравнения (2.2) для вектора напряженности электрического поля

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp i\omega \left(t - \frac{z}{v} \right), \quad (2.3)$$

которое представляет собой волну, распространяющуюся в направлении z со скоростью v , ω — угловая частота. Решение (2.3) удовлетворяет (2.2) при условии

$$v^{-2} = \mu \varepsilon_1 \mu_0 \varepsilon_0 - i \frac{\sigma \mu_0 \mu}{\omega}, \quad (2.4)$$

а это соответствует комплексному показателю преломления

$$n_* = n - ik. \quad (2.5)$$

Учитывая, что квадрат скорости распространения света в вакууме $c^2 = (\mu_0 \varepsilon_0)^{-1}$, а также то обстоятельство, что в оптическом диапазоне большинство обсуждаемых здесь полупроводников обладает слабыми магнитными свойствами, т. е. $\mu \approx 1$, соотношение между главным показателем преломления n , главным показателем поглощения k , с одной стороны, и диэлектрической проницаемостью ε_1 , удельной электропроводностью σ — с другой, принимает вид

$$\varepsilon = (n - ik)^2 = \varepsilon_1 - i \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2 \quad (2.6)$$

или, после разделения вещественной и мнимой частей,

$$\left. \begin{aligned} n^2 - k^2 &= \varepsilon_1(\omega), \\ 2nk &= \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} = \varepsilon_2(\omega). \end{aligned} \right\} \quad (2.7)$$

Здесь $\epsilon(\omega)$ — комплексная диэлектрическая проницаемость, в которой, по аналогии с n и k , $\epsilon_1(\omega)$ — вещественная часть, а $\epsilon_2(\omega)$ — коэффициент при мнимой части.

По-видимому, следует подчеркнуть очевидный вывод из соотношений (2.5) и (2.6), что n , k , с одной стороны, и ϵ_1 , ϵ_2 — с другой, являются равноценными по своей общности оптическими константами вещества, макроскопическими параметрами, характеризующими взаимодействие электромагнитной волны и поглощающей среды. Та или иная группа этих параметров применяется разными авторами скорее в силу привычки, поскольку связи этих параметров с микроскопическими характеристиками взаимодействия света и вещества имеют по форме мало отличающийся вид, а по существу совершенно одинаковы.

На основании условия причинности можно написать формулы, связывающие n и k друг с другом [1] (при ω_0):

$$n = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega k}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega,$$

$$k = -\frac{2\omega_0}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{n}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega.$$

Согласно первой формуле n можно вычислить при любой частоте ω_0 в интервале от нуля до бесконечности, а следовательно, на основании известного спектра поглощения может быть вычислен спектр показателя преломления и наоборот.

Подобным образом могут быть написаны соотношения, связывающие $n^2 - k^2 = \epsilon_1(\omega)$ и $2nk = \epsilon_2(\omega)$,

$$\epsilon_1(\omega_0) = (n^2 - k^2)_{\omega_0} = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega \epsilon_2(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega, \quad (2.8)$$

$$\epsilon_2(\omega_0) = (2nk)_{\omega_0} = -\frac{2\omega_0}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_1(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega. \quad (2.9)$$

В дальнейшем эти важные соотношения между оптическими константами, часто называемые соотношениями Крамерса — Кронига, будут неоднократно применяться.

Возвращаясь к уравнению волны (2.3) и подставляя в него (2.4) и (2.5), получаем

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp\left(-\frac{\omega k z}{c}\right) \exp i\omega\left(t - \frac{nz}{c}\right),$$

откуда видно, что главный показатель поглощения k характеризует затухание электромагнитной волны в полупроводнике. Из энергетических соображений (энергия волны пропорциональна квадрату амплитуды) для характеристики поглощения вещества часто применяют вместо $\omega k/c$ величину

$$\alpha = \frac{2\omega k}{c} = \frac{4\pi k}{\lambda}, \quad (2.10)$$

являющуюся коэффициентом поглощения, численно равным обратной толщине слоя полупроводника, в котором интенсивность (энергия) электромагнитной волны уменьшается в e раз. Кроме главного показателя поглощения

$$k = -\operatorname{Im} n_*, \quad (2.11)$$

равного по величине, согласно формуле (2.5), мнимой части (Im) комплексного показателя преломления n_* , при некоторых механизмах взаимодействия электромагнитной волны и вещества могут возникать особого рода энергетические потери, которые принято выражать формулой

$$k_* = \operatorname{Im} \frac{1}{\varepsilon(\omega)} = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} = \frac{2nk}{(n^2 + k^2)^2}, \quad (2.12)$$

полученной на основании величины, обратной комплексной диэлектрической проницаемости.

Знаки перед Im в формулах (2.11) и (2.12) определяются формой записи комплексных величин n_* и $\varepsilon(\omega)$. Если вместо знака минус в формуле (2.5) поставить плюс, то в формуле (2.11) перед Im будет стоять плюс, а в (2.12) — минус. Очевидно, физический смысл формул (2.11) и (2.12) от знака не зависит.

§ 2.2. Экспериментальные методы определения оптических констант

Главный показатель преломления n и показатель (или коэффициент) поглощения k (или α) непосредственно связаны с микроскопическими параметрами кристалла, поэтому для изучения оптическим методом структуры вещества прежде всего необходимо определить n и k раздельно или $n^2 - k^2$ и $2nk$ в широком интервале длин волн и при различных температурах кристалла. Различные методики определения оптических констант можно разделить на две группы: в первой n и k вычисляются на основании коэффициента отражения, во второй — прозрачности.

На границе раздела двух сред с различными показателями преломления $n_1 = 1$ и $n_2 = n$ происходит разделение падающей волны на отраженную и преломленную. Амплитуды падающей E и отраженной E' волн связаны с углом падения φ и преломления φ'' формулами Френеля [1.15]:

$$E'_s = -\frac{\sin(\varphi - \varphi'')}{\sin(\varphi + \varphi'')} E_s, \quad E'_p = -\frac{\operatorname{tg}(\varphi - \varphi'')}{\operatorname{tg}(\varphi + \varphi'')} E_p,$$

где индексы p и s соответствуют плоскости падения и плоскости, перпендикулярной ей. При выводе этих уравнений предполагалось, что магнитная проницаемость сред $\mu_1 = \mu_2 = 1$. Формулы Френеля справедливы и в случае комплексного показателя преломления, когда $n - ik = \sin \varphi / \sin \varphi''$, причем в этом случае угол преломления φ'' является также комплексной величиной.

Коэффициенты отражения $R_s = \left| \frac{E'_s}{E_s} \right|^2$ или $R_p = \left| \frac{E'_p}{E_p} \right|^2$, как видно из формул Френеля, зависят сложным образом от угла падения, ориентации вектора \mathbf{E} (относительно плоскостей P и S), оптических констант n и k . При нормальном падении ($\varphi = \varphi'' = 0$) связь коэффициента отражения с оптическими константами упрощается:

$$R = R_s = R_p = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad (2.13)$$

однако определение обеих констант n и k из этого уравнения невозможно.

Определение n и k из отражения и прозрачности. В случае $n^2 \gg k^2$, т. е. для областей спектра, где показатель поглощения мал по сравнению с главным показателем преломления, уравнение (2.13) принимает вид

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2; \quad (2.14)$$

его можно использовать для определения главного показателя преломления, приняв за основу измерения лишь одну величину коэффициента отражения естественного излучения при угле падения, близком к нормальному. Соотношение $n^2 \gg k^2$ выполняется в довольно широкой области длин волн $\lambda > \lambda_g$ (где $\lambda_g = hc/E_g$, а E_g — ширина запрещенной зоны для прямых разрешенных межзонных переходов) для большинства полупроводниковых кристаллов даже со значительным содержанием носителей заряда в них, поэтому по формуле (2.14) можно определять n по отражению естественного излучения. В инфракрасной области длин волн, где применение полупрозрачных зеркал невозможно, угол падения обычно равен не нулю, а $5-7^\circ$. Однако величина коэффициента отражения в области углов падения от 0 до $10-15^\circ$, как видно из рис. 1.20, слабо зависит от угла падения, поэтому обычно полагают, что R при 7° равняется R при 0° .

В области длин волн со слабым поглощением кристалла показатель преломления можно также найти из угловой зависимости R_p или R_p/R_s на основании угла Брюстера φ_B , при котором R_p и R_p/R_s достигают минимального значения, как показано на рис. 1.20. В этом случае $n = \operatorname{tg} \varphi_B$.

Если в области полностью отсутствует поглощение, показатель преломления может быть экспериментально определен и при нормальном падении ($\varphi = 0$) на основании измерения прозрачности плоскопараллельного образца исследуемого материала.

Если исследуемый образец из вещества с показателем преломления n окружен воздухом ($n_0 = 1$), то прозрачность образца t (без учета интерференции и

поглощения) может быть представлена формулой

$$t = \frac{1}{I_0} \sum_i^{\infty} I_i = (1 - R)^2 (1 + R^2 + R^4 + \dots) = \\ = \frac{1 - R}{1 + R} = \frac{2n}{n^2 + 1}. \quad (2.15)$$

Таким образом, на основании прозрачности получаем коэффициент отражения R , а затем, учитывая (2.14), находим показатель преломления

$$n = \frac{1 + \sqrt{R}}{1 - \sqrt{R}} = \frac{1 + [(1 - t)/(1 + t)]^{1/2}}{1 - [(1 - t)/(1 + t)]^{1/2}}.$$

Заметим попутно, что полное отражение от образца в этом случае (без учета интерференции и поглощения)

$$R_{\text{сумм}} = \frac{1}{I_0} \sum_i^{\infty} I_{i \text{ отр}} = R \{1 + (1 - R)^2 [1 + R^2 + R^4 + \dots]\} = \\ = \frac{2R}{1 + R} = \frac{(n - 1)^2}{n^2 + 1} \quad (2.16)$$

в полном согласии с законом сохранения энергии

$$R_{\text{сумм}} + t = 1.$$

В области высокой прозрачности материала наиболее точным методом определения показателя преломления является метод призмы, при котором исследуемый образец изготавливается в виде призмы с преломляющим углом A (рис. 2.1). Параллельный пучок лучей с длиной волны λ после прохождения сквозь призму отклоняется на угол δ , причем наибольшая точность измерения n получается при равенстве угла падения $\varphi_{\text{вх}}$ на входе в призму и угла преломления $\varphi_{\text{вых}}$ на выходе из призмы: $\varphi_{\text{вх}} = \varphi_{\text{вых}} = \varphi$. Угол δ в этом случае минимален, и метод призмы иногда называется *методом наименьшего отклонения*, а показатель преломления определяется по формуле

$$n = \frac{\sin \frac{A + \delta_{\text{min}}}{2}}{\sin \frac{A}{2}}.$$

Таким методом показатель преломления может быть измерен с точностью до 0,01% для большинства наиболее распространенных полупроводниковых кристаллов [1].

В реальных полупроводниковых кристаллах область длин волн, где поглощением можно пренебречь, в большинстве случаев мала, однако условие $n^2 \gg k^2$ выполняется в значительно большей области длин волн, поэтому определение показателя преломления на основании величины коэффициента отражения неполяризованного излучения (при угле падения, близком к нормальному) по формуле (2.14) часто дает достаточно надежную величину показателя преломления n в широком интервале энергии фотонов (во всяком случае для $h\omega < E_g$).

Показатель поглощения k (или коэффициент поглощения α) при этом условии $n^2 \gg k^2$ может быть найден на основании измерения прозрачности t пластинки (пленки) исследуемого материала по формуле

$$t = \frac{(1 - R)^2 [1 + (\lambda\alpha/4\pi n)^2]}{(e^{\beta} - R e^{-\beta})^2 + 4R \sin^2(\xi + \zeta)},$$

где $\beta = \alpha d/2$, d — толщина образца, сдвиг фаз $\xi = 2\pi n d/\lambda$ (при нормальном падении интерферирующих лучей); угол ζ вычисляется согласно условию $\operatorname{tg} \zeta = \alpha \lambda \left\{ 2\pi \left[n^2 + \frac{\lambda^2 \alpha^2}{16\pi^2} - 1 \right] \right\}^{-1}$. Методы определения n и k по интерференции будут описаны ниже.

Если интерференция не наблюдается (из-за дефектов поверхности образца или большого интервала длин волн в пучке лучей), то связь между t , R и α упрощается:

$$t = \frac{(1 - R)^2 [1 + (\lambda\alpha/4\pi n)^2]}{e^{\alpha d} - R^2 e^{-\alpha d}}. \quad (2.17)$$

Поскольку $n^2 \gg k^2$, т. е. $(\alpha\lambda/4\pi n) < 1$, то в области изменения прозрачности от $(1 - R)/(1 + R)$ до 10% коэф-

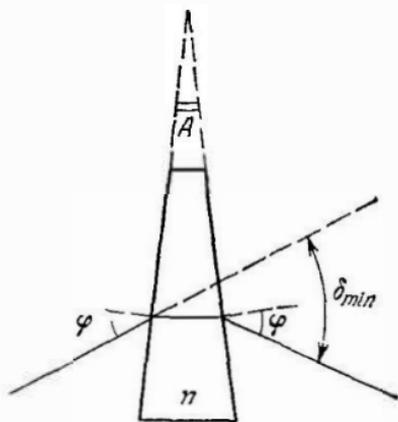


Рис. 2.1. Ход лучей сквозь призму при минимальном угле отклонения [8].

коэффициент поглощения может вычисляться из формулы

$$t = \frac{(1-R)' e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (2.18)$$

Даже эта упрощенная формула требует громоздких расчетов, поэтому обычно для определения α составляют

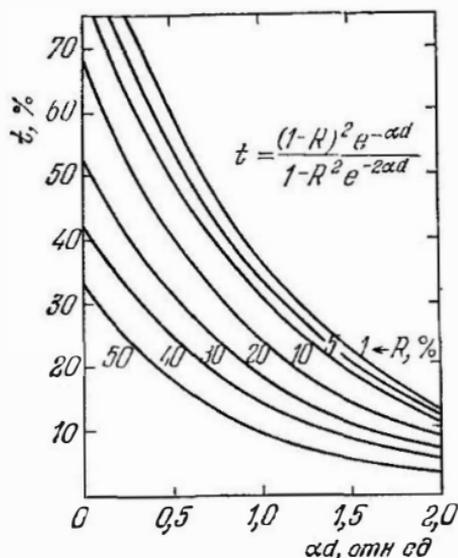


Рис. 2.2. Номограммы для вычисления коэффициента поглощения с учетом многократного отражения внутри образца, но без учета интерференции [8]

подложку, материал которой обладает показателем преломления, отличающимся от показателя преломления вещества пленки и вакуума (воздуха), необходимо учитывать отражение от границ пленка — подложка, подложка — вакуум (воздух). В простейшем случае сильного поглощения в материале пленки и пренебрежимо малого поглощения в подложке вместо формулы для свободного от подложки образца (2.19) должна применяться формула

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R_1)(1-R_2)(1-R_{12})}{t}, \quad (2.20)$$

где R_{12} , R_2 , R_1 — коэффициенты отражения границ пленка — подложка, подложка — вакуум (воздух), пленка — вакуум (воздух).

таблицы или строят номограммы зависимости αd от прозрачности t для различных коэффициентов отражения R . На рис. 2.2 показаны номограммы $\alpha d = f(t)$, вычисленные согласно (2.18), для значений $R = 1, 5, 10, 20, 30, 40$ и 50% .

Когда прозрачность $t < 10\%$ (при $n^2 \gg k^2$), для вычисления коэффициента поглощения α формула (2.18) приобретает вид

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R)^2}{t}. \quad (2.19)$$

При вычислении коэффициента поглощения α пленок, нанесенных на

Экспериментальная методика измерения коэффициента поглощения α по данным отражения и прозрачности обычно состоит в следующем. Вначале полируют лишь одну плоскость образца, причем выполняется условие $\alpha d \gg 1$ (для исключения отражения от задней грани), и измеряют коэффициент отражения R во всей возможной области длин волны (при различных температурах и параметрах внешних полей). Затем образец делают достаточно тонким ($\alpha d \leq 1$ или $\frac{1-R}{1+R} > t > 10\%$ в области наибольшей прозрачности) для того, чтобы можно было надежно измерить интенсивность проходящего сквозь него пучка лучей в интересующей области длин волн. Коэффициент поглощения α определяют по формуле (2.17) при $t > 10\%$ или по формуле (2.19) при $t < 10\%$.

Чтобы определить коэффициент поглощения, можно ограничиться измерением одной лишь прозрачности, однако при этом необходимо приготовить два образца различной толщины d_1 и d_2 из одного и того же материала. Если $\alpha d_1 > 1$ и $\alpha d_2 > 1$, т. е. прозрачность того и другого образца t_1 и $t_2 < 10\%$, то коэффициент поглощения α исследуемого материала может быть вычислен по формуле

$$\alpha = \frac{1}{d_2 - d_1} \ln \frac{t_1}{t_2} = \frac{1}{d_2 - d_1} \ln \frac{I_1}{I_2},$$

где I_1 и I_2 — интенсивности пучка, прошедшего сквозь образцы толщиной d_1 и d_2 соответственно. В том случае, когда в распоряжении экспериментатора находится единственный образец определенного состава, из которого два образца приготовить невозможно из-за его малых размеров, можно измерять прозрачность одного и того же образца, сошлифовывая его до определенных толщин d_1 и d_2 .

Иногда применяется метод приближенного определения коэффициента поглощения α_j в области переменной j (j — длина волны, температура и т. д.), где коэффициент отражения $R = \text{const}$ или изменяется слабо по сравнению с изменением прозрачности. Здесь

$$\alpha_j - \alpha_0 \approx \frac{1}{d} \ln \frac{t_0}{t_j}, \quad (2.21)$$

если $\left(\frac{1-R_j}{1-R_0}\right)^2 \ll \frac{t_0}{t_j}$. В том случае, когда $\alpha_j \gg \alpha_0$, получается

$$\alpha_j \approx \frac{1}{d} \ln \frac{t_0}{t_j}.$$

Эта формула тем точнее определяет коэффициент поглощения α_j , чем слабее зависимость $R(j)$.

Если $\alpha_j \geq \alpha_0$ или $\alpha_j \leq \alpha_0$, то формула (2.21) может применяться для определения разности $\alpha_j - \alpha_0 = \Delta\alpha(j)$, которая позволяет вычислить α_j , если предварительно был измерен коэффициент поглощения α_0 при начальных условиях. Этот метод особенно удобен для измерения зависимости $\alpha(j)$ в той области длины волн, где $R \approx \approx \text{const}$. Тогда вместо отношения прозрачностей t_0/t_j в формулу (2.21) подставляют отношение интенсивностей I_0/I_j лучей, прошедших сквозь образец при начальных и промежуточных условиях. Величину α_j определяют как сумму или разность α_0 и $\Delta\alpha_j$. Удобство этого метода связано с неподвижностью образца (в предыдущих методах он укрепляется на передвигающейся шторке). При исследовании температурной зависимости поглощения $\alpha(T)$ неподвижно укрепленный на теплопроводе образец имеет значительно более стабильную и надежно контролируруемую температуру, чем образец, передвигающийся на шторке.

Анализ формулы (2.19) для вычисления коэффициента поглощения α (при $t \leq 10\%$) и $R = 35\%$ показывает, что изменение прозрачности в 10^3 раз соответствует изменению α всего в 6 раз, поэтому для исследования поглощения в широком интервале величин (например, в области основного края поглощения Ge величина α изменяется от 10^{-2} до 10^4 см^{-1}) необходим набор образцов из одного и того же материала с различными толщинами d .

Для каждой толщины d максимальный коэффициент поглощения α_{\max} определяют по величине минимальной прозрачности t_{\min} ; величину α_{\min} оценивают из соображений максимально допустимой погрешности, относительная величина которой $\delta\alpha = \Delta\alpha/\alpha$ для формулы (2.19) примет вид

$$\delta\alpha = \delta d + \left(\frac{2R}{1-R} \delta R + \delta t\right) \left[\ln \frac{(1-R)^2}{t}\right]^{-1}. \quad (2.22)$$

Поэтому, если предполагается измерять α с погрешностью, не превышающей сумму погрешностей составляющих величин $(\delta R + \delta d + \delta t)$, то при $R = 35\%$

$$\alpha_{\min} = \frac{1}{d}, \quad (2.23)$$

что соответствует $t_{\max} = 16\%$. Коэффициент поглощения $\alpha < 1/d$ будет определен с меньшей точностью, чем α_{\min} . Например, погрешность определения $\alpha = 0,2/d$ будет $\delta\alpha = \delta d + 5(\delta R + \delta t)$, при этом прозрачность $t \approx \approx 35\%$, следовательно, коэффициент поглощения вычисляют уже не по формуле (2.19), а по формуле (2.18).

Таким образом, если в исследуемой области коэффициент поглощения изменяется от $\alpha = 10 \text{ см}^{-1}$ до $\alpha = 10^4 \text{ см}^{-1}$, необходимы в худшем случае два образца с толщинами d_1 и $d_2 > d_1$. Толщину d_1 определяют из формулы (2.18), куда подставляют величины $\alpha_{\max} = 10^4 \text{ см}^{-1}$ и t_{\min} . Например, при $t_{\min} = 0,01\%$ и $R = 35\%$ $d_1 = 8,3 \text{ мкм}$. Толщину d_2 вычисляют на основании (2.23) и величины α_{\min} ; для $\alpha_{\min} = 10 \text{ см}^{-1}$ $d_2 = 1 \text{ мм}$. Этот образец позволит исследовать область поглощения от 10 до 84 см^{-1} , а первый образец от 240 до 10^4 см^{-1} . Для перекрытия интервала $84\text{—}240 \text{ см}^{-1}$ необходим третий образец с толщиной $d_3 = 200 \text{ мкм}$ ($\alpha_{\min} = 50 \text{ см}^{-1}$, $\alpha_{\max} = 415 \text{ см}^{-1}$).

При измерении малых коэффициентов поглощения условие минимума погрешности измерения коэффициента поглощения $\alpha d = 1$ требует применения образцов больших толщин (длин в направлении распространения света). В современных твердотельных лазерах применяются материалы с коэффициентом поглощения, достигающим 10^{-5} см^{-1} , для измерения которого с минимальной погрешностью необходим образец толщиной в один километр!

Из формулы (2.22) следует, что погрешность измерения коэффициента поглощения $\delta\alpha$ растет с уменьшением αd по гиперболическому закону, и при относительных погрешностях $\delta l \approx \delta l_0 \approx 1\%$ для образцов, имеющих $\alpha d \approx 10^{-2}$, $\delta\alpha \approx 140\delta l \approx 140\%$. Это обстоятельство ограничивает измерения αd значениями $\approx 0,05$, причем из-за существенного искажения светового пучка в образцах

длиной более 5 см реальной измеримой величиной является $\alpha \geq 10^{-2} \text{ см}^{-1}$.

Для измерения меньших величин коэффициента поглощения предложен ряд методик [2.1—2.4]. В работе Галанта и др. [2.2] описана установка, позволяющая измерять в монохроматическом луче лазера с длиной волны 1,06 мкм коэффициент поглощения вплоть до 10^{-3} см^{-1} у активных элементов из стекла с неодимом при длине образца 80 мм с относительной среднеквадратичной погрешностью не более 30% на пределе чувствительности. В этой установке использован относительный метод, однако измеряемыми величинами являются не I_0 и I , а комбинации этих величин

$$A_0 = I_0 - I \quad \text{и} \quad B_0 = I_0 + I. \quad (2.24)$$

Расчетная формула для коэффициента поглощения α , полученная из [2.19], в этом случае имеет вид

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[(1 - R)^2 \frac{B_0 + A_0}{B_0 - A_0} \right].$$

При оценке случайной среднеквадратичной относительной погрешности определения коэффициента поглощения необходимо учесть вариацию некоторой величины $\beta = I_0/I'_0$, характеризующей степень компенсации световых потоков в измерительном канале при отсутствии образца I'_0 и в канале сравнения I_0 , которая в силу конечной точности компенсации будет несколько отличаться от единицы случайным образом. Тогда вместо (2.24) следует более правильно написать

$$A = I_0 [\beta - (1 - R)^2 e^{-\alpha d}], \quad B = I_0 [\beta + (1 - R)^2 e^{-\alpha d}],$$

и для вычисления случайной среднеквадратичной относительной погрешности измерения коэффициента поглощения получится выражение $\delta\alpha = \frac{D^{-1} \sqrt{C_1^2 \text{sh}^2 D + C_2^2}}{C_1}$, где $D = \alpha d$; $C_1^2 = \delta A^2 + \delta B^2$; $C_2^2 = \delta \beta^2$. Анализ функции $\delta\alpha(D)$ показывает, что она имеет минимум при $\text{sh} D (D \text{ch} D - \text{sh} D) = C_2^2 / C_1^2$. Чем меньше C_2^2 / C_1^2 , тем меньше D_{min} , т. е. оптимальное αd , при котором точность определения α максимальна. При $C_2 / C_1 \approx 0,1$ $D_{\text{min}} \approx 0,45$, и тогда $\delta\alpha \approx C_1 \approx \sqrt{\delta A^2 + \delta B^2}$. Если же задаться значе-

нием $D=0,01$ (что соответствует пределу чувствительности установки [2.2], в которой степень компенсации составляет 0,1%), то при том же отношении $C_2/C_1 \approx 0,1$ величина $\delta\alpha \approx 10 C_1$, т. е. при $\delta A \approx \delta B \approx 1\%$ величина $\delta\alpha \approx 20\%$.

Схема установки показана на рис. 2.3. В качестве источника излучения применялся лазер 1 с активным элементом из стекла, активированного неодимом, работающий в импульсном режиме свободной генерации с

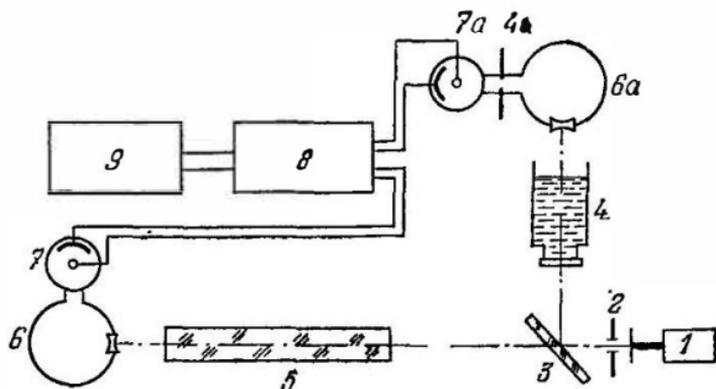


Рис. 2.3. Оптическая схема компенсации для измерения малых коэффициентов поглощения [2.2].

частотой повторения 0,5 гц и энергией излучения ≈ 5 дж. После диафрагмы 2 с помощью полупрозрачного зеркала 3 луч разделяется на два канала: измерительный, в котором помещается образец 5, и канал сравнения. В канал сравнения помещается также аттенюатор света (жидкостный фильтр 4 или ирисовая диафрагма 4а). Отраженный от зеркала луч попадает в фотометрическую сферу канала сравнения 6а, к которой присоединен фотоэлемент 7а. В измерительном канале часть излучения, прошедшего зеркало, проходит через образец 5, попадает в фотометрическую сферу 6 и на фотоэлемент 7. В отсутствие в измерительном канале образца с помощью аттенюатора достигается равенство потоков света, попадающих на фотоэлементы. При помещении в измерительный канал образца возникает разностный сигнал фототоков на выходе усилителя 8, 9.

В работе [2.3] для измерения еще более малых величин коэффициента поглощения применен метод интегри-

рующих полостей. Суть этого метода состоит в том, что приемник регистрирует не излучение, прошедшее сквозь образец, а излучение, рассеянное в интегрирующей полости образцом. С помощью установки [2.3] удалось измерить коэффициент поглощения $4 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ с точностью 20% для образца объемом 35 см^3 . Сделан вывод о возможности измерения коэффициента поглощения вплоть до $5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$ в образце объемом не более 50 см^3 .

Наиболее чувствительными методами измерения коэффициента поглощения являются тепловые методы, которые основаны на изменении показателя преломления вещества под действием тепловой энергии света. В работе [2.4] дан обзор пяти методов и показано, что по сдвигу частоты между двумя поперечными модами TEM_{01} и TEM_{00} , созданному тепловой линзой толщиной 5 см , помещенной в резонаторной полости лазера мощностью 500 мвт , можно измерить минимальный коэффициент поглощения $\alpha_{\text{min}} = 2,0 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1}$. Поскольку твердых тел с таким низким коэффициентом поглощения в распоряжении автора метода [2.4] не было, то измерения были выполнены в жидкостях (четырёххлористый водород и др.).

Определение n и k на основании интерференционных полос. При прохождении (или отражении) света сквозь плоскопараллельные слои полупроводника, толщина которых соизмерима с длиной волны света, возникают интерференционные полосы, и спектр прозрачности для непоглощающей пленки имеет вид, показанный на рис. 2.4, а математически для нормального падения зависимость прозрачности от длины волны, показателя преломления и толщины выражается вместо (2.15) формулой

$$t = \frac{(1 - R_{12})^2}{1 + R_{12}^2 - 2R_{12} \cos \delta}, \quad (2.25)$$

где $\delta = \frac{4\pi}{\lambda} nd$ и $R_{12} = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$.

Отражение от пленки может быть найдено из закона сохранения энергии

$$R = 1 - t, \quad (2.26)$$

Из формулы (2.25) следует, что в спектрах прозрачности при длинах волн

$$\lambda_{\max} = \frac{4nd}{m}, \quad m = 2, 4, 6, \dots \quad (2.27)$$

наблюдаются максимумы, а при длинах волн

$$\lambda_{\min} = \frac{4nd}{m}, \quad m = 1, 3, 5, \dots$$

наблюдаются минимумы.

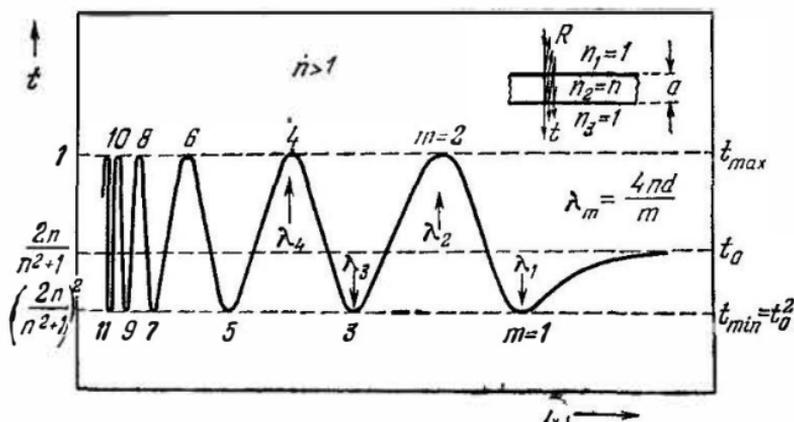


Рис. 2.4. Схема интерференционного спектра плоскопараллельной пластинки из непоглощающего материала [8].

В спектрах отражения от тонких свободных пленок условия максимумов примут вид

$$2nd = m \frac{\lambda_{\max}}{2}, \quad m = 1, 3, 5, \dots, \quad (2.28)$$

а минимумов

$$2nd = m \frac{\lambda_{\max}}{2}, \quad m = 2, 4, 6, \dots$$

Если показатель преломления $n(\lambda)$ зависит от длины волны, то из интерференционных полос нельзя определить n_λ для каждой длины волны, однако часто можно считать $n(\lambda) = \text{const}$, тогда на основании длин волн λ_m и λ_{m-1} , соответствующих соседним экстремумам в спектре прозрачности (или отражения), может быть

определено произведение nd из равенства $2nd = m\lambda_m = (m-1)\lambda_{m-1}$, откуда

$$nd = \frac{\lambda_m \lambda_{m-1}}{2(\lambda_{m-1} - \lambda_m)}. \quad (2.29)$$

При известной толщине слоя из (2.29) вычисляется показатель преломления

$$n = \frac{\lambda_m \lambda_{m-1}}{2d(\lambda_{m-1} - \lambda_m)}. \quad (2.30)$$

В том случае, когда показатель преломления нелинейно и слабо зависит от длины волны, таким методом определяют некоторый средний в интервале длин волн $\lambda_{m-1} - \lambda_m$ показатель преломления. Если же показатель преломления линейно зависит от длины волны:

$$n(\lambda) = n(0) + a\lambda,$$

то по формуле (2.30) вычисляют показатель преломления $n(0)$, соответствующий $\lambda \rightarrow 0$.

Из формул (2.25) и (2.26) с учетом (2.27) и (2.28) следует, что максимум прозрачности свободной пленки $t_{\max} = 1$ и максимум отражения от этой пленки $R_{\max} = \frac{4R}{(1+R)^2} = \left(\frac{n^2-1}{n^2+1}\right)^2$, в то время как $t_{\min} = \left(\frac{1-R}{1+R}\right)^2 = \left(\frac{2n}{n^2+1}\right)^2$; $R_{\min} = 0$. Отношение прозрачностей в минимуме и в максимуме может быть определено по формуле

$$\frac{t_{\min}}{t_{\max}} = t_{\min} = \left(\frac{1-R}{1+R}\right)^2 = \left(\frac{2n}{n^2+1}\right)^2 = t_0^2,$$

где t_0 — прозрачность пленки, согласно (2.15), в области длин волн $\lambda \gg 4nd$, когда интерференция не проявляется.

Для системы пленка — подложка закономерности спектра прозрачности остаются теми же, что и для свободной пленки, если $n_1 < n_2 > n_3$ и $k_1 = k_2 = k_3 = 0$, т. е. пленка и подложка полностью прозрачны. В случае $n_1 < n_2 < n_3$, когда материал подложки оптически плотнее материала пленки, максимумы и минимумы в спектрах прозрачности сдвигаются на $\lambda/2$ по отношению к случаю, когда $n_1 < n_2 > n_3$, из-за различия фазовых скачков на границах раздела сред.

Таким образом, на основании интерференционных полос в спектрах прозрачности и отражения свободной пленки или пленки на подложке, когда материал пленки и подложки не поглощает света, может быть определена одна из оптических констант материала пленки — главный показатель преломления, если известна толщина пленки.

Когда толщина пленки велика ($d \gg \lambda$), то прозрачность и отражение ее связаны с показателем преломления формулами (2.15) и (2.16), из которых показатель преломления может быть определен для каждой длины волны.

В случае поглощающих пленки и подложки для света, падающего из среды n_1 на пленку, связь отражения от пленки с оптическими константами имеет следующий вид [1.8]:

$$R_1 = \frac{(g_1^2 + h_1^2) e^{\gamma} + (g_2^2 + h_2^2) e^{-\gamma} + A \cos \delta_2 + B \sin \delta_2}{e^{\gamma} + (g_1^2 + h_1^2)(g_2^2 + h_2^2) e^{-\gamma} + C \cos \delta_2 + D \sin \delta_2}, \quad (2.31)$$

где

$$A = 2(g_1 g_2 + h_1 h_2),$$

$$B = 2(g_1 h_2 - g_2 h_1),$$

$$C = 2(g_1 g_2 - h_1 h_2),$$

$$D = 2(g_1 h_2 + g_2 h_1),$$

$$g_1 = \frac{n_1^2 - n_2^2 - k_2^2}{(n_1 + n_2)^2 + k_2^2},$$

$$h_1 = \frac{2n_1 k_2}{(n_1 + n_2)^2 + k_2^2},$$

$$g_2 = \frac{n_2^2 - n_3^2 + k_2^2 - k_3^2}{(n_2 + n_3)^2 + (k_2 + k_3)^2},$$

$$h_2 = \frac{2(n_2 k_3 - n_3 k_2)}{(n_2 + n_3)^2 + (k_2 + k_3)^2},$$

$$\gamma = \frac{4\pi k_2 d_2}{\lambda},$$

$$\delta_2 = \frac{4\pi}{\lambda} n_2 d_2.$$

Заметим, что в противоположность прозрачным пленке и подложке, для которых отражение света, падающего со стороны воздуха n_1 , равно отражению света, падающего со стороны подложки n_3 , для поглощающих пленки и подложки эти величины отражения различны, и для света, падающего на поглощающую пленку из поглощающей среды, в отличие от формулы (2.31), отражение может быть записано в виде [1.8]

$$R_3 = \frac{(g_1^2 + h_1^2) e^{\gamma} + (g_2^2 + h_2^2) e^{-\gamma} + A \cos \delta_2 + B \sin \delta_2}{e^{\gamma} + (g_1^2 + h_1^2)(g_2^2 + h_2^2) e^{-\gamma} + C \cos \delta_2 + D \sin \delta_2}, \quad (2.32)$$

Таким образом, при $n_3 \neq n_1$ $R_3 \neq R_1$; очевидно, при $n_3 = n_1$ $R_3 = R_1$.

Прозрачность системы пленка—подложка в этом случае поглощающих сред, как и ранее, может быть найдена из соотношения $t = 1 - R$, которое следует из закона сохранения энергии.

Как видно из выражений (2.31) и (2.32), связь между оптическими константами n_2 и k_2 пленки на поглощающей подложке весьма сложна, поэтому для простоты Валуев [2.5] рассмотрел достаточно часто осуществляемый на практике случай, когда слабо поглощающая пленка ($k_2 \ll 1$) нанесена на прозрачную подложку ($k_3 = 0$).

Выражение для прозрачности этой системы при нормальном падении в экстремальных точках имеет вид [2.5]

$$t_{\text{экстр}}^0 = 16n_2^2 n_3 \times [(n_2 + 1)^3 (n_3^2 + n_2) e^{\gamma} - (n_2 - 1)^3 (n_3^2 - n_2) e^{-\gamma} + (-1)^m 2(n_2^2 - 1)(n_3^2 - n_2^2)]^{-1}, \quad (2.33)$$

где m — порядок интерференции, который определяется из формулы

$$\delta = \frac{4\pi}{\lambda} (n_2 - ik_2) d_2 \approx m\pi, \quad (2.34)$$

так как $k_2 \ll 1$. Если бы $k_2 = 0$, то формула (2.34) приобрела бы вид $\delta = \delta_2 = \frac{4\pi}{\lambda} n_2 d_2 = m\pi$, т. е. для поглощающей пленки экстремумы в спектре прозрачности и отражения тем сильнее смещены относительно экстремумов при $k_2 = 0$, чем больше k_2 .

Из формулы (2.33) следует, что при $\alpha_2 = 0$ прозрачность системы в экстремуме при m четном

$$t_{\text{экстр}}^0 (m - \text{четное}) = \frac{2n_3}{n_3^2 + 1} = t_0 \quad (2.35)$$

совпадает с прозрачностью подложки t_0 и при $n_3 = 1$ (т. е. для свободной пленки) $t_{\text{экстр}}^0 (m - \text{четное}) = 1$.

При m нечетном

$$t_{\text{экстр}}^0 (m - \text{нечетное}) = \frac{4n_2^2 n_3}{(n_2^2 + 1)(n_3^2 + n_2^2)}. \quad (2.36)$$

На основании формулы (2.36) могут быть рассчитаны и построены номограммы, которые позволяют определить

n_2 из прозрачности в нечетном экстремуме, а также n_3 из прозрачности одной подложки, так как огибающая семейства кривых соответствует $n_2 = n_3$.

Отношение экстремальных величин (2.36) и (2.35)

$$\kappa = \frac{t_{\text{экстр}}^0 (m - \text{нечетное})}{t_{\text{экстр}}^{\bullet} (m - \text{четное})} = \frac{2n_2^2 (n_3^2 + 1)}{(n_2^2 + 1)(n_3^2 + n_2^2)}$$

может быть как меньше, так и больше единицы в зависимости от соотношения между n_2 и n_3 . При $n_2 > n_3$ $\kappa < 1$, а при $n_2 < n_3$ $\kappa > 1$. Другими словами, для $n_4 = n_1 < n_2 < n_3$ четное m соответствует минимуму прозрачности, в то время как для $n_4 = n_1 < n_2 > n_3$ четное m соответствует максимуму. Это связано с граничными условиями: при нормальном падении на границу раздела с оптически более плотной средой фаза отраженной волны отличается от фазы падающей волны на π , а при отражении от границы раздела с менее плотной средой потери фазы не происходит.

Поскольку формула (2.33) включает две неизвестные величины n_2 и k_2 ($\gamma_2 = \frac{4\pi}{\lambda} k_2 d_2$), то метод определения n_2 и k_2 по интерференционным полосам сводится к методу последовательных приближений. Сначала находят первое приближение n_2 подстановкой величины прозрачности в нечетном экстремуме в формулу (2.36). Порядок интерференции m вычисляют из соотношения $2nd = \lambda_m m = \lambda_{m-1} (m - 1)$, в котором полагают $n(\lambda) = \text{const}$. Если пленка не свободна, то предварительно определяют n_3 из прозрачности подложки по формуле (2.35), затем первое приближение величины n_2 подставляют в формулу (2.33) для четного m и определяют первое приближение величины γ_2 . Значения n_3 , n_2 и γ_2 подставляют в формулу

$$t_{\text{экстр}} = t_{\text{экстр}}^{\bullet} \left[1 - A\gamma_2 + \left(A^2 - \frac{B}{2} \right) \gamma_2^2 \right], \quad (2.37)$$

где

$$A = \frac{(n_3^2 + n_2)(n_2 + 1)^3 + (n_3^2 - n_2)(n_2 - 1)^3}{4(n_2^2 + 1)(n_3^2 + n_2^2)},$$

$$B = \frac{(n_3^2 + n_2)(n_2 + 1)^3 - (n_3^2 - n_2)(n_2 - 1)^3}{4(n_2^2 + 1)(n_3^2 + n_2^2)}.$$

$t_{\text{экстр}}$ — экспериментальная величина прозрачности в нечетном экстремуме.

Формула (2.37) получена из (2.33) для нечетного m разложением $e \pm \gamma_2$ в ряд до второго порядка по γ_2 .

Вычисленную прозрачность в нечетном экстремуме $t_{\text{экстр}}^0$ снова подставляют в формулу (2.36) и определяют второе приближение γ_2 и т. д. Этот цикл повторяется до тех пор, пока следующее приближение величин n_2 и γ_2 будет мало отличаться от предыдущего.

Когда n_2 и γ_2 найдены окончательно, k_2 вычисляют, учитывая (2.31) и (2.34), по формуле

$$k_2 = \frac{\lambda}{4\pi d_2} \gamma_2 = \frac{n_2}{m\pi} \gamma_2,$$

где порядок интерференции m определяют из (2.27) согласно величинам длин волн для двух соседних экстремумов.

Для непоглощающего слоя n_2 находят на основании $t_{\text{экстр}}^0$ (m — нечетное), причем сразу получают окончательное значение.

Определение n и k из наклонного отражения поляризованных лучей. Оптические константы n и k в той спектральной области, где $n \leq k$, практически возможно определить лишь из данных по отражению, поскольку трудно из слитка приготовить образцы, достаточно тонкие для измерений прозрачности. Такая ситуация имеет место в области основного поглощения для полупроводниковых материалов с любой концентрацией примесей и носителей заряда, а для сильнолегированных полупроводников и полуметаллов — во всей области спектра.

Когда на границу воздух — образец падает под углом φ пучок линейно-поляризованных лучей, то из анализа отраженного пучка постоянные n и k можно определить при любом соотношении их величин. Подобную методику широко применяют в металлооптике [1.15], где, как правило, $n \approx k$.

Представим амплитуды электрического вектора отраженной волны в плоскостях S и P в виде

$$E'_s = \sqrt{R_s} e^{i\delta_s}, \quad E'_p = \sqrt{R_p} e^{i\delta_p},$$

тогда относительную разность фаз Δ можно найти по формуле

$$\Delta = \delta_s - \delta_p,$$

где δ_s и δ_p — соответствующие смещения по фазе при отражении. Наиболее простые соотношения получаются при условии, что падающая волна линейно-поляризована под углом 45° к плоскости падения P , при этом $E_s = E_p$ и отношение комплексных амплитуд отраженной волны примет вид

$$\frac{E'_p}{E'_s} = \frac{\cos(\varphi + \varphi'')}{\cos(\varphi - \varphi'')} = \sqrt{\frac{R_p}{R_s}} e^{-i\Delta} = \operatorname{tg} \rho e^{-i\Delta}, \quad (2.38)$$

где $\operatorname{tg} \rho = \sqrt{R_p/R_s}$, а R_p и R_s — коэффициенты отражения в плоскостях P и S соответственно. Соотношение (2.38) после тригонометрических преобразований может быть переписано в более удобной форме:

$$n^2 - k^2 = \sin^2 \varphi \left[1 + \operatorname{tg}^2 \varphi \frac{\cos^2 2\rho - \sin^2 2\rho \sin^2 \Delta}{(1 - \sin 2\rho \cos \Delta)^2} \right], \quad (2.39)$$

$$nk = \sin^2 \varphi \operatorname{tg}^2 \varphi \frac{\sin 2\rho \cos 2\rho \sin \Delta}{(1 - \sin 2\rho \cos \Delta)^2}. \quad (2.40)$$

Таким образом, при отражении от поверхности поглощающего материала под углом $\varphi > 0$ линейно-поляризованное излучение становится эллиптически-поляризованным, причем параметры эллипса непосредственно связаны с величинами n и k .

Экспериментально анализ эллипса отраженного пучка может производиться несколькими методами. Следует рассмотреть три наиболее распространенных из них.

В первом методе, пользуясь анализатором (например, стопой-поляризатором), определяют интенсивность отраженного пучка в плоскости падения и в плоскости, перпендикулярной ей, при двух-трех углах падения φ , близких к главному углу Φ , при котором отражение минимально. Так как Φ для большинства полупроводников находится между 70 и 90° , то углы падения φ обычно выбирают равными 60 , 70 и 80° . Затем полученные

значения $I_p/I_s = R_p/R_s = \operatorname{tg}^2 \rho$ подставляют в Формулу

$$\frac{I_p}{I_s} = \frac{(a - \sin \varphi \operatorname{tg} \varphi)^2 + b^2}{(a + \sin \varphi \operatorname{tg} \varphi)^2 + b^2}, \quad (2.41)$$

где $ab = nk$; $a^2 - b^2 = n^2 - k^2 - \sin^2 \varphi$.

Формула (2.41) получается из (2.40) путем тригонометрических преобразований. Вычисление n и k на основании (2.41) производится или по специально рассчитанным номограммам Эвери, или по таблицам [2.6], или по способу «пересекающихся окружностей» Носкова [1.15], радиусы R_i которых и смещения a_i их центров по оси a относительно начала координат системы ab находят из формулы

$$R_i^2 = a_i^2 - d_i^2,$$

где $a_i = d_i \left[\frac{1 + (I_p/I_s)_i}{1 - (I_p/I_s)_i} \right]$, $d_i = \sin \varphi_i \operatorname{tg} \varphi_i$; индекс i означает порядковый номер угла падения: $\varphi_1 = 60^\circ$, $\varphi_2 = 70^\circ$ и т. д. Измерения I_p/I_s при трех углах падения φ_1 , φ_2 и φ_3 позволяют определить и погрешность измерений n и k , так как три номограммы или окружности пересекаются, как правило, не в одной точке.

Во втором методе анализа эллипса поляризации отраженного излучения измеряют интенсивности $I(\psi)$ в трех положениях стопы-анализатора: $I(0) = I_p$, $I(\pi/4)$, $I(\pi/2) = I_s$, где $\psi = 0$, $\pi/4$, $\pi/2$ — азимутальный угол между векторами \mathbf{E} и \mathbf{P} . Эти измерения производятся при одном угле падения φ , близком к главному углу Φ , например $\varphi = 70^\circ$. Разность фаз Δ и величину $\operatorname{tg} \rho$ вычисляют по формулам

$$\operatorname{tg}^2 \rho = \frac{I(0)}{I(\pi/2)}, \quad \cos \Delta = \frac{2I(\pi/4) - I(0) - I(\pi/2)}{2\sqrt{I(0)I(\pi/2)}},$$

а затем из уравнений (2.39), (2.40) определяют n и k .

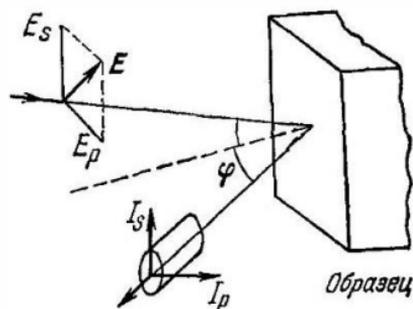
В третьем методе анализа также при одном угле падения $\varphi \approx \Phi$ измеряют две величины: I_{\max}/I_{\min} и ψ_{\min} , где ψ_{\min} — угол поворота (азимут) стопы-анализатора относительно плоскости падения P до положения, соответствующего минимальной интенсивности сигнала I_{\min} . Угловая зависимость интенсивности в области I_{\min} сильнее, чем в области I_{\max} , поэтому ψ_{\min} регистрируют с

большей точностью, чем ψ_{\max} . Оптические постоянные n и k вычисляют затем из уравнений

$$\left. \begin{aligned} n' - k^2 &= \sin^2 \varphi \left[1 + \operatorname{tg} \varphi \frac{\cos^2 2a \cos^2 2b - \sin^2 2a}{(1 - \sin 2a \cos 2b)^2} \right], \\ nk &= \sin^2 \varphi \operatorname{tg} \varphi \frac{\cos 2a \sin 2b \cos 2b}{(1 - \sin 2a \cos 2b)^2}, \end{aligned} \right\} \quad (2.42)$$

где $\operatorname{tg}^2 b = I_{\min}/I_{\max}$ — квадрат отношения полуосей эллипса поляризации отраженного излучения; a соответствует I_{\min} , т. е. положению малой полуоси эллипса относительно нормали к плоскости падения.

Принципиальная схема экспериментальной установки для исследования угловой зависимости отражения показана на рис. 2.5. Перед исследуемым образцом на пути лучей устанавливают поляризатор. Пучок отраженных лучей при каждом угле падения (от 9° до 85°) поворотом столика с образцом направляют на приемник или на входную щель монохроматора для исследования спектральной зависимости (при данном угле падения). Плоскость поляризации падающего на образец пучка составляет угол 45° с плоскостью падения, для того чтобы проекции амплитуды падающей волны на направление P и S были одинаковыми. Отраженные от образца



Призматик лучей

лучи проходят сквозь анализатор, угол поворота которого вокруг оптической оси пучка регистрируют по лимбу. При каждом угле падения (и длине волны) обычно измеряется не абсолютная величина коэффициента отражения, а отношение интенсивностей, параллельной I_p и перпендикулярной I_s , или интенсивностей в максимуме эллипса I_{\max} и в минимуме I_{\min} . Такая экспериментальная методика надежнее, потому что ограниченные площади образцов при больших углах падения дают узкое изображение, по ширине иногда не заполняющее входную

Рис. 2.5. Схема экспериментальной установки для определения коэффициента отражения в поляризованном свете [8].

щель монохроматора. Кроме того, например, угловая зависимость отношения I_p/I_s , равная отношению коэффициентов отражения при параллельной и перпендикулярной ориентациях плоскости колебаний электрического вектора относительно плоскости падения, является более сильной (см. рис. 1.20), поэтому позволяет точнее определить оптические постоянные исследуемого материала.

Определение оптических констант из спектра нормального отражения естественных лучей. В этом методе используется связь между вещественной и мнимой частями комплексной величины. Если комплексная амплитуда луча, отраженного от поверхности полупроводника (в области, где $n \leq k$), записана в виде

$$r = \sqrt{R} \exp(-i\Delta),$$

где величина \sqrt{R} — модуль, Δ — фазовый угол комплексного числа r , или иначе

$$\ln r = \ln \sqrt{R} - i\Delta,$$

то действительная и мнимая части этого выражения будут связаны друг с другом соотношением

$$\Delta_a = -\frac{2a}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln \sqrt{R}}{\omega^2 - a^2} d\omega = -\frac{a}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln R}{\omega^2 - a^2} d\omega. \quad (2.43)$$

Оно имеет очень важное значение, так как из него следует, что, произведя измерение коэффициента отражения во всей области частот ω , можно определить фазовый угол для любой частоты $\omega = a$. Поскольку амплитуда r отраженного луча при угле, близком к нормальному, может быть выражена через оптические константы n и k :

$$r = \frac{n - ik - 1}{n - ik + 1},$$

кроме того,

$$r = \sqrt{R} \exp(-i\Delta) = \sqrt{R} (\cos \Delta - i \sin \Delta),$$

го, приравнивая действительные и мнимые части этих выражений, можно получить:

$$\left. \begin{aligned} k &= \frac{2\sqrt{R} \sin \Delta}{1 + R - 2\sqrt{R} \cos \Delta}, \\ n &= \frac{1 - R}{1 + R - 2\sqrt{R} \cos \Delta}. \end{aligned} \right\} \quad (2.44)$$

Такая методика определения оптических констант из отражения была применена впервые Яходой, а затем Робинсоном, Крайсом, Филлипсом, Эренрайхом, Ресслером и др. [1], причем для вычисления фазового угла Δ_a , согласно (2.43), интегрирование производилось лишь в области ω , где коэффициент отражения сильно зависел от частоты. Эта возможность особенно отчетливо видна, если соотношение (2.43) записать как

$$\Delta_a = -\frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \ln R \frac{d}{d\omega} \left(\ln \frac{\omega - a}{\omega + a} \right) d\omega$$

или после интегрирования по частям как

$$\Delta_a = -\left| \frac{1}{2\pi} \ln R \ln \frac{\omega - a}{\omega + a} \right|_0^{\infty} + \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \ln \frac{\omega - a}{\omega + a} \frac{d}{d\omega} (\ln R) d\omega.$$

Так как первое слагаемое здесь равно нулю, то окончательно получаем

$$\Delta_a = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \ln \frac{\omega - a}{\omega + a} \frac{d}{d\omega} (\ln R) d\omega. \quad (2.45)$$

Из этой формулы следует, что область частот ω , где $R(\omega) = \text{const}$ (значит, $\frac{d}{d\omega} [\ln R(\omega)] = 0$), вклада в величину фазового угла Δ_a (и коэффициента поглощения $\alpha = 4\pi k/\lambda$) давать не будет. Таким образом, при анализе спектра отражения для вычисления оптических констант можно ограничиться лишь той областью частот вблизи полосы поглощения, где коэффициент отражения зависит от частоты. Вдали от частоты $\omega = a$, для которой вычисляются n и k , слабой зависимостью $R(\omega)$ можно

пренебречь, так как «весовой» множитель $\ln \frac{\omega + a}{\omega - a}$ быстро убывает при удалении ω от a .

Якобы интегрирование выражения (2.45) производил графически по интервалам, где R являлась монотонной функцией ω и $\frac{d}{d\omega} (\ln R) = \text{const}$. Для этого интервала была определена величина Δa и вычислены n , k . Таким образом, были найдены наиболее характерные точки зависимостей $n(\omega)$, $k(\omega)$ или $n^2 - k^2 = \varepsilon_1(\omega)$, $2nk = \varepsilon_2(\omega)$. Применяя счетные устройства, количество точек можно увеличить до бесконечности и получить все точки зависимостей $n(a)$ и $k(a)$.

§ 2.3. Экспериментальные установки для измерения отражения и прозрачности при нормальном падении

Конструкции экспериментальных установок весьма разнообразны и зависят от интервала длин волн, температур, размеров образцов и т. д. В видимой области длин волн, где интенсивность источников и чувствительность приемников излучения велики, при изучении нормального отражения применяют метод полупрозрачных зеркал. Поскольку область прозрачности таких зеркал ограничена, то чаще используют экспериментальные установки, в которых угол падения близок к нормальному ($\varphi \approx 5 - 10^\circ$), но не равен ему. При этих условиях измеряемый коэффициент отражения несколько меньше (см. рис. 1.20), чем при нулевом угле падения, однако этой разницей пренебрегают, так как она обычно меньше погрешности измерения коэффициента отражения.

Блок-схема установки включает в себя источник и приемник излучения, монохроматор и исследуемый образец. Расположение этих элементов зависит от температурной области исследований, поскольку, во-первых, большинство употребляемых приемников излучения изменяет свою чувствительность при воздействии сильной постоянной подсветки, создающейся в данном случае нагретым или охлажденным образцом, во-вторых, при низких (особенно гелиевых) температурах и малой толщине свободного от подложки исследуемого образца для теплового его режима оказывается существенным нагрев за

счет энергии самого пучка лучей, который используется для исследования прозрачности, и контроль температуры образца становится трудноосуществимым. Исходя из этих соображений, при высокотемпературных исследованиях приемник и образец следует разделять монохроматором (см. рис. 2.6), который из интегрального пучка

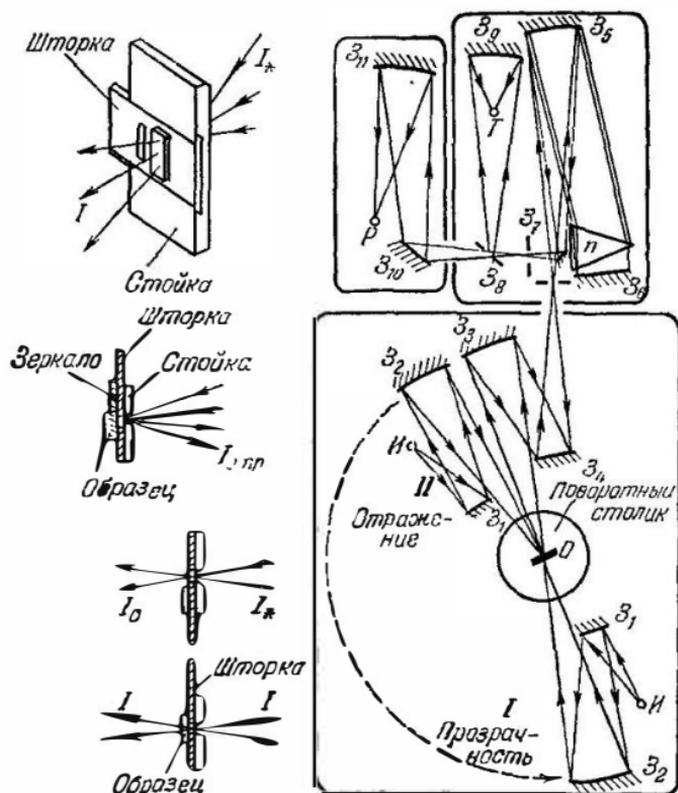


Рис. 2.6. Оптическая схема для измерения отражения и прозрачности малых образцов в интегральном пучке лучей [8].

теплового излучения образца оставляет лишь область длин волн, равную области длин волн измерительного пучка лучей. Величина такой монохроматической подсветки обычно не изменяет чувствительность приемника, и от нее легко избавиться при измерениях, если применить модуляцию измерительного пучка лучей. Повышение температуры образца из-за разогрева интегральным измерительным пучком обычно в этом случае несущественно по сравнению с температурой образца.

При низкотемпературных исследованиях образец облучается монохроматическим пучком лучей (рис. 2.7), который обладает малой плотностью энергии и не изменяет существенно температуру образца в криостате. По-

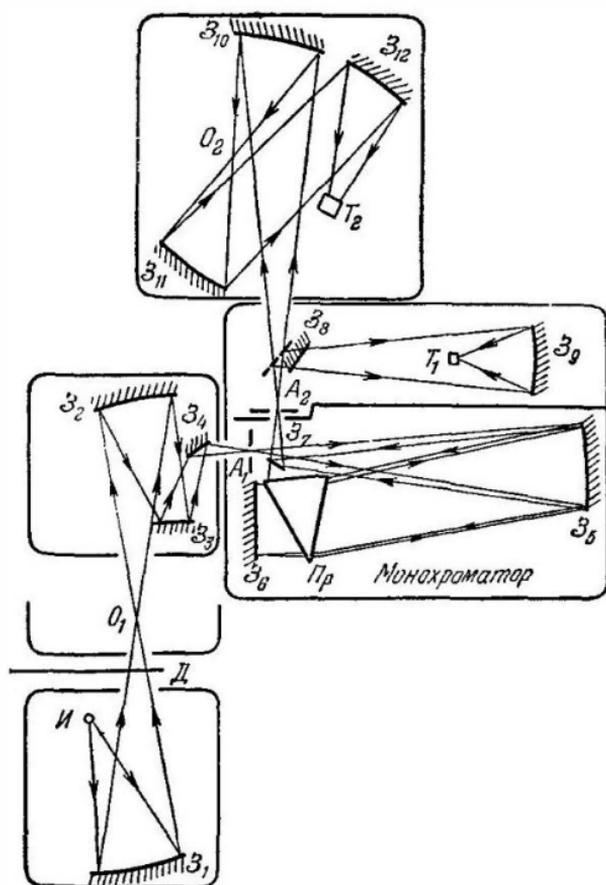


Рис 2.7. Оптическая схема с двумя сходящимися пучками: интегральным в точке O_1 и монохроматическим в точке O_2 [8].

скольку образец в этом случае находится в точке O_2 перед приемником, то на выходе приемника возникает сигнал из-за того, что температуры образца и приемника неодинаковы (холодные лучи). Чувствительность приемника в этом случае изменяется слабо и, применив модуляцию измерительного пучка, можно в значительной степени уменьшить влияние «холодной» подсветки.

Приставки со сходящимся пучком. Большинство серийных спектрофотометров имеет оптические схемы, предназначенные для исследования образцов большой площади (несколько квадратных сантиметров), в то время как полупроводниковые образцы обычно имеют размеры в несколько квадратных миллиметров. Чтобы изучить прозрачность такого маленького образца, его необходимо помещать в непосредственной близости от входной или выходной щели монохроматора, но при этом возможны измерения лишь при комнатной температуре.

Для исследований отражения и прозрачности в широком интервале температур как ниже, так и выше комнатной применяются оптические приставки, которые позволяют располагать образец в точке, где сходится пучок лучей. Охлаждение или нагревание образца при этом не представляет конструктивной трудности.

На рис. 2.6 показана оптическая схема приставки для измерений прозрачности и отражения в интегральном пучке. Осветитель, состоящий из источника I и зеркал Z_1 и Z_2 , при измерениях прозрачности находится в положении I , для измерений отражения при минимальном угле падения ($5 - 10^\circ$) его поворачивают в положение II ; в промежуточных положениях на этой приставке можно измерять отражение при других углах падения (от 10 до 85°). Исследуемый образец в криостате, термостате или просто в шторке на стойке со щелью находится в точке O и через него проходит измерительный пучок лучей (или от него отражается этот пучок при измерении отражения), который затем зеркалами Z_3 и Z_4 собирается на входной щели монохроматора. При исследовании прозрачности или отражения в поляризованных лучах в осветитель встраивают поляризатор, а между образцом и монохроматором — анализатор.

Как и любая оптическая система, схема на рис. 2.6 или 2.7 обратима, т. е. источник вместе с модулятором и приемником излучения можно поменять местами, тогда образец будет находиться не в интегральном, а в монохроматическом пучке лучей.

Иногда нецелесообразно основательно переделывать спектрофотометр, для того чтобы исследовать прозрачность (или отражение) малых по площади образцов. Например, при работе со спектрофотометром ИКС-21 могут

быть предложены оптические схемы приставок, которые позволяют изучать прозрачность (или отражение) малых образцов без существенных изменений оптической схемы прибора.

На рис. 2.8, а показана оптическая схема приставки для исследований прозрачности и отражения при одном (минимальном) угле падения на приборе ИКС-21. Выходящий из осветителя модулированный интегральный

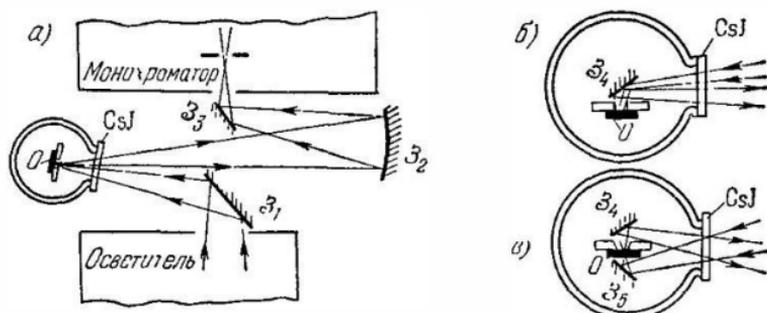


Рис. 2.8. Оптическая схема для измерения отражения и прозрачности малых образцов при температурах выше комнатной в интегральном пучке прибора типа ИКС-21 [8].

сходящийся пучок лучей отклоняется на 90° плоским зеркалом Z_1 ($50 \times 60 \text{ мм}^2$) и входит в камеру с образцом. После отражения от образца (рис. 2.8, б) или прохождения сквозь образец с помощью зеркал Z_4 и Z_5 , показанных на рис. 2.8, в, расходящийся пучок собирается сферическим зеркалом Z_2 ($R = 300 \text{ мм}$; $\varnothing = 100 \text{ мм}$) на входной щели монохроматора после отражения от плоского зеркала Z_3 ($50 \times 60 \text{ мм}^2$). Апертура входного пучка при этом согласуется с апертурой монохроматора, что соответствует оптимальной светосиле приставки. Расстояние между зеркалами Z_1 и Z_3 не превышает ширины пучка лучей, выходящего из камеры с образцом, что позволяет получить минимальный угол падения ($5-7^\circ$). Для размещения поляризатора и анализатора на пути входящего и выходящего пучков расстояние между зеркалами Z_1 и Z_3 несколько увеличивается, что приводит к незначительному росту угла падения при исследовании отражения, однако он остается небольшим (около 10°).

На рис. 2.9 показана более сложная оптическая схема приставки для измерения прозрачности и отражения при

одном (минимальном) угле падения в монохроматических лучах прибора ИКС-21. Чтобы собрать расходящийся пучок, вышедший из монохроматора, применена, как и в предыдущей схеме, система двух зеркал. Плоское зеркало Z_1 ($50 \times 70 \text{ мм}^2$) отклоняет пучок назад и немного вверх, где располагается сферическое зеркало Z_2 ($R = 250 \text{ мм}$; $\varnothing = 100 \text{ мм}$), собирающее пучок внутри

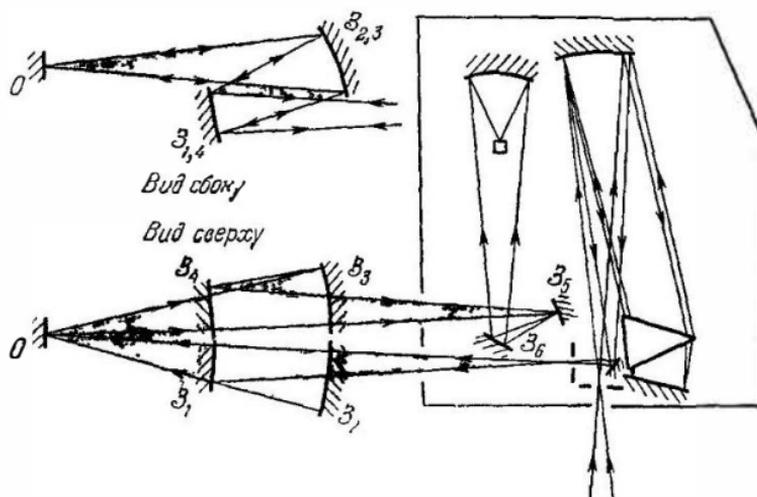


Рис. 2.9. Оптическая схема для измерения отражения и прозрачности малых образцов при температурах ниже комнатной в монохроматическом пучке прибора типа ИКС-21 [8].

камеры с образцом. Ход лучей в камере аналогичен показанному ходу лучей на рис. 2.8, б и в. Вышедший из камеры пучок проходит через систему зеркал Z_3 и Z_4 , подобную системе зеркал Z_5 и Z_4 , и возвращается через выходное окно кожуха в монохроматор, где двумя плоскими зеркалами Z_5 и Z_6 направляется к эллиптическому зеркалу приемника (болометра).

Примененное в системе зеркал Z_1 , Z_2 , Z_4 , Z_3 отклонение оптической оси пучка в вертикальной и горизонтальной плоскостях позволяет получить достаточно четкое (с малыми aberrациями) изображение выходной щели монохроматора, уменьшить угол падения при исследованиях отражения до $5-7^\circ$ и поперечные размеры приставки в горизонтальной плоскости (до 200 мм)—сумму диаметров сферических зеркал Z_2 и Z_3 . Последнее

обстоятельство существенно при введении исследуемого образца в магнитное поле электромагнита с железным сердечником.

Приставка с параллельным пучком. При исследовании угловой зависимости отражения надежнее применять не сходящийся пучок, а параллельный. Это особенно заметно вблизи угла Брюстера, где зависимость коэффициента отражения от угла падения очень сильна в пределах 10° ; конусообразный пучок с углом $\sim 20^\circ$ искажает существующую зависимость $R(\varphi)$, так как коэффициент отражения увеличивается в области угла Брюстера. При измерениях прозрачности в сходящемся пучке толстых пластинок вещества с большим показателем преломления необходимо учитывать сдвиг точки пересечения лучей, поскольку этот сдвиг может влиять на величину входного сигнала из-за дефокусировки пучка лучей на входной площадке фотоприемника.

Наиболее точные оптические измерения обычно выполняются в параллельном пучке лучей. Одна из возможных схем оптических приставок для получения параллельного пучка показана на рис. 2.10, в ней применены два объектива типа Максутава, состоящие из вогнутого и выпуклого сферических зеркал с наружным



Рис. 2.10. Оптическая схема приставки для измерений в параллельном пучке [8].

алюминированием для исключения хроматической аберрации. Так как входящий и выходящий из объектива пучки лучей параксиальны, т. е. имеют общую ось, то качество изображения, получающееся на выходе этой приставки, значительно выше по сравнению с другими зеркальными системами, а плотность излучения в параллельном пучке можно сделать достаточно большой, уменьшая радиусы кривизны поверхностей, диаметр выпуклого зеркала и отверстия в вогнутом сферическом зеркале.

Методика измерения отражения при минимальном угле падения. Необходимые для определения коэффициента отражения $R = I_{\text{отр}}/I_{\text{пад}}$ интенсивности падающего $I_{\text{пад}}$ и отраженного $I_{\text{отр}}$ пучков могут быть найдены по абсолютному или относительному методу. В первом случае интенсивность падающего пучка $I_{\text{пад}}$ измеряют по схеме, показанной на рис. 2.6: осветитель ставят в положение *I*, и лучи проходят сквозь окно в стойке, направляясь к монохроматору; при измерении интенсивности отраженного пучка $I_{\text{отр}}$ осветитель поворачивают в положение *II*, а исследуемый на отражение образец располагают за окном в стойке. При этом оба пучка $I_{\text{пад}}$ и $I_{\text{отр}}$ проходят сквозь одно и то же окно, поэтому площадь пучка сохраняется неизменной, если окно находится точно в месте схождения пучка.

При измерении спектра отражения двухлучевым прибором типа ИКС-14 особенно удобно пользоваться абсолютным методом. В этом случае один луч идет непосредственно к приемнику излучения, а другой системой зеркал направляется к образцу, а затем после отражения от него также идет к приемнику излучения. Следует отметить, что измерение абсолютной величины отражения в двухлучевой схеме требует определенной нормировки интенсивности второго луча относительно интенсивности первого, иначе возникает систематическая ошибка, завышающая или занижающая величину коэффициента отражения.

По второму методу при однолучевой схеме осветитель (рис. 2.6) всегда находится в положении *II*, а интенсивность падающего пучка $I_{\text{пад}}$ определяется с помощью эталонного зеркала, закрывающего второе окно в шторке.

Конструкция стойки и шторки с двумя окнами показана на рис. 2.6 (количество окон в шторке может быть и больше двух). Окна в шторке по размерам больше окна в стойке. Для исследований образцов, по размерам меньшим окна в стойке, перед окном укрепляют четыре раздвижные пластинки, позволяющие уменьшать окно в стойке до размеров, меньших площади образца.

В качестве эталонного зеркала можно использовать алюминированное зеркало, коэффициент отражения которого в инфракрасной области близок к 100%; в коротковолновой области отражения алюминия, как и других

металлов, падает и имеет сложную зависимость от длины волны, поэтому предварительно спектральная зависимость отражения эталонного зеркала должна быть изучена по абсолютному методу.

Зная спектр отражения эталонного зеркала, измерения отражения при минимальном угле падения удобнее выполнять на однолучевых приборах, пользуясь методом сравнения, т. е. перед окном стойки помещают либо исследуемый образец, либо эталонное зеркало. Воспроизводимость и надежность результатов зависит, во-первых, как и в абсолютном методе, от качества полировки поверхности образца, во-вторых, от точности совпадения плоскостей образца и зеркала, в-третьих, от одинаковости отражающих поверхностей эталонного зеркала и образца.

Качество полировки может оказать существенное влияние не только на величину коэффициента отражения, но и на характер спектра. Поэтому, кроме механической полировки, иногда необходимо применить дополнительную химическую или электролитическую полировку, причем режим ее подобрать таким образом, чтобы удалить лишь деформированный при механической полировке слой, не изменив при этом геометрической формы (плоскости) поверхности. На структуру спектра отражения могут влиять также пленки окиси на поверхности, которые образуются под действием атмосферного кислорода; в этом случае образец сразу же после обработки поверхности помещают в вакуум или атмосферу инертного газа.

Одинаковость отражающих площадей образца и эталонного зеркала, как указывалось выше при рассмотрении конструкции стойки и шторки, обеспечивается самой методикой: за окном в стойке располагают либо образец, либо зеркало, причем размеры и образца и зеркала заведомо больше размеров окна в стойке.

Исследуя спектральную зависимость отражения однолучевым прибором, измерение коэффициента отражения в большинстве случаев удобнее выполнять по точкам: при некоторой длине волны вначале измеряют интенсивность отраженного пучка от эталонного зеркала $I_{\text{пад}}$, выбирая величину выходного сигнала максимальной для уменьшения погрешности измерений R , затем шторку

перемещают так, что против окна в стойке располагается один из исследуемых образцов, если на шторке укрепляют несколько образцов, при этом на выходе регистрируется сигнал $I_{\text{отр}}$. Ширина входной и выходной щелей монохроматора при измерениях $I_{\text{пад}}$ и $I_{\text{отр}}$ остается одной и той же. Отношение между величинами выходного сигнала, образцом и эталонным зеркалом соответствует коэффициенту отражения при данной длине волны. Аналогичным образом измеряют R при других длинах волн.

В тех случаях, когда коэффициент отражения мал (меньше 10%), интенсивность пучка, отраженного от зеркала (т. е. $I_{\text{пад}}$), измеряют при чувствительности усилителя, уменьшенной в несколько раз (примерно в 10 раз), при этом показания выходного прибора максимальны. Затем при максимальной чувствительности усилителя измеряют интенсивность пучка, отраженного от исследуемого образца.

Чтобы надежнее выявить тонкую структуру в спектре отражения, необходимо непрерывно записывать спектр $I_{\text{обр}}/I_{\text{зерк}} = f(\lambda)$ на двухлучевом приборе или последовательно $I_{\text{обр}}$ и $I_{\text{зерк}}$ на однолучевом приборе (при одной и той же щели монохроматора), хотя измерения по точкам дают более точные значения $R = I_{\text{обр}}/I_{\text{зерк}}$, особенно на однолучевых приборах.

Методика измерения коэффициента отражения на однолучевом приборе с модулированным пучком может быть видоизменена размещением образца и эталонного зеркала на диске, вращающемся в плоскости, перпендикулярной нормали к точке падения (к точке O на рис. 2.6). Если размеры образца малы, то его в этом случае можно разместить на шторке (рис. 2.6) рядом с эталонным зеркалом и привести шторку в возвратно-поступательное движение с амплитудой, равной ширине образца. В данном случае отражение происходит поочередно от образца и от эталонного зеркала, поэтому сигнал приемника, усиленный резонансным усилителем, будет пропорционален коэффициенту отражения.

При повышенных и пониженных температурах значение коэффициента отражения измерить, пользуясь однолучевым прибором, по абсолютному методу трудно, так как сложно создать одинаковые условия для отраженного и проходящего лучей. Отраженный луч дважды

(при падении и отражении) проходит через одно и то же окно криостата или термостата, в то время как проходящий луч идет через два, вообще говоря, различных окна (входное и выходное окно криостата или термостата), прозрачность которых может существенно меняться в процессе эксперимента (запотевание, помутнение и пр.) и привести к погрешностям, которые трудно учесть. Поэтому экспериментально удобнее измерять коэффициент отражения по сравнительному методу. Зеркало и образец внутри криостата (термостата) либо перемещают относительно окна в стойке на шторке с помощью например, магнита, либо укрепляют неподвижно, чтобы вначале измерить отражение от эталонного зеркала, а затем от исследуемого образца; при этом необходимо учитывать влияние температуры на коэффициент отражения эталонного зеркала.

Чтобы измерить влияние температуры на коэффициент отражения, удобнее применять относительный метод. Исследуемый образец помещают в криостат (или термостат) и записывают или измеряют по точкам спектр интенсивности отраженного от образца потока. Затем образец охлаждают или нагревают до заданной температуры и снова записывают спектр интенсивности отраженного потока. Аналогично измеряют при других температурах и в конце при комнатной температуре образца, что необходимо для контроля обратимости процесса. Следует помнить о том, что при измерениях отражения от поверхности сильно нагретого или охлажденного образца не должно быть влияния собственного свечения образца на величину отраженного потока $I_{\text{отр}}$, для этого модулятор устанавливают между источником измерительного излучения (например, глобаровым стержнем) и образцом, а не между образцом и входной щелью монохроматора.

Величина коэффициента отражения при температуре, отличающейся от комнатной, должна вычисляться как произведение коэффициента отражения при комнатной температуре на отношение интенсивностей отражения при данной температуре и комнатной температуре.

Методика измерения прозрачности. Абсолютная величина прозрачности $t = I/I_0$, где I_0 и I — интенсивность падающего на образец и прошедшего сквозь образец

пучка лучей, экспериментально может определяться при комнатной температуре, например с помощью той же шторки с двумя (или несколькими) отверстиями, передвигающейся в стойке с отверстием для прохождения пучка лучей. Одно из отверстий в шторке закрывают образцом, второе оставляют свободным; размеры отверстия в стойке подбирают, пользуясь четырьмя раздвижными пластинами, по площади заведомо меньшими исследуемой площади образца, чтобы интенсивность пучка, прошедшего сквозь пустое окно в стойке, равнялась величине I_0 , а при закрывании этого отверстия образцом — I .

При измерении прозрачности образцов с малой площадью удобнее применять оптическую установку со сходящимся пучком (см. рис. 2.7), но тогда необходимо учитывать смещение точки собирания выходящих из образца лучей или делать образец достаточно тонким.

Если прозрачность образца более 10%, то вначале измеряют интенсивность I_0 (для чего величину выходного сигнала подбирают максимальной, чтобы уменьшить погрешность измерения), затем передвигают шторку и измеряют величину I при той же чувствительности усилителя фотоприемника и той же ширине щели, что и при измерении I_0 .

В том случае, когда прозрачность менее 10%, для ее измерения обычно применяют следующую методику. Первоначально при максимальной чувствительности приемника измеряют интенсивность прошедшего сквозь образец пучка I , причем величину выходного сигнала подбирают такой (изменением ширины щелей монохроматора), чтобы она была не менее чем на порядок выше уровня шумов.

После этого измеряют интенсивность I_0 , для чего вводят необходимое калиброванное ослабление либо электрического сигнала от фотоприемника, либо пучка лучей. При изменении прозрачности, составляющей сотые доли процента и меньше, чувствительность приемника излучения в первом случае должна быть постоянной в пределах изменения интенсивности от I до I_0 (т. е. более чем в тысячу раз). Проверяют постоянство чувствительности приемника во всем интервале изменения интенсивности соответствующим набором калиброванных

диафрагм. При измерении I_0 и I ширина щели должна быть одной и той же по двум соображениям: во-первых, анализируя спектры прозрачности, необходимо знать разрешение прибора, т. е. ширину щели, и если она будет различной при измерении I_0 и I , то вычисление разрешающей способности становится громоздким; во-вторых, соотношение между интенсивностью и шириной щелей S_1 и S_2 монохроматора является, вообще говоря, более сложной функцией, чем $I \propto S_1 S_2$, поэтому для каждой пары величин S'_1, S'_2 и S''_1, S''_2 коэффициент пропорциональности в зависимости $I \propto S_1 S_2$ будет различным.)

Учет рассеянного излучения, всегда имеющегося в монохроматорах, особенно необходим при измерении малой прозрачности в областях спектра, удаленных (в коротко- или длинноволновую сторону) от максимума в спектре рассеянного излучения. Этот максимум определяется температурой источника излучения, прозрачностью и дисперсией призмы (или другого диспергирующего элемента) и находится в области 2—5 мкм. Интенсивность рассеянного излучения обычно не превышает 1—2% интенсивности полезного сигнала, однако и это при исследовании образцов, хорошо прозрачных в области 2—5 мкм, дает в коротко- и длинноволновых областях (где прозрачности образца мала) интенсивность $I_{\text{расс}}$ больше полезной I

Во многих случаях рассеянное излучение учитывают, пользуясь фильтрами. Ими часто служат и образцы других полупроводниковых материалов. Слой воды толщиной 10 см уменьшает интенсивность излучения с длиной волны короче 1 мкм в 10^{10} раз. Длинноволновое инфракрасное излучение можно контролировать с помощью фильтров из спектра, плексигласа, каменной соли, бромистого калия и т. д. Значительное ослабление рассеянной составляющей может быть получено заменой полированных зеркал матированными или алюминированными зеркалами кристаллическими зеркалами с селективным отражением (см. рис. 1.8).

Методика измерений температурной или какой-либо другой зависимости прозрачности аналогична методике подобных изменений отражения, т. е. удобнее измерять изменения прозрачности по отношению к прозрачности при комнатной температуре или при нулевом внешнем поле и т. д., а затем вычислять, если это необходимо,

абсолютное значение прозрачности при данной температуре, внешнем поле и т. д.

Конструкции оптических криостатов и термостатов. Экспериментальное исследование оптических свойств криостатов в большинстве случаев целесообразно проводить в широком интервале температур и длин волн, поэтому образец помещают в вакуумную камеру или камеру, наполненную газом, для предотвращения конденсации на его поверхности паров воды (при охлаждении) или разрушении поверхности в результате испарения или окисления (при нагревании). В зависимости от необходимой температуры и области длин волн конструкции камер могут быть разнообразными.

Криостаты. Самый простой криостат — стеклянный сосуд Дьюара; его применяют для измерений в области длин волн от 0,3 до 2,5 мкм (область прозрачности стекла, табл. 1.1) при температурах от 77°К (точка кипения жидкого азота при атмосферном давлении) до комнатной. Для прохождения пучка лучей нижнюю часть сосуда Дьюара серебром не покрывают или при серебрении оставляют непокрытыми продольные полосы с диаметрально противоположных сторон цилиндра. Образец может погружаться непосредственно в жидкий азот, тогда его температура будет заведомо известной (77°К) и отвод тепла, развивающегося в объеме образца под действием электрического тока или других причин, будет достаточно интенсивным. Однако не всегда возможно погружать образец в жидкий азот. Например, тонкие свободные образцы полупроводника при погружении непосредственно в азот гибнут под действием пузырьков газа, выделяющегося при кипении. В таком случае образец укрепляют на медном держателе, нижняя часть которого находится в жидком азоте. Если расстояние от образца до верхнего края сосуда Дьюара достаточно велико (5—10 см), никаких дополнительных мер для устранения инея на поверхности образца принимать не следует. Когда образец на держателе будет выше краев сосуда Дьюара, его необходимо защитить от атмосферной влаги колпачком из теплоизоляционного материала с окнами для прохождения пучка лучей. Эта конструкция позволяет исследовать оптические свойства образца во всей области прозрачности окон защитного колпачка, причем

минимальная температура образца зависит от теплового сопротивления держателя, а также от теплового контакта образца и держателя. При сечении 1 см^2 и расстоянии до жидкого азота 5 см образец, припаянный к медному держателю, имеет температуру около 100°K , если к нему не подводится извне тепловая энергия.

Для расширения области длин волн в сторону инфракрасного диапазона при исследованиях образца, находящегося непосредственно в жидком азоте, в нижней части внутреннего стеклянного цилиндра сосуда Дьюара приваривают окна из кремния (пластинка Si с удельным сопротивлением $100\text{--}200 \text{ ом}\cdot\text{см}$ толщиной 2 мм имеет прозрачность 52% в области длин волн от 1 до 20 мкм ; в более длинноволновой области прозрачность несколько уменьшается, но остается достаточно большой: при 50 мкм $t \approx 10\%$). В нижней части наружного цилиндра сосуда Дьюара этой конструкции приклеивают окна из ионных кристаллов, прозрачных в соответствующей области длин волн (см. табл. 1.1); прозрачность этих кристаллов несколько больше, чем у кремния, но они не переносят резких перепадов температуры, и поэтому для внутреннего цилиндра их использовать нельзя.

Одна из возможных конструкций вакуумного криостата показана на рис. 2.11. Стеклянный наружный стакан встраивают в оптическую схему или неподвижно, или на подвижной платформе (для юстировки в процессе измерений) таким образом, чтобы окна находились на пути пучка лучей. Защитные окна из LiF , NaCl или CsI в случае стеклянной конструкции удобнее приклеивать замазкой из воска с канифолью (50% на 50%), ее в жидком виде наносят по периметру контакта защитной пластины со шлифом окна. Эти окна перед нанесением замазки медленно разогревают до температуры замазки, чтобы не было трещин в пластинах.

Оптический криостат может быть изготовлен и целиком (кроме защитных пластинок на окнах) из металла.

Термостаты. Конструкции термостатов для оптических исследований образцов, находящихся в вакууме или атмосфере инертного газа, имеют много общего с конструкциями оптических криостатов.

На рис. 2.11 показан один из вариантов термостата для оптических исследований в широком интервале длин

Приготовление образцов для оптических исследований. В основу методики обработки поверхностей полупроводниковых материалов может быть положен богатый опыт обработки стекла и других материалов [2.6]. Из слитка полупроводникового материала алмазной пилой или другим способом выпиливают образец требуемой кристаллографической ориентации и необходимых размеров (обычные размеры $2 \times 5 \times 15$ мм³). После грубой шлифовки на 100—50-микронном порошке карборунда и всесторонних электрических исследований с предварительным, если это потребуется, химическим или другим травлением поверхности образец наклеивают пиццином на подложку (стеклянная пластинка $2 \times 20 \times 40$ мм³) и одну из его плоскостей (5×15 мм²) шлифуют на крокусах, диаметр зерен которых равен последовательно 20, 10 и 5 мкм. Окончательно шлифуют на оптической поверхности стеклянной пластины (можно использовать для этой цели фотопластинку).

Во избежание царапин все порошки тщательно отмывают в воде от 5 минут до суток, хранят в герметических плексигласовых бьюксах и наносят на чистую поверхность шлифовальника каждый специальной кисточкой. Образец после очередной ступени шлифовки тщательно промывают в проточной (лучше мыльной) воде.

Для устранения «завалов» на краях плоскости образца рядом с ним на подложку наклеивают по углам четыре (или больше) охранных осколка того же материала (или материала, близкого по твердости, иначе из-за крупинок более твердого материала охранных образцов вообще нельзя будет отполировать поверхность внутреннего образца). Полировать можно как на вращающемся, так и на неподвижном смоляном полировальнике, который в размягченном состоянии формируют на плоскость стеклянной пластиной, смоченной водой. Сетка на полировальнике должна быть мелкой либо отсутствовать вообще, так как крупная и глубокая сетка при полировке мелких образцов хрупкого материала может скалывать края образца.

Состав смолы (содержание канифоли и воска в ней) определяют твердостью материала. Например, кремний полируют на твердом полировальнике, германий — на мягком. Для полировки очень мягких кристаллов (напри-

мер, теллурида свинца) удобнее применять шелковый полировальный диск, натянутый на металлический диск. Полировальным крокусом может служить тщательно отмученная окись хрома, которую следует хранить в герметическом бюксе под слоем воды и наносить на полировальный диск чистой кисточкой, последняя перед каждым употреблением должна быть вымыта в проточной воде.

Следует заметить, что тщательно отшлифованную поверхность даже такого твердого кристалла, как кремний, полируют до требуемого качества в течение нескольких минут. Если же шлифовка выполнена грубо, полировать приходится очень долго.

Качество плоскости полированной поверхности оценивают по интерференционным полосам, образующимся при наложении на плоскость образца эталонной стеклянной пластинки. Качество поверхности может быть признано удовлетворительным, если расстояние между полосами зеленого света равно 3—4 мм. Оценить качество поверхности можно также при внимательном рассмотрении изображения отраженных предметов.

В некоторых случаях поверхностный слой с механическими деформациями, возникающими при полировке, оказывает существенное влияние на структуру спектров отражения, поэтому после механической полировки необходимо поверхность протравить химически или электролитически. Состав травителя и режим подбирают таким образом, чтобы после травления деформированного слоя поверхность оставалась в оптическом смысле плоской. Рецепты травителей для ряда полупроводниковых кристаллов могут быть найдены в [2.7]. Для германия технология травления разработана особенно хорошо. Например, Донован и Серафин (см. в [2.8]) предложили получать оптическую поверхность германия *n*- и *p*-типа следующим образом. После тщательной механической полировки алмазной пастой с диаметром зерен 0,25 мкм образцы полируют электролитически, причем германий является анодом. Электролит (раствор КОН) со скоростью 25 мл/мин наносят каплями на полирующую ткань. Плотность тока не превышает 2 ма/см², при этом скорость полировки достигает 0,03 мкм/мин, а процесс длится 20—30 минут. Рельеф поверхности исследовался интерферометром Фабри — Перо, и было установлено,

что максимальная глубина шероховатости не превышала 10—13 Å, в то время как механическая полировка давала 25—30 Å. Погружение образца в травитель СР-4 на 15 секунд приводило к углублениям до 0,5 мкм. Скорость поверхностной рекомбинации после механической полировки достигала 5000 см/сек, после электрополировки не превышала 120 см/сек, после травления в СР-4 скорость была 100 см/сек.

Тонкие свободные образцы. При исследовании тонких образцов, наклеенных на массивные подложки, трудно устранить натяжения, которые возникают в образцах при охлаждении или нагревании за счет различных температурных коэффициентов расширения материала исследуемого образца, подложки и клея.

Термические натяжения приводят к дополнительным, иногда трудно отделимым от изучаемых эффектам. Поэтому тонкие образцы для исследований прозрачности и других оптических эффектов удобнее применять свободными от подложки. После тщательной полировки одной из поверхностей образца и всесторонних исследований оптического отражения (при различных температурах, длинах волн, углах падения, внешних полях и т. д.) образец должен быть подготовлен к максимальному уточнению. Для этого полированную поверхность приклеивают к подложке под давлением силой 1—2 кг, что необходимо для выдавливания излишков клея (пиццини или другой состав) из-под образца (остается слой 1—3 мкм). Большая толщина клея под образцом приводит к неравномерным деформациям и неоднородной толщине тонкого образца. Охранных пластин вокруг образца теперь не требуется — ими служат края подложки.

Вторую поверхность шлифуют, так же как первую, до толщины 500—700 мкм на порошке с диаметром зерен 50—100 мкм, затем при шлифовании на порошке 20 мкм толщину поверхности доводят до 100 мкм. Давление на образец в процессе шлифовки зависит от материала: для кремния 100—200 Г, для теллурида свинца несколько десятков граммов. Дальнейшее уменьшение толщины оптической поверхности стекла до 50—40 мкм производится порошком 10—5 мкм, давление при этом не превышает нескольких граммов. Наконец, образец ставят на слегка выпуклый полпробальник и медленными круго-

выми движениями доводят до требуемой толщины. Последняя операция самая трудоемкая, она длится иногда несколько часов.

Параллельность граней и толщину образца контролируют непрерывно на всех ступенях обработки: при толщине более 100 мкм — индикатором-микрометром (цена деления 10 мкм), менее 100 мкм — оптико-механическим индикатором (цена деления 1 мкм). При оценке толщины необходимо учитывать слой клея между образцом и подложкой. Когда образец снят с подложки, окончательно измеряют его толщину.

Чтобы снять образец, подложку с образцом разогревают до температуры выше температуры плавления пицеина; на подложку наносят каплю пицеина, которая под влиянием сил смачивания проникает под образец. После того как образец всплывает на поверхность капли пицеина, подложку с образцом охлаждают, помещают в растворитель (ацетон в случае пицеина), и образец освобождается от подложки.

Операция дополнительного введения жидкого пицеина под уже готовый тонкий (в несколько микрон толщиной) образец особенно необходима для сохранения целостности образцов из хрупких материалов, например таких, как сернистый свинец, который скалывается по плоскостям спайности чрезвычайно легко. Поэтому, когда толщина пицеина под тонким образцом мала, растворитель входит под образец по периферии и силами поверхностного натяжения по кусочкам (ленточкам длиной 1—3 мм и шириной не более 0,5 мм) разрушает весь образец. При дополнительном же введении пицеина образец окружается и снизу и сверху достаточно толстым слоем, который равномерно растворяется и предохраняет образец от локальных деформаций. Таким способом удается снять образцы PbS толщиной до 5 мкм, причем «заготовки» для таких образцов не выпиливают из слитка, а выкалывают по плоскостям спайности (100) в виде пластинок толщиной 1,5—2 мм, которые затем обрабатывают описанным способом.

Если площадь приготовленного тонкого образца большая (2—3 см²), то образцы 3 × 15 мм² можно выкраивать острием скальпеля перед снятием образца с подложки. Края при этом получаются неровные, но рабочая

поверхность не нарушается. После выкраивания вводят дополнительный слой пичейна, т. е. в этом случае освобождается одновременно несколько образцов площадью $3 \times 15 \text{ мм}^2$.

Чтобы удобнее было обращаться с тонким (10—50 мкм) образцом, его целесообразно вводить (в растворителе) в конверт из алюминисвой фольги толщиной 100 мкм с окнами (для прохождения лучей), размеры которых определяются площадью образца. В этом конверте образец лежит свободно, поэтому деформациям при нагреве и охлаждении со стороны подложки не подвергается.

Измерение толщины тонких свободных образцов полупроводниковых материалов — сложная задача. Если толщина образца 10 мкм и меньше, то применять оптико-механический индикатор нельзя, даже для такого прочного материала, как кремний, поскольку шток индикатора прижимает образец к столику с силой, разрушающей образец.

Наиболее часто используют оптический метод, позволяющий снимать спектр прозрачности и по интерференционным максимумам вычислять толщину образца, коэффициент преломления которого определялся по данным отражения. Этот способ наиболее удобный, однако его трудно применить к малопрозрачным или непараллельным образцам. Образец иногда специально делают слегка клинообразной толщины для измерений прозрачности и особенно эффекта Фарадея, когда интерференция затрудняет обработку экспериментальных результатов.

Толщина не очень тонких свободных образцов может быть измерена в торце микроскопом МИИ-4. Обычно на краях образец несколько тоньше, чем в середине (где как раз и исследуются оптические свойства), поэтому такой метод дает удовлетворительный результат после разлома образца, что не делают специально, а используют осколки, прилежащие к середине образца. Этот метод особенно удобен для измерения толщины больших по площади образцов, которые перед освобождением распиливают вместе с подложкой на две или более частей, и под микроскопом изучают срез образца с двух

сторон, что позволяет определить и толщину и клинообразность.

Пользуясь МИИ-4, можно измерять толщину тонких слоев, напыленных или выращенных любым другим способом на подложке однородного материала. В этом случае в пленке предварительно делают сквозную царапину и по смещению маркированных интерференционных полос в поле зрения микроскопа определяют расстояние между наружной поверхностью пленки и подложкой. Для тонкого приклеенного к подложке образца этот метод применить нельзя, так как толщина клея остается неопределенной. Толщина свободных образцов может быть измерена также по γ -лучевому методу [1.13].

ГЛАВА 3

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СВЕТА С ВЕЩЕСТВОМ

§ 3.1. Структуры энергетических зон кристаллов

Теоретико-групповой анализ кристаллической решетки позволяет получить основные сведения о положении энергетических уровней в различных точках зоны Бриллюэна. Эти сведения обычно уточняются разнообразными экспериментальными методами, включая оптические. Например, многодолинность зоны проводимости Ge, Si, обеих зон (проводимости и валентной) в соединениях типа A_4B_6 (халькогениды свинца) установлена из общих законов симметрии решетки [3.1, 3.2], однако число эллипсоидов однозначно выяснено после многочисленных независимых друг от друга экспериментов (циклотронный резонанс, магнитосопротивление, пьезосопротивление, оптическое поглощение в области основного края и др.).

Для удобства понимания результатов оптических исследований нарушим хронологический порядок изложения и вначале рассмотрим энергетические структуры наиболее важных полупроводниковых материалов. Кроме диаграмм зонной структуры, при обсуждении экспериментальных данных необходимы и другие сведения о физических свойствах полупроводников, которые будут вводиться в соответствующих разделах.

Простейшая зонная структура. Эта структура схематически показана на рис. 3.1; она представляет собой сферические невырожденные изоэнергетические поверхности для электронов и дырок с квадратичным законом дисперсии. Аналитически такая энергетическая

структура может быть выражена уравнением

$$\left(E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n}\right) \left(E + E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_p}\right) = 0, \quad (3.1)$$

(\hbar — постоянная Планка, деленная на 2π , т. е. $\hbar = 1,05 \cdot 10^{-34}$ дж·сек), корни которого

$$E_c = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n}; \quad E_v = -E_g - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_p}$$

представляют собой законы дисперсии (зависимость энергии E от волнового числа k) в зоне проводимости и в валентной зоне, причем здесь за нуль энергии принята энергия дна зоны проводимости. Величины m_n и m_p — эффективные массы носителей в зонах проводимости и валентной. В таких зонах m_n и m_p являются величинами постоянными, не зависящими от энергии, т. е. от концентрации электронов или дырок.

В реальных кристаллах даже кубической сингонии изоэнергетические поверхности зоны проводимости и валентной зоны в общем случае не являются сферическими и простыми, т. е. состоящими из одной ветви. Обычно зоны состоят из нескольких ветвей, соответствующих волновым функциям изолированных атомов, из которых образуется решетка, причем их конфигурация может быть весьма сложной.

Кремний и германий. Атомы кремния и германия кристаллизуются в решетку типа алмаза, представляющую собой две кубические гранецентрированные решетки, встроенные одна в другую так, что одна относительно другой сдвинута в направлении объемной диагонали на четверть ее длины. Таким образом, решетки кремния и германия не являются простыми гранецентрированными решетками, а содержат в элементарной ячейке два атома.

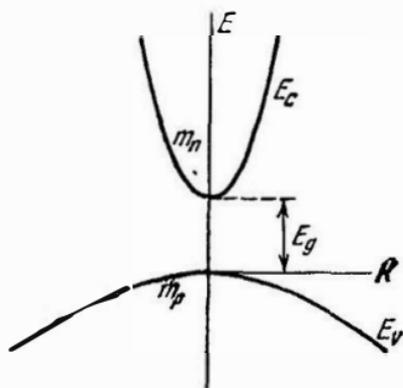


Рис. 3.1. Зависимость энергии от волнового вектора в зонах проводимости и валентной простейшего типа [8].

Поскольку для гранцентрированной решетки обратная решетка является кубической объемноцентрированной, то первая зона Бриллюэна представляет собой четыринадцатигранник, показанный на рис. 3.2.

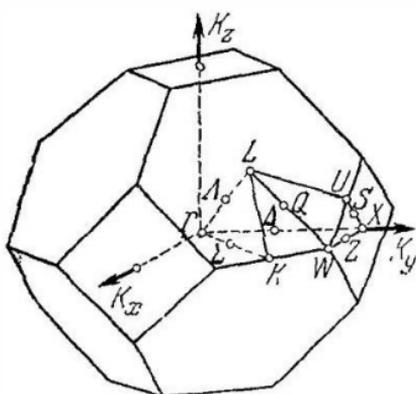


Рис. 3.2. Первая зона Бриллюэна для кристаллической решетки алмаза и цинковой обманки [3.1].

Буквами обозначены некоторые особые точки на осях более высокой симметрии. Латинскими буквами отмечены точки на краю зоны Бриллюэна, греческими — внутри зоны. На рис. 3.3 показаны эллипсоиды изоэнергетических поверхностей зоны проводимости кремния. Они расположены вдоль главных осей симметрии кубической решетки K_x , K_y и K_z , причем эллипсоиды полностью вписаны в зону Бриллюэна, поэтому абсолютных минимумов зоны проводимости шесть (по числу эллипсоидов)

и они расположены в направлении $\{100\}$ между точками Δ и X (см. рис. 3.2). На рис. 3.4 показаны эллипсоиды изоэнергетических поверхностей Ge, большие полуоси ко-

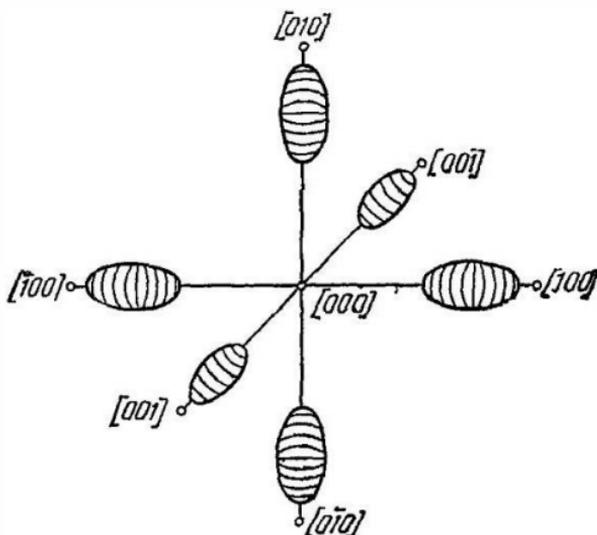


Рис. 3.3. Изоэнергетические поверхности зоны проводимости кремния [3.3].

и они расположены в направлении $\{100\}$ между точками Δ и X (см. рис. 3.2). На рис. 3.4 показаны эллипсоиды изоэнергетических поверхностей Ge, большие полуоси ко-

торых вытянуты в направлениях $[111]$, причем в зоне Бриллюэна уместается лишь половина эллипсоидов, поэтому число абсолютных минимумов (долин) зоны проводимости равно четырем (в два раза меньше числа эллипсоидов) и они расположены на краю зоны Бриллюэна в точках L (см. рис. 3.2).

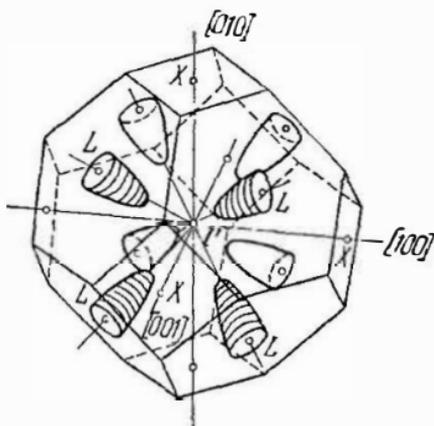


Рис 3.4. Изоэнергетические поверхности зоны проводимости германия [8].

На рис. 3.5 показана энергетическая структура Ge, откуда видно, что, кроме абсолютного минимума в зоне проводимости в точке L_1 , имеются минимум в центре зоны Бриллюэна (точка Γ_2^c) а также более высокие минимумы в точках между Δ_1 и X_1 , в точке X_1 и в точке Γ_{15} . Индексы при буквах Γ , L , X , Δ , Λ означают

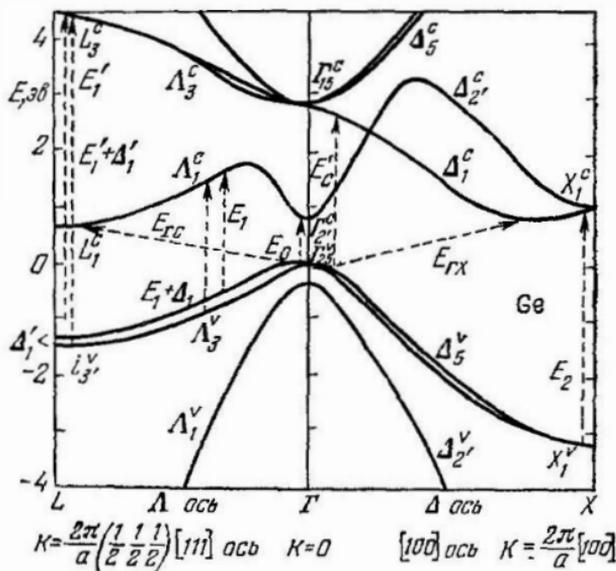


Рис. 3.5. Структура энергетических зон германия [3.4].

неприводимые представления, к которым принадлежат волновые функции (в этих точках), образующие ветви зоны в этих точках. Разные числа соответствуют измене-

ниям, которым подвергаются волновые функции при преобразованиях координат. В изолированном атоме различные неприводимые представления в одноэлектронном случае называются s -, p -, f -, d - и т. д. состояниями. Индексы на рис. 3.5 имеют подобный смысл, хотя симметрия в этом случае другая [3.1, 3.2].

У кремния энергетическая диаграмма зоны проводимости отличается от диаграммы для германия тем, что, во-первых, абсолютный минимум расположен в другой точке зоны Бриллюэна в соответствии с другим числом эллипсоидов (долин) в зоне, во-вторых, количественные соотношения между энергиями в точках Γ'_2 , Γ_{15} , L_1^c и X_1 существенно отличаются, причем абсолютный минимум в центре зоны Бриллюэна соответствует в кремнии точке Γ_{15}^c вместо Γ_2^c в германии (точки Γ_2^c и Γ_{15}^c поменялись местами).

Зависимость энергии от волнового числа вблизи абсолютного минимума для случая, когда координатные оси совпадают с направлением главных осей эллипсоидов масс для многодолинных полупроводников, может быть представлена в виде

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{k_x^2}{m_l} + \frac{k_y^2 + k_z^2}{m_t} \right), \quad (3.2)$$

где m_l и m_t — продольная и поперечная составляющие эллипсоида масс.

Валентная зона германия (и кремния) (рис. 3.5) более простая, чем зона проводимости. Изоэнергетические поверхности здесь близки к сферам (экстремумы в центре зоны Бриллюэна), причем имеется трехкратное p -вырождение, которое частично снимается на величину Δ_0 (или просто Δ) из-за взаимодействия между спинами электрона и магнитным полем орбитального движения (спин-орбитальное взаимодействие). Закон дисперсии в двух вырожденных при $\mathbf{k} = 0$ ветвях и в третьей отщепленной ветви записывается в виде формул [3.5]

$$\left. \begin{aligned} E_{1,2}(\mathbf{k}) &= \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left[Ak^2 \pm \sqrt{B^2 k^4 + C^2 (k_x^2 k_y^2 + k_y^2 k_z^2 + k_z^2 k_x^2)} \right], \\ E_3(\mathbf{k}) &= -\Delta - \frac{\hbar^2}{2m} Ak^2, \end{aligned} \right\} \quad (3.3)$$

где m — масса свободного электрона; A , B и C — безразмерные константы.

Соединения элементов третьей и пятой групп. Расчет энергетической структуры соединений A_3B_5 был впервые выполнен Кейном для InSb , у которого энергия запрещенной зоны E_g (зазор между абсолютными экстремумами зоны проводимости и валентной) значительно меньше энергии других ветвей зон. Зависимость энергии в зонах от волнового вектора получена Кейном в следующем виде [3.6]:

$$E'(E' - E_g)(E' + \Delta) = k^2 P^2 \left(E' + \frac{2}{3} \Delta \right), \quad (3.4)$$

где $E' = E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$; P — матричный элемент взаимодействия зон, Δ — спин-орбитальное взаимодействие.

Из равенства (3.4) следует, что при $k = 0$ существует четыре значения энергии $E_1 = E_g$; $E_2 = E_3 = 0$ и $E_4 = -\Delta$, которые соответствуют дну зоны проводимости, потолку двух ветвей валентной зоны (для легких и тяжелых дырок) и потолку ветви, отщепленной от первых двух ветвей валентной зоны из-за спин-орбитального взаимодействия.

При $k \approx 0$

$$\begin{aligned} E_c &= E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{k^2 P^2}{3} \left(\frac{2}{E_g} + \frac{1}{E_g + \Delta} \right) + \delta E_c, \\ E_{V1} &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \delta E_{V1}, \quad E_{V2} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{2k^2 P^2}{3E_g} + \delta E_{V2}, \\ E_{V3} &= -\Delta + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{k^2 P^2}{3(E_g + \Delta)} + \delta E_{V3}, \end{aligned} \quad (3.5)$$

где δE_c , δE_{V1} , δE_{V2} , δE_{V3} — члены, характеризующие анизотропию спектра, т. е. зависимость законов дисперсии $E(k)$ от кристаллографических направлений.

На рис. 3.6 приведены зависимости $E(k)$ в направлении (110) для всех четырех ветвей. Штриховой линией показан квадратичный закон дисперсии. Из соотношений (3.5) и рис. 3.6 видно, что в первом приближении экстремумы зон в InSb находятся при $k = 0$, однако обнаруживается другая особенность: в зоне проводимости и в ветвях V_2 , V_3 закон дисперсии неквадратичен. Степень неквадратичности зависит от двух параметров: E_g

и P , причем

$$P^2 = \frac{3\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_{n0}} - \frac{1}{m} \right) \frac{E_g(E_g + \Delta)}{3E_g + 2\Delta};$$

E_g , Δ и m_{n0} (масса электронов на дне зоны проводимости) могут быть определены экстремально из различных эффектов, оптические методы будут рассмотрены ниже.

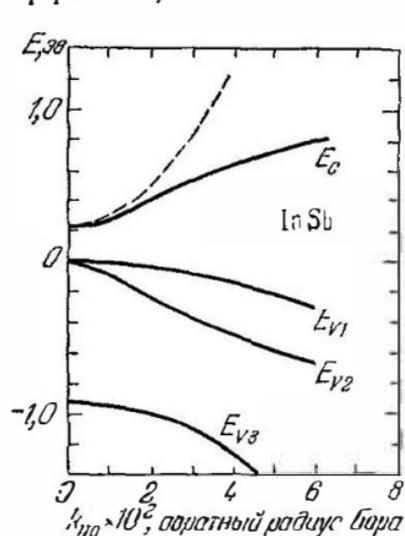


Рис 36. Дисперсионные зависимости для зоны проводимости и трех ветвей валентной зоны сурьмянистого индия [3.7].

Необходимо отметить, что в этом случае определение эффективной массы m_{n0} возможно либо в образцах с очень малым содержанием электронов (на дне зоны), либо при исследовании образцов с различными концентрациями электронов (m_{n0} соответствует нулевому значению концентрации).

Кроме электронов в абсолютном минимуме при $\mathbf{k}=0$, в некоторых полупроводниках A_3B_5 необходимо рассматривать участие электронов в более высоком (одном или даже нескольких) минимуме зоны проводимости, который расположен несколько выше абсолютного минимума

(при $\mathbf{k}=0$) и либо смещен относительно центра зоны Бриллюэна, либо находится также при $\mathbf{k}=0$. Например, у $GaSb$ вышележащий минимум смещен в направлении $[100]$ и находится выше абсолютного минимума на $0,25$ эв.

Может быть и обратная ситуация: абсолютный минимум расположен не в центре зоны Бриллюэна (как, например, в $AsSb$), а вышележащий — в центре [3.7]

В валентной зоне A_3B_5 из-за отсутствия центра инверсии решетки вырождение по спину в ветви легких дырок снято и максимумы этой ветви несколько смещены относительно $\mathbf{k}=0$ в направлении $[111]$. В остальном валентная зона A_3B_5 подобна валентной зоне Ge .

Соединение элементов четвертой и шестой групп. Зональная структура третьей, широко распространенной групп

ны полупроводниковых соединений A_4B_6 (халькогениды свинца: PbS, PbSe, PbTe и др.) объединяет в себе особенности структуры Ge и A_3B_5 . По-видимому, наиболее типичным представителем A_4B_6 является теллурид свинца, зонная структура которого показана на рис. 3.7, где

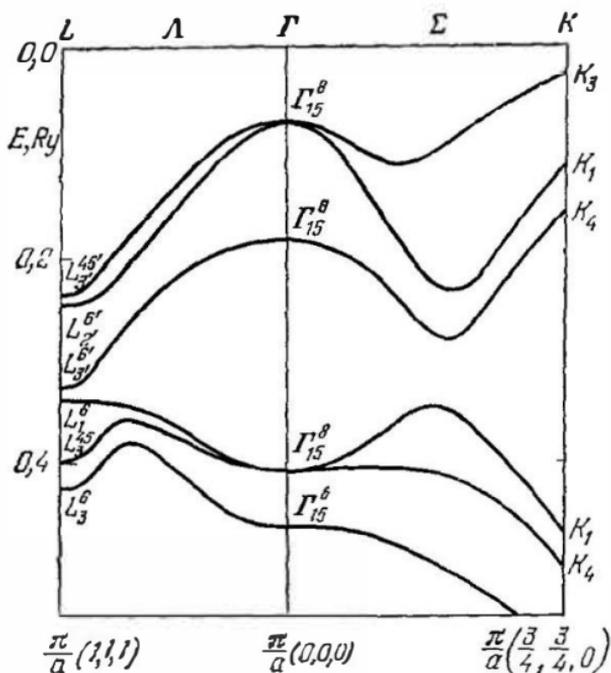


Рис. 3.7. Структура энергетических зон теллурида свинца [38].

видно, что абсолютный минимум зоны проводимости находится в точке L , в этой же точке расположен абсолютный максимум валентной зоны. Закон дисперсии в зонах проводимости и валентной примерно одинаково сильно отличается от квадратичного, т. е. эффективная масса на дне зоны проводимости (у потолка валентной зоны) меньше массы на уровне Ферми. В валентной зоне PbTe, кроме абсолютного максимума, имеются два ближайших (по энергиям) максимума, расположенные между краем и центром зоны Бриллюэна, причем почти точно над максимумом валентной зоны в направлении $\left[\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0\right]$ располагается более высоколежащий минимум зоны проводимости. Энергетический зазор между этими экстремумами

мами ~ 1 эв, в то время как абсолютные экстремумы (на краю зоны в точке L) отделены энергией $E_g = 0,19$ эв (при 0°K). Законы дисперсии $E(\mathbf{k})$ для абсолютных экстремумов зон могут быть вычислены из уравнения

$$\left(E - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_l}\right) \left(E + E_g + \frac{\hbar^2 k_z'^2}{2m_l'}\right) = \frac{\hbar^2 (k_x^2 + k_y^2)}{2m_l} E_g, \quad (3.6)$$

где m_l' — продольная составляющая эффективной массы в направлении $[111]$ на дне зоны проводимости: m_l и m_l' — поперечная и продольная составляющие массы дырок у потолка валентной зоны. Из уравнения (3.6) следует, что продольная и поперечная массы носителей по-разному зависят от энергии E , т. е. анизотропия масс является функцией энергии.

Плотность состояний. Для количественного обсуждения результатов экспериментального исследования полупроводниковых кристаллов часто удобно применять функцию [3.3]

$$g(E)dE = \frac{2}{(2\pi)^3} \sum \int d^3\mathbf{k}, \quad (3.7)$$

характеризующую плотность энергетических уровней в объеме \mathbf{k} -пространства, где энергия изменяется от E до $E + dE$. Множитель 2, согласно принципу Паули, указывает на вырождение по спину, знак суммы соответствует суммированию по всем парам зон в пределах первой зоны Бриллюэна.

Чтобы установить связь (3.7) с конкретным законом дисперсии, необходимо ввести две изоэнергетические ($E(\mathbf{k}) = \text{const}$) поверхности $s(E)$ и $s(E + dE)$, соответствующие энергиям E и $E + dE$. Тогда элемент интегрирования в \mathbf{k} -пространстве

$$d^3\mathbf{k} = ds dk_\perp,$$

где ds — элемент изоэнергетической поверхности, а dk_\perp — приращение волнового вектора \mathbf{k} по нормали к этой поверхности. Подставляя $dE = |\nabla_{\mathbf{k}} E| dk_\perp$ в (9) и учитывая лишь одну пару зон в зоне Бриллюэна, т. е. отбрасывая знак суммы, для функции плотности

состояний получим

$$g(E) = \frac{1}{4\pi^3} \int_s \frac{ds}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|} = \\ = \frac{1}{4\pi^3} \int_s \frac{ds}{\left[\left(\frac{\partial E}{\partial k_1} \right)^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial k_2} \right)^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial k_3} \right)^2 \right]^{1/2}}, \quad (3.8)$$

где k_1 , k_2 и k_3 — главные направления кристалла.

Для простейшего закона дисперсии (3.1) $\nabla_{\mathbf{k}} E = \frac{\hbar^2}{m_n} \mathbf{k}$ по всей поверхности $E(\mathbf{k})$, а $\int_s ds = 4\pi k^2$, поэтому на основании (3.8) функция плотности состояний в зоне проводимости

$$g(E) = 4\pi \left(\frac{m_n}{2\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2} E_c^{1/2}, \quad (3.9)$$

в валентной зоне вместо E_c и m_n принимаются, согласно (3.1), $(-E_g - E_v)$ и m_p соответственно.

Для закона дисперсии (3.2) функция плотности состояний примет вид

$$g(E) = 4\pi (m_i^2 m_l)^{1/2} (2\pi^2 \hbar^2)^{-1/2} E_c^{1/2}.$$

Здесь величина $(m_i^2 m_l)^{1/2} = m_{ds}$ является массой плотности состояний.

Экситон. Идея о возможности возникновения и существования вблизи одного атома в кристалле электрически нейтральной системы, состоящей из электрона и дырки, впервые выдвинута Я. И. Френкелем в 1931 г. Дальнейшее развитие теории такой системы, названной экситоном [3.9], привело к выводу, что в полупроводниковых кристаллах могут существовать экситоны, состоящие из электрона и дырки, удаленных друг от друга на расстояние в несколько постоянных решетки. Таким образом, экситон Френкеля может быть назван экситоном сильной связи, а экситон Мотта — Ванье — экситоном слабой связи.

Поскольку в экситоне Френкеля электрон и дырка находятся возле одного из атомов и перемещаются под действием возмущения вместе к другому атому, то для существования экситонов сильной связи наиболее

оптимальные условия возникают в молекулярных кристаллах, где возбуждение молекулы ограничивается перераспределением электронов по молекулярным орбиталям, которые существенно не перекрываются орбиталями соседних молекул. Примерами таких молекулярных кристаллов могут быть твердый бензол или антрацен.

В полупроводниковых кристаллах наиболее вероятной системой является экситон слабого взаимодействия — экситон Ванье, образованный электроном зоны проводимости и дыркой валентной зоны. Движение такого экситона в кристалле можно представить состоящим из независимых перемещений электрона и дырки, тогда волновая функция системы (без учета множителя с периодом решетки) будет иметь вид [3.10]

$$\psi = \exp(i\mathbf{K}\mathbf{R}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}),$$

$$\mathbf{K} = -\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2, \quad \mathbf{k} = \frac{1}{2}(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2),$$

$$\mathbf{R} = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_n + \mathbf{r}_p), \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_n - \mathbf{r}_p,$$

где \mathbf{r}_n и \mathbf{r}_p — радиусы-векторы электрона и дырки; \mathbf{k}_2 и \mathbf{k}_1 — волновые векторы электрона и дырки; \mathbf{K} — волновой вектор экситона. Множитель $\exp(i\mathbf{K}\mathbf{R})$ описывает движение экситона в кристалле, а $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$ — движение электрона и дырки относительно друг друга.

В случае сферических изоэнергетических поверхностей для электронов и дырок в зонах $\mathbf{k}_n = \mathbf{k}_p$, тогда, учитывая (3.1), получаем более простое уравнение

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m_*} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Phi_{s0}(\mathbf{r}) = [E_s(0) - E_{gd}] \Phi_{s0}(\mathbf{r}), \quad (3.10)$$

где $m_* = \frac{m_n m_p}{m_n + m_p}$ — приведенная эффективная масса.

Допустим, что электрон и дырка связаны потенциальной энергией кулоновского типа [3.9], тогда

$$V(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\varepsilon(r)} \frac{e^2}{r},$$

где

$$\frac{1}{\varepsilon(r)} = \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_s} \right) \left[1 - \frac{1}{2} (e^{-r/r_n} + e^{-r/r_p}) \right],$$

$$r_n = \left(\frac{\hbar}{2m_n \omega_{LO}} \right)^{1/2}, \quad r_p = \left(\frac{\hbar}{2m_p \omega_{LO}} \right)^{1/2},$$

ω_{LO} — частота продольного оптического фонона; ϵ_∞ и ϵ_s — высокочастотная и низкочастотная (статическая) диэлектрические проницаемости. Следовательно, диэлектрическая проницаемость принимает значение ϵ_∞ при малом радиусе экситона r и значение ϵ_s при большом r . Область перехода от ϵ_∞ к ϵ_s тем шире, чем больше значения r_n и r_p . Выбор той или другой величины ϵ физически означает ответ на вопрос: успевают валентные электроны следовать за относительно быстрым движением экситона или нет, т. е. для экситона Ванье частота относительного движения предполагается настолько малой, что все электроны кристалла успевают следовать за экситоном почти в той же фазе.

Уравнение (3.10) аналогично уравнению Шредингера для атома водорода с приведенной массой m_* и эффективным зарядом $e^{-1}(r)$. Оно имеет два типа решений: первое соответствует связанным состояниям пары электрон — дырка (свободный экситон), второе — несвязанным состояниям (свободные носители заряда).

Связанные состояния (при малых значениях K) имеют энергии

$$E_n(K) = E_{gd} + \frac{\hbar^2 K^2}{2M} - \frac{E_{ex}(0)}{n^2}, \quad (3.11)$$

где $M = m_n + m_p$, $E_{ex}(0) = \frac{m_* e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2(r)}$ — экситонная постоянная Ридберга или энергия связи экситона, равная энергии, необходимой для отрыва электрона от дырки в состоянии с $n = 1$. Это энергия основного состояния экситона или энергия наименьшего возбужденного состояния всего кристалла.

Несвязанные состояния, согласно (3.10), при малых K обладают энергией

$$E_k(K) = E_{gd} + \frac{\hbar^2 K^2}{2M} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_*}, \quad (3.12)$$

где k — волновой вектор относительного движения электрона и дырки. Таким образом, энергетический спектр несвязанных состояний пары мало отличается от спектра свободных носителей (3.1). Волновая функция относительного движения при учете кулоновского взаимодействия электрона и дырки, конечно, существенно отличается от волновой функции свободного электрона.

Если энергетические зоны имеют вид (3.2) и (3.3), когда абсолютные экстремумы находятся в разных точках зоны Бриллюэна ($k_x = 0$, $k_c \neq 0$), то решения уравнения (3.10) для экситонных (связанных и несвязанных) состояний имеют вид, аналогичный (3.11) и (3.12), если принять массу электронов вблизи k_c изотропной, с тем

лишь отличием, что E_{gl} заменяется E_{gi} , а $E_{cx}(0)$ — величиной $E_{cx}(k_c)$. Таким образом, для связанных непрямых состояний (3.10)

$$E_n(k) = E_{gi} + \frac{\hbar^2 k^2}{2M} - \frac{E_{ex}(k_c)}{n}, \quad (3.13)$$

а для несвязанных непрямых состояний

$$E_k(k) = E_{gi} + \frac{\hbar^2 k^2}{2M} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_*}.$$

На рис. 3.8 показан энергетический спектр экситонных уровней под дном зоны проводимости, минимум которой расположен не в центре зоны

Бриллюэна. В действительности под дном зоны проводимости образуется не спектр уровней, а спектр ветвей, энергетический зазор между которыми и дном зоны проводимости зависит от волнового вектора [3.9].

Локальные энергетические уровни. На рис. 3.5 — 3.7 показаны зонные структуры кристаллов без учета энергетических уровней примесей, дефектов и пр., которые, как правило, неизбежно присутствуют в том или ином количестве в реальном полупроводниковом кристалле и проявляются в его оптических свойствах.

Уровни примесных атомов. Инородные примеси могут находиться либо в междоузлиях решетки, либо в узлах (замещая основные атомы). В том и другом варианте будем рассматривать случай, когда количество примесных центров настолько мало, что эти центры не взаимодействуют; это соответствует расстоянию между примесными атомами $a_{mp} > 10^5 a_0$, где a_0 — постоянная кристаллической решетки основных атомов (для герма-

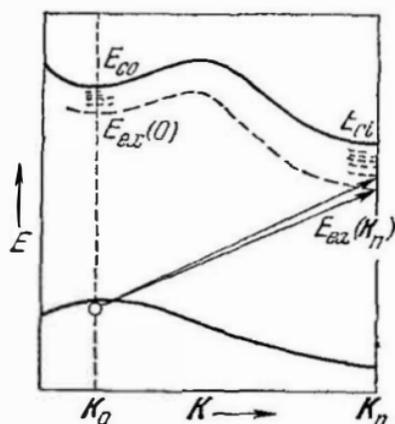


Рис. 3.8. Схема энергетических уровней в волновом пространстве для экситонных состояний [3.9].

ния $a_0 \approx 5,66 \text{ \AA}$), или, другими словами, это соответствует концентрации примесных атомов $N_{\text{пр}} < 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (концентрация основных атомов $\sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$). Энергия ионизации электрона проводимости в кристалле для донорного атома (или дырки для акцепторного атома) может быть в этом случае представлена локальным уровнем, как показано на рис. 3.9, расположенным между абсолютными экстремумами (в запрещенной зоне E_g). Этот уровень, в зависимости от типа примесей и свойств основной решетки, может оказаться вблизи экстремума (мелкий уровень 1 на рис. 3.9) или в глубине запрещенной зоны (глубокий уровень 2 на рис. 3.9). В многодолинном полупроводнике энергетические уровни примесей могут располагаться как в центре зоны Бриллюэна, так и вдали от центра, в зависимости от положения абсолютных экстремумов. Например, донорные уровни атомов сурьмы в германии расположены на краю зоны Бриллюэна под абсолютным минимумом зоны проводимости, а уровень атома индия (акцептор) — в центре зоны, над абсолютным максимумом валентной зоны.

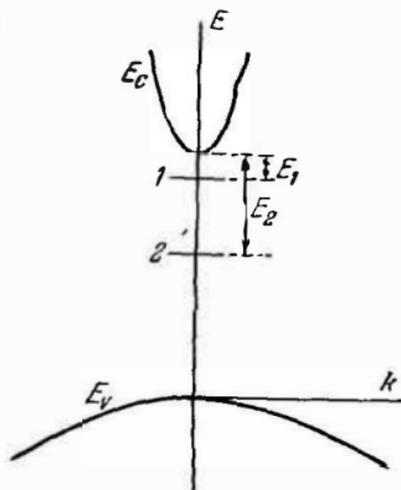


Рис. 3.9 Схема энергетических уровней в запрещенной зоне полупроводника при малой концентрации примесных центров [8].

Если в кристалле содержатся донорные N_d и акцепторные N_a примеси, то концентрация электрически и оптически активной примеси равна разности концентраций $|N_d - N_a|$, поскольку электроны донорной примеси компенсируют частично или полностью (в зависимости от того, что больше: N_d или N_a) акцепторные примеси.

Оптические свойства такого компенсированного полупроводника, как будет видно ниже, обладают некоторыми особенностями.

Примесные зоны. Когда концентрация примесных атомов увеличивается настолько, что волновые функции

соседних атомов перекрываются, локальные уровни примесей, вырожденные при малых концентрациях, образуют примесную зону, ширина которой увеличивается с дальнейшим ростом концентрации примесных атомов. Свойства таких примесных зон широко изучались различными методами. При некоторой концентрации примесей расширение примесной зоны становится настолько большим, что край этой зоны перекрывается экстремумом

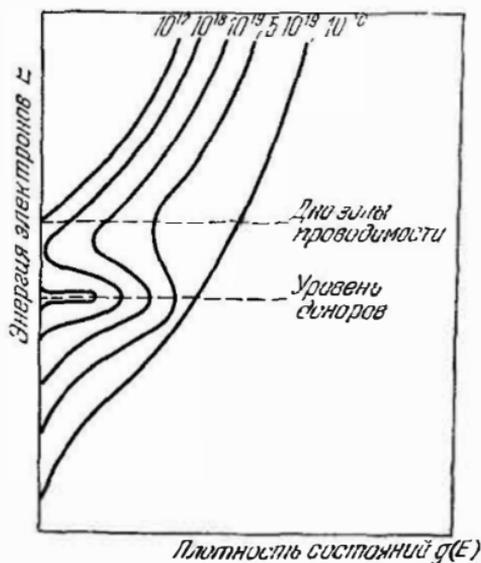


Рис. 3.10. Схема изменений функции плотности состояний вблизи края зоны при увеличении концентрации примесей [8].

основной зоны (проводимости или валентной). Электрические свойства такого кристалла ближе к полуметаллическим, чем к полупроводниковым, так как уже при 0°K существует сильное вырождение электронного (или дырочного) газа. На рис. 3.10 показана трансформация функции плотности состояний с ростом концентрации примесных атомов, где отчетливо видно не только расширение примесной зоны, но и «опускание» дна зоны проводимости «навстречу» примесной зоне. Это размазывание дна зоны проводимости происходит

из-за кулоновского взаимодействия электронов, созданного хаотически распределенными примесными атомами, а также благодаря взаимодействию электронов через экранированный потенциал [3.11]. На рис. 3.10 видно также, что «хвост» функции плотности состояний заходит глубоко в запрещенную зону. Таким образом, при большой концентрации примесных атомов функция плотности состояний в зоне проводимости не обрывается резко у дна зоны, как это следует из (3.2) для кристалла с малым содержанием примесных атомов, а экспоненциально затухает в глубине запрещенной зоны.

При введении в такой сильно легированный донорными примесями кристалл акцепторной примеси происходит явление компенсации, т. е. электроны с доноров переходят в связанное состояние на акцепторы, как показано на рис. 3.11, б заштрихованной областью. Электропроводность такого компенсированного полупроводника значительно уменьшается, хотя искажение функции плотности состояний в области ниже дна зоны проводимости и донорного уровня остается таким же, как и без компенсирующей примеси. На рис. 3.11, б показан вариант полной компенсации, когда носителей в зонах нет и электропроводность при 0°K равна нулю. В реальных условиях такой компенсации достигнуть не удастся, однако концентрация носителей в зоне при $T \approx 0^\circ\text{K}$ часто не превышает нескольких процентов концентрации примесных атомов.

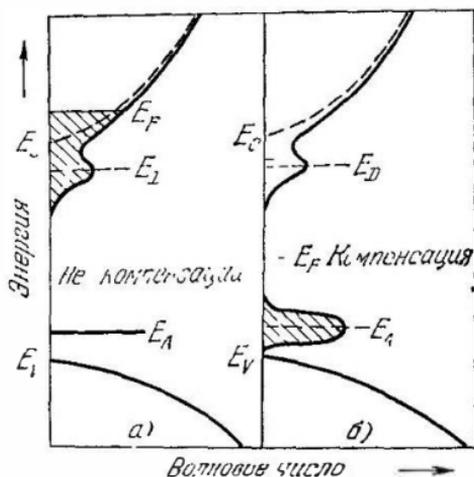


Рис. 3.11 Распределение носителей в зонах [8] при одном типе (доноры) примесных центров (а) и при двух типах (доноры и акцепторы) примесных центров (б).

§ 3.2. Поглощение кристаллом

Прежде чем устанавливать количественные закономерности взаимодействия света и вещества, сделаем краткий обзор этих механизмов.

На рис. 3.12 показаны спектры отражения $R(\omega)$ и поглощения $\alpha(\omega)$, которые для простоты дальнейшего анализа могут быть условно разделены на пять интервалов. Шлошной линией показаны спектры для чистого кристалла, пунктиром — для сильнолегированного образца.

В первом интервале взаимодействие света с кристаллом обусловлено переходами электронов из d -зон в свободные состояния зоны проводимости (пик 1 соответствует

энергии d -зоны), во втором — со свободными электронами в зонах (подобно металлам).

В третьем интервале основной механизм взаимодействия — межзонные вертикальные и неvertикальные

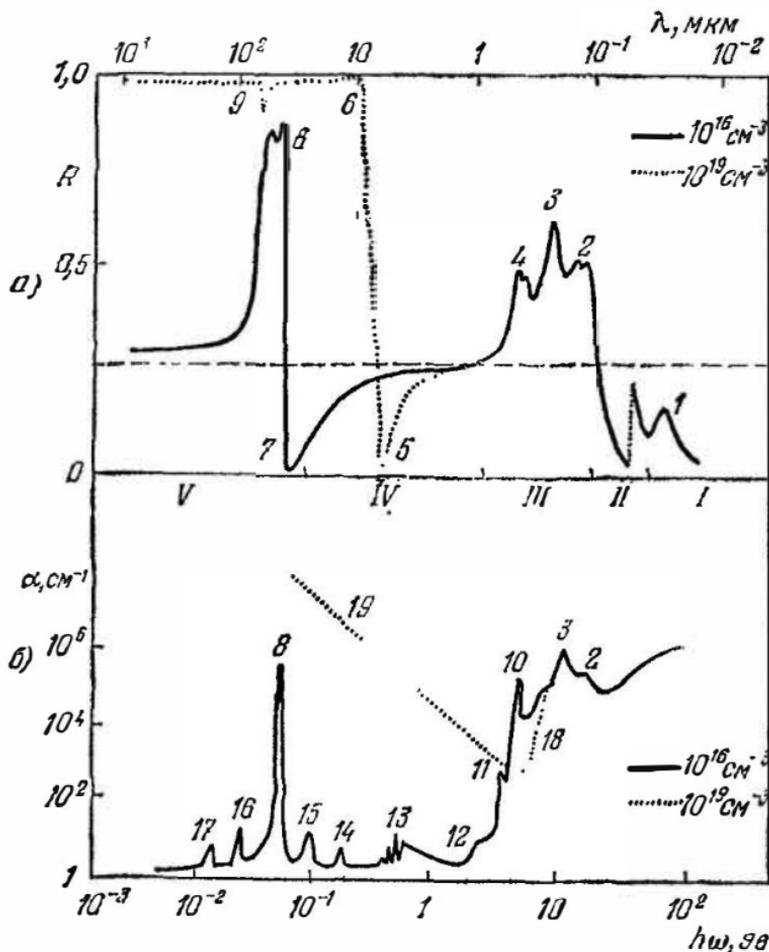


Рис. 3.12. Схематические спектры отражения (а) и поглощения (б) чистого (сплошная линия) и сильнолегированного (пунктир) полупроводника с долей ионности в связях.

(с участием фононов) переходы. Кроме того, в спектрах поглощения достаточно чистого кристалла на границе третьего и четвертого интервалов (на краю основного поглощения) возможно возникновение экситонной линии 10 (или водородоподобной серии линий), линии 11

вызванной оптическим возбуждением комплексов, а также примесной полосы 12.

Пики 2, 3, 4 соответствуют энергиям прямых (вертикальных) переходов между экстремальными точками зон (см. рис. 3.5—3.7).

В четвертом интервале основной вклад дают внутризонные переходы (сплошной спектр 19, плазменный минимум 5 вблизи плазменного края 6) и фотоионизация примесных центров (совокупность линий 13).

В пятом интервале и прилежащих к нему областях главный механизм — взаимодействие с колебаниями решетки кристалла (однофононный резонанс) — это полоса остаточных лучей 8 с минимумом 7. Справа и слева от полосы 8 в спектре поглощения могут возникать более слабые линии, обязанные своим происхождением испусканиям или поглощениям нескольких фононов (колебаний решетки) под действием кванта света. Пики 14, 15 соответствуют суммарному механизму, когда под действием фотона испускается несколько фононов, а пики 16, 17 — разностному механизму, когда под действием кванта света одновременно испускаются и поглощаются два или более фононов.

Спектры отражения и поглощения в четвертом и пятом интервалах, как видно на рис. 3.12, очень чувствительны к примесям и свободным носителям в кристалле. Край основного поглощения 18 у образца с большой концентрацией свободных носителей сдвигается в коротковолновую сторону, полосы 10, 11, 12 маскируются сильным поглощением свободными носителями. Полоса остаточных лучей в спектре отражения образца с большой концентрацией свободных носителей также маскируется сильным (как в металлах) отражением и поглощением свободных носителей. Энергия особенностей 5 и 6 непосредственно связана с концентрацией и эффективной массой носителей заряда в кристалле.

Как видно из краткого обзора механизмов взаимодействия света и кристалла, оптические спектры отражения и поглощения позволяют получить многие характеристические параметры полупроводника, к которым относятся энергии особых точек зонной структуры кристалла, показанной на рис. 3.5—3.7, величина эффективной массы, ее анизотропия, время релаксации и другие

величины; для этого необходимо установить количественную связь между наблюдаемыми на опыте особенностями (максимумами, минимумами) спектров отражения и прозрачности (или поглощения) и параметрами кристалла.

При вычислениях достаточно установить связь с микроскопическими характеристиками кристалла одного из макроскопических параметров вещества, например, электропроводностью $\sigma(\omega)$ в необходимом интервале частот ω , поскольку между $\sigma(\omega)$ и мнимой частью диэлектрической проницаемости $\epsilon_2(\omega)$ имеется непосредственная связь (2.7), а $\epsilon_1(\omega)$ можно вычислить из соотношений Крамерса — Кронига (2.8).

Последующее содержание и будет посвящено анализу количественных зависимостей между оптическими спектрами (отражения и поглощения) и характеристическими параметрами полупроводника.

ГЛАВА 4

ОБЛАСТЬ ВАКУУМНОГО УЛЬТРАФИОЛЕТА

§ 4.1. Возбуждение электронов заполненных валентной и более глубоких зон

Процессы взаимодействия света с веществом в области высоких энергий проанализированы в ряде статей Филиппа и Эренрайха (см., например, [4.1]), содержание которых положено в основу данной главы.

Комплексная диэлектрическая проницаемость $\epsilon(\omega)$ для кубического кристалла в длинноволновом пределе (волновой вектор фотона мал по сравнению с вектором обратной решетки) является скалярной величиной, одинаковой как для поперечных, так и для продольных возмущений (фотонов или быстрых электронов), поэтому

$$\epsilon_l(\mathbf{k}, \omega) = \epsilon_t(\mathbf{k}, \omega) = \epsilon(\mathbf{k}, \omega) = \epsilon(\omega).$$

В приближении хаотических фаз комплексная диэлектрическая проницаемость диэлектрика с учетом эффектов затухания может быть представлена формулой

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{e^2}{m\pi^2} \int d^3\mathbf{k} \sum_{l'l'} f_l(\mathbf{k}) f_{l'l}^{\mu} \times \\ \times [(\omega - \omega_{l'l'} + i\tau_{l'l}^{-1})(\omega + \omega_{l'l'} + i\tau_{l'l}^{-1})]^{-1}, \quad (4.1)$$

где $f_l(\mathbf{k})$ — функция распределения;

$$f_{l'l}^{\mu} = [2/(\hbar\omega_{l'l}m)] |p_{l'l}^{\mu}|^2$$

— сила осциллятора перехода $l \rightarrow l'$; $\hbar\omega_{l'l} = E_{l'}(\mathbf{k}) - E_l(\mathbf{k})$; $E_l(\mathbf{k})$ — энергия электрона с волновым вектором \mathbf{k} в зоне l ; $E_{l'}(\mathbf{k})$ — энергия электрона с тем же волновым вектором \mathbf{k} в зоне l' , т. е. из-за малости волнового век-

тора фотона по сравнению с вектором обратной решетки формула (4.1) описывает вертикальные оптические переходы; $p_{l'l}^{\mu}$ — компонент матричного элемента перехода $l \rightarrow l'$ в направлении распространения света. Эффекты затухания описываются с помощью феноменологического времени релаксации $\tau_{ll'}$. Поскольку здесь предполагается, что валентная зона целиком заполнена, а зона проводимости пустая, то $f_l(\mathbf{k}) = 1$, а $f_{l'}(\mathbf{k}) = 0$. Сила осциллятора $f_{l'l}^{\mu} = -f_{l'l}^{\mu}$ и выражение в квадратной скобке в (4.1) симметрично относительно l и l' , поэтому суммирование в (4.1) может быть записано в одной (любой) из возможных форм

$$\sum_{l'l'}' = \sum_{l \leq L; l'}' = \sum_{l \leq L; l' > L}' ,$$

где L — наивысшая из заполненных валентная зона.

Конкретный вид формулы (4.1) определяется структурой и относительным расположением (в шкале энергий) заполненных зон.

Единственная группа валентных зон. Для полупроводника типа кремния, имеющего единственную группу валентных зон v , энергетически хорошо изолированную от состояний остова атомов решетки, уравнение (4.1) упрощается в области частот, где ω больше ω_{fv} — характерной частоты, при которой правило сумм

$$\sum_l' f_{lv}^{\mu} = 1 - \frac{m}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_v(\mathbf{k})}{\partial k_{\mu}^2} \quad (4.2)$$

истощено.

Частота ω_{fv} соответствует границе областей II и III на рис. 3.12, поскольку истощение правила сумм должно обуславливаться отсутствием резкой структуры в спектре отражения в области частоты, большей частоты переходов из валентной зоны в зону проводимости (область III на рис. 3.12).

Если предположить, что более глубокие состояния ионов решетки не дают вклада в процесс взаимодействия света с веществом в области частот $\omega > \omega_{fv}$ (в кремнии эти состояния расположены ниже валентной

зоны примерно на 80 эв), то уравнение (4.1) примет вид

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{e^2}{m\pi^2} \sum'_{vl} (\omega + i\tau_{vl}^{-1})^{-2} \int f_{lv}^{\mu} d^3\mathbf{k}.$$

Считая время релаксации τ_{vl} зависящим только от начального состояния перехода $v \rightarrow l$, т. е. $\tau_{vl} = \tau_v$, правило сумм (4.2) может быть представлено в форме

$$\sum'_{vl} \int f_{lv}^{\mu} d^3\mathbf{k} = \sum_v \int_{BZ} d^3\mathbf{k} = 4\pi^3 \sum_v n_v,$$

где n_v — плотность электронов в заполненной валентной зоне, а интегрирование производится по всей зоне Бриллюэна.

Тогда в области частот $\omega > \omega_{fv}$ для диэлектрической проницаемости получается асимптотическое выражение

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \omega_{pv}^2 (\omega + i\tau_v^{-1})^{-2}, \quad (4.3)$$

которое аналогично формуле теории Друде для свободных электронов в металле, и, следовательно, $\omega_{pv}^2 = 4\pi e^2 \sum_v \frac{n_v}{m}$ является плазменной частотой колебаний

свободных электронов в заполненной валентной зоне, т. е. поведение валентных электронов в этой области частот подобно поведению свободных несвязанных электронов с точки зрения модели Лоренца, которая предполагает электроны связанными с ионами узлов решетки пружинами. В области частот $\omega > \omega_{fv}$ частота колебаний этих упругих связей (пружин) значительно меньше частоты возбуждающей световой волны, и электроны оказываются свободными.

Две отдельные группы зон. Когда прилежащая к валентной зоне группа d -зон расположена не слишком глубоко, переходы электронов из d -зоны в зону проводимости будут давать вклад в диэлектрическую проницаемость в области $\omega_{cd} > \omega > \omega_{fv}$ (интервал II на рис. 3.12) еще до того, как переходы $d \rightarrow c$ становятся энергетически возможными. Для области частот $\omega_{cd} > \omega > \omega_{fv}$ комплексная диэлектрическая проницаемость

может быть записана формулой

$$\varepsilon(\omega) = (1 + \delta\varepsilon_0) [1 - \Omega_{Pv}^2 (\omega + i\tau_v^{-1})^{-2}], \quad (4.4)$$

где Ω_{Pv}^2 представляет собой квадрат эффективной плазменной частоты, которая превышает плазменную частоту для свободных электронов из-за вклада взаимодействия между v - и d -электронами и уменьшается из-за экранирования d -зоной. Выражение (4.4) отличается от подобной ему формулы (4.3), но переходит в нее, если d -зона достаточно удалена от валентной зоны. Когда частота $\omega \rightarrow \omega_{cd}$, должна учитываться зависимость от частоты последних членов в формуле (4.1), однако эта зависимость слабая, и для простоты можно считать $\delta\varepsilon_0$ в формуле (4.4) величиной действительной и постоянной.

Для области высоких частот, когда правило сумм для d -зоны истощено, уравнение (4.1) вновь принимает простую асимптотическую форму:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \omega_{Pv}^2 (\omega + i\tau_v^{-1})^{-2} - \omega_{Pd}^2 (\omega + i\tau_d^{-1})^{-2}.$$

Здесь плазменная частота задается выражением $\omega_p^2 = \omega_{Pv}^2 + \omega_{Pd}^2$ и соответствует полной плотности $n_v + n_d$ электронов v - и d -зон.

Экспериментальные результаты. В области частот $\omega > \omega_g$ поглощение велико, поэтому сведения о механизмах взаимодействия света с веществом получаются из анализа спектров отражения с помощью соотношений Крамерса — Кронига (2.8), (2.9). Результаты этого анализа очень чувствительны к качеству поверхности исследуемых образцов. Предпочтительней была бы плоскость естественного скола, получаемая непосредственно перед оптическими исследованиями в вакуумной камере спектрографа. Однако такая методика трудоемка, поэтому в известных работах (см., например, [4.1]) спектры отражения в области вакуумного ультрафиолета изучались на свежеприготовленных химически полированных поверхностях.

Для сравнения уравнения (4.4) с экспериментальными данными в области 2 желательно получить предварительно хотя бы оценочные значения величин Ω_{Pv} и $\delta\varepsilon_0$. Для этой цели полезно воспользоваться некоторыми правилами сумм.

Первое правило

$$\epsilon_l = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_2(\omega)}{\omega} d\omega \quad (4.5)$$

является выражением для низкочастотной $\epsilon_i = \epsilon_0$ или высокочастотной $\epsilon_i = \epsilon_{\infty}$ диэлектрической проницаемости (ниже или выше частоты остаточных лучей) и вытекает из соотношений Крамерса — Кронига. Другими словами, статическая (низкочастотная) диэлектрическая проницаемость ϵ_s получается при интегрировании (4.5), если учесть поглощение кристаллической решеткой. Если это поглощение не принимать во внимание, то при интегрировании (4.5) возникает высокочастотная диэлектрическая проницаемость ϵ_{∞} .

Два других правила сумм определяются следующим образом:

$$\int_0^{\infty} \omega \epsilon_2(\omega) d\omega = \frac{\pi}{2} \omega_p^2, \quad (4.6)$$

$$\int_0^{\infty} \omega \operatorname{Im} \frac{1}{\epsilon(\omega)} d\omega = -\frac{\pi}{2} \omega_p^2, \quad (4.7)$$

где ω_p — плазменная частота свободных электронов — соответствует полной электронной плотности системы. Выражения (4.6) и (4.7) имеют общий смысл и справедливы для произвольной многоэлектронной системы.

Коллективные осцилляции описываются решениями для продольной диэлектрической проницаемости, и условием существования плазменных колебаний при частоте ω является равенство $\epsilon_l(\omega) = \epsilon_t(\omega) = \epsilon(\omega) = 0$, так как в длинноволновом пределе (волновой вектор фотона много меньше вектора обратной решетки), рассматриваемом здесь, продольная и поперечная диэлектрические проницаемости равны. Учитывая это, функция

$$\operatorname{Im} \frac{1}{\epsilon(\omega)} = -\frac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} \quad (4.8)$$

в формуле (4.7) аналогична функции характеристических потерь, определяемой в экспериментах по

прохождению быстрых электронов через тонкие слои данного вещества.

Уравнение $\epsilon(\omega) = 0$ решается для комплексной частоты, реальная часть которой соответствует плазменной частоте, а мнимая — затуханию плазменных колебаний. Например, из уравнения (4.4) следует, что резонанс происходит при частоте $\omega = \Omega_{p\nu} - i\tau_\nu^{-1}$, и время релаксации τ_ν , следовательно, характеризует затухание плазменной волны. Обратное время релаксации τ_ν^{-1} пропорционально полуширине максимума функции $-\text{Im } \epsilon^{-1}(\omega)$, расположенного при частоте плазменного резонанса.

Поскольку при интегрировании в бесконечных пределах выражения (4.5) — (4.7) приводятся к численным, не зависящим от частоты величинам ϵ_s , ϵ_∞ или $\omega_p^2 = 4\pi e^2 \sum_\nu n_\nu/m$, то для более детального анализа экспериментальных результатов целесообразно верхний предел ($\omega_2 = \infty$) ограничить некоторой частотой ω_0 , расположенной в исследуемом интервале. Тогда вместо постоянных величин ϵ_i и $\omega_p^2 \sim n_\nu$ получаются некоторые эффективные величины $\epsilon_{\text{eff}}(\omega_0)$ и $n_{\text{eff}}(\omega_0)$, являющиеся функциями частоты. При этих условиях формулы (4.5) и (4.6) приобретут вид

$$\epsilon_{\text{eff}}(\omega_0) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\omega_0} \frac{\epsilon_2(\omega)}{\omega} d\omega, \quad (4.9)$$

$$\left(\frac{2\pi^2 N e^2}{m}\right) n_{\text{eff}}(\omega_0) = \int_0^{\omega_0} \omega \epsilon_2(\omega) d\omega, \quad (4.10)$$

где N — плотность атомов в кристалле.

Физический смысл $n_{\text{eff}}(\omega_0)$ и $\epsilon_{\text{eff}}(\omega_0)$ достаточно ясен: $n_{\text{eff}}(\omega_0)$ представляет собой эффективное число свободных электронов, приходящихся на каждый атом полупроводника, которые дают вклад в оптические свойства кристалла при частоте ω_0 . Подобным образом $\epsilon_{\text{eff}}(\omega_0)$ есть диэлектрическая проницаемость, величина которой определяется межзонными переходами в интервале частот от нуля до ω_0 .

Если d -зоны и другие более глубокие зоны отделены от валентной зоны большим энергетическим зазором, то $n_{\text{eff}}(\omega_0)$ с ростом частоты ω_0 стремится к числу валентных электронов на атом, а $\epsilon_{\text{eff}}(\omega_0)$ — к ϵ_{cv} , являющейся диэлектрической проницаемостью, связанной с переходами электронов из валентной зоны в зону проводимости. Когда зазор между d -зонами и валентной зоной уменьшается и приближается к $\hbar\omega_0$, переходы электронов из d -зоны и более глубоких зон приводят к росту $n_{\text{eff}}(\omega_0)$ и уменьшению $\epsilon_{\text{eff}}(\omega_0)$.

Атомные полупроводники. Кремний — прекрасный материал для исследования области II, так как d -зоны в нем отсутствуют, а следующая заполненная зона лежит ниже валентной зоны примерно на 80 эв. Кроме того, плотность состояний в валентной зоне такова, что большинство электронов находится в области 5 эв вблизи ее потолка, более глубокие уровни образуют хвост, простирающийся до 16 эв вглубь валентной зоны. Эти электроны не могут давать вклада в оптические свойства при энергиях больше 16 эв, а вклад оставшихся электронов в диэлектрическую проницаемость мал.

На рис. 4.1 показан спектр отражения кремния, где видно, что в сторону больших энергий от области 3 вплоть до 22 эв отражение монотонно уменьшается. Ввиду отсутствия особенностей в области 2 спектра отражения для анализа механизмов взаимодействия света с кристаллом в этом интервале частот можно применить уравнение (4.3). На рис. 4.2 сопоставляются зависимости $\epsilon_1(\omega)$ и $\epsilon_2(\omega)$, вычисленные по формуле (4.3) и определенные из спектров отражения (рис. 4.1, а) с помощью соотношений Крамерса — Кронига. При расчете по формуле (4.3) ω_{rv} определялась исходя из четырех свободных электронов на атом, а время релаксации, считавшееся постоянным, находилось приравниванием расчетной и экспериментальной зависимостей $\epsilon_2(\omega)$ при плазменной частоте. Обе зависимости $\epsilon_2(\omega)$ близки друг к другу, что указывает на близость оптических свойств кремния в области II свойствам металла со свободными электронами.

На рис. 4.1 штрихами показана также функция потерь — $\text{Im} \frac{1}{\epsilon(\omega)}$, вычисленная на основании $\epsilon_1(\omega)$ и $\epsilon_2(\omega)$

по формуле (4.8). Пунктиром изображена функция характеристических потерь, определенная из данных по прохождению сквозь тонкие слои кремния электронов

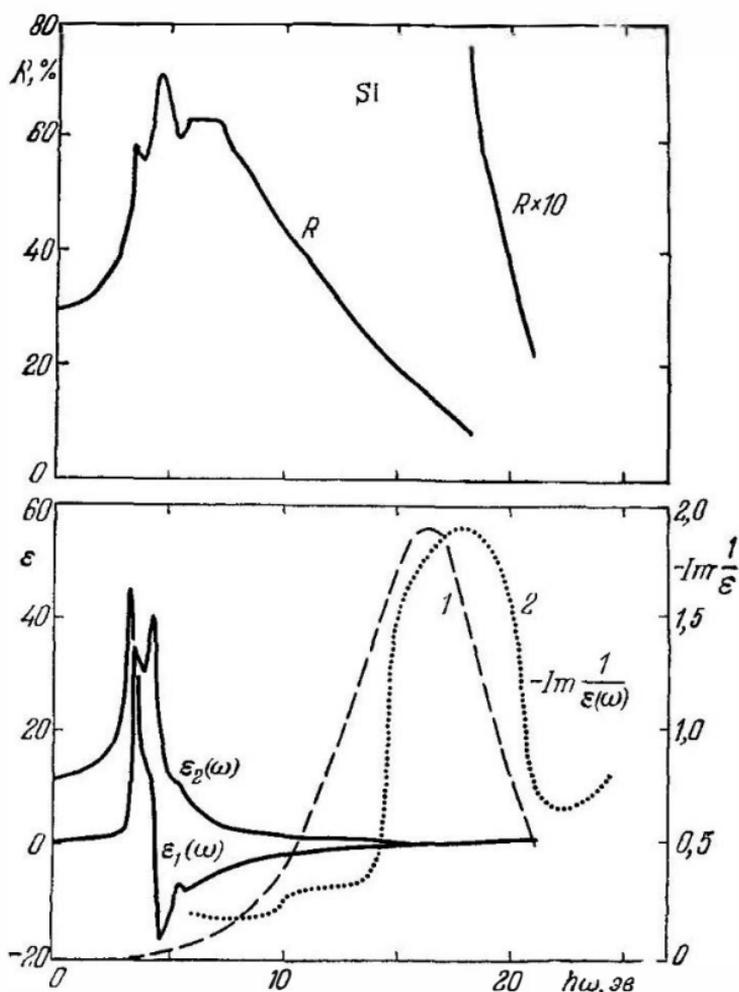


Рис. 4.1. Спектры отражения $R(\omega)$, действительной $\epsilon_1(\omega)$ и мнимой $\epsilon_2(\omega)$ частей диэлектрической проницаемости и функции потерь энергии $-\text{Im} \frac{1}{\epsilon(\omega)}$ из оптических данных (1) и по прохождению пучка электронов (2) для кремния [4.1].

с энергией 47 кэв, причем пунктирная линия нормирована по максимуму зависимости $\text{Im} \frac{1}{\epsilon(\omega)}$. Видно, что согласие в положениях максимума и полуширины плазменных пиков вполне удовлетворительное.

Частотная зависимость эффективного числа свободных электронов $n_{eff}(\omega_0)$, вычисленная по формуле (4.10) на основании данных рис. 4.1, приведена на рис. 4.3 для области энергий вплоть до 22 эв для кремния, а также

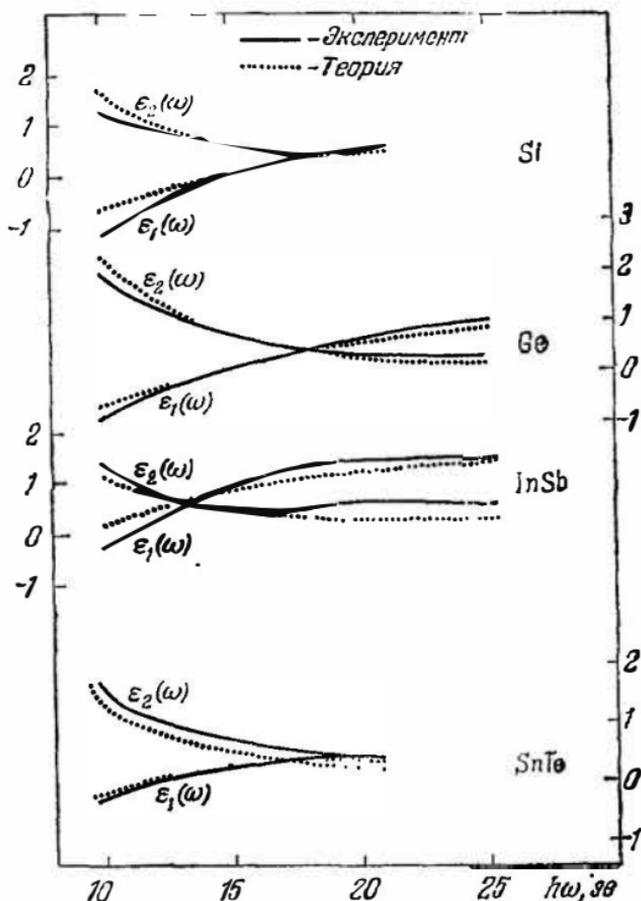


Рис. 4.2. Теоретические и экспериментальные спектры действительной $\epsilon_1(\omega)$ и мнимой $\epsilon_2(\omega)$ частей диэлектрической проницаемости для кремния, германия, антимонида индия [4.1] и теллурида олова [3.4].

для Ge, GaAs, GaP, InSb. Видно, что зависимость $n_{eff}(\omega_0)$ для кремния стремится к величине, лишь несколько превышающей четыре электрона на атом. Это согласуется с тем, что другие заполненные зоны в кремнии расположены глубоко (~ 80 эв) под валентной зоной, поэтому в области до 22 эв переходы из них не наблюдаются. Анализ рис. 4.1 и формулы (4.3) позволяет

достаточно правильно оценить частоту плазменного резонанса Ω_{p0} . Стремление зависимости $n_{eff}(\omega_0)$ к величине, несколько большей 4 электрон/атом, может быть связано с отрицательным вкладом в f -сумму состояний ионных остовов.

Зависимости эффективной диэлектрической проницаемости ϵ_{eff} от энергии $E = \hbar\omega_0$ для кремния, а также

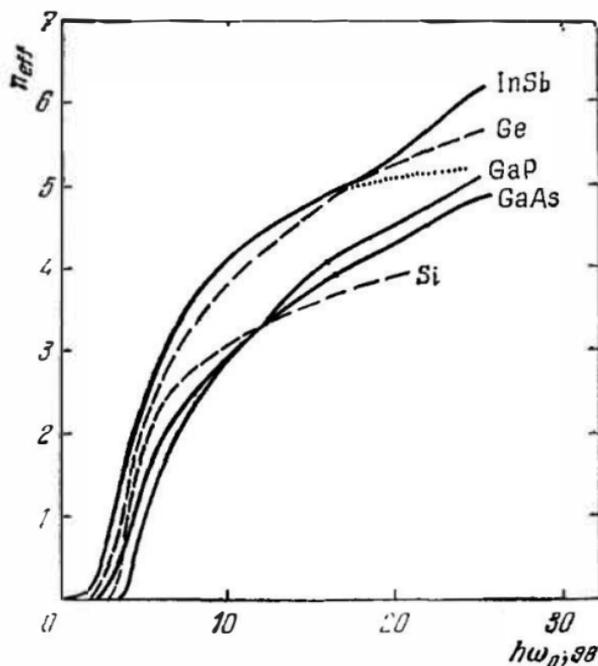


Рис. 4.3. Зависимость эффективного числа электронов от энергии для полупроводников четвертой группы и A_3B [4.1].

Ge, GaAs, GaP, InSb даны на рис. 4.4. Эти зависимости имеют отчетливую область насыщения при энергиях больше 5 эв, на основании чего можно сделать вывод, что главный вклад в низкочастотную диэлектрическую проницаемость вносят межзонные переходы с энергией ~ 5 эв, а вклад переходов между абсолютными экстремумами зон ($E_g \sim 1$ эв) в $\epsilon_{eff}(\omega_0)$ несуществен. На рис. 4.4 горизонтальными отрезками штриховых прямых линий показаны значения низкочастотной диэлектрической проницаемости, полученные другими независимыми методами; видно, что для кремния $\delta\epsilon_0 = 0$, т. е. переходы из более глубоких зон вклада в $\epsilon_{eff}(\omega_0)$ не дают.

Спектр отражения германия качественно подобен спектру кремния. Однако хотя в спектре отчетливо не проявляется вклад переходов из глубоких зон (d -зона лежит ниже потолка валентной зоны примерно на 30 эв,

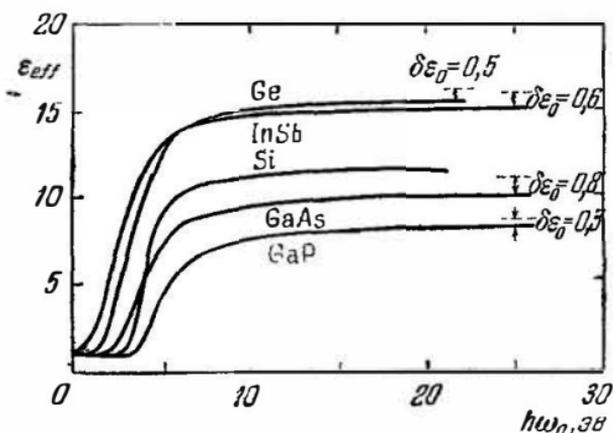


Рис. 4.4. Спектры эффективной диэлектрической проницаемости для полупроводников IV группы и A_2B_6 [4.1].

см. рис. 4.6), при более детальном анализе, с помощью формул (4.9), (4.10), этот вклад может быть замечен по отсутствию насыщения в зависимости $n_{eff}(\omega_0)$, вплоть до 25 эв, как видно на рис. 4.3, и по различию величин

Таблица 4.1

Сравнение плазменных частот (эв) свободных валентных электронов, определенных различными методами [4.1]

Полупроводник	ω_{p0} , свободные электроны	Ω_{p0} , эффективная частота	$\epsilon_i(\omega) = 0$	Максимум функции $-\text{Im} \frac{1}{\epsilon(\omega)}$, оптический	Максимум функции $-\text{Im} \frac{1}{\epsilon(\omega)}$, электроны
Si	16,6	16,6	15,0	16,4	16,9
Ge	15,5	16,2	13,8	16,0	16,4
GaP	16,6	16,3	13,3	16,9	—
GaAs	15,5	12,3	9,7	14,7	—
InSb	12,7	11,5	10,9	12,0	13,0
PbTe	14,5	—	—	12,3	14,5
SnTe	15,0	—	—	16,0	—
PbSe	15,5	—	—	12,3	7,0
PbS	—	—	—	15,0	14,5

диэлектрической проницаемости эффективной ϵ_{eff} при 25 эв и низкочастотной ϵ_0 (определенной другими методами); их разность $\delta\epsilon_0$ составляет 0,5. Спектр функции $-\text{Im } \epsilon^{-1}(\omega)$ подобен спектру характеристических потерь для электронов с энергией 1,5 кэв. Значения плазменных частот для германия, кремния и других полупроводников, полученные различными методами, приведены в табл. 4.1, где видно хорошее согласие между ними.

Недавно спектры прозрачности очень тонких пленок аморфного, а также кристаллического германия и селена изучались [4.2] в области

далекого вакуумного ультрафиолета — 15—170 эв. Источником фотонов служил синхротрон. Спектр поглощения германия менее богат особенностями по сравнению с селеном, более того, в области 50—150 эв поглощение почти не зависит от энергии и составляет $2,3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$. В интервале 120—130 эв имеются две очень слабые полосы, связанные, как и в селене, с переходами из p -состояний остова.

Соединения A_3B_5 . На рис. 4.5 показаны спектры отражения [4.3] для InSb, InAs, GaAs, GaP и Si в области энергий квантов 12—28 эв, где отчетливо видны широкие максимумы, положение которых соответствует энергии оптических

переходов из глубокой Γ -ветви в зону проводимости. Эта Γ -ветвь (d -зона) интерметаллических соединений образована из d -зон In и Ga, так как для атомов As и Sb d -зоны лежат значительно глубже и в исследуемой области энергий квантов проявиться не могут. На основании анализа данных рис. 4.5 установлено, что энергетический зазор между d -зоной и зоной проводимости равен примерно 21 эв в InSb и InAs, в то время как для GaP и GaAs этот зазор ~ 22 эв. Рис. 4.6 иллю-

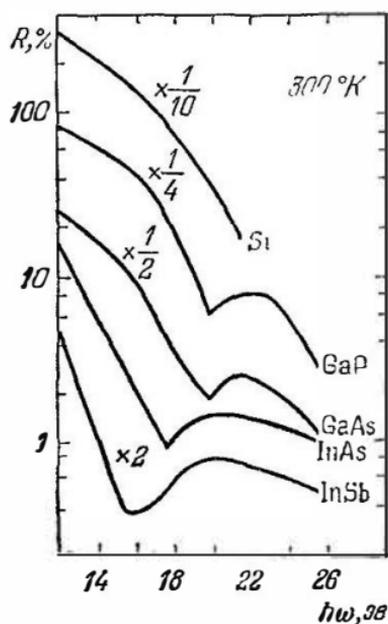


Рис. 4.5. Спектры отражения полупроводников A_3B_5 и кремния в далеком ультрафиолете [4.3].

стрирует связь между энергиями d -зон ионизированных атомов и d -зон кристалла для Zn, Ga, Ge, As, Se, откуда видно, что в кристаллической решетке d -зона образована из d -зоны одного из атомов соединения, причем энергия d -зоны в кристалле меньше, чем в свободном атоме, и между ними наблюдается линейная зависимость. На рис 4 7 воспроизведены спектры отражения

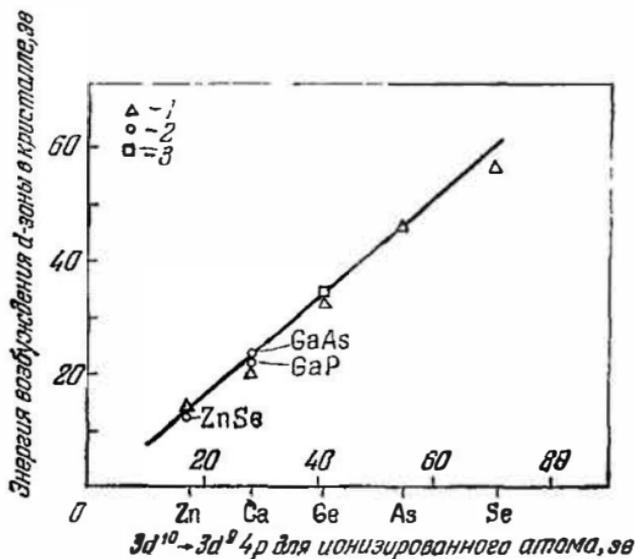


Рис. 4.6. Связь между энергиями d -зон в кристалле и в свободном ионизированном атоме [1.1]: 1—электронный пучок, 2—оптика, 3—расчет из зонной структуры.

для InSb; в нижней части этого рисунка приведены вычисленные по Крамерсу—Кронигу $\epsilon_1(\omega)$ и $\epsilon_2(\omega)$, а также функция $-\text{Im} \epsilon^{-1}(\omega)$. В области II $R(\omega)$ асимптотически спадает, и это указывает на возможность применения формулы (4.3), соответствующей плазменным колебаниям свободных электронов заполненной валентной зоны. Сравнение зависимостей $\epsilon_1(\omega)$ и $\epsilon_2(\omega)$, вычисленных по формуле (4.3) и полученных из спектров отражения по Крамерсу—Кронигу, показывает существенное расхождение между ними в высокочастотной области, что вызвано вкладом переходов из d -зон. Эти переходы особенно отчетливо проявляются в зависимостях $n_{\text{eff}}(\omega_0)$ и $\epsilon_{\text{eff}}(\omega_0)$, вычисленных с помощью формул (4.10) и (4.9) и изображенных на рис. 4.3 и 4.4. Видно,

что $n_{\text{eff}}(\omega_0)$ не стремится к насыщению, как это наблюдается в кремнии, а монотонно растет с увеличением энергии. Более того, в высокочастотной области отчетливо виден участок более быстрого роста $n_{\text{eff}}(\omega_0)$, что

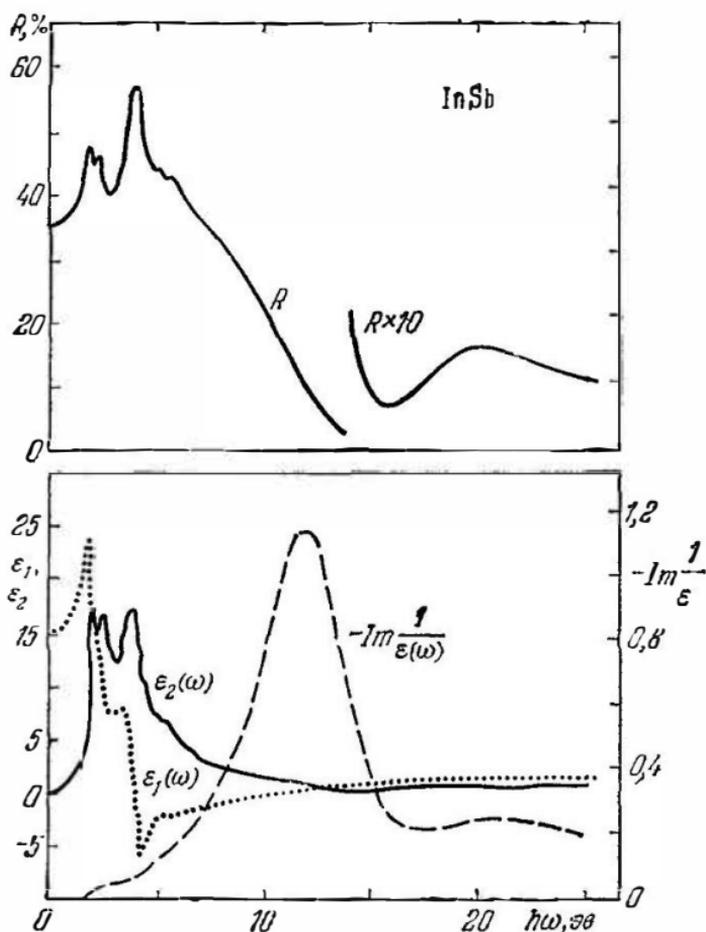


Рис. 4.7. Спектры отражения $R(\omega)$, действительной $\epsilon_1(\omega)$ и мнимой $\epsilon_2(\omega)$ частей диэлектрической проницаемости и функции потерь энергии $-\text{Im} \frac{1}{\epsilon(\omega)}$ для антимонида индия [4.1].

указывает на существенный вклад в оптические свойства переходов из d -зон. Экстраполируя участок средних частот n_{eff} , как показано пунктирной линией на рис. 4.3, можно оценить первый член, зависящий от Ω_{PL} , в правой части уравнения (4.4). Точность оценки невысока, но

гакая процедура приводит к удовлетворительным результатам.

Существенная роль переходов из d -зон видна и на рис. 4.4, где для всех соединений A_3B_5 в области насыщения (~ 25 эв) ϵ_{eff} заметно меньше низкочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_s , определенной независимыми методами, на величину $\delta\epsilon_0 = 0,3-0,8$.

Сравнение энергии, соответствующей максимуму функции $-\text{Im} \frac{1}{\epsilon(\omega)}$ с величинами, полученными другими способами, выполнено в табл. 4.1 для GaP, GaAs и InSb. Здесь согласие менее убедительное, чем в случае кремния, но вполне удовлетворительное.

В работе [4.2] изучались оптические свойства ряда соединений A_3B_5 при 300 °К в области 15—170 эв. Кванты излучения от синхротрона пропускались сквозь тонкие аморфные и кристаллические слои InSb, GaSb, AlSb, GaAs, GaP. Спектры поглощения InSb и GaAs показаны

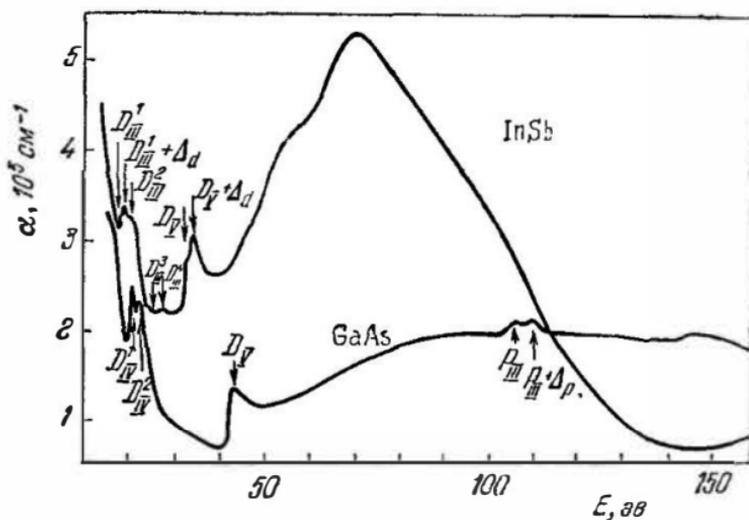


Рис. 4.8. Спектры поглощения $\alpha(E)$ пленок антимонида индия и арсенида галлия в области вакуумного ультрафиолета [4.2].

на рис. 4.8. Спектры GaSb и AlSb подобны спектру InSb, а спектр GaAs близок по структуре спектрам GaP и Ge. В области до 40 эв узкие полосы вызваны переходами из d -зон в зону проводимости и структура поглощения, грубо говоря, воспроизводит структуру плотности

состояний в зоне проводимости. Широкая полоса непрерывного поглощения в области 40—130 эв характерна для всех антимонидов и соединений, включающих элементы пятого и более низкого рядов таблицы Менделеева. Резкая структура, включающая узкие p -полосы, в спектрах этих соединений не проявляется. Сплошное поглощение в области 40—150 эв, как видно на рис. 4.8 для GaAs, значительно слабее для соединений, содержащих атомы третьего и четвертого ряда периодической таблицы, но в этой области заметны узкие полосы, вызванные переходами с p -уровней ионного остова.

Соединения A_4B_6 . Спектры отражения ориентированных в плоскости [100] эпитаксиальных пленок PbS, PbSe, PbTe, GeTe, SnTe изучали Кардона, Гринавей [3.4] при комнатной температуре в области до 25 эв.

На основе анализа асимптотической части спектра поглощения (для PbTe это область 12—17 эв), с помощью формулы (4.3) для плазменных колебаний определено время релаксации $\tau_v = \hbar E_v^{-1}$, где $E_v = 5,2$ эв, т. е. $\tau_v = 1,3 \cdot 10^{-16}$ сек. При расчете число электронов на атом принималось равным пяти ($n_v = 5$). На рис. 4.2 показаны экспериментальные и расчетные зависимости $\epsilon_1(\omega)$ и $\epsilon_2(\omega)$ в области 10—20 эв для SnTe. Видно, что формула (4.3), с помощью которой вычислялись $\epsilon_1(\omega)$ и $\epsilon_2(\omega)$, вполне удовлетворительно согласуется с экспериментальными зависимостями, определенными методом Крамерса — Кронига из спектра отражения.

Сравнение величин энергии максимума функции $-\text{Im } \epsilon^{-1}(\omega)$ и энергий характеристических потерь, полученных из опытов по прохождению электронов сквозь пленки, не дает хорошего согласия, по-видимому, из-за несовершенства применяемых пленок, а также из-за недостаточно высокой точности метода Крамерса — Кронига. Однако, например, для PbTe эти энергии характеристических потерь E_L и плазменного резонанса E_P совпадают ($E_L = E_P = 14,5$ эв).

Рост отражения в спектре PbTe и других халькогенидов свинца в области больших энергий (выше 15 эв) может быть объяснен переходами электронов из заполненной d -зоны в зону проводимости, поскольку d -зона в халькогенидах свинца образована из d -зон атомов свинца и расположена ниже зоны проводимости на

24 эв. В SnTe и GeTe d -зона лежит значительно глубже и поэтому в спектре отражения в области энергий до 20 эв не проявляется.

Тенденция роста отражения при энергиях более 20 эв побудила выполнить исследования [4.4] прозрачности пленок PbTe и PbS толщиной $\sim 1000 \text{ \AA}$ в области более высоких энергий. Пленки готовились на тонкой угольной подложке, нанесенной на медную сетку, источником фотонов с энергией 36—150 эв служил синхротрон. Измерялись спектры прозрачности, а не отражения, из-за малой величины коэффициента отражения (менее 1%) в этой области энергий. На рис. 4.9 показаны

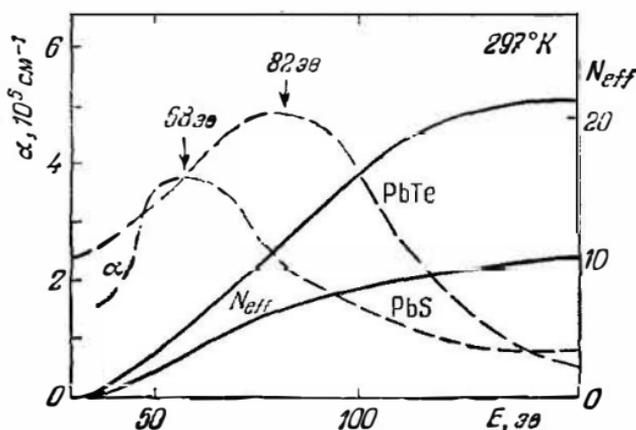


Рис. 4.9. Спектры поглощения $\alpha(E)$ и эффективной плотности N_{eff} электронов для теллурида и селенида свинца в области вакуумного ультрафиолета [4.4].

спектры коэффициента поглощения для PbTe и PbS, в которых отсутствует тонкая структура, но имеются широкие максимумы при 82 эв для PbTe и 58 эв для PbS. Эти максимумы приписываются переходам $d \rightarrow f$ внутри одной и той же электронной оболочки.

Спектры коэффициента поглощения $\alpha(E)$ анализировались по формуле

$$N_{\text{eff}} = 2,3 \cdot 10^{15} a^3 \int_{E_1}^{E_2} \alpha(E) n(E) dE, \quad (4.11)$$

где N_{eff} — эффективная плотность состояний, сила осциллятора которых истощена в области между энергиями

E_1 и E_2 , электрон/молекула; a — постоянная кристаллической решетки; $n(E)$ — вещественная часть показателя преломления. Расчет мнимой части показателя преломления, т. е. показателя поглощения $k(E)$, на основании коэффициента поглощения $\alpha(E)$ показал, что $n(E)$ отличается от единицы не более чем на 10% (максимум величины $n(E)$ подобен максимуму $k(E)$ для наблюдаемой ширины линии). Вследствие этого и при учете лишь качественного смысла N_{eff} при решении (4.11) на основании экспериментального спектра $\alpha(E)$ полагали, что $n(E) = 1$. Величины N_{eff} , вычисленные при $E_1 = 37$ эв, показаны на рис. 4.9 в зависимости от E_2 . Видно, что N_{eff} при 150 эв, когда сила осциллятора истощена, равно 10,6 для PbS и 22,5 для PbTe. Предполагается, что в случае сернистого свинца N_{eff} включает все $5d$ -электроны атомов свинца, а в случае теллурида свинца к $5d$ -электронам атомов свинца добавляются $4d$ -электроны атомов теллура.

ГЛАВА 5

МЕЖЗОННЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ В ЧИСТЫХ КРИСТАЛЛАХ

§ 5.1. Прямые межзонные переходы

Окончательный вид дисперсионных соотношений (2.6) зависит от конкретного спектра электропроводности $\sigma(\omega)$ кристалла, которая является макроскопическим параметром, характеризующим поглощение энергии носителей заряда в единице объема за одну секунду, движущихся в кристалле под действием внешнего постоянного или переменного электрического поля. С квантовомеханической точки зрения движение электронов можно рассматривать как переходы между начальным и конечным энергетическими уровнями E_i и E_f , в различных точках \mathbf{k} -пространства зоны Бриллюэна на рис. 3.5, 3.6 или 3.7, подобно тому как это рассматривалось в атоме. Тогда [4]

$$\frac{1}{2} \sigma |\mathbf{E}_0|^2 = \sum_{i, f} E_{fi} W_{if}, \quad (5.1)$$

где $E_{fi} = (E_f - E_i)$ — энергия перехода $i \rightarrow f$. Суммирование необходимо провести по всем начальным и конечным состояниям в единице объема с энергиями E_i и E_f . Вероятность перехода W_{if} , так же как и между атомными уровнями, вычисляется с помощью гамильтониана взаимодействия электромагнитной волны и электрона, который имеет вид

$$H = \frac{e |\mathbf{A}_0|}{2mc} \{ e^{i(\omega t - \mathbf{k}r)} + e^{-i(\omega t - \mathbf{k}r)} \} \alpha \mathbf{p}. \quad (5.2)$$

Здесь $\mathbf{p} = -i\hbar \nabla$ — оператор импульса, а волновой вектор

$$|\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda_{кр}} = \frac{2\pi n}{\lambda_0},$$

где n — вещественная часть показателя преломления; $\lambda_{\text{кр}}$ и λ_0 — длина волны в кристалле и вакууме. В (5.2) первый член соответствует излучению, а второй — поглощению фотона, поэтому вероятность перехода с поглощением фотона может быть записана в виде

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H | i \rangle|^2 \delta(E_{fi} - \hbar\omega).$$

Здесь, как и в атомном случае, $\langle f | H | i \rangle = \int \psi_f^* H \psi_i d\mathbf{v}$, а $H = \frac{e | \mathbf{A}_0 |}{2mc} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \alpha \mathbf{p}$. Наконец, учитывая (5.1), получаем

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi e^2}{m^2 \omega} \sum_{if} |P_{fi}^\alpha|^2 \delta(E_{fi} - \hbar\omega), \quad (5.3)$$

где матричный элемент перехода $i \rightarrow f$

$$P_{fi}^\alpha = \langle f | e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \alpha \mathbf{p} | i \rangle. \quad (5.4)$$

В условиях одноэлектронной задачи, когда волновой вектор \mathbf{k} и энергия электрона лежат в пределах одной зоны Бриллюэна, причем $E = \epsilon(\mathbf{k})$ — квазинепрерывная функция, волновые функции электрона $\psi_f(\mathbf{r})$ и $\psi_i(\mathbf{r})$ в (5.4) являются функциями Блоха

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (5.5)$$

где $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ — функция с периодом решетки.

Подставив (5.5) в (5.4), при определенной симметрии волновых функций $\psi_f(\mathbf{r})$ и $\psi_i(\mathbf{r})$ получим условие

$$P_{fi}^\alpha \neq 0 \quad \text{при} \quad \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f + \mathbf{k}_{\text{изл}} = 0. \quad (5.6)$$

Строго говоря, это условие должно быть записано с учетом вектора обратной решетки \mathbf{G}

$$\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f + \mathbf{k}_{\text{изл}} + 2\pi\mathbf{G} = 0; \quad (5.7)$$

оно является интерференционным условием или правилом отбора для оптических переходов в кристалле. Поскольку квазимпульс электрона \mathbf{k}_i или \mathbf{k}_f в общем случае составляет конечную долю π/a (граница зоны Бриллюэна), т. е. равен $\sim 10^8 \text{ см}^{-1}$, а максимальная величина волнового вектора фотона (для ультрафиолетовых лучей $\lambda \sim 1000 \text{ \AA}$) не превышает $\sim 10^5 \text{ см}^{-1}$, то условие (5.7) означает (в дополнение к правилам отбора

для оптических переходов изолированного атома), что в кристалле возможны лишь такие межзонные переходы, при которых квазиимпульс электрона после перехода с точностью до вектора обратной решетки равен квазиимпульсу электрона до перехода, т. е.

$$\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i.$$

Это правило отбора указывает на то, что при взаимодействии электромагнитного излучения и электрона в кристалле (без участия в этом взаимодействии какой-либо третьей частицы, фонона, например) возможны лишь вертикальные переходы. Иначе не будут выполнены одновременно оба закона сохранения (импульса и энергии). Из этого же условия, с учетом правил отбора для атомных переходов, следует невозможность оптических переходов электронов внутри одной энергетической зоны.

Как было оговорено при написании условия (5.6), матричный элемент $P_{fi}^{\alpha} \neq 0$, если, кроме (5.7), волновые функции конечного и начального состояний обладают определенной симметрией, т. е. выполняются правила отбора для поглощения атома. Такие переходы называются *разрешенными* и матричный элемент для них (если $k_{изл} \approx 0$) может быть выражен формулой

$$P_{fi}^{\alpha} = -\frac{i\hbar}{V} \int u_{ik}^*(\mathbf{r}) \alpha \nabla u_{ik}(\mathbf{r}) d^3r,$$

где V — объем единичной ячейки, по которой и проводится интегрирование. В том случае, когда интерференционные условия выполнены, но симметрия волновых функций $\psi_f(\mathbf{r})$ и $\psi_i(\mathbf{r})$ не удовлетворяет правилам отбора, переходы *запрещены*. Например, если волновые функции дна зоны проводимости построены на основе p -состояний изолированных атомов, а волновые функции потолка валентной зоны — из s -состояний, то прямые оптические переходы электронов между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости разрешены. Если волновые функции дна зоны проводимости образованы из d -состояний атома, переходы будут запрещены. При этом, так же как и в случае атомного поглощения, *запрет* перехода не означает полное отсутствие перехода, поскольку матричный элемент P_{fi}^{α} можно разложить в

ряд по степеням k вблизи $k = k_0$:

$$\alpha P_{cv}(k) = \alpha P_{cv}(0) + k \left[\frac{\partial}{\partial k} \alpha P_{cv}(k) \right]_{k=0} + \dots \quad (5.8)$$

При $P_{cv}(0) = 0$ переход будет запрещенным, но вероятность такого перехода определяется малыми членами разложения, т. е. $\left[\frac{\partial}{\partial k} \alpha P_{cv}(k) \right]_{k=0}$, и будет отличаться от нуля, аналогично тому, как это имеет место в атоме, когда в случае запрета на электрические дипольные переходы поглощение происходит благодаря менее слабым, но отличным от нуля квадрупольным электрическим и дипольным магнитным переходам.

Часто матричный элемент перехода P_{fi}^{α} слабо или вообще не зависит от волнового числа. Величина $|P_{fi}^{\alpha}(0)|^2$ для соединения InSb вычислена Кейном [3.7] и равна $2/3 m^2 \hbar^{-2} P^2$, где $P^2 = 0,44$ атомных единицы $= 5,32 \cdot 10^{-56}$ дж²·м². Эренрайх показал также, что величина $|P_{fi}^{\alpha}(0)|^2$ для всех соединений A_3B_5 близка к 0,44 ат. ед. и слабо зависит от температуры, для германия величина P^2 оказалась равной 9,33 mE_{gd} (для прямых переходов). Тогда зависимость от частоты электропроводности определяется функцией плотности состояний $g(E)$ и заполнением уровней в зонах, между которыми происходят переходы, т. е.

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi e^2}{m^2 \omega} \sum_{if} |P_{fi}^{\alpha}|^2 g(E) [\rho(E_i) - \rho(E_f)] \delta(E_f - \hbar\omega), \quad (5.9)$$

где $g(E)$ представляется формулой (3.9), $\rho(E)$ для занятого уровня равна единице, для свободного — нулю, таким образом, множитель $[\rho(E_i) - \rho(E_f)]$ по принципу Паули исключает переходы между двумя пустыми или двумя полностью заполненными уровнями.

Вместо квадрата матричного элемента в формулу (5.9) можно ввести силу осциллятора

$$f_{fi}^{\alpha} = \frac{2 |P_{fi}^{\alpha}|^2}{mE_{fi}}$$

которая имеет физический смысл интенсивности спонтанного излучения при переходе $i \rightarrow f$, в отличие от классической теории, где соответствующая величина f_k озна-

чала количество электронов и была поэтому целым числом. Сила осциллятора f_{fi}^α — величина, меньшая единицы, причем сумма сил осцилляторов для всех переходов не может быть больше единицы, т. е.

$$\sum_{i, f} f_{fi}^\alpha = 1.$$

Используя свойство δ -функции

$$\delta(ax) = \frac{1}{a} \delta(x),$$

а также раскрыв содержание $g(E)$, согласно (3.9) формулу для электропроводности (5.9) можно представить в виде [4]

$$\sigma(\omega) = \frac{e}{8\pi^2 m} \sum_{i, f} \int_s \frac{f_{if}^\alpha [\rho(E_i) - \rho(E_f)] \delta(\omega_{if} - \omega) ds}{\left[\left(\frac{\partial E}{\partial k_1} \right)^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial k_2} \right)^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial k_3} \right)^2 \right]^{1/2}}. \quad (5.10)$$

Анализ формулы (5.10) показывает, что $\sigma(\omega)$ имеет особенности в точках спектра, где $\partial E / \partial k_j = \nabla_{k_j} E$ ($j = 1, 2, 3$) равны нулю или, в общем случае, очень малы. Поскольку $E(\mathbf{k}) = E_f(\mathbf{k}) - E_i(\mathbf{k})$, то $\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) = 0$ соответствует

$$\nabla_{\mathbf{k}} E_f(\mathbf{k}) = \nabla_{\mathbf{k}} E_i(\mathbf{k}). \quad (5.11)$$

Точки волнового пространства зоны Бриллюэна, где выполняются эти условия, будут давать основной вклад в проводимость $\sigma(\omega)$, и здесь будут наблюдаться максимумы.

Условие (5.11) более легко выполнимо, чем условие

$$\nabla_{\mathbf{k}} E_f(\mathbf{k}) = \nabla_{\mathbf{k}} E_i(\mathbf{k}) = 0,$$

которое соответствует точкам особой симметрии, например, для максимума валентной зоны и минимума зоны проводимости, поэтому в спектре $\sigma(\omega)$ большинство максимумов будет связано с переходами между точками зон, где $\nabla_{\mathbf{k}} E_i = \nabla_{\mathbf{k}} E_f \neq 0$.

Можно, развивая идею Ван Хова, подразделить особые точки спектра $E(\mathbf{k})$ на четыре типа [4, 5], пользуясь параметрами уравнения

$$E(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k}_c) + \sum_{i=1}^3 a_i \frac{\hbar^2}{2m_i} (k_i - k_{ci})^2,$$

описывающего закон дисперсии вблизи критической точки $E(k)$. Здесь $a_j = \pm 1$; m_j — составляющие эффективной массы в главных осях. Схематически типы особых точек показаны на рис. 5.1, их параметры — в табл. 5.1. На рис. 3.5 приведены межзонные переходы, соответствующие особым точкам различного типа.

Таблица 5.1 [4]

Параметры особых точек

Тип особенности	a_1	a_2	a_3	$h \pi^2 (2m_1 m_2 m_3)^{-1/2} g(E)$	
				$E < E_c$	$E > E_c$
Минимум M_0	1	1	1	0	$(E - E_c)^{1/2}$
Седловая точка M_1	1	1	-1	$C - (E_c - E)^{1/2}$	C
Седловая точка M_2	-1	-1	1	C	$C - (E - E_c)^{1/2}$
Максимум M_3	-1	-1	-1	$(E_c - E)^{1/2}$	0

$E_c = E(k_c)$; C — маломеняющаяся вблизи критической точки функция. Тип особой точки зависит от числа $+1$ и -1 для a_j . Поэтому a_j в таблице можно переставлять

Экспериментальные сведения о $\sigma(\omega)$ в оптическом диапазоне частот получаются из отражения и прозрачности, которые связаны с $\sigma(\omega)$ оптическими константами $n(\omega)$, $k(\omega)$, $\varepsilon_1(\omega)$ и $\varepsilon_2(\omega)$ формулами

$$R(\omega) = \frac{[n(\omega) - 1]^2 - k^2(\omega)}{[n(\omega) + 1]^2 - k^2(\omega)},$$

$$t(\omega) = \frac{[1 - R(\omega)]^2 \exp[-\alpha(\omega)d]}{1 - R^2(\omega) \exp[-2\alpha(\omega)d]},$$

при нормальном падении и без учета интерференции

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi k(\omega)}{\lambda} = \frac{2}{c} \omega k(\omega),$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2n(\omega)k(\omega) = \frac{\sigma(\omega)}{\varepsilon_0 \omega},$$

$$\varepsilon_1(\omega) = n(\omega) - k(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega_0^2} d\omega',$$

Таким образом, особые точки спектров $R(\omega)$, $\ln[t^{-1}(\omega)]$, $k(\omega)$, $\varepsilon_2(\omega)$, $n(\omega)$ и $\varepsilon_1(\omega)$, вообще говоря, не совпадают в шкале частот с особыми точками функции плотности состояний, и между этими спектрами особых точек (оптических констант и плотности состояний) пока не установлено простых корреляций.

Несмотря на это, в настоящее время для определения энергии особых точек зонной структуры кристаллов широко используются спектры отражения и поглощения, поскольку энергии особых точек в этих спектрах иногда вполне удовлетворительно согласуются между собой и с энергиями зазоров зонной структуры, оцененными из теории или определенными из других неоптических экспериментов. Допустимость такой операции (в первом приближении) иллюстрирована рис. 5.2, на котором изображены спектральные зависимости коэффициента отражения $R(\omega)$ и показателя поглощения $k(\omega)$ для элементарного осциллятора; как видно, максимуму $R(\omega)$ соответствует максимум $dk(\omega)/d\omega$, а не максимум $k(\omega)$, и наоборот, однако в шкале частот расхождение между максимумами $R(\omega)$ и $k(\omega)$ невелико, и для оценки резонансной частоты можно использовать как положение максимума $R(\omega)$, так и $k(\omega)$.

На рис. 5.3 изображен спектр показателя преломления $n(\omega)$, вычисленный для окрестности особенности типа M_1 функции плотности состояний $g(E)$. Здесь положение особых точек в спектрах $g(E)$ и $n(E)$ подобно положению их в спектрах $R(\omega)$ и $n(\omega)$ для элементарного осциллятора: они достаточно близки друг к другу. Для того, чтобы можно было энергии особых точек

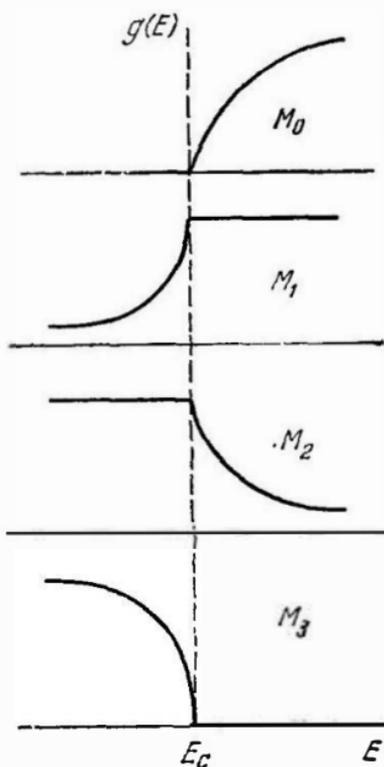


Рис. 5.1. Типы особенностей функции плотности состояний [4].

в спектре отражения $R(\omega)$ идентифицировать с энергиями особых точек функции плотности состояний $g(E)$.

Энергию особых точек функции плотности состояний можно определять не только из спектров $R(\omega)$, $\ln [t^{-1}(\omega)]$

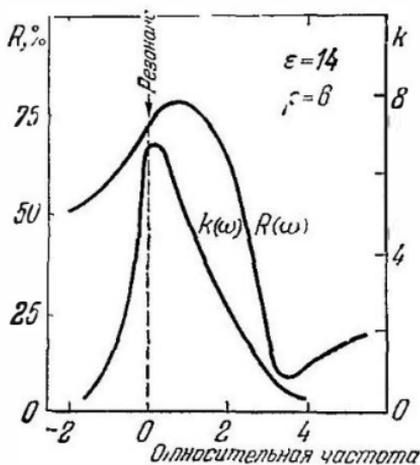


Рис. 5.2. Расчетные зависимости коэффициента отражения и показателя поглощения элементарного осциллятора [1].

менатель, т. е. функция плотности состояний $g(E)$, если считать $|P_{ij}^{\alpha}|^2$ величиной почти постоянной в окрестности особой точки, для которой $\nabla_k E_f = \nabla_k E_i$. Поэтому

$$\varepsilon_2(\omega) \propto \frac{\sigma(\omega)}{\omega} \propto \frac{1}{\omega^2} \times \\ \times \sum_{i, j} \left[\sum_l^3 (\nabla_{kl} E)^2 \right]^{-1/2}$$

и, следовательно,

$$\varepsilon_2(\omega) \omega^2 \propto \\ \propto \sum_{i, j} \left[\sum_l^3 (\nabla_{kl} E)^2 \right]^{-1/2}$$

и оптических констант, но и из спектров, полученных в результате некоторых комбинаций исходных спектров. Например, Кардона [3.4] предложил воспользоваться для этой цели зависимостью $\varepsilon_2(\omega) (\hbar\omega)^2$ от частоты. Может быть, это наиболее удобный спектр с точки зрения экспериментального определения энергий особых точек функции плотности состояний. Он получается на основании формулы (5.10), где под знаком суммы сильно зависящим от частоты членом является, по-видимому, зна-

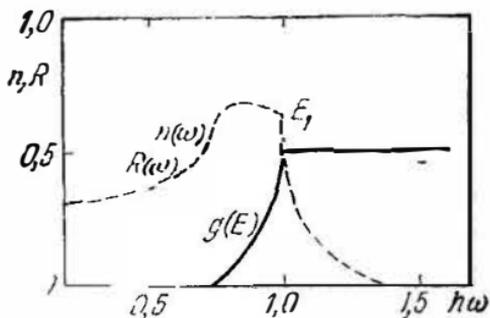


Рис. 5.3. Спектр функции плотности состояний и соответствующий ему спектр показателя преломления [5.3].

Вывод о том, какой спектр из рассмотренных выше дает лучшее количественное согласие с энергией особых точек зонной структуры кристалла, пока, вероятно, делать преждевременно в связи с трудностями получения

надежных спектров отражения и прозрачности в области межзонных переходов, а также потому, что сведения теории зонной структуре еще не всегда однозначны даже для таких давно изучаемых полупроводников, как германий и кремний.

Коэффициент поглощения $\alpha(\omega)$ согласно формулам (2.7) и (2.10) связан с электропроводностью $\sigma(\omega)$ и с вещественным показателем преломления $n(\omega)$ соотношением

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{c\epsilon_0} \frac{\sigma(\omega)}{n(\omega)};$$

как было показано выше, в области $\omega > \omega_{gd}$ зависимость $\alpha(\omega)$ не может быть представлена простой формулой, включающей характеристические параметры кристалла.

Для области частот $\omega \geq \omega_{gd}$, соответствующей началу поглощения за счет прямых разрешенных переходов электронов между абсолютными экстремумами зон, зависимость оптических констант от микроскопических параметров полупроводника можно установить в более простом виде, поскольку здесь показатель преломления $n(\omega)$ слабо изменяется с частотой по сравнению с $k(\omega)$, поэтому

$$\alpha(\omega) \sim \sigma(\omega).$$

В предположении, что матричный элемент взаимодействия зон вблизи экстремальных точек от волнового вектора не зависит, структура $\sigma(\omega)$ будет полностью отражать характер изменений функции плотности состояний вблизи экстремумов обеих зон. Подставляя выражения для плотности состояний в формулу для $\sigma(\omega)$, получаем зависимость $\alpha(\omega)$.

Рассмотрим случай прямых переходов между простейшими зонами вида (3.1) — с квадратичным законом дисперсии и сферическими изоэнергетическими поверхностями (изотропные эффективные массы электронов и дырок), причем будем полагать, что валентная зона целиком заполнена, а зона проводимости полностью пустая, т. е. $\rho(E_i) - \rho(E_f) = 1$ в формуле (5.9). Воспользовавшись выражениями для функций плотности состояний в зоне проводимости и валентной (3.9), введем их в (5.9) и получим спектральную зависимость коэффициента поглощения $\alpha(\omega)$ для прямых разрешенных переходов

между простейшими зонами [3.10]

$$\alpha(\omega) = \frac{2e^2 (2m_*)'}{m^2 c h^2 n} |P_{if}^\alpha|^2 \frac{(\hbar\omega - E_{gd})^{1/2}}{\hbar\omega}, \quad (5.12)$$

где $m_* = \frac{m_n m_p}{m_i + m_p}$ — приведенная эффективная масса; m_n и m_p — эффективные массы в зоне проводимости и валентной зоне. Учитывая слабую зависимость от частоты показателя преломления в области начала межзонных переходов, формулу (5.12) можно переписать в виде

$$\alpha_1(\omega) = A_1 \frac{(\hbar\omega - E_{gd})^{1/2}}{\hbar\omega}, \quad (5.13)$$

где

$$A_1 = \frac{2e^2 (2m_*)'}{m^2 c h^2 n} |P_{if}^\alpha|^2 = \text{const}(\omega).$$

Эта формула означает, что произведение коэффициента поглощения $\alpha(\omega)$ на энергию фотонов $\hbar\omega$ пропорционально корню квадратному из разности $\hbar\omega - E_{gd}$, иначе

$$[\alpha(\omega) \hbar\omega]^2 = A_1^2 (\hbar\omega - E_{gd}). \quad (5.14)$$

Такая запись формулы (5.13) наиболее удобна при количественной обработке экспериментальных результатов, поскольку, если на осях отложить $(\alpha \hbar\omega)^2$ и $\hbar\omega$, то экспериментальные точки должны образовать прямую линию с наклоном A_1^2 , пересекающую ось $\hbar\omega$ в точке $\hbar\omega = E_{gd}$.

В некоторых случаях волновые функции зон таковы (например, зона проводимости образована из d -состояний атома, а валентная зона — из s -состояний), что матричный элемент $P_{if}(0) = 0$, т. е. вертикальный межзонный переход запрещен. В этом случае поглощение будет связано с запрещенными переходами, матричным элементом которых является первый неравный нулю член разложения (5.8). Члены более высокого порядка также могут быть неравны нулю, но они будут давать лишь незначительный вклад в поглощение из-за своей малости. Следовательно, если нулевой (не зависящий от волнового числа) член матричного элемента $P_{if}(0) = 0$, а первый член $P_1 = [\nabla_k (\alpha P_{if})]_{k=0} \neq 0$, то $|P_{if}^\alpha|^2 = |P_1|^2 k^2$ и для простейших зон с квадратичным законом дисперсии

(3.1), когда $E = \hbar\omega - E_{gd} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_*}$, квадрат матричного элемента $|P_{it}^\alpha|^2 = |P_1|^2 \frac{2m_*}{\hbar^2} (\hbar\omega - E_{gd})$, а коэффициент поглощения для прямых запрещенных переходов [3.10]

$$\alpha_2(\omega) = A_2 \frac{(\hbar\omega - E_{gd})^{3/2}}{\hbar\omega}, \quad (5.15)$$

где

$$A_2 = \frac{2e^2 (2m_*)^{3/2}}{3m^2 c \hbar^4 n} |P_1|^2.$$

Таким образом, при анализе спектральной зависимости края основного поглощения (связанного с межзональными переходами) экспериментальные точки следует наносить на график, ось ординат которого содержит в линейном масштабе $(\alpha\hbar\omega)^{2/3}$, а ось абсцисс тоже в линейном масштабе — $\hbar\omega$. Если в данном случае экспериментальные точки образуют достаточно протяженный линейный участок, то можно считать, что в этой области энергий поглощение связано с прямыми запрещенными переходами между экстремальными точками зон

Экспериментальные данные

Спектры отражения. Германий. Изучение спектров отражения германия для определения оптических констант было начато давно [1]. В первых работах (см., например, [5.1]) применялась методика анализа эллипса отраженных при различных углах поляризованных лучей. Было установлено, что даже для монокристаллических образцов спектральные зависимости $n(\omega)$ и $k(\omega)$ сильно отличаются друг от друга. Это особенно заметно из сравнения спектров $n(\omega)$ и $k(\omega)$ для поликристаллических пленок. В более поздних работах $n(\omega)$ и $k(\omega)$ германия не определялись из отражения поляризованных лучей не потому, что результаты сильно зависели от качества обработки и состояния поверхности, а потому, что методика эксперимента была громоздкой (см. § 2.2).

На рис. 5.4 изображены спектры отражения [5.2] естественных лучей и вычисленные из соотношений Крамерса — Кронига спектры вещественной части показателя преломления $n(\omega)$ и показателя поглощения $k(\omega)$.

Отражающая поверхность германия обрабатывалась механической шлифовкой и полировкой с последующим химическим или электрохимическим травлением для устранения механически деформированного слоя поверхности. Максимумы в спектрах $R(\omega)$ и $k(\omega)$ связываются с межзональными переходами $\Lambda_3 \rightarrow \Lambda_1$ (2,2 эв), $\Gamma'_{25} \rightarrow \Gamma_{15}$ (3,2 эв), $X_4 \rightarrow X_1$ или $\Sigma_4 \rightarrow \Sigma_1$ (4,4 эв), $L'_3 \rightarrow L_3$ (6,0 эв), которые отмечены стрелками на энергетической диаграмме

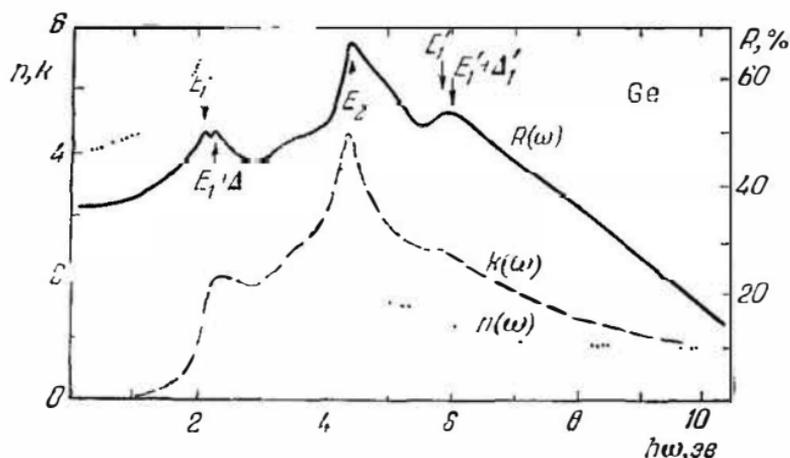


Рис. 5.4. Экспериментальный спектр отражения и вычисленные на основании его спектры показателя преломления и поглощения монокристаллического германия [5.2].

рис. 3.5. Более детальное исследование спектра поглощения позволило установить дублетную структуру максимумов при 2,2 и 6,0 эв, как показано на рис. 5.4, и объяснить это спин-орбитальным расщеплением точек Λ и L .

Величины энергетических зазоров, полученные из спектров отражения, показаны для германия в табл. 5.2. В работе [4] получены две спектральные зависимости $\epsilon_2(\omega)$. Одна вычислена из спектров отражения по формулам Крамерса — Кронига (2.9), а вторая — из теории строения зон германия по формулам (1.1), (5.10) и др. Оказалось, что основные закономерности в обоих спектрах сохраняются, однако количественно спектры сильно различаются. Прямое сравнение расчета с экспериментом позволило установить, что пик в спектре отражения соответствует седловой точке типа M_1 и переходу $\Lambda_3 \rightarrow \Lambda_1$,

Таблица 5.2 [4]

Энергии зазоров для переходов

Веще- ства	$\Gamma_{25} \rightarrow \Gamma'_2$	$L_3 \rightarrow L_1$	$\Lambda'_3 \rightarrow \Lambda_1$	$\Gamma_{25} \rightarrow \Gamma_{15}$	$X_5 \rightarrow X_1$ $X_4 \rightarrow X_1$	$X_5 \rightarrow X_3$	$L'_3 \rightarrow L_3$
InSb	0,18	—	1,83 2,35	3,4	4,2	4,7	5,3 6,0
InAs	0,33	2,2 2,45	2,48 2,76	3,9	4,83	5,3	6,4 7,0
InP	1,4 1,7	—	3,24 3,34	4,1 4,3	4,75	5,0	7,0
GaSb	0,70	1,4 1,9	2,02 2,47	3,74	4,33	4,70	—
GaAs	1,35 1,75	2,3 2,6	2,90 3,14	4,2	5,12	5,55	6,6 6,9
GaP	2,8	—	—	3,71	5,3	—	6,9
Веще- ства	$\Gamma_{25} \rightarrow \Gamma'_2$	$\Lambda_3 \rightarrow \Lambda_1$	$\Gamma_{25} \rightarrow \Gamma'_{15}$	$X_4 \rightarrow X_1$ $\Sigma_4 \rightarrow \Sigma_1$	$L'_3 \rightarrow L_3$		
Ge	0,8 1,1	2,1 2,3	3,1	4,5	5,9 6,1		
Si	—	3,7	3,5	4,5	5,5		

а не $L'_3 \rightarrow L_1$ (см. рис 3.5), как предполагалось до этого. Максимум при 4,4 эв связан с переходом $X_4 \rightarrow X_1$ в седловой точке M_1 , за которой непосредственно следует седловая точка M_2 с переходом $\Sigma_4 \rightarrow \Sigma_1$. Максимум в области 6 эв связан с типом особенности M_0 (минимум) с переходом $L'_3 \rightarrow L_3$.

В работе [5.4] выявлены спектральные зависимости отражения от поверхности монокристалла германия, а также от слоев поликристаллического и аморфного германия, полученные при комнатной температуре для нормального падения естественного пучка лучей. Установлено, что наиболее четкая структура — в спектре для монокристалла, а для аморфного слоя все особенности спектра сглажены настолько сильно, что их обнаружить невозможно.

Спектры отражения при различных температурах в интервале энергий от 1,0 до 5,2 эв изучались в работе [5.7]. Главные особенности спектра вплоть до наивысшей температуры остаются неизменными, однако спин-орбитальный дублет вблизи 2 эв исчезает, максимумы расширяются, пик при ~ 4 эв понижается относительно пика при ~ 2 эв, и они сдвигаются в сторону меньших энергий с ростом температуры. Для пика при ~ 2 эв $dE/dT \approx -4,0 \cdot 10^{-4}$ эв/град, для второго типа $dE/dT \approx -1,6 \cdot 10^{-4}$ эв/град. При температуре выше точки плавления спектр отражения существенно изменяется (максимумы полностью исчезают).

Германий—кремний. Спектр отражения кремния изучался [4] как от механически полированной поверхности, так и от поверхности скола по плоскости спайности. Он показан на рис. 5.5 для механически полированной поверхности с последующим химическим травлением. Для скола спектр аналогичен изображенному на рис. 5.5. Здесь же показаны спектры отражения для сплавов германий—кремний.

Кривые для удобства сдвинуты по вертикали таким образом, чтобы

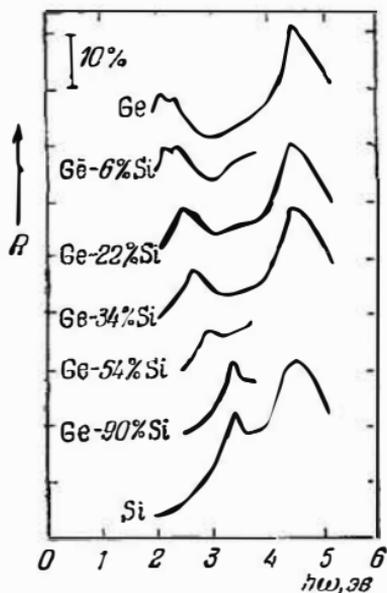


Рис. 5.5. Спектры отражения системы германий—кремний [4]

они не пересекались друг с другом. Коэффициент отражения в первом (длинноволновом) максимуме был $\sim 50\%$. Анализ спектров позволяет установить, что первый максимум связан с разными переходами в германии и кремнии, поэтому дублетный характер его в германии и кремнии не проявляется.

Соединения A_3B_5 . Спектры отражения для InSb, InAs, GaAs, GaP в области 1—12 эв при комнатной температуре [4.4] показаны на рис. 5.6. Поверхность образцов после механической полировки подвергалась химическому травлению. Тонкая структура в интервале 4—7 эв контролировалась в деталях компенсацией 90% от-

раженной интенсивности, так что оставшиеся 10% интенсивности содержали структуру, которая и анализировалась. Энергетические зазоры и их возможная идентификация приведены в табл. 5.2.

Первый максимум дублет 1—2 в InSb, InAs, GaAs идентифицируется с переходом $\Lambda'_3 \rightarrow \Lambda_1$ в энергетической диаграмме для A_3B_5 . Дублетный характер этого максимума связан со спин-орбитальным расщеплением точки Λ'_3 , поэтому максимум 5—6 отражения, идентифицируемый с переходом $L'_3 \rightarrow L_3$, тоже имеет дублетный характер.

Главный пик 4 соответствует переходу $X_4 \rightarrow X_1$ или $X_5 \rightarrow X_1$ и должен быть также дублетным, однако в эксперименте разрешить дублет не удалось.

Первый пик в фосфиде галлия предположительно идентифицируется с переходом $\Gamma'_{25} \rightarrow \Gamma_{15}$, где спин-орбитальное расщепление мало и в спектре не наблюдается. Этот переход, по-видимому, проявляется и в спектрах InSb и InAs, как «плечо», отмеченное на рис. 5.6 стрелкой 3

Наивысший пик $R(\omega)$ на рис. 5.6, возможно, связывается с особенностями двух седловых точек типа $M_1(X)$ (в точке X зоны Бриллюэна) и $M_2(\Sigma)$, поскольку рост плотности состояний с энергией за счет M_1 комбинирует с падением из-за вклада M_2 и дает резкий максимум в спектре отражения.

Твердые растворы GaP_xAs_{1-x} . На рис. 5.7 показаны [5.6] спектры отражения при 295 °К для механически

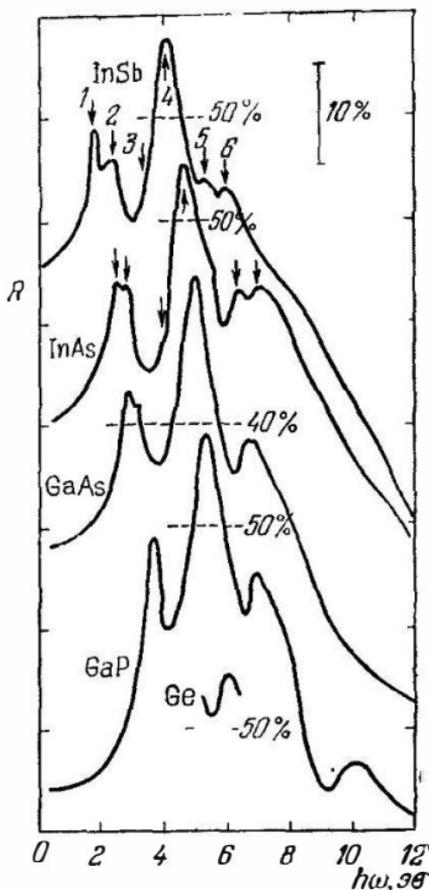


Рис. 5.6. Спектры отражения соединений A_3B_5 [43].

полированных с последующим химическим травлением поверхностей эпитаксиальных и поликристаллических пленок GaAs, GaP и GaAs_{0,5}P_{0,5} в области энергии квантов от 2,5 до 5,5 эв, откуда видно, что главные особенности спектров у всех трех соединений сохраняются, лишь сдвигаются по энергии.

На основании этих спектров установлено монотонное изменение энергетических зазоров в зонной диаграмме

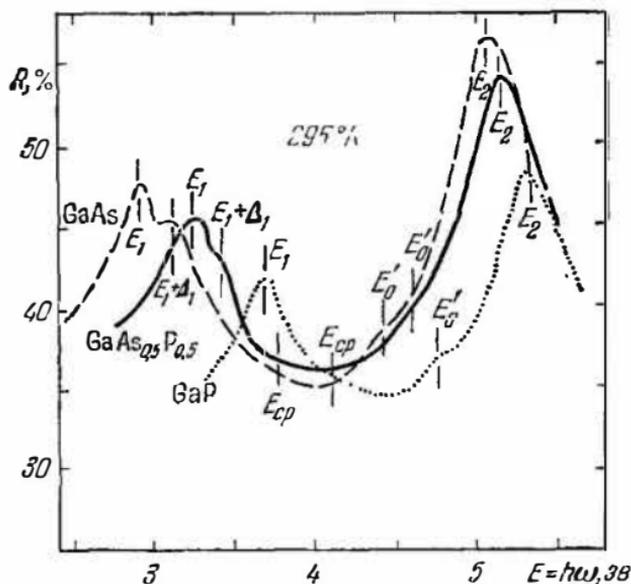


Рис. 5.7. Спектры отражения твердых растворов арсенид галлия—фосфид галлия [56].

соединения GaAs_{1-x}P_x. При 80°K (на рис. 5.7 не показано) по положению особых точек в спектре определены коэффициенты dE/dT , которые для всех зазоров оказались близкими к некоторой величине, монотонно уменьшающейся от $-4,5 \cdot 10^{-4}$ эв/град для GaAs до $-2,8 \cdot 10^{-4}$ эв/град для GaP. Величина спин-орбитального расщепления Δ_1 в спектре GaP не проявлялась, однако экстраполированное значение $\Delta_1 \approx 80$ мэв хорошо согласуется с теоретической величиной.

Особая точка E_{cp} в спектрах GaAs с небольшим количеством фосфора очень слабо выявляется, не становится более четкой при охлаждении (в противоположность другим точкам) и обладает аномальной зависимо-

стью от состава. Природа этой точки пока не имеет однозначного объяснения.

Соединения A_4B_6 . Спектры отражения для эпитаксиальных слоев PbS, PbSe и PbTe при 297°K в области 1—22 эв [3.4] показаны на рис. 5.8, где отчетливо видны шесть максимумов, отмеченных стрелками. При измерении отражения особое внимание было обращено на точность определения абсолютной величины коэффициента

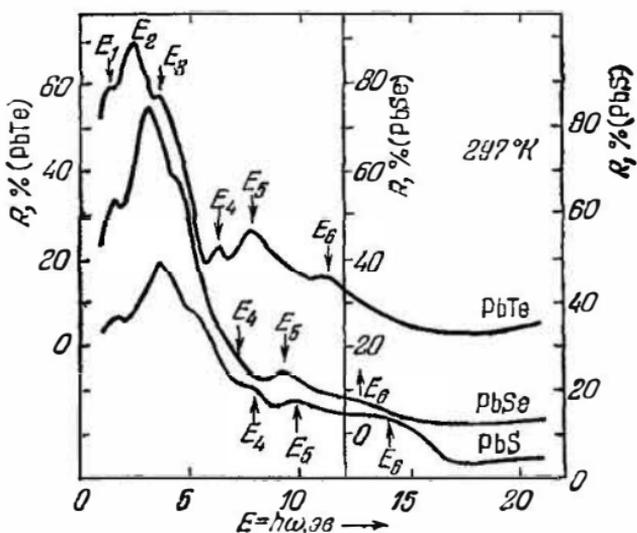


Рис. 5.8. Спектры отражения соединений A_4B_6 [3.4].

отражения. Пики $E_1—E_3$ были изучены более детально, чем показано на рис. 5.8, в целях выявления тонкой структуры и зависимости энергии этих максимумов от температуры. Тонкая структура максимума E_2 обнаружена у всех трех халькогенидов свинца, E_3 — только у PbTe, а для E_1 тонкой структуры не обнаружено ни у одного из соединений. Температурную зависимость максимумов выявить было трудно из-за расширения максимумов при повышении температуры, однако можно считать, что величина dE/dT для E_1 , E_2 и E_3 либо нулевая, либо небольшая положительная. Этот факт пока трудно объяснить, так как $dE_g/dT \approx +4 \cdot 10^{-4}$ эв/град, в то время как $dE_3/dT = +(1,0 \pm 1,5) \cdot 10^{-4}$ эв/град. Численные значения энергий, соответствующих пикам отражения, приведены в табл. 5.3, здесь же дана идентификация

Таблица 5.3 [4]

Энергии переходов (эВ)

Индекс пика	Тип перехода	Метод определения	T, °K	PbS	PbSe	PbTe
E_0	$L_1^6 \rightarrow L_{3'}^{6'}$	Прозрачность	293	0,37	0,26	0,29
			77	0,30	0,18	0,21
E_1	$\Sigma_1 \rightarrow \Sigma_1$	Отражение Пик α из КК	293	1,83	1,54	1,24
			293	1,95	1,55	1,25
		Прозрачность »	293	1,88	1,59	1,26
			77	1,85	1,59	1,24
E_2	$\Delta_1 \rightarrow \Delta_2'$	Отражение Пик α из КК	293	3,67	3,12	2,45
			293	3,54	2,75	2,30
		Прозрачность » Пик $\epsilon_2 E_2$	293	3,52	2,98	2,20
			77	3,49	2,95	2,18
			293	3,20	2,52	1,98
E_3	$X_3' \rightarrow X_3$	Отражение Пик α из КК	293	5,3	4,5	3,5
			293	5,0	4,4	3,5
		Прозрачность »	293	5,23	4,65	3,64
			77	5,27	4,65	3,34
E_4	$\Gamma_{15}^8 \rightarrow \Gamma_{15}^6$	Отражение	293	8,1	7,1	6,3
E_5	$\Gamma_{15}^8 \rightarrow \Gamma_{15}^8$	Отражение	293	9,8	9,1	7,8
E_6	$L_1 \rightarrow L_2'$	Отражение	293	13,9	12,5	11,2

Пик α из КК — пик в спектре поглощения, вычисленном по формулам Крамерса — Кронига из спектра нормального отражения.

с максимумами межзонных переходов на энергетической диаграмме рис. 3.7.

Энергии E_1 , E_2 , E_3 определены тремя методами: а) непосредственно из спектра отражения $R(\omega)$; б) из положения максимума в спектре поглощения $\alpha(\omega)$, вычисленного по формулам Крамерса — Кронига из данных по отражению; в) из минимума прозрачности тонких ($d = 200\text{—}300 \text{ \AA}$) пленок, напыленных на кварцевую подложку. Энергия E_2 определена, кроме перечисленных методов, по максимуму функции $\epsilon_2 E^2$ ($\epsilon_2 = 2nk$), показанной на рис. 5.9, которая пропорциональна приведенной плотности состояний, если матричный элемент для перехода E_2 (в точке X зоны Бриллюэна) постоянен. Значительное расхождение наблюдается между величинами

E_2 , полученными разными методами и особенно из $\epsilon_2 E^2$ и $R(\omega)$, что, по-видимому, связано с широкими пиками в спектре отражения этих соединений по сравнению с резкими максимумами в подобных спектрах для материалов с решетками типа алмаза и цинковой обманки, для которых расхождение в значениях энергии перехода, полученных из $R(\omega)$, $\alpha(\omega)$ и $\epsilon_2(\omega)E^2$, не превышает 0,1 эв. Из

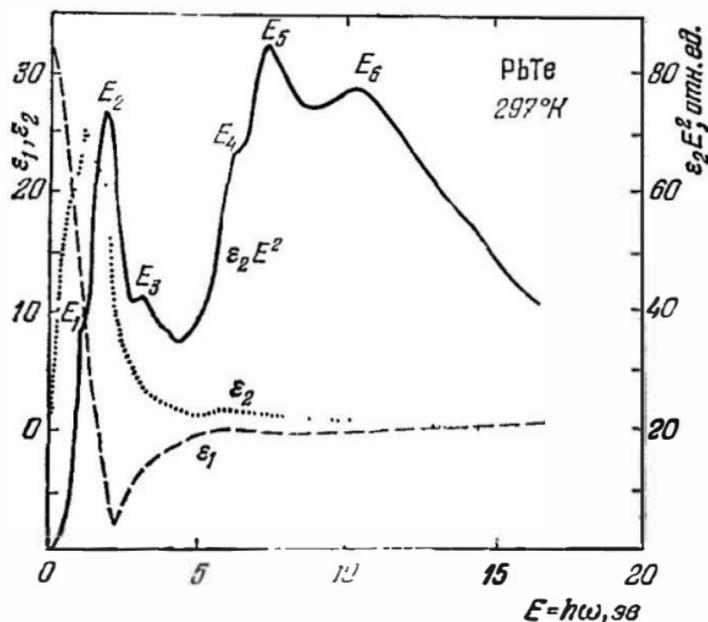


Рис 5.9. Зависимости ϵ_1 , ϵ_2 и $\epsilon_2 E^2$ от частоты для теллурида свинца [3.4].

табл. 5.3 видно, что для всех трех максимумов dE/dT имеет малое положительное значение.

Энергия E_0 определена только из данных прозрачности, так как в спектре отражения в этой области энергии $R(\omega)$ особенностей не содержит. Оптические переходы с энергией E_0 соответствуют минимальному зазору зонной диаграммы в точке L зоны Бриллюэна. Величина $dE_0/dT \approx 4 \cdot 10^{-4}$ эв/град для халькогенидов свинца с малым содержанием носителей в зонах является аномальной по знаку относительно всех остальных полупроводников, у которых $dE_0/dT < 0$.

Второй минимум энергетического зазора в PbTe находится в направлении $[110]$ (см. рис. 3.7) и энергия E_1

соответствует, по-видимому, переходу типа $\Sigma_1 \rightarrow \Sigma_4$. Зона проводимости здесь имеет седловину, так как разность энергий увеличивается при движении от E_1 в направлении $[110]$ и уменьшается к $[111]$. Аналогичное поведение наблюдается в материалах A_3B_5 , где оба главных максимума в спектре отражения (см. рис. 5.6) связаны с переходом в седловую точку типа M_1 (переходы $\Lambda_3 \rightarrow \Lambda_1$ и $X_5 \rightarrow X_1$).

Подобно соединениям A_3B_5 наивысший максимум E_2 в спектре отражения халькогенидов свинца (см. рис. 5.8) связан с седловыми точками типа M_1 и M_2 в зонах. Первая особенность, по-видимому, расположена в направлении $[100]$, что соответствует переходу $\Delta_1 \rightarrow \Delta_1$. Другая седловая особенность постулируется труднее из-за неполноты расчетов тонкой структуры халькогенидов свинца. Одна из возможностей — это $\Delta_1 \rightarrow \Delta'_2$ переходы, однако подобно материалам A_3B_5 переход может быть и в Σ -направлении.

Пик с энергией E_3 может быть идентифицирован с переходом $X'_5 \rightarrow X_5$, поскольку $\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_{15}$ -переходы, имеющие зазор, близкий к энергии E_3 , запрещены правилами отбора.

Из сравнения спектров отражения германия (рис. 5.4) и халькогенидов свинца (рис. 5.8) видно, что спектры отличаются только резкими максимумами E_4 и E_5 для халькогенидов свинца, поэтому пики E_4 и E_5 можно попытаться связать с двумя лишними электронами в элементарной ячейке A_4B_6 по сравнению с германием. Эти два электрона занимают вторую, наинизшую Γ_1 -зону (на рис. 3.7 не показана), и переходы из этой зоны Γ_1 в две расщепленные спин-орбитальным взаимодействием ветви Γ_{15} зоны проводимости, возможно, и приводят к возникновению максимумов E_4 и E_5 . Расчетная величина Δ_{s0} хорошо согласуется с разностью $E_5 - E_4$. Поскольку зона проводимости халькогенидов свинца образована из шести p -электронов свинца, то расщепление $\Delta_{s0} = E_5 - E_4$ у всех халькогенидов свинца постоянное, что достаточно удовлетворительно согласуется с экспериментом (см. табл. 5.3).

Максимум E_6 в спектре отражения на рис. 5.8, по-видимому, можно связать с переходом $L_3 \rightarrow L'_2$, так как

величина этого зазора, полученная из расчета, близка к энергии E_g .

За рост отражения при $h\omega > 15$ эв ответственны оптические переходы электронов из заполненных d -зон в зону проводимости. В халькогенидах свинца d -зона образована из d -зоны свинца и локализована при энергии ~ 24 эв ниже зоны проводимости. В соединениях A_3B_5 переходы из d -зон дали максимумы в спектрах отражения (см. рис. 4.5).

Твердые растворы $PbTe_{1-x}Se_x$. На рис. 5.10 показаны спектры отражения [5.7] при $293^\circ K$ в области $1-5$ эв от поверхностей сколов монокристаллических образцов $PbTe$ и $PbSe$, а также поверхностей, полученных механической полировкой поликристаллических образцов $PbTe_{1-x}Se_x$. Как показано на рис. 5.10, в твердых растворах спектры отражения сохраняют особенности $PbTe$ и $PbSe$, но величина отражения в максимуме E_2 значительно уменьшается. Из спектров отражения получены зависимости энергии максимумов E_1 , E_2 и E_3 от состава.

Наиболее детально изучена зависимость $E_1(x)$ и установлен излом при $x = 0,8$, который, по-видимому, так же как и в сплавах $Ge-Si$, связан с изменением симметрии оптического перехода.

Спектры прозрачности. Для измерения прозрачности в области частот $\omega > \omega_g$, где взаимодействие электромагнитного излучения происходит за счет прямых разрешенных переходов между экстремальными точками различных (в том числе и глубоких) зон, величина поглощения велика (достигает 10^6 см $^{-1}$), и необходим один образец

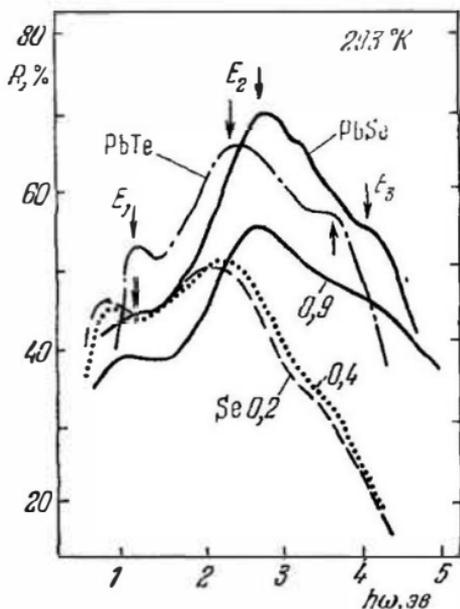


Рис. 5.10. Спектры отражения твердых растворов теллурид свинца—селенид свинца. Числа на кривых соответствуют содержанию селенида свинца [5.7].

толщиной в доли микрона, в то время как при энергии квантов, близкой к зазору между абсолютными экстремумами зон ($\omega \geq \omega_{gd}$), где прямые межзонные переходы только начинаются, поглощение резко падает от десятков тысяч до единиц обратных сантиметров с уменьшением частоты на несколько процентов по отношению к ω_{gd} , необходим набор образцов различной толщины — от нескольких микрон до сантиметра. Не только экспериментальная техника, но и получаемые результаты и методика их обработки в этих двух крайних областях спектра основного поглощения существенно различаются, поэтому их целесообразно рассмотреть отдельно друг от друга.

Область высоких энергий ($\omega > \omega_{gd}$). В настоящее время технология эпитаксиального выращивания пленок полупроводниковых материалов успешно развивается и с ее помощью получают сколь угодно тонкие монокристаллические слои с контролируемым составом. Эти пленки обладают значительно более воспроизводимыми свойствами по сравнению с мелкодисперсными слоями, получаемыми различными методами.

Однако при анализе и сравнении спектров прозрачности таких пленок (эпитаксиальных и мелкодисперсных) со спектрами, полученными для монокристаллических образцов из слитка, необходимо в каждом отдельном случае предварительно выяснить их состав и близость структуры пленки к структуре данного материала в слитке.

Германий. Прозрачность аморфных слоев германия изучалась давно, но результаты были неоднозначны, поэтому здесь приведем лишь последние данные [5.3], полученные для эпитаксиальных пленок. На рис. 5.11 показаны в логарифмическом масштабе спектры обратной прозрачности, т. е. $\ln(I_0/I)$, где I_0 — интенсивность лучей, прошедших только сквозь подложку, а I — сквозь подложку и пленку. Эпитаксиальные пленки получались на подложке из монокристалла флюорита (CaF_2); на рис. 5.11 приведены результаты для пленок трех толщин: 0,05, 0,15 и 0,3 мкм. Предполагалось, что структура спектра $\ln(I_0/I)$ мало отличается от структуры спектра поглощения $\alpha(\omega) = d^{-1} \ln[(1-R)^2 I_0/I]$, так как изменения коэффициента отражения в интервале энергии 2—5 эВ дают слабый вклад по сравнению с изменением I_0/I .

Здесь же показан спектр поглощения $\alpha(\omega)$ в области 0,6—1,4 мкм, изученный с помощью образца толщиной 2 мкм, приготовленного механической шлифовкой и полировкой из монокристаллического слитка. Стрелками с индексами отмечены особенности в спектрах, соответствующие особым точкам в зонной структуре на рис. 3.5.

Особенность E_0 при 0,806 эв приписывается переходу Γ_8^+ (Γ_{25}') \rightarrow Γ_7^- (Γ_2'), где символы в скобках означают неприводимые представления на рис. 3.5; $E_0 + \Delta_0 \approx 1,10$ эв идентифицируется с переходом из отщепленной спин-орбитальным взаимодействием ($\Delta_0 \approx 0,29$ эв) точки Γ_7^+ (Γ_{25}') в точку Γ_7^- (Γ_2'). Пик $E_1 = 2,15$ эв теперь приписывается переходу $\Lambda_3 \rightarrow \Lambda_1$, энергия которого несколько больше зазора $L_3 \rightarrow L_{1c}$, с которым раньше связывали пик E_1 . Соседняя особенность $E_1 + \Delta_1 = 2,35$ эв вызвана

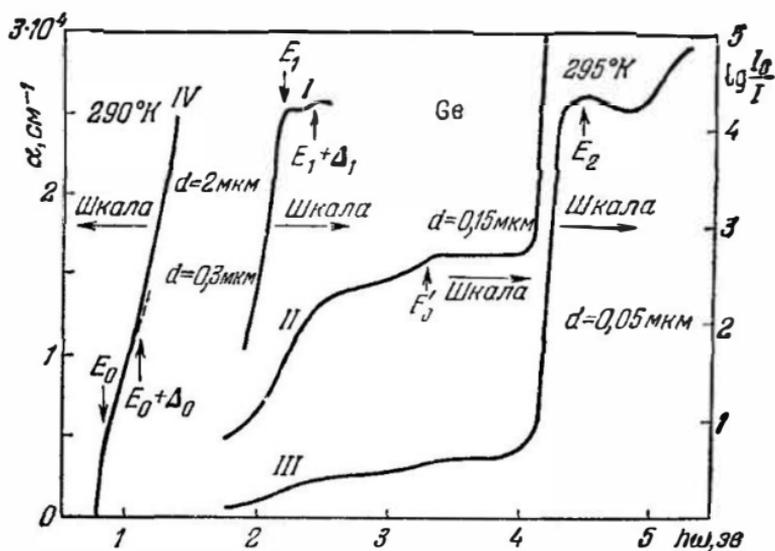


Рис. 5.11. Спектры поглощения, вычисленные из прозрачности тонких образцов германия [5.3]: I — из слитка; II—IV — эпитаксиальные пленки на CaF_2 .

спин-орбитальным расщеплением точки Λ_3 . Особенность $E_0' = 3,2$ эв соответствует переходу $\Gamma_{25} \rightarrow \Gamma_{15}$ и должна быть квадрупольно расщепленной из-за спин-орбитального взаимодействия, однако на рис. 5.11 эта структура не разрешена.

Принятая позже идентификация особенностей E_1 и E'_0 была получена на основании анализа их зависимостей от состава твердого раствора кремний—германий, температуры ($dE_1/dT = -5 \cdot 10^{-4}$ эв/град; $dE'_0/dT = -2 \cdot 10^{-4}$ эв/град), а также давления ($dE_1/dp = 7,5 \cdot 10^{-6}$ эв/атм; $dE_0/dp = 5,5 \cdot 10^{-6}$ эв/атм).

Отчетливый максимум E_2 при 4,5 эв, по-видимому, может быть приписан переходам $X_4 \rightarrow X_1$ и $\Sigma_3 \rightarrow \Sigma_2$, причем из-за расщепления точки X_1 в зоне проводимости пик E_2 должен обладать сложной структурой. Величина пика E_2 может быть тем больше, чем больше полярность кристалла.

В спектрах прозрачности более тонких пленок (на рис. 5.11 не показаны) наблюдался также максимум E'_1 при 5,4 эв, соответствующий переходу $L'_3 \rightarrow L_3$. Из теории зонной структуры германия ожидается пик при ~ 10 эв (переход $\Gamma'_{25} \rightarrow \Gamma'_2$), однако в спектрах он пока не наблюдался.

Соединения A_3B_5 . Спектры поглощения соединений A_3B_5 были изучены [3.4] в области от 1 до 5 эв при 80°K в эпитаксиальных пленках толщиной 0,25 мкм (InSb), 0,08 мкм (GaSb), 0,18 мкм (InAs), 0,21 мкм (GaAs), напыленных на подложки ($T = 215^\circ\text{K}$) из плавленного кварца со скоростью ~ 200 Å/сек. Край сильного поглощения, связанный с переходами между точками L зоны Бриллюэна, наблюдался во всех материалах. Спин-орбитальное расщепление этого края хорошо разрешалось в InSb и GaSb, в то время как в InAs и GaAs четкого разрешения не удалось получить, так как атомное спин-орбитальное расщепление As много меньше этой величины у Sb. Оценочные значения спин-орбитальных расщеплений в точке L зоны для GaAs и InAs оказались равными 0,2 и 0,25 эв соответственно. В спектре прозрачности InSb обнаружен минимум при 3,36 эв, положение которого менялось от образца к образцу в пределах от 3,3 до 4,0 эв, в то время как энергия других минимумов у всех образцов была одинаковой. Эти минимумы идентифицированы с определенными оптическими переходами и их энергии приведены в табл. 5.2.

Соединения A_4B_6 . Первые измерения прозрачности тонких пленок халькогенидов свинца в области межзон-

ных переходов были выполнены еще в 40-х годах [1], и с тех пор неоднократно повторялись, однако исследованиям подвергались дисперсные пленки и, естественно, результаты существенно зависели от структуры пленок. Здесь будут рассмотрены только данные недавних работ, в которых для изучения прозрачности применялись эпитаксиальные пленки толщиной $\sim 300 \text{ \AA}$, полученные на подложке из кварца.

На рис. 5.12 показаны спектры логарифма обратной прозрачности для пленки PbTe толщиной 280 \AA при 297

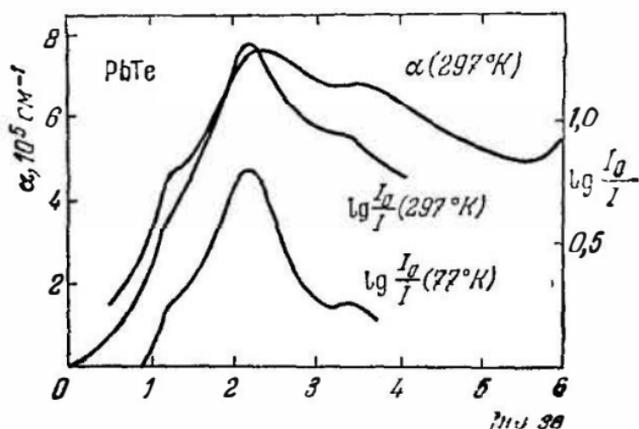


Рис 5.12 Спектры поглощения, вычисленные из отражения и прозрачности эпитаксиальных слоев теллурида свинца [3.4]

и 77°K [3.4]. Видно, что существенных изменений спектр при охлаждении не претерпел, лишь особенности проявились более отчетливо. Здесь же показан спектр поглощения, вычисленный на основании спектра отражения (см. рис. 5.8) по соотношениям Крамера — Кронига (2.8), (2.9), энергии особенностей которого хорошо согласуются с положением пиков в спектре обратной прозрачности. Данные для $\ln(I_0/I)$ нормировались при комнатной температуре по максимуму поглощения, вычисленного из отражения, для контрольного определения толщины пленок по формуле (2.20), где показателем преломления границы пленка — подложка пренебрегалось. Вычисленная таким образом толщина находилась в хорошем согласии с величиной, найденной интерференционным методом. В области малых значений энергии

квантов величина поглощения, вычисленная из отражения, и $\ln(I_0/I)$ заметно отличались друг от друга, что связано с влиянием интерференционных явлений в области высокой прозрачности материала.

Аналогичные спектры наблюдались в PbS, PbSe, SnTe. Пик поглощения E_2 (главный максимум на рис. 5.8) в PbSe при охлаждении становился значительно резче по сравнению с другими материалами, у которых этот пик мало изменялся при охлаждении. Подобные зависимости этого пика наблюдались и в спектрах отражения.

По смещению пиков с температурой определены термические коэффициенты dE/dT , которые оказались значительно меньше термического коэффициента зазора между абсолютными экстремумами зон.

Край основного поглощения ($\omega \geq \omega_{gd}$). Область частот ω вблизи ω_{gd} является участком спектра, наиболее важным для получения количественных сведений о структуре энергетических зон возле абсолютных экстремумов. В то время как в спектре отражения в области частот $\omega \approx \omega_{gd}$ сильной зависимости $R(\omega)$, как правило, не наблюдается, характер спектра прозрачности при $\omega \approx \omega_{gd}$ очень чувствителен к параметрам зонной структуры, поэтому спектр коэффициента поглощения $\alpha(\omega)$, вычисляемый из коэффициента отражения по формулам (2.44) или (2.40), значительно менее однозначен, так как сильно зависит от поверхностных свойств исследуемого образца. На рис. 5.13 показаны зависимости $\alpha(\omega)$, полученные разными авторами на образцах PbS с концентрацией электронов $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при комнатной температуре. Разные авторы [1] независимо определяли величину $\alpha(\omega)$ из спектров отражения и, как видно на рис. 5.13, их результаты значительно различаются как в области $h\omega > E_g$, так и при $h\omega \approx E_g$, где возможное различие концентрации носителей или примесей в кристаллах должно мало влиять на величину $\alpha(\omega)$. Другие авторы [5.8] вычисляли коэффициент поглощения из прозрачности в той же области частот для образцов, также отличавшихся по содержанию примесей, носителей и т. д., поскольку кристаллы были приготовлены в разных условиях. Однако, как видно на рис. 5.13, спектральные зависимости $\alpha(\omega)$ во всей области частот вполне удовлетво-

рительно согласуются друг с другом. Особенно сильная разница в спектрах $\alpha(\omega)$, полученных из отражения и прозрачности в области $\omega \rightarrow \omega_g$, где k сильно уменьшается и становится много меньше n . При этих условиях

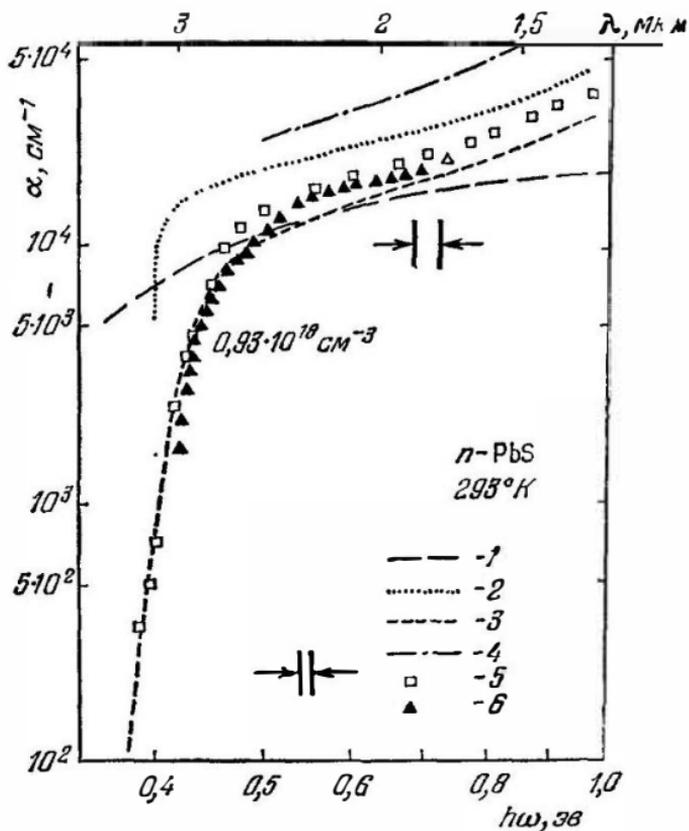


Рис. 5.13 Спектры поглощения, вычисленные из отражения (1, 2, 4) и из прозрачности (3, 5, 6) для монокристаллов сернистого свинца [5.8].

погрешность измерения α из отражения R велика, и для экспериментального определения коэффициента поглощения α следует пользоваться спектром прозрачности.

Для однозначного количественного определения параметров энергетической структуры полупроводника необходимо анализировать спектр поглощения, а не спектр прозрачности, несмотря на то, что прозрачность более чувствительна к изменению коэффициента поглощения. Например, на рис. 5.14 показаны [5.8] спектры прозрачности образцов различной толщины, приготовленных из

одного и того же кристалла InSb с концентрацией примесей $\sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Видно, что в области $h\omega < 0,2 \text{ эВ}$ при 130°К зависимость прозрачности от $h\omega$ у всех образцов одинакова, в то время как при энергии $h\omega > 0,2 \text{ эВ}$ при 130°К прозрачность у более тонких образцов менее резко

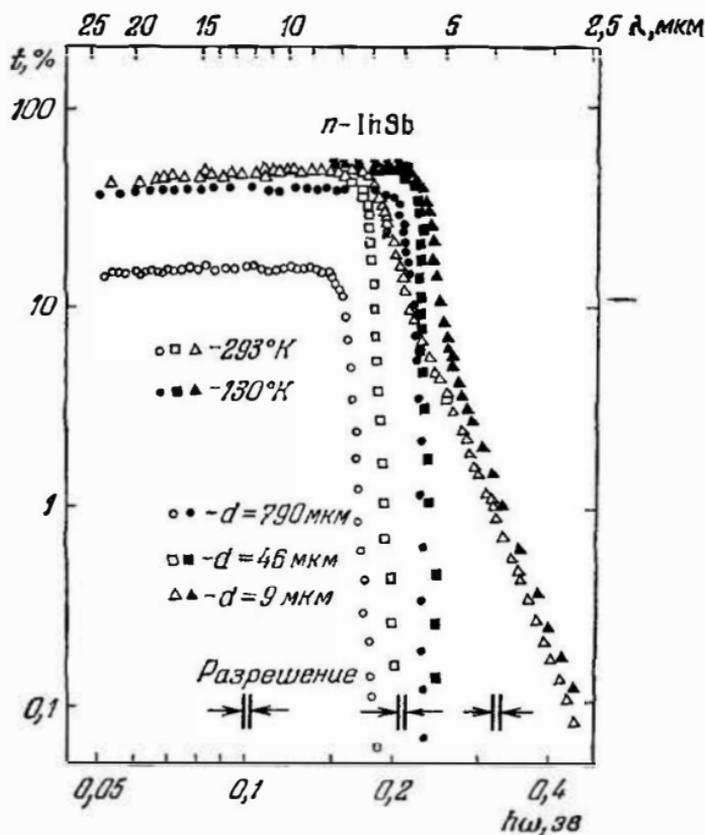


Рис. 5.14. Спектры прозрачности образцов различной толщины, приготовленных из одного и того же кристалла [58].

зависит от энергии квантов, и эта зависимость по-разному изменяется при нагревании образцов до 293°К . Величина прозрачности в области $h\omega \leq 0,17 \text{ эВ}$ также слабее зависит и от температуры и от толщины образцов, чем в области $h\omega \geq 0,17 \text{ эВ}$

Таким образом, прежде чем начинать количественную обработку (сравнение с теорией) экспериментальных данных, показанных на рис. 5.14, необходимо вычислить

из величины прозрачности коэффициент поглощения и количественно анализировать его спектральную зависимость.

Из спектра поглощения, связанного с прямыми разрешенными межзонными переходами, могут быть определены следующие характеристические параметры полупроводника. Первый важный параметр — энергия запрещенной зоны E_{gd} . Заметим здесь, что определенная из спектра основного поглощения оптическая энергия E_{gd} соответствует температуре опыта, а не абсолютному нулю, как это получается в большинстве случаев электрических измерений. Поэтому изучение зависимости структуры спектра поглощения в области $h\omega \geq E_{gd}$ является наиболее распространенным методом исследования температурной зависимости энергетического зазора между абсолютными экстремумами зон $E_{gd}(T)$.

В коэффициент A_1 формулы (5.13) входят два важных параметра оптического перехода — приведенная эффективная масса m_* и матричный элемент перехода P_{ij}^2 , поэтому из сравнения экспериментальной зависимости с формулой (5.13) в области $h\omega \approx E_{gd}$ можно найти $m_*^{3/4} |P_{ij}^u|^2$; если известен один из этих параметров (вычислен или определен другим экспериментальным методом), представляется возможность отдельно определить m_* или P_{ij}^u .

Германий. Результаты первых тщательных исследований [5.9] спектров поглощения тонких монокристаллических пластинок (толщиной от 0,5 до 100 мкм) из материала с удельным сопротивлением ~ 20 ом·см показаны на рис. 5.15 для 300 и 77°К, где по оси ординат в логарифмическом масштабе отложены величины коэффициента поглощения от 10^{-1} до 10^5 см⁻¹, а по оси абсцисс в линейном масштабе — энергия квантов от 0,5 до 2,0 эв. Более детальные исследования спектральной зависимости коэффициента поглощения в области энергий от 0,6 до 1,0 эв позволили выделить две области, отличающиеся по величине поглощения и по характеру спектра.

В длинноволновом интервале, где поглощение не превышает 10^2 см⁻¹, спектр $\alpha(\omega)$ не подчиняется формуле (5.13) и связан с непрямыми межзонными переходами; более детально он будет обсуждаться ниже.

В области энергий, где поглощение превышает 10^2 см^{-1} , коэффициент поглощения резко увеличивается с ростом энергии в согласии с формулой (5.13) для прямых разрешенных межзонных переходов. Охлаждение кристалла от 300 до 77°K существенно не изменяет характер спектра в этой области, а лишь происходит сдвиг его в коротковолновую сторону, причем термический коэффициент сдвига равен $-4,0 \cdot 10^4 \text{ эв/град}$.

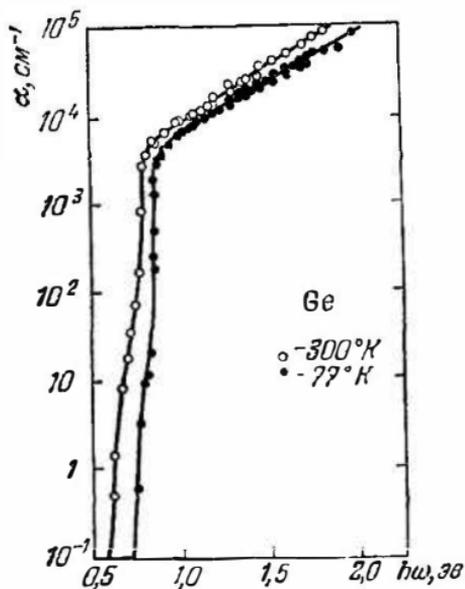


Рис 5.15 Спектры основного поглощения чистого германия, полученные из прозрачности образцов толщиной 100–0,5 мкм [59]

Ширина запрещенной зоны E_{gd} , определенная из зависимости $(h\omega\alpha)^2 \propto h\omega$ при комнатной температуре, оказалась равной $\sim 0,81 \text{ эв}$.

Более точное определение E_{gd} и проверка типа межзонных переходов (разрешенные, запрещенные), т. е. нахождение показателя степени при $(h\omega - E_{gd})$ в формуле (5.13), могут быть выполнены при построении зависимости $\lg(\alpha h\omega) \approx \lg(h\omega - E_{gd})$ на основании данных рис. 5.15. Здесь величина E_{gd} под-

бирается методом последовательных приближений (итераций) такой, чтобы все экспериментальные точки зависимости $\lg(\alpha h\omega) \sim \lg(h\omega - E_{gd})$ укладывались на прямой линии, наклон которой ($1/2$ или $3/2$) определяет преобладание тех или других прямых межзонных переходов (разрешенных или запрещенных).

Соединения A_3B_5 . Сурьмянистый индий, наиболее типичный представитель интерметаллических соединений третьей и пятой группы таблицы элементов, исследован достаточно подробно как теоретически, так и экспериментально. На рис. 5.16 точками показаны экспериментальные данные, а линиями различного типа — результаты теоретического расчета. Кривые 1 и 2 вычислены

на основании формул (5.13) и (5.15), выведенных для параболических зон прямых разрешенных и запрещенных переходов между простейшими зонами. Видно, что теоретическая кривая 2 (для запрещенных переходов) не согласуется с экспериментальными данными во всем спектральном интервале, в то время как кривая для разрешенных переходов отклоняется от экспериментальных точек лишь в области высоких энергий, где начинает

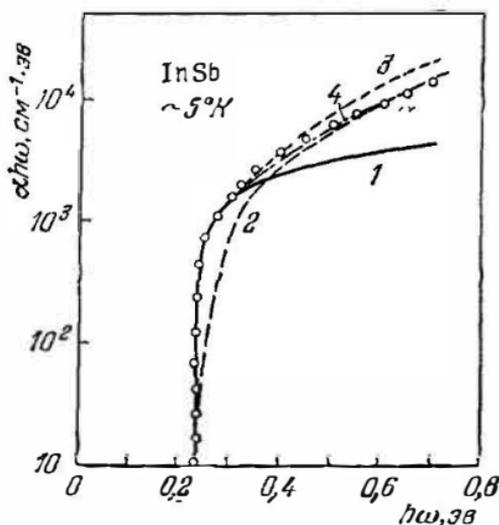


Рис 5.16 Экспериментальный и вычисленные спектры основного поглощения сурьмянистого пндия [5.10].

сказываться непараболичность зон этого соединения. Учет отклонения закона дисперсии от квадратичного при постоянной величине матричного элемента переходов (кривая 3) приводит к значительно лучшему согласию с экспериментальными данными.

Если же учесть уменьшение матричного элемента $P_{cv}(\mathbf{k})$ с ростом \mathbf{k} для каждой серии переходов из ветвей V_1 и V_2 валентной зоны в зону проводимости согласно [3.7], то теоретический спектр поглощения (кривая 4) во всей области энергий в пределах погрешности хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Плотность состояний в InSb пропорциональна \mathbf{k} при малых значениях \mathbf{k} и растет быстрее при больших \mathbf{k} , поэтому вычисление $\alpha(\omega)$ представляет сложную задачу.

Практически при вычислении кривой 4 на рис. 5.16 учитывалось изменение матричного элемента переходов только между E_{V1} и E_c , так как масса дырок в V_1 значительно больше, чем в V_2 , и переходы $E_{V1} \rightarrow E_c$ будут определяющими в межзонном поглощении. При расчете кривой 4 характеристические параметры зон принимались равными: $\Delta = 0,9$ эв; $m_{n0} = 0,013 m_0$; $E_g = 0,18$ эв при комнатной температуре; $P^2 = 0,44$ атомных единиц (от температуры не зависит).

Подобные результаты получены для InAs, причем $\Delta \approx 0,43$ эв, $E_g = 0,35$ эв, $m_{n0} = 0,024 m_0$ при 300°K .

Для GaAs E_g и m_{n0} больше, чем у InSb и InAs, поэтому непараболичность проявляется лишь при больших k (при больших энергиях квантов $h\omega > E_g$). В области

$\omega \geq \omega_g$ спектральная зависимость, вычисленная по простейшей формуле (5.13), хорошо согласуется с экспериментом. Однако в области $\omega > \omega_g$ необходимо учитывать неквадратичность закона дисперсии в зонах, для того чтобы результаты эксперимента [5.11], показанные на рис. 5.17, согласовались с расчетной зависимостью $\alpha(\omega)$. В длинноволновой области края основного поглощения GaAs экспериментальные точки образуют «хвост», природа которого

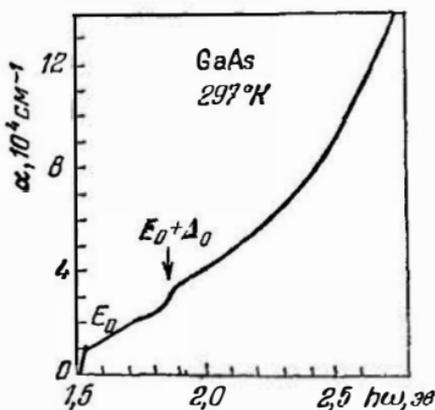


Рис. 5.17. Спектр основного поглощения высокоомного арсенида галлия [5.11].

связана с примесным поглощением и будет обсуждаться ниже. В области еще больших энергий в поглощение дают вклад переходы из V_3 в зону проводимости, и при энергии $E_0 + \Delta_0$ в спектре поглощения, как показано на рис. 5.17, наблюдается ступенька. Здесь $E_0 = E_g = 1,43$ эв, $\Delta_0 = \Delta = 0,35$ эв. В InSb величина $\Delta = 0,9$ эв, т. е. $\Delta \gg E_g$, поэтому для обнаружения ступеньки в спектре поглощения, подобной показанной на рис. 5.17 для GaAs, необходимо выполнять исследования в области $h\omega > 1$ эв, где поглощение велико и обнаружить вклад переходов $E_{V3} \rightarrow E_c$ достаточно трудно.

Структура края основного поглощения изучалась также в других соединениях группы A_3B_5 , и во всех спектрах наблюдался длинноволновый хвост, структура которого сильно зависела от температуры и концентрации компенсированных примесей, от которых пока нелегко избавиться в этих соединениях.

Существенного вклада прямых запрещенных переходов в структуру края основного поглощения ни для одного материала не было обнаружено. Согласно ранним исследованиям GaP предполагалась основная роль прямых запрещенных переходов, однако более поздние измерения показали, что эта область спектра связана с непрямыми переходами при участии экситонов (см. ниже).

Соединения A_4B_6 На рис. 5.18 показаны [5.12] спектры поглощения халькогенидов свинца (PbS, PbSe, PbTe)

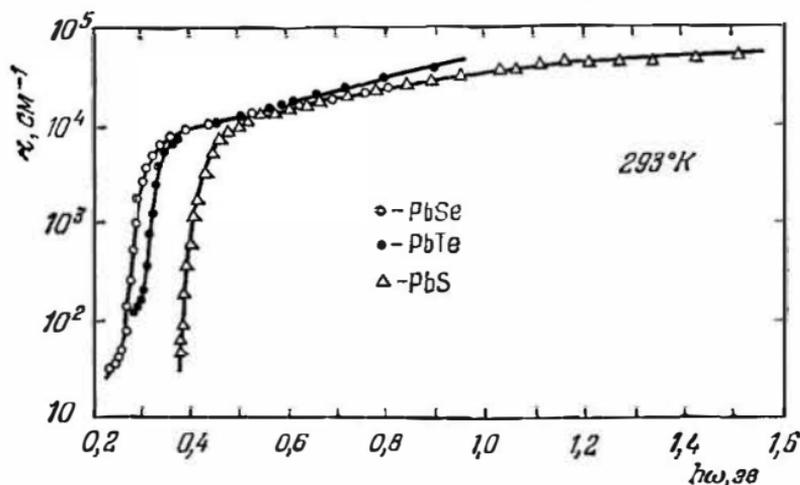


Рис. 5.18. Спектры основного поглощения теллурида, селенида и сульфида свинца [5.12]

при 293°K , полученные на основании измерения прозрачности монокристаллических образцов в широком интервале энергий от начала межзонных переходов до $4-5 E_g$. Видно, что при энергии $h\omega \approx E_g$ поглощение резко возрастает и достигает величины 10^4 см^{-1} ; в области больших энергий поглощение медленно увеличивается, отражая тем самым ход функции плотности состояний и зависимость матричного элемента от волнового числа.

Для проверки справедливости формулы (5.13) и определения энергии E_g на рис. 5.19 показана зависимость

$\alpha^2(\omega) \propto h\omega$; как видно, экспериментальные точки хорошо укладываются на прямые линии, дающие в пересечении с осью абсцисс величины E_g , равные 0,29; 0,32 и 0,41 эв при 293 °К для PbSe, PbTe и PbS соответственно. Согласно формуле (5.14) на оси ординат рис. 5.19 необходимо было откладывать величину $[\alpha(\omega)h\omega]^2$, однако

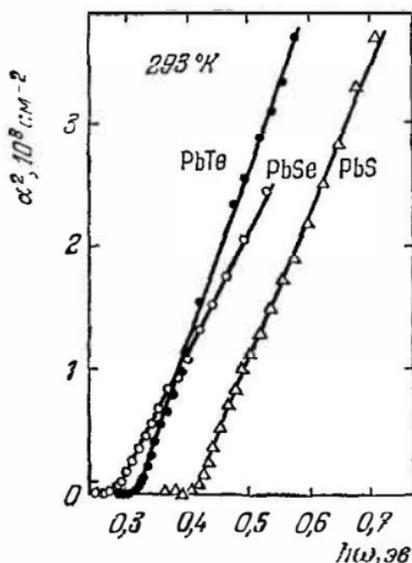


Рис. 5.19 Зависимости, указывающие на преобладание прямых разрешенных переходов [5.12].

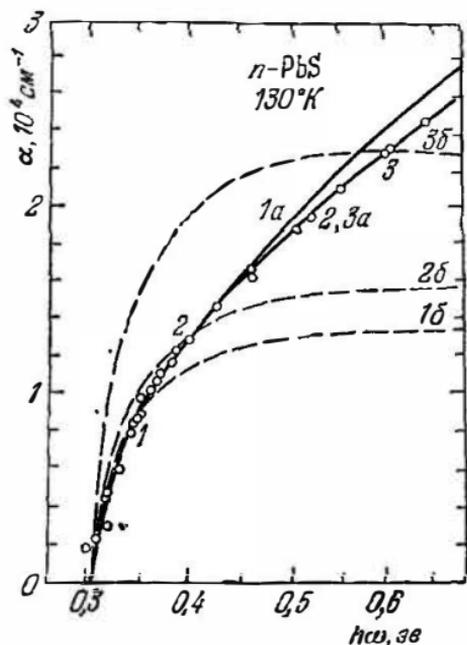


Рис. 5.20. Экспериментальные и расчетные спектры основного поглощения сульфида свинца [5.8].

при этом экспериментальные точки не дали линейной зависимости.

Более тщательная проверка [5.8] формулы (5.13) действительно подтвердила ее справедливость лишь в области энергий $h\omega \approx E_g$. На рис. 5.20 показаны результаты обработки экспериментальных данных, полученных для эпитаксиальной пленки PbS толщиной 2,6 мкм (ориентация [100], концентрация электронов при 130 °К $0,93 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) с помощью формулы (5.13) и соотношения

$$\alpha(\omega) = A' (h\omega - E_g)^{1/2}, \quad (5.16)$$

в которой A' от частоты не зависит. Величина A' подбиралась эмпирически для различных энергий (точки 1, 2,

3 на рис. 5.20) и оказалась равной $4,4 \cdot 10^4 \text{ эв}^{-1/2} \cdot \text{см}^{-1}$ для точки 1 и $4,25 \cdot 10^4 \text{ эв}^{-1/2} \cdot \text{см}^{-1}$ для точек 2, 3. Как оказалось, величина A' действительно в пределах погрешности эксперимента от частоты не зависит, а вычисленные по формуле (5.16) спектры 1а, 2а, 3а (особенно два последних) хорошо согласуются с экспериментальными точками

Энергия $E_g = 0,307 \pm \pm 0,003 \text{ эв}$ при 130°K определялась методом, показанным на рис. 5.21 и обсуждаемым ниже. Рассчитанные по формуле (5.13) зависимости 1б, 2б, 3б нормировались по тем же экспериментальным точкам 1, 2, 3. Как видно на рис. 5.20, они тем сильнее расходятся с экспериментальным спектром, чем выше энергия нормирующей точки, причем величина A_1 , вычисленная для $E_g = 0,307 \text{ эв}$, равна $1,50 \cdot 10^4$; $1,71 \cdot 10^4$; $2,55 \times \times 10^4 \text{ эв}^{1/2} \cdot \text{см}^{-1}$ для точек 1, 2, 3 соответственно. Таким образом, A_1 является величиной, зависящей от частоты, что противоречит формуле (5.13).

Количественный анализ (более точное определение E_g и показателя степени при разности энергии $h\omega - E_g$ в формуле (5.13)) спектральной зависимости $\alpha(\omega)$ в области $h\omega \geq E_g$ может быть выполнен графическим построением экспериментальных точек для $\alpha(\omega)$ в двойном логарифмическом масштабе, т. е. по оси ординат откладывается величина $\lg \alpha$ или $\lg(\alpha h\omega)$, а по оси абсцисс $\lg(h\omega - E_g)$. При этом энергия запрещенной зоны E_g подбирается такой, чтобы экспериментальные точки укладывались на прямую линию, наклон которой соответствует показателю степени зависимости $\alpha = f_1(h\omega - E_g)$ или $\alpha h\omega = f_2(h\omega - E_g)$. На рис. 5.21 экспериментальные

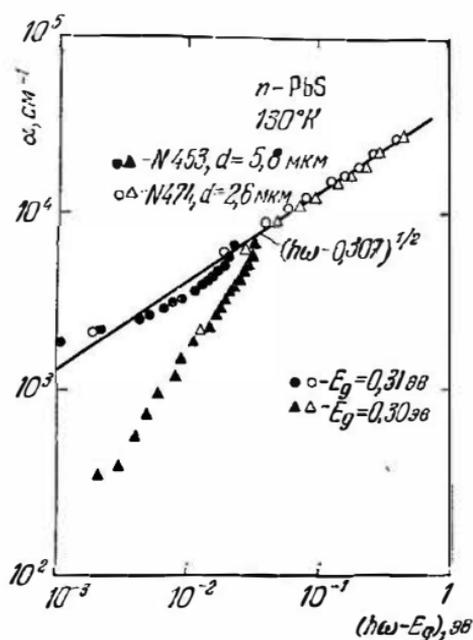


Рис. 5.21 Иллюстрация графического метода определения E_g и показателя степени x в зависимости $\alpha \propto (h\omega - E_g)^x$ [58].

точки $\alpha(\omega)$ для эпитаксиальных пленок PbS толщиной 2,6 и 5,8 мкм с концентрацией электронов $\sim 10^{18}$ см⁻³ при 130°K отложены на осях $\lg \alpha \propto \lg(h\omega - E_g)$ или $\lg(\alpha h\omega) \propto \lg(h\omega - E_g)$, причем величины E_g выбраны равными 0,30 и 0,31 эв. Видно, что при $E_g = 0,31$ эв экспериментальные точки в области изменения $(h\omega - E_g)$ от 10^{-1} до 10^{-3} эв образуют более линейный ряд точек, чем при $E_g = 0,30$ эв. Прямая на рис. 5.21 проведена таким образом, чтобы экспериментальные точки в области $(h\omega - E_g) > 0,1$ эв совпадали с ней; такому положению прямой соответствует $E_g = 0,307 \pm 0,003$ эв, а показатель степени при $(h\omega - E_g)$ равен $0,53 \pm 0,02$, в то время как из аналогичного построения экспериментальных точек $\alpha(\omega)$ в масштабе $\lg(\alpha h\omega) \sim \lg(h\omega - E_g)$ показатель при $(h\omega - E_g)$ оказался равным $0,78 \pm 0,02$ в отличие от 0,5 согласно теоретической формуле (5.13).

При энергиях $h\omega \geq E_g$ обе формулы (5.13) и (5.16) одинаково хорошо согласуются с экспериментом, поскольку знаменатель $\frac{(h\omega - E_g)^{1/2}}{h\omega}$ при $h\omega \geq E_g$ вносит незначительный вклад, а с ростом энергии $h\omega$ зависимости $\frac{(h\omega - E_g)^{1/2}}{h\omega}$ и $(h\omega - E_g)^{1/2}$ тем сильнее отличаются друг от друга, чем больше $(h\omega - E_g)$.

Расхождение экспериментальной и теоретической зависимостей $\alpha(\omega)$, увеличивающееся с ростом энергии, как было видно на примере InSb, указывает на то, что предположения, стоящие в основе вывода формулы (5.13), — постоянство матричного элемента и квадратичность закона дисперсии зон, оказываются несправедливыми при энергии $h\omega \gg E_g$ и в теоретической зависимости $\alpha(\omega)$ необходимо учитывать уменьшение матричного элемента и отклонение закона дисперсии от квадратичного с ростом волнового числа k .

§ 5.2. Непрямые переходы

В некоторых кристаллах абсолютные минимумы зон проводимости и валентной находятся в разных точках волнового пространства, как это видно для германия на рис. 3.5, где положение максимума валентной зоны соответствует $k = 0$, а минимум зоны проводимости нахо-

дится на краю зоны Бриллюэна в точке L ($\mathbf{k} = \pi/a$). Подобное расположение абсолютных экстремумов зон наблюдается в Si и ряде других полупроводников, где $k_v \neq k_c$.

Между такими экстремумами возможны оптические переходы, если учесть взаимодействие электронов с фононами, т. е. с колебаниями кристаллической решетки. Законы сохранения для такого перехода примут вид [7]

$$\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i + (-1)^l \mathbf{q}_b, \quad (5.17)$$

$$E_f = E_i - \hbar\omega + (-1)^l \hbar\theta_b, \quad (5.18)$$

где \mathbf{q}_b и $\hbar\theta_b$ — импульс и энергия b -го фонона, b соответствует ветви оптических или акустических поперечных или продольных колебаний решетки; $l = 1$ или 0 , причем $l = 1$ означает поглощение (исчезновение), а $l = 0$ — испускание (возникновение) фонона в процессе оптического перехода $i \rightarrow f$. При испускании фонона, как следует из (5.18), энергия оптического кванта $\hbar\omega$ тратится на переброс электрона $E_i \rightarrow E_f$ и на возбуждение нормальных колебаний решетки с энергией $\hbar\theta_b$, т. е.

$$\hbar\omega = E_{if} + \hbar\theta_b; \quad (5.19)$$

при поглощении фонона ситуация, по существу, обратная: часть энергии колебаний решетки $\hbar\theta_b$ поглощается вместе с оптическим квантом при переходе электрона $E_i \rightarrow E_f$, т. е.

$$\hbar\omega = E_{if} - \hbar\theta_b. \quad (5.20)$$

Графически процесс взаимодействия трех частиц (фонона, фотона и электрона) иллюстрируется рис. 5.22, верхняя половина которого схематически изображает энергетическую диаграмму для электронов, а нижняя — для фононов в пределах первой зоны Бриллюэна. Для простоты спектры показаны только одной ветвью для электронов, дырок и акустических фононов.

В первой половине акта взаимодействия фотон вертикально перебрасывает электрон из точки i или точки a валентной зоны в точку b или f зоны проводимости. В результате такого *виртуального* прямого перехода образуется электрон в точке b или дырка в точке a , которые мгновенно взаимодействуют с фононом и переходят в точку f (электрон) или точку i (дырка). Поскольку

время виртуального перехода бесконечно мало по сравнению с временем всего перехода $i \rightarrow f$, то энергия его неопределенна (согласно соотношению неопределенности), а закон сохранения энергии выполняется лишь для всего процесса $i \rightarrow f$ в целом.

Импульс фонона, который испускается или поглощается в этом процессе, определяется разностью волновых векторов максимума и минимума электронных зон ($\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i = \mathbf{k}_n - \mathbf{k}_p$), между которыми происходит оптический переход, а энергия фонона определяется спектром колебаний кристаллической решетки. На рис. 5.22 волновой вектор фонона показан горизонтальной стрелкой $\mathbf{k} = \mathbf{q}$, а энергия — вертикальным отрезком $\hbar\omega_{\text{акуст.}}$.

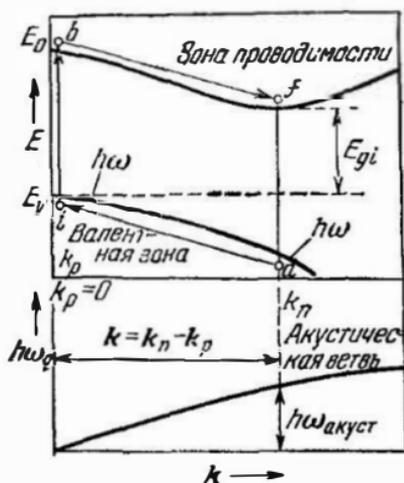


Рис. 5.22. Схема непрямого оптического перехода с участием акустического фонона [8].

на электрон-фотонного взаимодействия, и гамильтониан взаимодействия электронов и колебаний решетки, а также количество фононов, поглощаемых n_b и испускаемых $(n_b + 1)$ в единице объема кристалла. Коэффициент поглощения представляется в виде [3.10]

$$\alpha_{if} = \sum_{i=0}^1 \sum_b' \alpha_{if}^{ib}, \quad (5.21)$$

где

$$\begin{aligned} \alpha_{if}^{ib} = & \frac{4\pi^2 e^2}{nm^2 c \omega} \frac{M \hbar^2}{D (2\pi)^6} \int d^3 \mathbf{k}_f d^3 \mathbf{k}_i \times \\ & \times \frac{|X_{if}^{ib}(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i)|^2}{k \theta_b(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i)} \left[n_b(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i) + \frac{1 + (-1)^l}{2} \right] \times \\ & \times \delta [E_f(\mathbf{k}_f) - E_i(\mathbf{k}_i) + (-1)^l k \theta_b(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i) - \hbar \omega]. \end{aligned}$$

Штрих при знаке суммы по ветвям b колебаний решетки означает суммирование по всем ветвям, для которых «разрешены» переходы, т. е. для которых матричный элемент $X_{if}^{lb}(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i) \neq 0$. В (5.21) D — плотность кристалла, остальные символы имеют общепринятое значение. Интегрирование в (5.21) необходимо производить по всем промежуточным состояниям зон валентной и проводимости.

В случае энергетических зон типа (3.2) и (3.3), а также в предположении, что вблизи \mathbf{k}_n и \mathbf{k}_p закон дисперсии квадратичен, т. е. вблизи абсолютных экстремумов обеих зон функция плотности состояний $g(E)$ пропорциональна корню квадратному из энергии. После интегрирования (5.21) по всем возможным состояниям с учетом законов сохранения (5.17) и (5.18) выражение для коэффициента поглощения приобретает вид

$$\alpha_{\text{непр., раз}} = \frac{M}{32\pi D} \frac{e^2 \hbar^2}{nm^* c \omega} \left(\frac{2m_c^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left(\frac{2m_v}{\hbar^2} \right)^{3/2} \times \\ \times \sum_{l=0}^1 \sum_b' \frac{|X_{cv}^{lb}(\mathbf{k}_n, 0)|^2}{k\theta_b(\mathbf{k}_n)} \left[n_b(\mathbf{k}_n) + \frac{1 + (-1)^l}{2} \right] \times \\ \times [\hbar\omega - E_{gi} - (-1)^l k\theta_b(\mathbf{k}_n)]^2, \quad (5.22)$$

где $m_c^* = (m_l m_h^*)^{1/2}$; M — число эквивалентных минимумов в зоне проводимости. Количество фононов $n_b(\mathbf{k}_n)$ с волновым вектором \mathbf{k}_n ($\mathbf{k}_n = \mathbf{k}_n - \mathbf{k}_p$, так как $\mathbf{k}_p = 0$) в единице объема кристалла

$$n_b(\mathbf{k}_n) = \left[\exp \frac{\theta_b(\mathbf{k}_n)}{T} - 1 \right]^{-1}$$

определяет температурную зависимость коэффициента межзонного поглощения с участием фононов.

Из формулы (5.22) следует, что спектр межзонного оптического поглощения с участием фононов одного сорта (с импульсом $\hbar q$ и энергией $\hbar\omega_q = k\theta$) состоит из двух участков в интервале энергии.

При $\hbar\omega < (E_{gi} - k\theta)$ коэффициент поглощения равен нулю, так как энергия фотона недостаточно для переброса электрона через запрещенную зону даже с помощью фонона $k\theta$.

При $(E_{gi} + k\theta) > \hbar\omega \geq (E_{gi} - k\theta)$ электронные переходы сопровождаются поглощением фононов, поэтому коэффициент поглощения

$$\alpha_- = \frac{A_3}{\hbar\omega} \left(\exp \frac{\theta}{T} - 1 \right)^{-1} (\hbar\omega - E_{gi} + k\theta)^2. \quad (5.23)$$

Так как количество фононов n_q уменьшается при понижении температуры, то поглощение в этой области длин волн также падает при охлаждении кристалла.

В области $\hbar\omega \geq (E_{gi} + k\theta)$ переходы электронов из максимума валентной зоны в минимум зоны проводимости происходят как с поглощением, так и с испусканием фонона, поэтому коэффициент поглощения выражается общей формулой (5.22).

При очень низких температурах, когда $\theta/T \gg 1$ и фононов мало ($n_q \ll n_q + 1$), первым членом в (5.22) можно пренебречь ($\alpha_- \ll \alpha_+$), поэтому

$$\alpha_+ = \frac{A_1}{\hbar\omega} \left[1 - \exp \left(- \frac{\theta}{T} \right) \right]^{-1} (\hbar\omega - E_{gi} - k\theta)^2, \quad (5.24)$$

здесь квадратные скобки соответствуют величине $n_q + 1$, так как $(e^x - 1)^{-1} + 1 = (1 - e^{-x})^{-1}$.

Формула (5.23) для коэффициента поглощения в области $(E_{gi} - k\theta) \leq \hbar\omega < (E_{gi} + k\theta)$ может быть представлена в форме, более удобной для анализа:

$$(\alpha_- \hbar\omega)^{1/2} = a_- \hbar\omega - b_-, \quad (5.25)$$

где

$$a_- = A_3 \left(\exp \frac{\theta}{T} - 1 \right)^{-1/2}, \quad b_- = a_- (E_{gi} - k\theta).$$

Из (5.25) видно, что зависимость $(\alpha \hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$ в этой области энергии квантов представляет собой прямую линию в координатах $(\alpha \hbar\omega)^{1/2}$ и $\hbar\omega$, пересекающую ось энергии в точке, где $\hbar\omega_1 = E_{gi} - k\theta$. Наклон этой линии a_- уменьшается при понижении температуры, и при $T \rightarrow 0$ a_- также стремится к нулю. Это соответствует тому, что при $T = 0$ фононов в кристалле нет и $\alpha_- = 0$.

Формула (5.24) для коэффициента поглощения $\alpha_+(\omega)$ также может быть представлена в аналогичном (5.25) виде

$$(\alpha_+ \hbar\omega)^{1/2} = a_+ \hbar\omega - b_+ \quad (5.26)$$

где

$$a_+ = A_3^{1/2} \left[1 - \exp\left(-\frac{\theta}{T}\right) \right]^{-1/2}; \quad b_+ = a_+ (E_{gi} + k\theta),$$

откуда видно, что зависимость $(\alpha_+ h\omega)^{1/2} = f(h\omega)$ представляет собой прямую линию, пересекающую ось энергии в точке, где $h\omega = E_{gi} + k\theta$. Наклон прямой a_+ уменьшается при охлаждении кристалла и достигает при $T=0$ величины $a_{+0} = A_3^{1/2}$, поскольку при $T \rightarrow 0$ $(n_q + 1) \rightarrow 1$.

При $T > 0$ необходимо учитывать α_- в области $h\omega \geq (E_{gi} + k\theta)$, и общая формула (5.22) может быть преобразована к виду

$$\alpha = \frac{A_3}{h\omega} \left[\left(h\omega - E_{gi} - k\theta \operatorname{th} \frac{\theta}{2T} \right) + (k\theta) \left(1 - \operatorname{th}^2 \frac{\theta}{2T} \right) \right]. \quad (5.27)$$

В области больших энергий, когда величиной $(k\theta)^2 [1 - \operatorname{th}^2(\theta/2T)]$ можно пренебречь, зависимость $(\alpha h\omega)^{1/2} = f(h\omega)$ представляется прямой линией, пересекающей ось энергии в точке, где

$$h\omega_3 = E_{gi} + k\theta \operatorname{th} \frac{\theta}{2T},$$

и поскольку при $T > 0$ $\operatorname{th} \frac{\theta}{2T} < 1$, то

$$h\omega_1 < h\omega_3 < h\omega_2.$$

На рис. 5.23 показаны схематически зависимости $\sqrt{\alpha}$ от энергии квантов $h\omega$ для не прямых переходов из максимума валентной зоны (при $k_v = 0$) в минимум зоны проводимости (при $k_c \neq 0$), откуда видно, что энергия запрещенной зоны E_{gi} делит пополам начальную область поглощения, т. е. интервал энергии от $E_{gi} - k\theta$ до $E_{gi} + k\theta$. По оси ординат отложена величина $\sqrt{\alpha}$, а не $\sqrt{\alpha h\omega}$, как следует из (5.25), так как в малой области

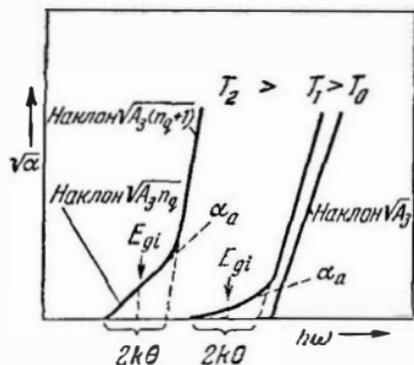


Рис. 5.23. Схематическая структура края основного оптического поглощения с участием фонона при различных температурах кристалла [8].

изменения энергии частотные зависимости величин $\sqrt{\alpha}$ и $\sqrt{\alpha h\omega}$ почти одинаковы.

Таким образом, из спектра поглощения, связанного с непрямыми межзональными переходами, можно экспериментально определить не только энергию запрещенной зоны E_{gi} , но и энергию фотона $k\theta = h\omega_q$.

Первые экспериментальные исследования хвоста спектра основного поглощения действительно позволили получить результаты, подобные изображенным схематически на рис. 5.23. Однако дальнейшее, более детальное изучение этого поглощения показало, что структура спектра значительно сложнее, чем следует из простой формулы (5.27), описывающей не прямые электронные переходы с учетом фононов лишь одного типа.

В реальном изотропном кристалле спектр нормальных колебаний решетки с двумя атомами в элементарной ячейке состоит из двух акустических (поперечная TA и продольная LA) и двух оптических (TO и LO) ветвей, поэтому в процессе оптического поглощения при не прямых переходах могут поглощаться или излучаться четыре типа фононов, что приведет к возникновению восьми участков энергии оптических квантов с различными наклонами, если спектр построен в координатах $(\alpha h\omega)^{1/2}$ и $h\omega$.

Если участвующие при электронных оптических переходах фононы должны обладать большим импульсом, то разница в энергии акустических и оптических фононов невелика (см. рис. 3.12), поэтому участки будут последовательно связываться со следующими процессами: TO_a , LO_a , LA_a , TA_e , LA_e , LO_e , TO_c , где индекс означает поглощение (a) или излучение (e) фонона. LO и TO могут поменяться местами — это зависит, как указывалось выше, от типа решетки. Очевидно, что в некоторой области длин волн в поглощении могут участвовать два фонона, например, не прямые переходы могут происходить с поглощением оптического поперечного фонона TO_a и излучением акустического продольного фонона LA_e и т. д.

Запрещенные переходы. Подобно прямым запрещенным переходам, когда при вычислении коэффициента поглощения вместо матричного элемента (5.4) в фор-

мулу (5.1) для вероятности перехода подставлялась первая производная от матричного элемента, согласно (5.8) коэффициент поглощения для не прямых запрещенных переходов вычисляется через первую производную матричного элемента, и вместо формулы (5.22) получается аналогичное выражение, где, однако, квадратные скобки возводятся не в квадрат, а в куб [3.10].

Экспериментальные данные

Спектры отражения. Поскольку не прямые переходы значительно менее вероятны, чем прямые межзонные переходы, которые и определяют в основном величину коэффициента отражения, то из экспериментальных спектральных зависимостей отражения получить достоверные сведения о не прямых переходах очень трудно, так как в области частот, где происходят не прямые переходы, практически всегда имеются прямые переходы между различными ветвями зон, на фоне которых не прямые почти незаметны. Во всяком случае к настоящему времени работ, где особенности в спектрах отражения, связанного с межзонными переходами, объяснились бы вкладом не прямых переходов, нет.

Спектры поглощения. Германий. Первым объектом экспериментальных исследований поглощения за счет не прямых межзонных переходов был германий, поскольку к тому времени, во-первых, были получены достаточно чистые кристаллы, во-вторых, зонная структура уже была рассчитана и имела необходимые особенности, т. е. абсолютные минимумы зон были значительно смещены в пространстве волнового вектора зоны Бриллюэна. Следует отметить, что у германия имеется и существенный недостаток для изучения не прямых переходов, состоящий в том, что энергетический зазор запрещенной зоны $E_{gd} = 0,885$ эв (при $T = 0^\circ\text{K}$) при $k = 0$ лишь немного превышает $E_{gi} = 0,746$ эв (при 0°K), поэтому начало интенсивного поглощения за счет прямых оптических переходов почти вплотную (по энергии) примыкает к области поглощения за счет не прямых переходов; для выделения слабого вклада не прямых переходов необходимо применять спектральную

аппаратуру с большим разрешением, толстые образцы и низкие температуры.

На рис. 5.15 показан спектр основного поглощения монокристаллического германия с удельным сопротивлением $20 \text{ ом}\cdot\text{см}$, впервые полученный Дэшем и Ньюменом, где видно, что край поглощения имеет два четко выраженных участка, на которых поглощение резко увеличивается с ростом энергии и по-разному зависит от температуры. Более детальное исследование длинноволнового плеча спектра основного поглощения позволило Макферлену и др. [3.10] получить зависимости $\alpha^{1/2} = f(\hbar\omega)$, близкие к результатам простейшей теории поглощения на непрямых переходах с участием одного типа фононов (см. рис. 5.23).

Наклон длинноволнового участка резко уменьшается при охлаждении образца, и при 78°K это поглощение практически исчезает, в то время как наклон коротковолнового участка, связанного согласно формуле (5.26) с излучением фонона, при охлаждении стремится к некоторому предельному положению.

Однако, как указывалось выше, в реальном кристалле спектр состоит не из одного типа колебаний, поэтому следовало ожидать более сложную структуру поглощения на непрямых переходах, чем та, которая показана на рис. 5.23. Для дальнейших, более точных измерений Макферлен и др. [5.13] применили монохроматор с высоким разрешением (вместо призмы диспергирующим элементом служила дифракционная решетка) и более толстые образцы (толщиной $1,78 \text{ см}$; $3,55$ и $0,425 \text{ мм}$) германия с удельным сопротивлением $20 \text{ ом}\cdot\text{см}$. Высокое разрешение позволило получить большое количество экспериментальных точек, которые более надежно, чем ранее, отражали детали механизма непрямых переходов.

Установлено, что спектр состоит более чем из двух прямолинейных участков. Например, при 249°K в спектре имеются четыре линейных участка и две ступеньки при 653 и 708 мэв , между которыми два линейных участка плавно переходят друг в друга. При охлаждении кристалла ступеньки становятся более отчетливыми, а длинноволновое поглощение уменьшается и при низких температурах часть участков исчезает.

Для объяснения этого сложного (ступенчатого) спектра необходимо допустить, что, кроме не прямых межзонных переходов, в поглощении принимает участие какой-то другой механизм. Оказалось, что этим дополнительным механизмом является поглощение на не прямых экситонах, которое более подробно будет обсуждаться ниже.

Из анализа прямолинейных участков спектров были получены энергии фононов в эквивалентных температурах 90 и 320°К. Кроме того, были получены значения энергии для двух других фононов, 350 и 420°К, которые менее достоверны, так как при высоких температурах спектр размывается из-за вклада поглощения на свободных носителях, а при низких температурах участки спектра, связанные с этими фононами, обладают малым поглощением.

Фононы с энергиями 90 и 320°К соответствуют поперечной и продольной ветвям акустических колебаний решетки германия, хорошо согласуются с данными нейтронографического анализа спектра колебаний германия.

Вообще говоря, при идентификации фононов необходимо учитывать правила отбора для не прямых переходов, которые являются разрешенными или запрещенными в зависимости от того, не равен или равен нулю матричный элемент перехода. Это в свою очередь определяется методом теории групп из анализа преобразовательных свойств волновых функций начального и конечного состояний электрона и операторов, описывающих взаимодействие электронов с фононами и с электромагнитным излучением.

Кремний. Экспериментальное исследование края основного поглощения кремния велось почти одновременно с германием, поскольку технология приготовления монокристаллов кремния с низкой концентрацией примесей была освоена вскоре за германием. Детальные спектры поглощения на не прямых переходах в кремнии близки к спектрам германия. Определенные из анализа этих спектров энергии фононов равны 212 и 670°К и идентифицируются с энергией поперечной акустической и поперечной оптической ветвей в точке Δ зоны Бриллюэна.

Фосфид галлия. Соединения A_3B_5 технологически освоены значительно хуже Ge и Si, поэтому изучение хвоста края основного поглощения с целью получить сведения о фононном спектре возможно лишь на материалах, энергия прямых разрешенных переходов в которых значительно превосходит энергию для непрямых переходов. Это связано с тем, что большая концентрация примесных атомов с мелкими уровнями в запрещенной зоне приводит, во-первых, к значительной концентрации свободных носителей, создающих поглощение, затрудняющее анализ межзонного поглощения, во-вторых, оптическая ионизация примесей в запрещенной зоне создает полосы поглощения, примыкающие к краю основного поглощения.

Фосфид галлия обладает энергией запрещенной зоны, еще большей, чем кремний, поэтому более удобен для экспериментальных исследований. Уже первые не очень тщательные измерения привели к выводу о том, что край поглощения определяется межзонными переходами с участием фононов.

Данные тщательных исследований [5.14] спектров поглощения на толстых образцах GaP при температурах от 296 до 1,6 °K приведены на рис. 5.24. Большое количество экспериментальных точек, полученных с разрешением $3,5 \cdot 10^{-4}$ эв, позволило достоверно выделить участки поглощения, разделенные экситонными ступеньками, подобно Ge и Si, связанными с энергиями фононов всех четырех ветвей спектра решеточных колебаний. На рис. 5.24 в прямоугольнике показана зависимость $\sqrt{\alpha} = f(h\nu)$, измеренная особенно тщательно при 1,6 °K в области от 2,36 до 2,45 эв. Как видно из обозначений рис. 5.24, в непрямых переходах электронов участвуют не только фононы TA , TO , LA края зоны Бриллюэна (точка X), но и фонон $LO\Gamma$ (совместно с TA), соответствующий центру зоны Бриллюэна (точка Γ).

На основании анализа данных рис. 5.24 были определены энергии фононов $12,8 \pm 0,2$ мэв (TA); $31,3 \pm 0,5$ мэв (LA); $46,5 \pm 1,0$ мэв (TO); $64,3 \pm 1,0$ мэв ($TA + LO\Gamma$), а также построены температурные зависимости точек спектра, связанных с началом поглощения при участии того или иного типа фононов.

Сернистый свинец. Концентрация свободных носителей в соединениях типа A_4B_6 , синтезированных искусственно в лабораториях, получается не ниже $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$, поэтому их поглощение в области основного края создает значительные трудности при анализе экспериментальных результатов. В настоящее время

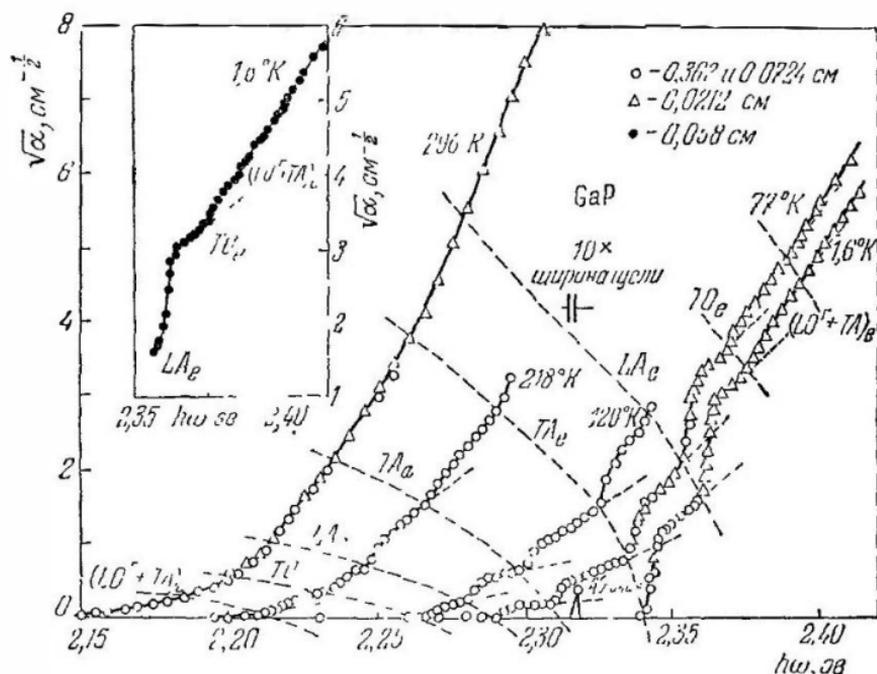


Рис. 5.24. Тонкая структура края основного оптического поглощения чистого фосфида галлия [5.14].

спектры такого качества, какое достигнуто для Ge, Si и GaP (см. рис. 5.24), для монокристаллов халькогенидов свинца (соединения элементов IV и VI групп таблицы Менделеева) еще не получены, и анализ имеющихся спектров даст менее обширные сведения о зонной структуре кристаллов A_4B_6 .

Например, при обсуждении спектра основного поглощения PbS (а также PbSe и PbTe) экспериментаторы ограничиваются получением энергии запрещенной зоны, а также разделением переходов на прямые или непрямые. На рис. 5.25 показаны [5.8] зависимости $\alpha^2(h\nu)$ и $\alpha^{1/2}(h\nu)$ при 293 и 80 °K для эпитаксиальных плочек.

выращенных на подложке из NaCl в направлении [100]. Видно, что обе зависимости пересекают ось абсцисс почти в одной точке, соответствующей энергии запрещенной зоны $E_{gd} \approx E_{gi}$. Это означает, что различие

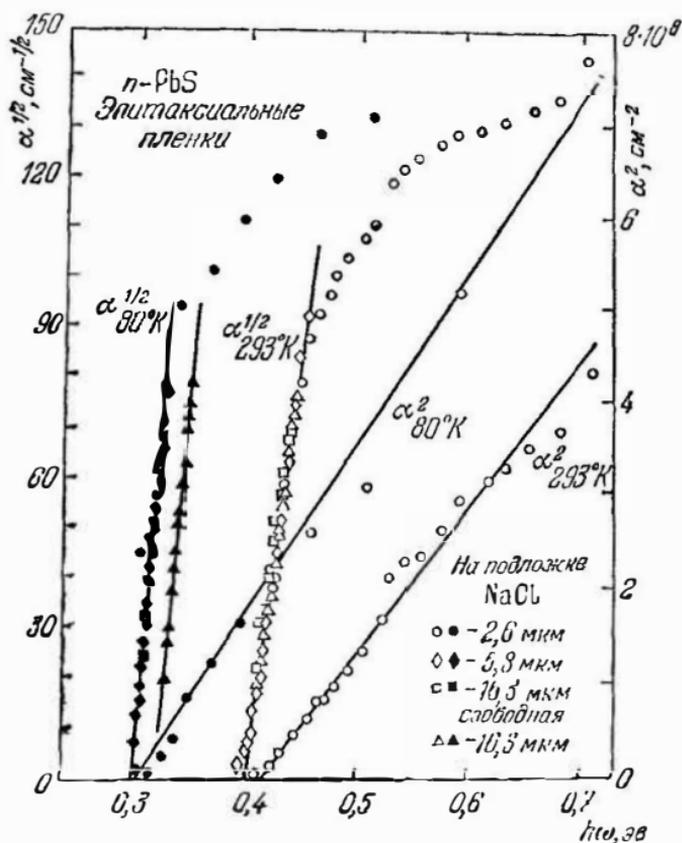


Рис. 5.25. Разделение прямых и непрямых оптических переходов в сульфиде свинца [5.8].

между энергией начала прямых и непрямых переходов отсутствует. Следовательно, абсолютные экстремумы зон находятся вблизи одной точки волнового пространства зоны Бриллюэна, однако положение этой точки неопределенно: она может быть в центре зоны Бриллюэна или смещена на произвольную величину вектора \mathbf{k} в некотором направлении зоны. Чтобы определить положение этой точки, необходимы дополнительные исследования края основного поглощения этого кристалла со

значительным заполнением зоны проводимости или валентной зоны носителями.

При охлаждении кристалла до 80°K , как видно на рис. 5.25, точки пересечения зависимостей располагаются еще ближе друг к другу, т. е. вклад непрямых переходов в структуру края основного поглощения становится еще меньше.

Различная величина сдвига края основного поглощения при охлаждении пленок на подложке и пленки, освобожденной от подложки, объясняется тем, что пленка на подложке испытывает дополнительную деформацию со стороны подложки, так как коэффициенты расширения NaCl и PbS отличаются почти в три раза.

§ 5.3. Экситонное поглощение

Энергетические уровни экситона в запрещенной зоне и учет несвязанных состояний электрон — дырка приводят к существенному изменению характера края основного поглощения, связанного с прямыми и непрямыми межзонными переходами.

Область поглощения, связанная с переходами электронов на экситонные уровни с энергией, согласно формуле (3.11), находится в длинноволновой части края основного поглощения, где $(\hbar\omega - E_g) < 0$, поэтому ее анализ будет предшествовать исследованию области, где поглощение связано с электронными переходами между валентной зоной и несвязанными состояниями с энергией $E_k(\mathbf{K})$ [см. формулу (3.12)].

Разрешенные прямые (вертикальные) переходы. Область энергий $(\hbar\omega - E_g) < 0$. Для разрешенных переходов квадрат модуля решения уравнения (3.10) $|\Phi_{n0}(0)|^2$ отличен от нуля только для экситонных s -состояний. При $\mathbf{k} = 0$ энергетический спектр экситонных уровней будет определяться водородоподобным членом

$$E_{ex}(0)/n^2; \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (5.28)$$

который приводит к возникновению линейчатого поглощения, причем интенсивность линий обратно пропорциональна кубу квантового числа [3.10]:

$$a_{экс} \propto \left(\frac{m_r r^2}{\hbar^2 \epsilon_s} \right)^3 \frac{1}{\pi n^3},$$

т. е. отношение величин поглощения $\alpha_1 : \alpha_2 : \alpha_3$ равно $27 : 8 : 1$, поэтому вторая линия экситонного спектра поглощения экспериментально может наблюдаться при низкой температуре и условии, что в этой области нет сильного поглощения, связанного с другими механизмами.

Энергетическое расстояние между линиями убывает $\propto n^{-2}$ (плотность линий возрастает $\propto n^2$), поэтому с приближением $\hbar\omega$ к E_{gd} поглощение стремится к постоянной величине, и спектр становится квазинепрерывным.

Область энергий ($\hbar\omega - E_{gd}$) ≥ 0 . В этой области энергий структура спектра поглощения определяется несвязанными состояниями электрон — дырка, для которых [3.10].

$$|\Phi_{k0}(0)|^2 = \pi x \frac{\exp \pi x}{\operatorname{sh} \pi x},$$

где $x = \left(\frac{2m_* E_{ex}(0)}{\hbar^2 k^2} \right)^{1/2}$, поэтому коэффициент поглощения

$$\alpha_{\text{разр}} = \frac{2\pi e^2}{nm^2 c \omega} \left(\frac{2m_*}{\hbar^2} \right)^{1/2} |\alpha_{\text{пр}}(0)|^2 E_{ex}^{1/2}(0) \frac{\exp z}{\operatorname{sh} z}, \quad (5.29)$$

где $z = \pi \left(\frac{E_{ex}(0)}{\hbar\omega - E_{gd}} \right)^{1/2}$. Таким образом, учет кулоновского взаимодействия электрона и дырки в зонах приводит к существенному изменению величины поглощения в области $\hbar\omega \geq E_{gd}$. Поглощение начинается не с нулевого значения (как в случае межзонных переходов без учета кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой), а с большой величины

$$\alpha_{\text{разр}}(\text{при } \hbar\omega = E_{gd}) = \frac{4\pi e^2}{nm^2 c \omega} \left(\frac{2m_*}{\hbar^2} \right)^{1/2} |\alpha_{\text{пр}}(0)|^2 E_{ex}^{1/2}(0).$$

Когда энергия ($\hbar\omega - E_{gd}$) становится очень большой по сравнению с энергией взаимодействия пары электрон — дырка, т. е. при

$$(\hbar\omega - E_{gd}) \gg \pi^2 E_{ex}(0),$$

спектр поглощения приближается к зависимости (5.13) для прямых разрешенных переходов между простыми зонами, однако даже в области, где $(\hbar\omega - E_{gd}) = 100 E_{ex}(0)$, коэффициент поглощения с учетом взаи-

модействия пары на 35% превышает величину поглощения без учета взаимодействия.

Запрещенные прямые переходы. Область энергий $(\hbar\omega - E_{gd}) < 0$. В этом случае $\left| \frac{d}{dr} \Phi_{n0}(0) \right|_{r=0}^2 \neq 0$ только для экситонных p -состояний и спектр поглощения имеет линейчатую структуру, отражающую водородоподобную серию энергетических уровней (5.28), причем коэффициент поглощения [3.10]

$$\alpha_{\text{запр}} (\text{при } \hbar\omega < E_{gd}) \propto \left[\frac{m_e e^2}{\hbar \epsilon_s} \right]^5 \frac{n^2 - 1}{3\pi n^5},$$

откуда видно, что для прямых запрещенных переходов экситонная линия $n = 1$ отсутствует, а поглощение в линиях $n = 2, 3, 4, \dots$ убывает пропорционально $(n^2 - 1)/n^5$, т. е. примерно так же быстро, как и для разрешенных переходов. Поскольку плотность линий при этом увеличивается $\propto n^5/(n^2 - 1)$, то при $\hbar\omega \rightarrow E_{gd}$ спектр становится квазинспрерывным, а величина поглощения — постоянной.

Экспериментальные данные

Спектры поглощения и отражения. Германий. Прямые переходы в германии разрешены, поэтому поглощение в этой области велико (превышает 10^3 см^{-1}), и для детального изучения края, где может наблюдаться экситонный пик, необходимы достаточно тонкие образцы. На рис. 5.26 показаны [5.15] спектральные зависимости поглощения, полученные на образцах толщиной $\sim 10 \text{ мкм}$ при температурах от 291 до 20°К в области энергий, прилежащих к краю основного поглощения на прямых переходах. По оси ординат отложено произведение αd таким образом, чтобы результаты для разных температур в области $(\hbar\omega - E_{gd}) > 0$ не налагались друг на друга. При $\hbar\omega = E_{gd}$ величина α от температуры зависит слабо и равняется $\sim 3500 \text{ см}^{-1}$.

В области $\hbar\omega < E_{gd}$ отчетливо выделялся экситонный пик, высота которого по отношению к поглощению в области $\hbar\omega \approx E_{gd}$ сильно увеличивается с понижением температуры. Положение этого пика позволило определить энергию основного экситонного состояния $E_{ex}(0)$ в центре зоны Бриллюэна, которая при 20, 77 и

90°K равна $1,2 \pm 0,1$ мэв; при более высоких температурах кристалла $E_{ex}(0)$ уменьшается и достигает $0,9 \pm 0,1$ мэв при комнатной температуре.

В области $\hbar\omega > E_{gd}$ сплошные линии вычислены по формуле (5.29), куда были подставлены значения

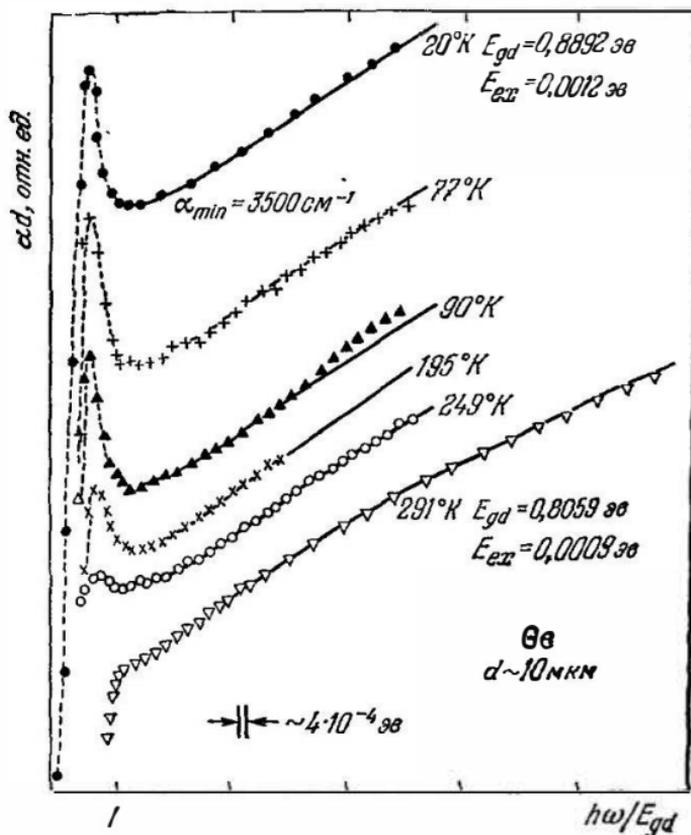


Рис 5.26. Спектры основного поглощения чистого германия. Экспериментальные данные показаны точками. линии рассчитаны с учетом экситонного вклада [3.15]

E_{gd} , $E_{ex}(0)$ и $|\rho_{np}(0)|^2$, определенные на основании экспериментальных точек рис. 5.26. Как видно, согласно теоретических зависимостей с экспериментальными очень хорошее.

На рис. 5.27 показана температурная зависимость E_{gd} , полученная на основании данных рис. 5.26. Видно что при низких температурах E_{gd} слабо зависит от температуры, а при $T > 100^\circ\text{K}$ зависимость имеет линейный характер.

Величина квадрата матричного элемента $|\alpha_{np}(0)|^2 = P_{np}^2$ оказалась равной $9,33mE_{gd}$ — в хорошем согласии с данными циклотронного резонанса ($9,53mE_{gd}$).

Арсенид галлия. Для наблюдения экситонного пика в GaAs Стэдж [5.11] применял образцы высокоомного материала толщиной от нескольких миллиметров до 0,6 мкм. Результаты исследований при 294, 186, 90 и 21°K показаны для образца толщиной 6,5 мкм на рис. 5.28. Было установлено, что энергия связи экситона увеличивается от 2,5 до 3,4 мэв в области температур 294—10°K. Теоретическая величина $E_{ex}(0) = 4,4$ мэв. В области $\hbar\omega > E_{gd}$ вычислены, согласно (5.29), спектральные зависимости коэффициента поглощения и показаны на рис. 5.28 сплошными линиями, которые хорошо согласуются с экспериментальными точками. Поглощение в области минимума равно 9400, а из теории — 8900 см^{-1} .

В спектре экситонного поглощения в тонком образце GaAs, наклеенном на подложку, обнаруживается второй максимум, приписываемый переходам из расщепившихся при деформации образца (при охлаждении до 21°K) ветвей валентной зоны, которые в недеформированном GaAs вырождены в точке $\mathbf{k} = 0$.

Разрешенные непрямые переходы. Правила отбора в этом случае поглощения с участием фононов определяются структурой фононного и электронного спектров, которые в свою очередь определяют вид матричного элемента перехода.

Поглощение с участием фононов начинается при энергиях, соответствующих связанным (экситонным) состояниям пары электрон — дырка, согласно формуле

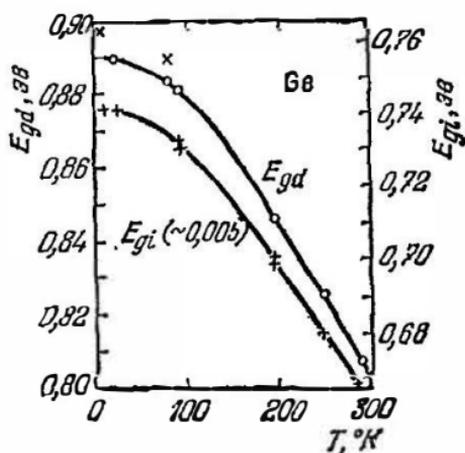


Рис. 5.27. Температурные зависимости запрещенного зазора для прямых и непрямых разрешенных переходов в германии [5.15].

(3.13). Коэффициент поглощения в этом случае принимает вид

$$\alpha_i (\text{разр}) = \frac{A}{\hbar\omega} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^3} \left[\hbar\omega - E_{gi} + \frac{E_{ex}(k_n)}{n^2} - (-1)^l k\theta_b(k_n) \right]^{1/2}.$$

Таким образом, в области энергии

$$\hbar\omega_1 \approx E_{gi} - \frac{E_{ex}(k_n)}{n^2} - k\theta(k_n),$$

где переходы сопровождаются поглощением фонона $k\theta(k_n)$, в экситонном спектре поглощения кристалла возникает не линия, а ступенька, соответствующая $n = 1$,

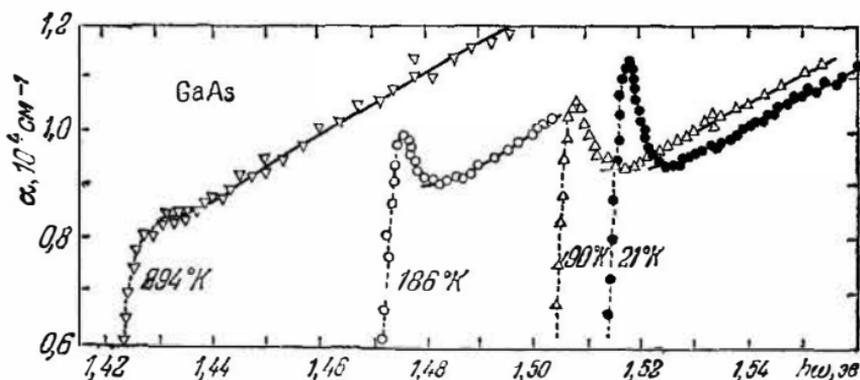


Рис 528. Спектры основного поглощения высокоомного арсенида галлия. Экспериментальные данные показаны точками, линии рассчитаны с учетом экситонного вклада [5.11]

потому что интенсивность поглощения, как и ранее, убывает $\propto 1/n^3$ и линии $n = 2, 3$ и т. д. дают исчезающе малый вклад в поглощение.

В области энергии

$$\hbar\omega_2 \approx E_{gi} - \frac{E_{ex}(k_n)}{n^2} + k\theta(k_n)$$

оптический переход на экситонный уровень сопровождается испусканием фонона $k\theta(k_n)$, и в спектре поглощения кристалла возникает ступенька.

При энергии $\hbar\omega \geq \hbar\omega_1$ и при $\hbar\omega \geq \hbar\omega_2$ поглощение растет пропорционально

$$[\hbar\omega - E_{gi} + E_{ex}(k_n) \mp k\theta(k_n)]^{1/2}.$$

Ступеньки при значениях энергии $\hbar\omega_1$ и $\hbar\omega_2$ отстоят друг от друга на величину $2k\theta(\mathbf{k}_n)$, и середина расстояния между ними соответствует энергии $E_{gi} - E_{ex}(\mathbf{k}_n)$.

Сравнивая структуру спектра поглощения (функция $\sqrt{a\hbar\omega}$) с участием только фононов без учета экситонных уровней под дном зоны проводимости (см. формулу (5.24) и рис. 5.23), видим, что вместо прямых линий, выходящих под разным наклоном (a_-) и (a_+) из точек, соответствующих энергии $E_{gi} - k\theta$ и $E_{gi} + k\theta$, учет экситонов приводит к возникновению ступенек в точках $E_{gi} - E_{ex}(\mathbf{k}_n) - k\theta$ и $E_{gi} - E_{ex}(\mathbf{k}_n) + k\theta$, т. е. почти в тех же точках, так как $E_{ex}(\mathbf{k}_n) \ll E_{gi}$; с другой стороны, сравнивая спектры поглощения с участием экситонов в прямых и непрямых переходах, видим, что вместо линий при прямых переходах спектр поглощения с участием фононов и экситонов представляет собой более плавную зависимость. Это объясняется тем, что участвующие в процессе фононы обладают в значительной степени произвольными волновыми векторами, поэтому переходы могут происходить в любую точку экситонной зоны.

Теперь необходимо рассмотреть вклад в поглощение переходов на несвязанные уровни

$$E = E_{gi} + \frac{\hbar^2 K^2}{2M} + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_*},$$

где $\mathbf{k} = \mathbf{k}_n$, а зона предполагается изотропной в окрестности \mathbf{k}_n .

Тогда выражение для коэффициента поглощения приобретает вид для $\hbar\omega \approx E_{gi}$

$$\alpha(\hbar\omega \approx E_{gi}) \propto \frac{1}{\hbar\omega} [\hbar\omega - E_{gi} - (-1)^i k\theta_b(\mathbf{k}_n)]^{3/2},$$

а в области $\hbar\omega \gg E_{gi}$

$$\alpha(\hbar\omega \gg E_{gi}) \propto \frac{1}{\hbar\omega} [\hbar\omega - E_{gi} - (-1)^i k\theta_b(\mathbf{k}_n)]^2.$$

Таким образом, для непрямых переходов с учетом взаимодействия электрона с дыркой спектр оптического поглощения кристалла представляет собой ступенчатую зависимость, причем при энергии вблизи ступеньки

($\Delta E = 0$, здесь $\Delta E = \hbar\omega - E_{gi} + E_{ex}(\mathbf{k}_n) - (-1)^l k\theta_b(\mathbf{k}_n)$) поглощение пропорционально $\sqrt{\Delta E}$, при больших значениях энергии ($\Delta E \geq 0$) поглощение $\propto (\Delta E)^{3/2}$, а затем, когда $\Delta E \gg 0$, поглощение $\propto (\Delta E)^2$, поскольку энергия связи электрон — дырка пренебрежимо мала по сравнению с энергией оптического возбуждения.

Запрещенные не прямые переходы. Спектральная зависимость коэффициента поглощения в этом случае имеет вид, аналогичный зависимости для разрешенных переходов, но степень при энергии возрастает на единицу. Таким образом, при переходах на связанные состояния экситона поглощение $\propto (\Delta E)^{3/2}$, в случае переходов на несвязанные состояния при $\Delta E \geq 0$ поглощение пропорционально $(\Delta E)^{5/2}$ и в области $\Delta E \gg 0$ поглощение пропорционально $(\Delta E)^3$.

Экспериментальные данные

Спектры поглощения. Германий. Теперь, после анализа основных закономерностей механизма не прямых переходов с учетом связанных и несвязанных состояний пары электрон — дырка, можно более детально рассмотреть экспериментальные спектры поглощения в области энергии, предшествующей началу прямых переходов.

В спектрах при высоких температурах наблюдаются две ступенчатые области, где поглощение резко возрастает при увеличении энергии, причем нижняя область при охлаждении образца до 90°K практически исчезает. Это позволяет с достаточным основанием утверждать, что поглощение в германии происходит в данной области энергий в результате не прямых переходов на экситонные уровни, расположенные под дном зоны проводимости при $\mathbf{k} = \mathbf{k}_n$.

Количественный анализ экспериментальных данных позволил написать эмпирические зависимости для разных участков спектра. Длинноволновый участок соответствует не прямым переходам в связанные состояния пары и представляется зависимостью

$$\alpha_1 = a' (\hbar\omega - E_1)^{3/2}.$$

где a' — некоторая не зависящая от $h\omega$, но зависящая от температуры величина; E_1 — энергия ступеньки.

Для области больших энергий эмпирическая зависимость $\alpha(h\omega)$ принимает вид

$$\alpha_2 = a [(h\omega - E_2)^{1/2} + b(h\omega - E_2 - 0,0010)^{1/2} + c(h\omega - E_2 - 0,0027)^{3/2}], \quad (5.30)$$

где b и c — константы; a — величина, не зависящая от $h\omega$, но являющаяся некоторой функцией температуры; E_2 — пороговая энергия; $0,0027 \pm 0,0004$ эв и $0,0010 \pm 0,0001$ эв — энергия основного и возбужденного состояний экситона. Первый и второй члены в (5.30) пропорциональны \sqrt{E} и соответствуют разрешенным переходам в основное и первое возбужденное состояния экситона, третий член содержит степень $3/2$, поэтому он соответствует переходам в несвязанные состояния пары электрон — дырка, которые отделены от основного состояния экситона энергией $E_{ex}(k_n) = 2,7 \pm 0,4$ мэв.

Фосфид галлия. Сложный характер спектров, показанных на рис. 5.24 для кристаллов GaP, полностью согласуется с теоретическими зависимостями для поглощения за счет непрямых переходов между экситонными уровнями. Эмпирическая формула, полученная на основании количественной обработки данных рис. 5.24, примет вид при 77 °К для компонента TA_α

$$\alpha = 2,73(h\omega - 2,310)^{1/2} + 1150(h\omega - 2,320)^{3/2},$$

где α — в $см^{-1}$, $h\omega$ — в эв. Из нее следует, что в GaP поглощение происходит в результате непрямых переходов на экситонный уровень с энергией связи 10 ± 1 мэв. Сложный анализ спектров рис. 5.24 позволил Дину и Томасу [5.14] получить обширные сведения также и о фононах.

ГЛАВА 6

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА СПЕКТР ОСНОВНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

§ 6.1. Переходы примесь — зона

До сих пор рассматривались механизмы поглощения в идеальной кристаллической решетке, т. е. решетке без инородных примесных атомов, неоднородностей, дефектов и т. д. В реальном кристалле всегда содержится некоторое количество тех или других нарушений идеальности, которые образуют в запрещенной зоне локальные уровни, если концентрация центров невелика. Оптические переходы электронов между этими уровнями и зонами приводят к появлению примесного поглощения, которое может занимать область частот вблизи ω_g или вдали от нее в зависимости от того, какой переход примесь — зона имеет место.

Если мелкий примесный уровень (т. е. уровень, лежащий вблизи края одной из зон) *нейтрален*, то под действием кванта излучения $h\omega \geq E_i$ электрон из валентной зоны будет заброшен на акцепторный уровень или электрон с донорного уровня будет заброшен в зону проводимости. Такие переходы сопровождаются поглощением в области частот между ω_i и ω_g . Здесь поглощение растет с уменьшением частоты, а затем резко обрывается при частоте $\omega \approx \omega_i$.

В области $\omega < \omega_i$ при достаточно глубоком охлаждении кристалла наблюдаются узкие полосы, связанные с переходами электронов между основным и возбужденными состояниями нейтрального атома примеси.

В том случае, когда мелкий уровень *ионизирован*, в области частот $\omega \leq \omega_g$ возникают полосы поглощения, вызванные переходами электронов из валентной зоны на уровни ионизирующих доноров вблизи дна

зоны проводимости или с уровнями ионизированных акцепторов вблизи потолка валентной зоны в зону проводимости.

На рис. 6.1 стрелками показаны три группы переходов. Цифрами 1_1 и 1_2 отмечены переходы электронов с уровня ионизированного акцептора в зону проводимости, цифрами 1_3 и 1_4 — переходы из валентной зоны на уровень ионизированного донора. Энергия этих переходов $\hbar\omega_1$ близка к ширине запрещенной зоны, так как, по условию, $E_A \approx E_D \ll E_g$, и поэтому полосы поглощения, связанные с этими переходами, образуют в длинноволновой части края основного поглощения «хвост» или ступеньку.

Цифрами 2_c и 2_v отмечены оптические переходы электронов (2_c) или дырок (2_v) в зону проводимости или валентную с уровнями нейтральных атомов донора или акцептора соответственно. Энергия этих переходов $\hbar\omega_2 \ll E_g$.

Серии стрелок 3_D и 3_A иллюстрируют оптические переходы электронов или дырок между основным и возбужденными состояниями нейтрального атома донора или акцептора соответственно. Область энергии, где эти переходы наблюдаются, $\hbar\omega_3 < |E_D|$ или $|E_A|$, $|E_D|$, $|E_A|$ — отсчитываются от края ближайшей зоны.

Область энергий $\hbar\omega \leq E_g$. Поскольку поглощение в этой области частот связано с переходами между ионизированным центром и зоной или наоборот, то представляет интерес предварительно познакомиться с образованием электронно-дырочной пары вблизи иона примеси, взаимодействие которой и заряженного донорного центра может быть представлено в виде [5.10]

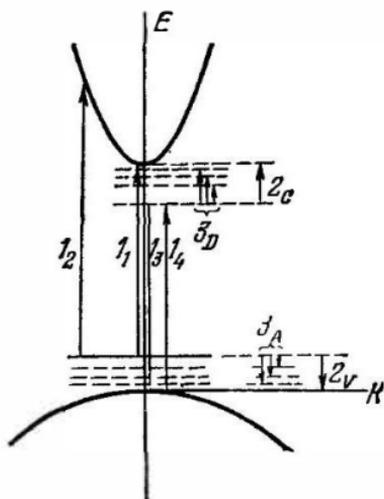


Рис 6.1. Схема возможных оптических переходов в примесном кристалле [8].

$$H' = -\frac{e^2}{\epsilon_s |r_n|} + \frac{e^2}{\epsilon_s |r_p|} - \frac{e^2}{\epsilon_s |r_n| r_p},$$

где за начало координат выбрано месторасположение примеси, ϵ_s — статическая диэлектрическая проницаемость, r_n , r_p и $(r_n - r_p)$ — радиусы-векторы электрона, дырки и электрон-дырочной пары соответственно. Для $|r_p| \gg |r_n|$ второй и третий члены исчезают, т. е. дырки экранируются. В этом случае

$$H' \approx - \frac{e^2}{\epsilon_s |r_n|},$$

и решение уравнения Шредингера для такого потенциала взаимодействия примет вид

$$\psi_{n'} = \exp(ik_m r_p) \Phi_l(r_n).$$

Эта волновая функция описывает свободную дырку с волновым вектором k_m и электрон, захваченный донором в локализованном состоянии l . Энергия фотона, соответствующая переходу электрона из точки с волновым вектором k_m валентной зоны на донорный уровень,

$$h\omega = E_l + E_m = E_g - E_D - E_v(k_m),$$

где E_D — энергия ионизации локализованного уровня, связанного с донорным центром, а $E_v(k_m)$ — энергия электрона с волновым вектором k_m в валентной зоне, отсчитываемая от потолка валентной зоны ($E_v(k_m) < 0$).

Аналогичным образом может быть получена энергия фотона, необходимая для переброса электрона в ионизированного акцептора в зону проводимости:

$$h\omega = E_g - E_A + E_c(k_l).$$

Интервал энергий фотонов, соответствующий поглощению, определяется величиной волнового вектора k_p в акцепторной волновой функции. Для основного s -состояния интервал k_p можно оценить из соотношения неопределенности. Величины k_p , для которых акцепторные волновые функции будут значительны, находятся в пределах обратного радиуса боровской орбиты акцепторного состояния

$$|k_{n0}| \equiv a_B^{-1},$$

поэтому область энергий с достаточно большим поглощением определяется границами

$$(E_g - E_A) < h\omega < (E_g - E_A + E_c(k_{n0})).$$

Для простейшего случая, когда в зоне проводимости закон дисперсии квадратичен

$$E_c(\mathbf{k}_{n0}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_{n0}^2}{2m_n}$$

и акцептор водородоподобен

$$E_A = \frac{\hbar^2}{2m_p} \left(\frac{1}{a_B} \right)^2 = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_{n0}^2}{2m_p},$$

неравенство приобретает вид

$$(E_g - E_A) < \hbar\omega < \left(E_g - \frac{m_n - m_p}{m_n} E_A \right).$$

Если $m_p \ll m_n$, левая и правая части здесь почти равны и поглощение имеет острый пик. С другой стороны, когда $m_p \gg m_n$, поглощение очень размазано и заходит в область основного поглощения. Существенное различие ширины полосы поглощения для переходов $E_A \rightarrow E_c$ и $E_v \rightarrow E_D$ иллюстрируется рис. 6.1. Примесный уровень схематически изображен горизонтальной прямой линией, длина которой в волновом пространстве равна \mathbf{k}_{n0} , поэтому рис. 6.1 соответствует условию $m_p > m_n$, когда кривизна зоны проводимости велика по сравнению с кривизной валентной зоны и донорные уровни изображены короткими линиями в \mathbf{k} -пространстве, а акцепторные — длинными.

Как видно на рис. 6.1, поглощение, вызванное переходами электронов с акцепторного уровня в зону проводимости, будет проявляться в виде широкой полосы, переходы же из валентной зоны на донорный уровень дадут в спектре узкую полосу, при условии, что концентрация доноров мала и они образуют в запрещенной зоне локальный энергетический уровень, а не примесную зону.

В реальном кристалле зоны могут быть мультиплетными, и волновая функция примеси содержит вклады из всех ветвей. Это приводит к усложнению структуры полос. Если запрещенная зона образована между экстремумами в разных точках волнового пространства (непрямая запрещенная зона), как, например, в германии.

то вертикальные переходы примесь — зона, показанные на рис. 6.1, невозможны.

Количественно спектр поглощения, связанного с переходами $E_A \rightarrow E_C$, представляется формулой

$$\alpha = \frac{AN_A}{1 + \exp [(E_A - E_F)/kT]} \frac{(\hbar\omega - E_g + E_A)^{1/2}}{\hbar\omega}. \quad (6.1)$$

которая справедлива для случая простого водородоподобного акцептора и параболической зоны проводимости при $m_p \gg m_n$ и расположении уровня Ферми E_F в окрестности E_A . Как видно из формулы (6.1), спектр примесного поглощения имеет ту же зависимость от частоты, что и поглощение, связанное с разрешенными прямыми межзонными переходами, только величина его значительно меньше основного и предшествует основному поглощению в шкале энергий фотонов. Отличие состоит еще и в том, что, кроме постоянного коэффициента A , включающего в себя матричный элемент межзонного перехода, мировые константы и эффективные массы в зонах, в формуле (6.1) содержатся концентрации акцепторных примесей N_A и температура T , поэтому примесное поглощение существенно изменяется с температурой и концентрацией примесей.

Экспериментальные результаты

Поскольку переходы примесь — зона сопровождаются небольшим поглощением, то они существенного вклада в диэлектрическую проницаемость не вносят и не проявляются в спектрах отражения. В германии и кремнии, где концентрация примесей может быть получена предельно низкой, эти переходы не обнаруживаются из-за непрямого запрещенного зазора. В соединениях A_4B_6 концентрацию неконтролируемых примесей не удастся уменьшить ниже 10^{17} см^{-3} , поэтому переходы примесь — зона также пока не наблюдались.

В соединениях A_3B_5 экспериментальные данные уже достаточно обширны для того, чтобы их можно было считать достоверными и обсуждать.

Сурьмянистый индий. На рис. 6.2 показан [5.10] спектр поглощения, связанный с переходами между акцепторной примесью цинка и зоной проводимости при

$\sim 10^\circ\text{K}$. Форма спектра согласуется с (6.1) и, положив $E_g = 0,2357$ эв, из (6.1) вычислили $E_A = 7,9$ мэв. Подобные ступеньки наблюдались в образцах n -типа при гелиевой температуре, когда они вырождены, поэтому поглощение соответствовало переходам, включающим примесный уровень вблизи валентной зоны, вероятно, акцептор. Это согласуется с выводами, основанными на форме спектра, поскольку имеется некоторая связь между величиной ступеньки и концентрацией ионизированных акцепторов.

Сурьмянистый галлий.

Спектры поглощения для GaSb [5.10] не содержат таких четких ступенек, которые предсказываются формулой (6.1), что, по-видимому, связано с большой концентрацией примесей ($\sim 10^{17}$ см $^{-3}$). С увеличением степени компенсации (подвижность падает) форма хвоста трансформируется в результате конкуренции двух уровней с энергиями 34 и 80 мэв. Из анализа температурной зависимости хвоста следует, что энергия второго уровня получилась несколько меньше (~ 70 мэв), однако, учитывая размазанность спектра, можно считать величины энергии ионизации акцепторных уровней достаточно надежными, тем более, что они согласуются с данными других методов определения E_A .

Второй, более глубокий энергетический уровень (0,07—0,08 эв) возникает (ионизируется) из-за сдвига уровня Ферми при сильной компенсации и повышении температуры. При низких температурах уровень Ферми опускается ниже этого глубокого уровня, если степень компенсации мала, и глубокий уровень в образовании хвоста не участвует. При большой степени компенсации даже при низкой температуре уровень Ферми располо-

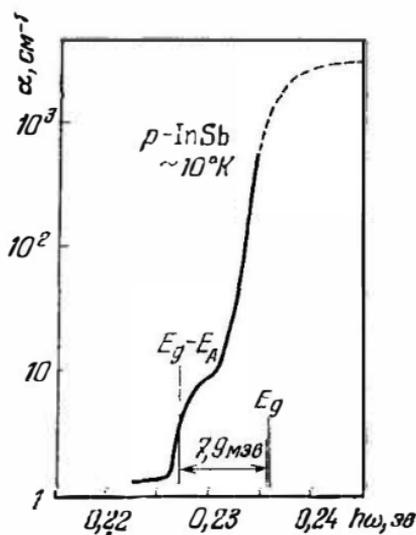


Рис. 6.2 Структура края основного поглощения примесного кристалла сурьмянистого индия ($p = 3,7 \cdot 10^{15}$ см $^{-3}$, $\mu = 5900$ см 2 /(в · сек) при 80 °К) [5.10]

жен выше глубокого уровня, который и определяет поглощение.

Арсенид галлия. Для изучения примесного поглощения вблизи края основного поглощения применялся [5.11] компенсированный полуизолятор, в котором концентрация носителей была менее 10^{10} см^{-3} , подвижность $5000\text{--}6000 \text{ см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек})$, что соответствует концентрации ионизированных примесей от $3 \cdot 10^{16}$ до 10^{17} см^{-3} . Поглощение измерялось в образцах различной толщины — от 6,5 до 2380 мкм. В области основного края поглощения зависело от толщины образцов, что связано с деформацией образцов толщиной 6,5 и 20,3 мкм подложкой, на которую они были наклеены, при охлаждении до $\sim 20^\circ \text{К}$. Свободные образцы образуют монотонный ряд экспериментальных точек во всей области энергий от 1,485 до 1,510 эв. Длинноволновый хвост, прилежащий к краю основного поглощения, соответствует энергии ионизации $E_A \approx 40 \text{ мэв}$. При исследовании образцов с различным содержанием примеси установлено, что при 294°К хвост имеет одну ступеньку, соответствующую энергии ионизации $E_{A1} \approx 0,70 \text{ эв}$, а при 21°К возникают еще две ступеньки с энергией ионизации примесных центров $E_{A2} \approx 0,47$ и $E_{A3} \approx 0,30 \text{ эв}$. Установлено также, что примесное поглощение увеличивается с ростом концентрации и температуры, но энергии ионизации E_{A1} , E_{A2} и E_{A3} от температуры не зависят. При высокой температуре основной вклад дает самый глубокий уровень, так как уровень Ферми находится выше него и концентрация примесей, соответствующая этому уровню, велика. Более четкий рельеф хвоста примесного поглощения при низкой температуре объясняется меньшим тепловым размытием распределения носителей в зонах.

Хвост примесного поглощения наблюдался также в InAs и InP . Анализ этого поглощения позволил установить в InAs уровни $\sim 0,04$ и $\sim 0,07 \text{ эв}$ выше валентной зоны. Для InP определены энергии уровней 0,02; 0,03 и 0,05 эв от краев запрещенного зазора.

Энергии ионизации уровней, определенных из примесного поглощения для различных материалов на основании формулы (6.1), вполне удовлетворительно согласуются с данными фотопроводимости, электролюминесценции, эффекта Холла и других экспериментов.

Область энергий $\hbar\omega \ll E_g$. Для мелких нейтральных примесных центров радиус орбиты электрона (для донора) или дырки (для акцептора) простирается на несколько постоянных решетки, и возмущение можно представить кулоновским потенциалом заряженного центра, находящегося в среде с диэлектрической проницаемостью кристалла. В случае простейших зон (изотропность эффективной массы, квадратичность закона дисперсии, одна ветвь в зоне) энергия ионизации атома примеси E_i водородоподобна, т. е.

$$E_i = \frac{m_*}{e_s} E_H,$$

где m_* — эффективная масса заряда в единицах массы свободного электрона; E_H — энергия ионизации атома водорода в вакууме.

Поглощение, вызванное переходами нейтральная примесь — зона ($2_c, 2_v$ на рис. 6.1), может быть вычислено по формуле [6.13]

$$\alpha = \frac{256\pi^2 e^2 h}{3cnm_*} \frac{N_i}{E_i} x^{-1/2} \xi(x), \quad (6.2)$$

где $\xi(x) = \frac{\exp(-4x \operatorname{arctg} x)}{1 - \exp(-2\pi x)}$, $x = \frac{\hbar\omega}{E_i}$.

Для области энергий $\hbar\omega \gg E_i$ формула (6.2) принимает более простой вид [48]

$$\alpha = \frac{5,26 \cdot 10^{-17} N_i}{nm} \frac{E_H}{E_i} \left(\frac{E_i}{\hbar\omega} \right)^{3,5}. \quad (6.3)$$

В реальном кристалле условия, поставленные при выводе формулы (6.2), не выполняются: эффективная масса — тензор, зоны мультиплетны и обладают неквадратичным законом дисперсии, поэтому формула (6.2) является лишь первым приближением для количественного описания поглощения, связанного с переходами зарядов между основным состоянием атома примеси в кристалле и зоной, т. е. с фотоионизацией атомов примеси.

Переходы между основным и возбужденными состояниями нейтрального атома примеси дают линейчатую структуру, подобную спектрам поглощения или излуче-

ния атомов в вакууме. Энергии и интенсивности линий в этом спектре определяются структурой зон кристалла, и поэтому их вычисление пока сделано для простейших зон.

Экспериментальные данные

Поскольку в случае оптической ионизации или возбуждения нейтрального атома примеси переход совершается между мелким уровнем и зоной или между основным и возбужденными состояниями атома, то такое поглощение может возникать в кристаллах, абсолютные экстремумы зон в которых находятся как в одной точке, так и в разных точках k -пространства. На рис. 6.1 показана схема уровней, образованных примесными центрами вблизи потолка валентной зоны простейшего вида, а также вблизи дна зоны проводимости для случая, когда волновые числа абсолютных экстремумов зон равны друг другу, т. е. $k_p = k_n$. Горизонтальными линиями показаны основное (сплошная) и возбужденные (штриховые) состояния атома примеси донора у дна зоны проводимости и акцептора у потолка валентной зоны. Уровни вблизи дна зоны проводимости имеют i -кратные вырождения, где i — число эквивалентных минимумов зоны проводимости. Вертикальными стрелками показаны возможные переходы электронов для донора и дырок для акцептора между основным и возбужденными состояниями, соответствующими линейчатому спектру, а также между основным состоянием и экстремумом зоны, что соответствует началу сплошного поглощения, быстро убывающего с ростом энергии согласно (6.3).

Германий. Примесями, дающими мелкие уровни в запрещенной зоне германия, являются атомы элементов III и V группы. Так как энергии ионизации этих атомов в кристалле германия малы (0,01—0,05 эВ), то наблюдение оптического поглощения, связанного с их возбуждением и ионизацией, проводится при низкой температуре (4,2°К) в области больших длин волн инфракрасного диапазона.

На рис. 6.3 показан [6.1] спектр поглощения кристалла германия с примесью мышьяка ($\sim 10^{16}$ см⁻³); на этом же рисунке отчетливо виден рост поглощения с увеличением длины волны до 90 мкм, а затем на фоне

резко уменьшающегося поглощения — четкие линии *A*, *B*, *C*, *E*, которые связаны с электронными переходами между основным $1s$ и возбужденными состояниями атома мышьяка $3p, \pm 1$; $2p, \pm 1$; $3p, 0$; $2p, 0$, где числа $\pm 1, 0$, сопровождающие основные термы p -состояния, означают магнитное квантовое число уровня. Коротковолновая область сплошного спектра с максимумом в

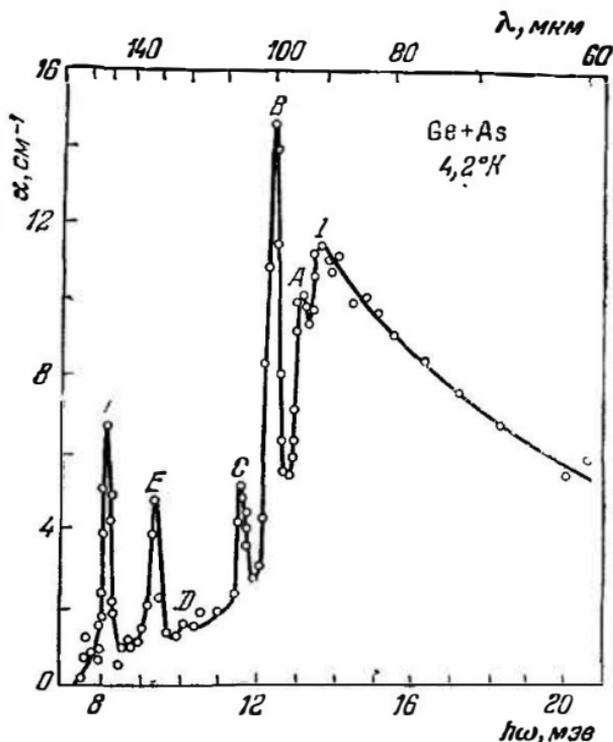


Рис 63. Спектр примесного поглощения германия с примесью атомов мышьяка [6.1].

точке *I* связана с фотоионизацией атома мышьяка, т. е. с переходом электронов с основного уровня в зону проводимости. Линии *A* и *C* наблюдаются в образцах с удельным сопротивлением $\rho \geq 1,5 \text{ ом}\cdot\text{см}$ при 300°K . Линия *B* расширяется с увеличением концентрации примеси. Линия *F* сильно изменяется от образца к образцу, поэтому не связывается с атомом мышьяка. Линия *D* из-за ее слабой интенсивности детально не исследовалась.

Спектры поглощения в области $\hbar\omega \ll E_g$ изучались также на образцах с примесью других донорных (*B*,

Sb, P) и акцепторных атомов. Получены обширные сведения о величинах энергии возбужденных состояний и энергии ионизации этих атомов, которые не всегда

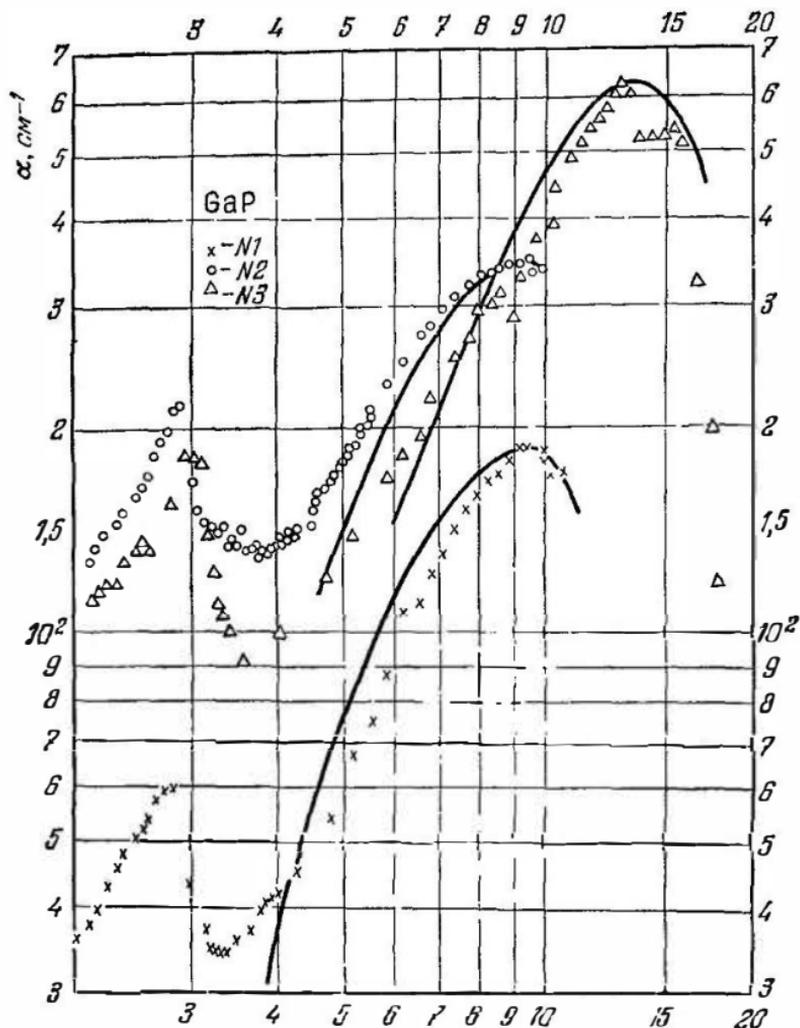


Рис. 6.4. Спектры примесного поглощения фосфида галлия, легированного теллуром или кремнием. Экспериментальные данные показаны точками, теоретические — сплошными линиями. Параметры образцов в табл. 6.1 [6.3].

удовлетворительно согласуются с простейшей теорией, не учитывающей сложности зон.

Кремний. В работе [6.2] получен спектр поглощения кристалла кремния, содержащего $\sim 1,8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ато-

мов бора. При $4,2^\circ\text{K}$ в области $h\omega < E_i$ наблюдается линейчатая структура, подобная структуре в спектре германия, которая связана с переходами электронов из основного $1s$ -состояния в возбужденные $2p$ -, $3p$ - и т. д. состояния атома бора. Примесное поглощение очень чувствительно к температуре образца, и при комнатной температуре линейчатая структура полностью исчезает, а сплошное поглощение сильно уменьшается. Температурная зависимость поглощения в (6.2) неявно учитывается зависимостью концентрации нейтральных атомов от температуры: чем ниже температура, тем больше нейтральных атомов. Размыв линий в спектре при повышении температуры связан с тепловым расширением возбужденных уровней.

На основании линейчатых спектров примесного поглощения в кремнии определены энергетические уровни акцепторов (B, Al, Ga, In) и доноров (P, As, Sb). Значения энергий ионизации, вычисленных из оптических спектров, хорошо согласуются с данными других методов, а точность их определения значительно выше.

Более тщательные спектроскопические исследования полос примесного поглощения в кремнии позволили разделить энергетические уровни, относящиеся к различным ветвям валентной зоны.

Так как валентная зона кремния образована из $3p$ атомных орбит, то две вырожденные при $\mathbf{k} = 0$ ветви $p_{3/2}$ легких и тяжелых дырок сопровождаются серией уровней $p_{3/2}$ (основного и возбужденного). Подобным образом отделенной спин-орбитальным взаимодействием ветви $p_{3/2}$ сопутствует серия $p_{1/2}$ уровней примесного атома. Эти энергетические уровни особенно отчетливо расшифровываются в спектрах кристалла, помещенного во внешнее поле (магнитное, деформации, электрическое и т. д.).

Фосфид галлия. На рис. 6.4 показаны [6.3] результаты исследований поглощения при 120°K в трех кристаллах фосфида галлия с примесью теллура или кремния. Концентрация электронов определялась из эффекта Холла в предположении, что фактор анизотропии и показатель рассеяния в коэффициенте Холла равны единице. Значения концентрации и энергии активации примесей, определенные из эффекта Холла, приведены

в табл. 6.1. На рис. 6.4 сплошными линиями показаны результаты расчета спектра поглощения по формуле (6.2), в которой представлялись такие величины энергии активации E_i и концентрации примеси N_i , чтобы согласие расчетных зависимостей с экспериментальными точками было наилучшим. Значения E_i и N_i , определенные таким способом, приведены в табл. 6.1, из которой видно, что согласие между холловскими и оптическими данными для E_i и N_i достаточно удовлетворительное, если учесть простоту модели, положенной в основу вывода формулы (6.2). Особенно хорошо согласуются данные для слабо компенсированных образцов 1 и 2. В области 4,5—7 мкм расхождение расчетных и экспериментальных зависимостей не удалось объяснить участием акустических фононов в переходах электронов между донорным центром и минимумом зоны проводимости в точке X_1 при разумных значениях константы деформационного потенциала.

Таблица 6.1 [6.3]

Энергия ионизации и концентрации примесей

E_i, N_i	Метод	Образцы		
		№ 1	№ 2	№ 3
$E_i, эв$	Оптика	$0,060 \pm 0,001$	$0,061 \pm 0,001$	$0,041 \pm 0,001$
	Холл	$0,060 \pm 0,001$	$0,060 \pm 0,001$	$0,050 \pm 0,001$
$N_i, см^{-3}$	Оптика	$8,5 \cdot 10^{17}$	$1,6 \cdot 10^{18}$	$2,4 \cdot 10^{18}$
	Холл	$7,5 \cdot 10^{17}$ (450 °К)	$1,3 \cdot 10^{18}$ (375 °К)	$1,2 \cdot 10^{18}$ (460 °К)

Сурьмянистый индий. Ввиду узости запрещенной зоны этого материала, энергия примесных центров здесь составляет несколько миллиэлектрон-вольт, поэтому полосы поглощения, соответствующие оптическим переходам между основным состоянием и зоной, а особенно между основным и возбужденными состояниями, лежат в далекой инфракрасной области. Второй экспериментальной трудностью является получение кристалла с низкой концентрацией свободных носителей; это необходимо для исключения поглощения на свободных носителях,

которое в области больших длин волн пропорционально концентрации свободных носителей и маскирует поглощение из-за переходов между основным и возбужденными уровнями примеси.

На рис. 6.5 показан [6.4] спектр поглощения в области длин волн 60—1000 мкм, полученный при 1,5°К для кристалла InSb с концентрацией свободных носителей $3,9 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Неконтролируемые примеси были компенсированы атомами цинка. Как показано на рис. 6.5, в области 150—190 мкм (8—6 мэв) спектр имеет линейчатую структуру, соответствующую переходам электронов с основного на возбужденные уровни примесных атомов. В кристаллах, компенсированных германием, спектры поглощения в этой же области длин волн имели аналогичную линейчатую структуру. Интенсивность линий резко уменьшалась при понижении концентрации примесных атомов. Сильное поглощение в области $\lambda < 70 \text{ мкм}$ соответствует полюсе остаточных лучей (решеточное поглощение).

На других материалах также изучалось поглощение в области малых энергий квантов; были обнаружены признаки механизма фотоионизации, однако спада поглощения в области $\hbar\omega < E_i$ в InAs и GaAs не наблюдалось.

§ 6.2. Переходы, включающие комплексы

Заряженные примесные центры (акцепторы и доноры), свободные носители (электроны и дырки) и связанные носители (экситоны), взаимодействуя друг с другом, могут образовывать комплексы. Если электроны и дырки взаимодействуют вблизи иона примеси, то такой

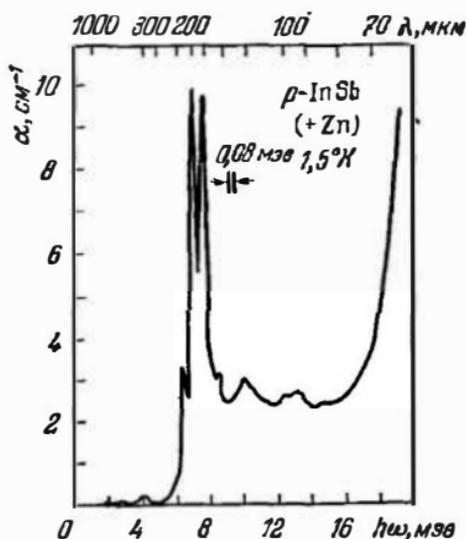


Рис. 6.5. Спектр примесного поглощения сурьмянистого индия, компенсированного цинком [6.4]

для мелких примесных центров, и при низкой температуре в длинноволновой области возникает рассмотренное выше поглощение, вызванное фотоионизацией примесных центров. На рис. 6.6 не показаны другие, менее возбужденные состояния нейтрального акцептора.

Уровень 2 на рис. 6.6 соответствует рождению нейтрального акцептор-экситонного комплекса (A^0, x), а уровень 3 — образованию связанного экситона вблизи нейтрального акцепторного центра. Таким образом, разность энергии уровней 3 и 2 представляет собой энергию диссоциации комплекса. Оптические переходы между уровнями $0 \rightarrow 2$ и $0 \rightarrow 3$ должны давать линии в спектре поглощения. В пределе $m_n/m_p \rightarrow \infty$ этот комплекс (A^0, x) — аналог водородоподобной молекулы, энергия диссоциации которой $E_d(A^0, x) = 0,35E_A$.

Нейтральный акцептор может иметь сродство к дырке или к электрону, что соответствует образованию комплексов A^+, e и (A^-, x) , энергии которых на рис. 6.6 показаны уровнями 4 и 5. Комплекс A^+, e — аналог водородоподобного иона, поэтому энергия сродства нейтрального акцептора к дырке $E_{aff}^+ = 0,055E_A$.

Возбуждение примесного центра с энергией $E \gg E_A$ приводит к рождению связанных электрон-дырочных пар, и уровни такого возбуждения лежат вблизи края зоны. При энергии $E \geq E_g$ возникают свободные электрон-дырочные пары, что на рис. 6.6 изображено уровнем 6, соответствующим началу основного оптического поглощения. Уровни 5 и 6 разделены энергией сродства E_{aff}^- нейтрального акцептора к электрону, а уровни 6 и 3 — энергией связи экситона.

Если в кристалле находятся одновременно акцепторы и доноры, то диаграмма энергетических уровней, соответствующих различным донорно-акцепторным комплексам, подобна показанной на рис. 6.6, но количество уровней и их энергии зависят от конкретной зонной структуры кристалла.

Экспериментальные данные

Наиболее точные сведения об энергии уровней комплексов получены из спектров люминесценции различных полупроводниковых кристаллов. В спектрах

поглощения линии, связанные с комплексами, наблюдать труднее, так как необходимы тонкие образцы, поскольку линии ожидаются в области сильного поглощения, и низкие температуры для исключения размыва линий, поэтому экспериментальные сведения о поглощении, связанном с возбуждением комплексов, еще весьма ограничены.

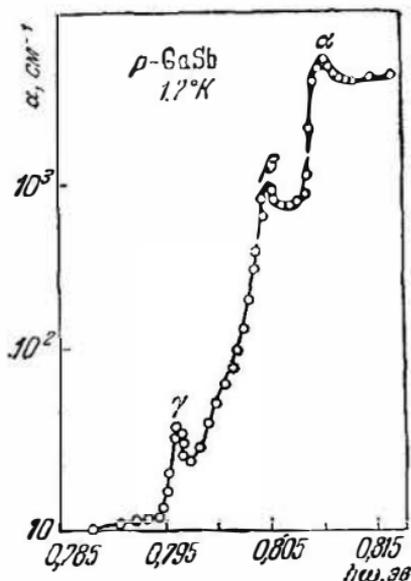


Рис. 6.7. Структура края основного поглощения сурьмянистого галлия. Пик α соответствует экситонному поглощению; β и γ — возбуждению экситон-примесного комплекса [6.5].

Сурьмянистый галлий. Спектр поглощения, показанный на рис. 6.7, получен [6.5] при $1,7^\circ\text{K}$ для образца $p\text{-GaSb}$ с концентрацией дырок $\sim 1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. В области сильного поглощения ($\alpha > 10^3 \text{ см}^{-1}$) видны две четкие линии α и β . На краю основного поглощения видна третья линия γ . Линия α является экситонной, в то время как β и γ связаны с примесями и их форма сильно меняется от образца к образцу, в которых предполагается различие концентрации примесей. Пики β и γ не могут быть представителями экситонной серии

α -линии, так как они отделены от α -линии энергией 5,1 и 14,2 мэв, в то время как энергия связи экситона в GaSb оценена $\sim 2,8 \text{ мэв}$, а существование других экситонных серий, связанных с различными группами зон, предполагается маловероятным.

Линии β и γ нельзя приписать и к переходам из валентной зоны в узкие донорные состояния вблизи дна зоны проводимости, так как из-за малой эффективной массы электронов ($\sim 0,05m_0$) энергия этих гипотетических донорных уровней должна быть значительно меньше, чем разность энергий между линиями α , β и γ .

Все это указывает на то, что линии β и γ связаны с возникновением экситон-примесных комплексов, хотя связать положение линий β и γ (5,1 и 14,2 мэв) с уров-

ниями энергии, соответствующими конкретной модели комплекса, пока однозначно невозможно, поскольку установить какую-либо корреляцию между концентрацией примесей и формой линий не удалось, так как они наблюдаются только в нелегированных образцах с концентрацией примесей $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Фосфид галлия. В этом кристалле основное поглощение начинается с непрямых переходов, как обсуждалось выше (см. рис. 5.24), и поглощение, соответствующее связанным экситонным состояниям, проявляется в виде ступенек. В области более низких энергий в спектре поглощения наблюдаются линии, положение которых и величина поглощения в них зависят от степени легирования образцов. Это позволяет заключить, что линии поглощения связаны с комплексами примесь — экситон. Поскольку в комплексе состояния дискретны, то поглощение проявляется в виде линий, а не ступенек, как это наблюдается при непрямых межзонных переходах с участием экситонов. Спектр состоит из одной линии без учета фонона, который дает слабые максимумы, связанные с излучением одного или нескольких фононов. Энергия диссоциации комплекса равна 24 мэв. Две дополнительные полосы, наблюдаемые при $\sim 2,32 \text{ эв}$ и $1,6^\circ \text{К}$ приписываются комплексу, включающему экситон, связанный с вышележащим минимумом зоны проводимости при $k=0$, и ионизированный донор с энергией связи $\sim 0,4 \text{ эв}$.

§ 6.3. Спектр основного поглощения сильнолегированных полупроводников

Теоретический анализ края основного поглощения сильнолегированных полупроводников очень сложен, так как при высокой концентрации примесных центров одного типа (доноров или акцепторов), когда $N^{1/2}a_0 \gg 1$, где $a_0 = \frac{4\pi^2 e_s \hbar^2}{m_0 e^2}$ — радиус первой боровской орбиты оптические переходы между краями зон невозможны.

Эффект Бурштейна — Мосса. При введении в кристалл большого количества примесных центров энергетические уровни, соответствующие атомам примесей, расширяются, образуют примесную зону, которая для

мелких уровней сливается с краем основной зоны, и в запрещенной зоне образуется хвост функции плотности состояний, как показано на рис. 3.11, а уровень Ферми заходит глубоко в основную зону (проводимости — для n -типа, валентную — для p -типа). В этом случае оптические переходы из валентной зоны в зону проводимости возможны лишь на уровни, расположенные вблизи и выше уровня Ферми, согласно функции плотности состояний [5.10]

$$g(E) = g_0(E) [f_v(E_v - E_F) - f_c(E_c - E_F)],$$

где $g_0(E)$ — плотность конечных состояний без учета их занятости; $f_v(E_v - E_F) = f_v$ и f_c — вероятности заполнения одноэлектронных состояний. Для вырожденного материала с простейшими зонами (сферические изоэнергетические поверхности, квадратичный закон дисперсии) фактор населенности $[f_v - f_c]$ при $T = 0^\circ\text{K}$ принимает вид

$$[f_v - f_c] = \begin{cases} 0, & k < k_F; \\ 1, & k > k_F. \end{cases}$$

В этом случае все уровни вплоть до уровня Ферми E_F полностью заняты (k_F — волновой вектор, соответствующий уровню Ферми) в зоне проводимости или свободны в валентной зоне. Сумма всех занятых состояний равна концентрации носителей (электронов или дырок) и для зоны со сферическими изоэнергетическими поверхностями может быть выражена формулой

$$N = \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{4}{3} \pi k_F^3.$$

Оптические межзонные переходы возможны при энергии квантов

$$h\omega \geq h\omega_{\min} = E_g + \frac{\hbar^2}{2m_*} k_F^2 = E_c(k_F) - E_v(k_F). \quad (6.4)$$

Здесь $m_* = \frac{m_n m_p}{m_n + m_p}$ — приведенная эффективная масса. Эта формула соответствует 0°K . При $T > 0^\circ\text{K}$ прямые межзонные переходы начнутся при энергии фотонов, несколько меньшей, чем $h\omega_{\min}$ из (6.4), которая в случае

$T > 0^\circ\text{K}$ соответствует $[f_v - f_c] = 1/2$ и отличается от энергии начала переходов на величину $\sim 4kT$.

N-материал. В случае простейших зон коэффициент поглощения имеет следующую зависимость от волнового вектора:

$$\alpha(\mathbf{k}) = \alpha_0(\mathbf{k}) [f_v - f_c] = \alpha_0(h\omega) \left\{ 1 + \exp \left[\frac{E_F - E_c(\mathbf{k})}{kT} \right] \right\}^{-1}, \quad (6.5)$$

где $\alpha_0(h\omega)$ — коэффициент поглощения невырожденного полупроводника; E_F — уровень Ферми, отсчитанный от дна зоны проводимости.

Соотношение (6.5) может быть записано в несколько иной форме, если ввести новую независимую переменную $\alpha(\mathbf{k})/\alpha_0(\mathbf{k}) = \alpha/\alpha_0 = \kappa$, которую затем подставить в закон сохранения энергии для оптического перехода

$$h\omega(\mathbf{k}) = E_g + E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}).$$

Тогда

$$h\omega \left(\frac{\alpha}{\alpha_0} \right) = E_g + E_c \left(\frac{\alpha}{\alpha_0} \right) \left[1 - \frac{E_v(\mathbf{k})}{E_c(\mathbf{k})} \right]. \quad (6.6)$$

Определив $\alpha/\alpha_0 = \kappa$ из (6.5) и подставив в (6.6), получим

$$h\omega \left(\frac{\alpha}{\alpha_0} \right) = E_g + \left[E_F + kT \ln \left(\frac{\kappa}{1 - \kappa} \right) \right] \left[1 - \frac{E_v(\mathbf{k})}{E_c(\mathbf{k})} \right]; \quad (6.7)$$

после разложения в ряд выражение (6.7), при условии $0 < \kappa < 1$, принимает вид

$$h\omega(\kappa) \approx E_g + E_F \left[1 - \frac{E_v(\mathbf{k})}{E_c(\mathbf{k})} \right] + 2kT \left[(2\kappa - 1) + \frac{1}{3} (2\kappa - 1)^3 \right]. \quad (6.8)$$

Для $\kappa = 1/2$ уравнение (6.8) переходит в (6.6). Согласно (6.8) κ изменяется от 0 до 1 в интервале $\frac{1}{3} kT$. Если зоны имеют квадратичный закон дисперсии, то $\frac{E_c(\mathbf{k})}{E_v(\mathbf{k})} \rightarrow \frac{m_n}{m_p}$ и $1 - \frac{E_v(\mathbf{k})}{E_c(\mathbf{k})}$ не зависит от волнового числа \mathbf{k} .

В случае многодолинной зоны, состоящей из M эквивалентных эллипсоидов, концентрация электронов N будет равномерно распределена между M эллипсоидами

и край основного поглощения будет сдвинут в коротковолновую сторону слабее, чем для $M = 1$, при прочих равных условиях. Формулой (6.5) можно пользоваться и при $M > 1$, если записать ее в следующем виде [6.6]:

$$\alpha_N(\hbar\omega) = \alpha_0(\hbar\omega) \left\{ 1 + \exp \left[\frac{E_g + E'_F - \hbar\omega}{\left(1 + \frac{m_n}{m_p}\right) kT} \right] \right\}^{-1}, \quad (6.9)$$

где

$$E'_F = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{m_n} \left(1 + \frac{m_n}{m_p}\right) \left(\frac{3N}{8\pi M}\right)^{2/3}.$$

Здесь видно, что при $\hbar\omega = E_g + E'_F$ коэффициент поглощения $\alpha_N(\hbar\omega)$ сильнолегированного кристалла составляет $1/2$ от $\alpha_0(\hbar\omega)$ и с уменьшением температуры край оптического поглощения становится более резким.

Таким образом, из спектров основного поглощения сильнолегированных кристаллов с простыми зонами могут быть получены количественные сведения о числе эквивалентных эллипсоидов в зонах, т. е. о расположении экстремальных точек зазора в зоне Бриллюэна. На рис. 3.6 показаны абсолютные экстремумы в центре, а на рис. 3.7 — на краю зоны Бриллюэна, причем в обоих случаях экстремумы расположены друг над другом, т. е. между ними возможны прямые оптические переходы. В спектре основного поглощения чистого кристалла нельзя отличить эти два варианта экстремумов друг от друга, в то время как спектры основного поглощения вырожденных кристаллов позволяют непосредственно определить число эквивалентных минимумов, а следовательно, решить, какой из двух вариантов соответствует кристаллу.

Напомним, что спектр основного поглощения чистого кристалла позволяет судить об относительном расположении абсолютных экстремумов зон. Следовательно, изучение спектров основного поглощения в кристаллах с различной концентрацией электронов, от минимальной до максимальной, дает возможность определить величины и положения абсолютных экстремумов запрещенного зазора как относительно друг друга, так и в волновом пространстве зоны Бриллюэна. Необходимо оговориться, что такая возможность возникает в простом виде

лишь в случае, когда основной вклад в сдвиг края дает заполнение зоны носителями, а другими эффектами можно пренебречь.

Если зоны обладают неквадратичным законом дисперсии, т. е. эффективная масса на уровне Ферми больше, чем на две зоны, и растет с увеличением концентрации носителей в зоне, то формула (6.9) остается справедливой, если $\alpha_0(\hbar\omega)$ учитывает непараболичность зон, а m_n и m_p принимаются равными эффективным массам при волновом векторе k_F , соответствующем энергии Ферми в зоне проводимости.

Ситуация становится значительно более сложной, если валентная зона сильнолегированного полупроводника n -типа мультиплетная, как это установлено для Ge, Si, A_3B_5 и других кристаллов. В этом случае необходимо разделить поглощение на составляющие, соответствующие каждой серии зон, и применить (6.9) к каждой серии.

Поскольку в ветви V_1 эффективная масса дырок m_{p1} значительно больше, чем в ветви V_2 , то преобладающий вклад в поглощение будут давать переходы $V_1 \rightarrow C$ в области энергий $\hbar\omega > \hbar\omega_2$, однако при $\hbar\omega = \hbar\omega_2$ может наблюдаться ступенька, так как здесь в дополнение к поглощению за счет переходов $V_1 \rightarrow C$ возникает поглощение из-за переходов $V_2 \rightarrow C$. Переход $V_1 \rightarrow C$ с энергией $\hbar\omega'$ может дать в принципе вторую ступеньку в спектре поглощения, если $(\hbar\omega'_1 - \hbar\omega) > kT$, что в действительности трудно выполнить, так как анизотропия ветви V_1 даже в InSb очень незначительна.

Необходимо также учесть третью ветвь V_3 валентной зоны, отщепленную спин-орбитальным взаимодействием, переходы из которой также дают вклад в основное поглощение кристалла, если величина спин-орбитального расщепления $\Delta_{s.o.} > kT$.

В p -материале возможны оптические переходы с уровня Ферми дублетной анизотропной валентной зоны в зону проводимости. При величинах энергии $\hbar\omega \geq \hbar\omega_2$ поглощение связано с оптическими переходами электронов из ветви «легких» дырок V_2 в зону проводимости. В области больших энергий, когда $\hbar\omega \geq \hbar\omega_1$, в поглощение дают основной вклад оптические переходы из ветви тяжелых дырок в зону проводимости. Поскольку ветвь V_1

анизотропна, то $\hbar\omega_1 \neq \hbar\omega'_1$ и в принципе возможно возникновение ступеньки в спектре при энергии $\hbar\omega > \hbar\omega'_1$, если $(\hbar\omega'_1 - \hbar\omega_1) > kT$, что, как уже указывалось, трудно обеспечить практически.

Переходы $V_2 \rightarrow C$ соответствуют меньшему поглощению, чем $V_1 \rightarrow C$, и образуют длинноволновый хвост края основного поглощения.

Непрямые переходы. Если абсолютные экстремумы зон находятся в разных точках k -пространства, то вырождение электронного газа в многодолинной зоне также сопровождается сдвигом края основного поглощения в коротковолновую сторону. Этот сдвиг связан с заполнением нижних уровней долины носителями, что эквивалентно уменьшению числа пар состояний, между которыми возможны оптические переходы с участием фононов. Коэффициент поглощения (5.27) в этом случае уменьшается на величину

$$\xi_{\pm} = \left[1 - \frac{5}{\pi} \left(\frac{E_F}{\hbar\omega - E_{gi} \pm k\theta} \right)^{3/2} \right]$$

при условии, что справедливо неравенство

$$E_F \ll (\hbar\omega - E_{gi} \pm k\theta). \quad (6.10)$$

Здесь, как и ранее [см. формулы (5.17) — (5.27)], знаки «—» и «+» означают испускание и поглощение фонона соответственно. Предполагая, кроме того, что E_{gi} не изменяется с ростом концентрации носителей для области энергий, где поглощение света сопровождается как испусканием, так и поглощением фононов $k\theta$, спектральная зависимость коэффициента поглощения может быть представлена формулой

$$\alpha = \frac{A}{\hbar\omega} \left[\xi_+ \frac{(\hbar\omega - E_{gi} + k\theta)^2}{\exp(\theta/T) - 1} + \xi_- \frac{(\hbar\omega - E_{gi} - k\theta)^2}{1 - \exp(-\theta/T)} \right], \quad (6.11)$$

или, учитывая (6.10), (6.11) можно упростить [6.7]:

$$\alpha \approx \alpha'_0 \left[1 - \frac{5}{\pi} \left(\frac{E_F}{\hbar\omega - E_{gi} - k\theta \operatorname{th} \frac{\theta}{2T}} \right)^{3/2} \right],$$

где α'_0 — коэффициент поглощения чистого кристалла, вычисляемый по формуле (5.27) для непрямых межзонных переходов; A — некоторая константа, включающая

мировые постоянные, матричный элемент взаимодействия краев зон для непрямого перехода и другие характеристические параметры кристалла.

Рассеяние на примесях. Второй причиной, влияющей на поглощение при не прямых переходах в сильнолегированном кристалле, является рассеяние на примесях, которое может сообщить электрону недостающий импульс, необходимый ему при не прямом оптическом переходе. Для упругого рассеяния (энергия электрона не изменяется) коэффициент поглощения представляется формулой

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{A_{\text{пр}} N_{\text{пр}}}{\hbar\omega} (\hbar\omega - E_{gi})^2,$$

где $A_{\text{пр}}$ — некоторая константа; $N_{\text{пр}}$ — концентрация атомов примеси; E_{gi} — ширина непрямого зазора, так как для сильнолегированного полупроводника правило отбора $k_i = k_f$ не имеет смысла, поскольку электрон при рассеянии на примеси существенно изменяет свой импульс.

Формула для суммарного поглощения сильнолегированного кристалла для не прямых переходов с учетом рассеяния на примесях в области энергий $\hbar\omega \geq (E_g + 4kT)$ примет вид [6.7]

$$\alpha_{\text{сумм}} = \frac{A_{\text{пр}} N_{\text{пр}} + A}{\hbar\omega} \left(\hbar\omega - E_{gi} - \frac{Ak_0}{A_{\text{пр}} N_{\text{пр}} + A} \text{th} \frac{\theta}{2T} \right)^2,$$

откуда следует, что зависимость $(\alpha_{\text{сумм}} \hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$ является прямой линией, пересекающей ось энергии в точке

$$\hbar\omega = E_{gi} + \frac{Ak_0}{A_{\text{пр}} N_{\text{пр}} + A} \text{th} \frac{\theta}{2T},$$

положение которой сдвигается в коротковолновую сторону при увеличении концентрации примесей. Прямая линия зависимости $(\alpha_{\text{сумм}} \hbar\omega)^{1/2} \propto \hbar\omega$ также смещается в сторону меньших энергий при увеличении концентрации примесей, а ее наклон $(A_{\text{пр}} N_{\text{пр}} + A)^{1/2}$ увеличивается.

Кулоновское взаимодействие. Учет электрон-электронного рассеяния и кулоновского взаимодействия приводит к существенным изменениям функции плотности состояний на краях зазора, которые соответствуют

образованию «хвостов» плотности состояний, как указывалось в § 3.2, с экспоненциальным убыванием плотности конечных состояний вглубь запрещенной зоны. Оптические переходы между параболической частью одной зоны и хвостом другой зоны приводят к сдвигу края основного поглощения в длинноволновую сторону, где поглощение описывается формулой правила Урбаха [6.14, 6.15]

$$\frac{d(\ln \alpha)}{d(h\omega)} = \frac{1}{kT}.$$

Более тщательное исследование [6.14] края основного поглощения неупорядоченных полупроводниковых систем показало, что в длинноволновой области поглощение

$$\alpha \propto \exp(h\omega/E_0),$$

где E_0 — некоторая характеристическая энергия, которая при высоких температурах пропорциональна температуре ($E_0 \approx kT$), что указывает на определяющую роль фононов, а с понижением температуры E_0 стремится к величине, не зависящей от температуры и пропорциональной концентрации примесей ($E_0 \propto N^{0,4}$).

Сдвиг края основного поглощения в длинноволновую сторону можно формально связать с уменьшением запрещенной зоны. Величина сужения

$$\Delta E = E_{gN} - E_{g0}$$

зависит от расположения экстремума относительно центра зоны Бриллюэна и для экстремума при $k = 0$

$$\Delta E_1 = -2 \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \frac{e^2 N^{1/3}}{\epsilon_s}, \quad (6.12)$$

а в случае многодолинной зоны

$$\Delta E_M = -2 \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \frac{e^2 N^{1/3}}{\epsilon_s} \frac{(KM)^{2/3}}{[K(1-K)]^{1/2}} \arctg \sqrt{\frac{1-K}{K}}, \quad (6.13)$$

таким образом,

$$\frac{\Delta E_M}{\Delta E_1} = \frac{(KM)^{2/3}}{[K(1-K)]^{1/2}} \arctg \sqrt{\frac{1-K}{K}}.$$

Здесь M — число эквивалентных долин; $K = m_l/m_t$, m_l и m_t — продольная и поперечная составляющие эллип-

соида эффективной массы, ϵ_s — статическая диэлектрическая проницаемость.

Поскольку величины K и M больше единицы, то $\Delta E_M / \Delta E_1 > 1$, другими словами, для многодолинной зоны сужение больше, чем для однодолинной.

Экспериментальные данные

Спектры поглощения. Германий. Зона проводимости германия имеет два минимума, причем абсолютный минимум, четырежды вырожденный при отсутствии внешних полей, находится на $\sim 0,15$ эв ниже минимума в центре зоны Бриллюэна, поэтому изучение оптических спектров основного поглощения сильнолегированного германия позволяет исследовать изменение с легированием одновременно обоих минимумов.

Минимум при $k = 0$. Результаты исследования влияния сильного легирования на структуру края оптического поглощения, связанного с прямыми межзонными переходами при 77°K , показаны на рис. 6.8 [6.8]. Образцы n -Ge были легированы сурьмой и мышьяком до концентрации от 10^{13} до $1,5 \cdot 10^{18}$ см^{-3} . Толщина свободных образцов была ~ 10 мкм. Поскольку при 77°K все электроны находятся в абсолютном минимуме, то в минимуме при $k = 0$ электронов нет и эффект Бурштейна — Мосса отсутствует. На рис. 6.8 видно, что с ростом концентрации примесных центров экситонный пик расширяется, а затем исчезает. Поглощение в области $\hbar\omega > E_g$ с ростом концентрации также уменьшается до величины, характерной для чистого кристалла без учета кулоновского взаимодействия носителей. Критическая концентрация примесей, при которой экситонные особенности в спектре поглощения исчезают, оказывается равной $\sim 10^{16}$ см^{-3} .

Спектры, соответствующие $N_D = 2 \cdot 10^{17}$ и $1,5 \cdot 10^{18}$ см^{-3} , удовлетворительно согласуются с формулой (5.13), которая не учитывает взаимодействия электронов и дырок. Точки пересечения этих прямых с осью энергий соответствуют ширине запрещенной зоны. На рис. 6.8 видно, что с ростом концентрации примесей энергия запрещенной зоны уменьшается. При концентрации примесей $1,5 \cdot 10^{18}$ см^{-3} $\Delta E = -1,1 \cdot 10^{-2}$ эв в согласии с величиной,

вычисленной по формуле (6.12). Прямая 6 на рис. 6.8 соответствует случаю, когда носители инжектировались в объем кристалла светом.

На рис. 6.9 показаны [6.9] спектры основного поглощения при $4,2^\circ\text{K}$ для образцов Ge, более сильно легированных мышьяком с концентрацией от $5 \cdot 10^{18}$ до

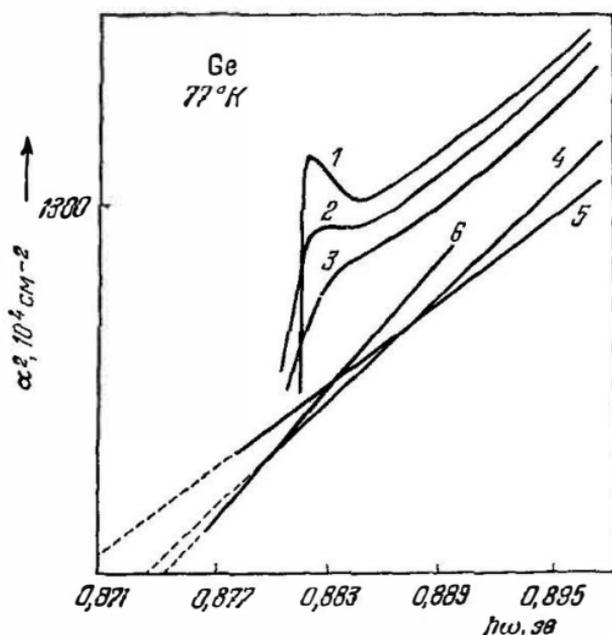


Рис. 6.8 Влияние концентрации примесей на структуру края основного поглощения германия [6.8] с N_d (в см^{-3}): 1— 10^{13} ; 2— $2 \cdot 10^{15}$; 3— $8 \cdot 10^{15}$; 4— $2 \cdot 10^{17}$; 5— $1,5 \cdot 10^{18}$; 6—световая инжекция.

$4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Видно, что край поглощения, связанного с прямыми межзонными переходами, сдвигается в длинноволновую сторону, причем величина сдвига $\Delta E_1 \propto N_{As}^{1/2}$, в согласии с формулой (6.12).

Чтобы более детально анализировать слабое поглощение [6.9], на рис. 6.10 экспериментальные данные для образцов Ge с примесью атомов фосфора (от $2,4 \cdot 10^{18}$ до $4,3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ — некомпенсированные образцы 2—6), мышьяка и галлия ($N_{As} = 2,9 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $N_{Ga} = 1,8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ — компенсированный образец), полученные при 80°K , построены в масштабе $\sqrt{\alpha(\omega)} \propto h\omega$; на этом же рисунке изображен также спектр для чистого образца (концен-

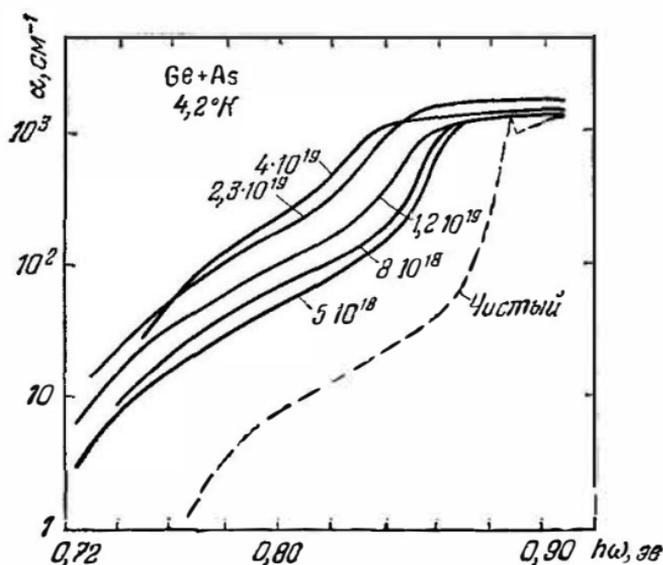


Рис. 6.9. Спектры края основного поглощения германия, сильно легированного мышьяком [6.9].

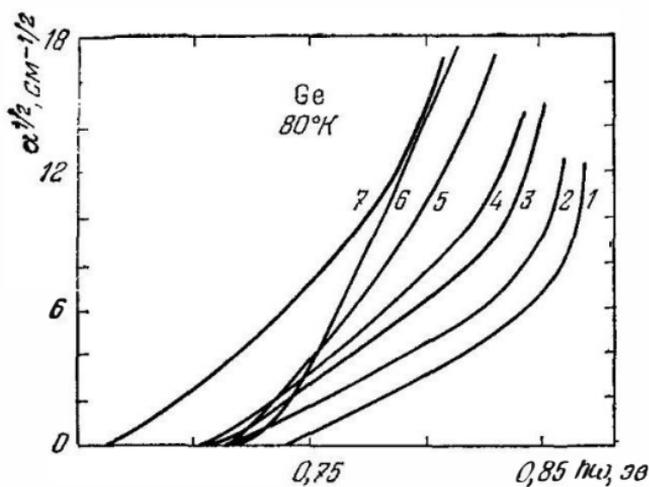


Рис. 6.10. Спектры края основного поглощения германия, сильно легированного фосфором, мышьяком и галлием [6.9]:

1 — чистый; 2 — $2,4 \cdot 10^{18}$ (P); 3 — $4,5 \cdot 10^{18}$ (P); 4 — $9,6 \cdot 10^{18}$ (P); 5 — $1,95 \cdot 10^{19}$ (P); 6 — $4,3 \cdot 10^{19}$ (P); 7 — $1,1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (As + Ga).

трация примесей 10^{14} см^{-3}). На рис. 6.10 показаны две особенности: 1) поглощение сильнолегированных некомпенсированных образцов более резко зависит от энергии квантов, чем для чистого образца; 2) поглощение у всех компенсированных образцов начинается примерно при одной и той же энергии квантов, в то время как у некомпенсированного образца начало поглощения сдвинуто в длинноволновую сторону. Это указывает на значительное уменьшение запрещенной зоны с легированием. Например, для образца 6 ширина запрещенной зоны E_{gi} уменьшилась на 80 мэв. Уменьшение пропорционально корню кубическому из общей концентрации примесных атомов $\Delta E_{gi} \sim (N_D + N_A)^{1/3}$ и не зависит от концентрации электронов.

Энергетические зазоры для прямых E_{gd} и непрямых E_{gi} межзонных переходов примерно одинаково зависят от общей концентрации акцепторов и доноров в кристалле германия в интервале 10^{18} — $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Кремний. Край основного поглощения Si располагается в области, трудной для экспериментальных исследований, поэтому имеющиеся результаты менее однозначны, чем для германия. В работе [6.7] получены зависимости энергии сужения запрещенной зоны, вычисленные по формулам (6.12), (6.13) и определенные экспериментально из спектров основного поглощения образцов кремния, легированного бором, фосфором и мышьяком с концентрацией от $\sim 10^{18}$ до $1,2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Экспериментальные зависимости $\Delta E_{gi} \propto N_{np}^{1/3}$ пересекают ось абсцисс в точке, соответствующей минимальной концентрации примесей $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$, при которой наблюдался эффект сужения запрещенной зоны

Экспериментальная зависимость $\Delta E_{gi} \propto N_{np}^{1/3}$ имеет наклон, одинаковый с теоретическим для p -типа и несколько меньший для n -типа, в то время как по абсолютной величине ΔE_{gi} , определенная из спектров поглощения, значительно меньше расчетной ΔE_{gi} .

Сурьмянистый индий n -типа. Эффективная масса электронов в этом соединении на дне зоны проводимости мала, и, несмотря на сильную неквадратичность закона дисперсии, заполнение зоны электронами происходит быстро—уже при концентрации электронов $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ энергия Ферми становится близкой к E_g , поэтому в

n -InSb было впервые обнаружено явление сдвига края основного поглощения в коротковолновую сторону, получившее название эффекта Бурштейна — Мосса.

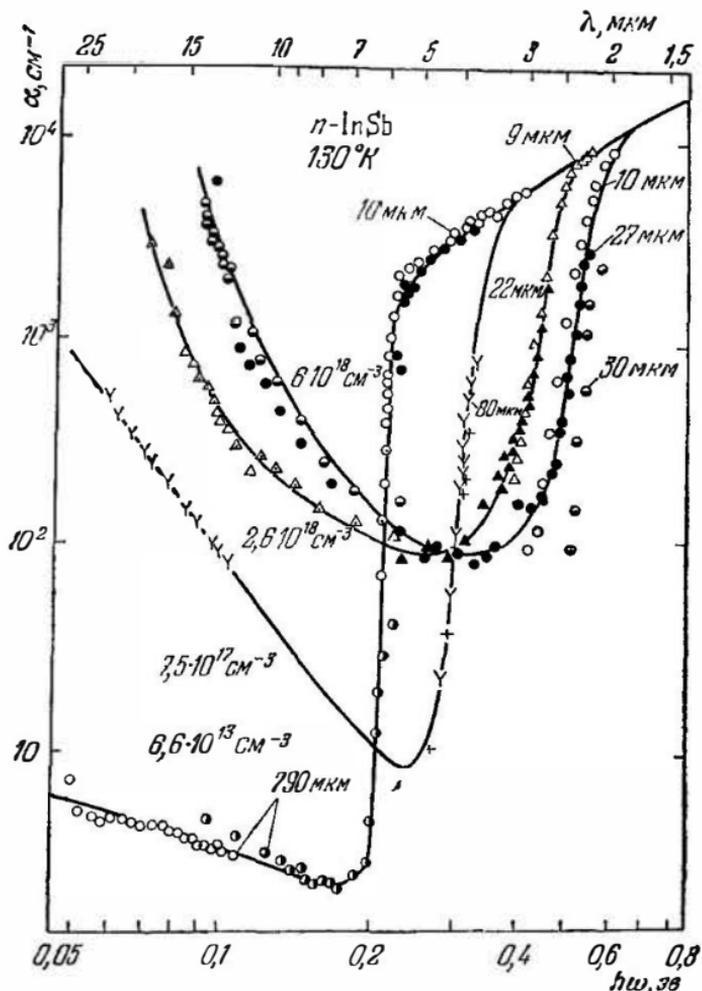


Рис. 6.11. Спектры поглощения электронного сурьмянистого индия при температуре 130°K [5.8].

На рис. 6.11 показаны [5.8] спектры поглощения при 130°K , полученные на образцах n -InSb с концентрацией примесей от $6,6 \cdot 10^{13}$ до $6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Сплошные линии проведены через экспериментальные точки для наглядности. В коротковолновой области отчетливо виден сдвиг края основного поглощения в сторону больших энергий квантов. Поскольку чистые образцы имели толщины от

10 до 750 $\mu\text{м}$, то основное поглощение было исследовано вплоть до энергии $\hbar\omega \approx 0,4$ эв. В области еще больших энергий получено хорошее согласие с экстраполированным ходом поглощения в собственных образцах и в образцах с концентрацией электронов $2,6 \cdot 10^{18}$ и $6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, наименьшие толщины которых были 9 и 10 $\mu\text{м}$, что свидетельствует о надежности результатов в этой области длин волн. Экспериментальные точки для трех образцов разной толщины, приготовленные из слитка с концентрацией электронов $6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, как показано на рис. 6.11, несколько расходятся, что, по-видимому, связано с неоднородностью образца, поскольку перемещение светового зонда по образцу приводило к смещению края поглощения.

Для количественного анализа края основного поглощения на рис. 6.12 точками показаны [5.8] результаты (при 293°K), полученные вычитанием поглощения свободными носителями (экстраполированное поглощение из длинноволновой области).

Спектральная зависимость поглощения для собственного образца вычислялась по формуле (5.16), причем постоянная A' определялась экспериментально из данных рис. 6.12 для $\hbar\omega = 0,5$ эв, E_g (293°K) = 0,18 эв и оказалась равной $1,31 \cdot 10^4 \text{ эв}^{-1/2} \cdot \text{см}^{-1}$. На этом же рисунке $\alpha_0(\hbar\omega)$ показана сплошной линией 1, а тонкой линией — результаты расчета Кейна. Штриховая линия соответствует экспериментальным результатам Фэна. Как видно (рис. 6.12), расчетные зависимости хорошо согласуются друг с другом, что подтверждает справедливость (5.16) для определения основного поглощения в полупроводниках с неквадратичным законом дисперсии в зоне проводимости.

Зависимости основного поглощения от энергии для сильнолегированных образцов рассчитывались по формуле (6.9), где неквадратичность закона дисперсии в зоне проводимости дополнительно учтена применением величин эффективной массы электронов, определенных экспериментально на уровне Ферми. При вычислении энергии E'_F по формуле (6.9) число эквивалентных минимумов полагалось равным единице. На рис. 6.12 для образца с концентрацией электронов $6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ показаны три расчетные кривые: a_4 соответствует условию пренебре-

жения массой электронов по сравнению с массой дырок ($m_n \ll m_p$), и кривая a_4 значительно расходится с экспериментальными точками; кривая b_4 вычислена в предположении, что масса дырок в валентной зоне $m_p = 0,18m_0$,

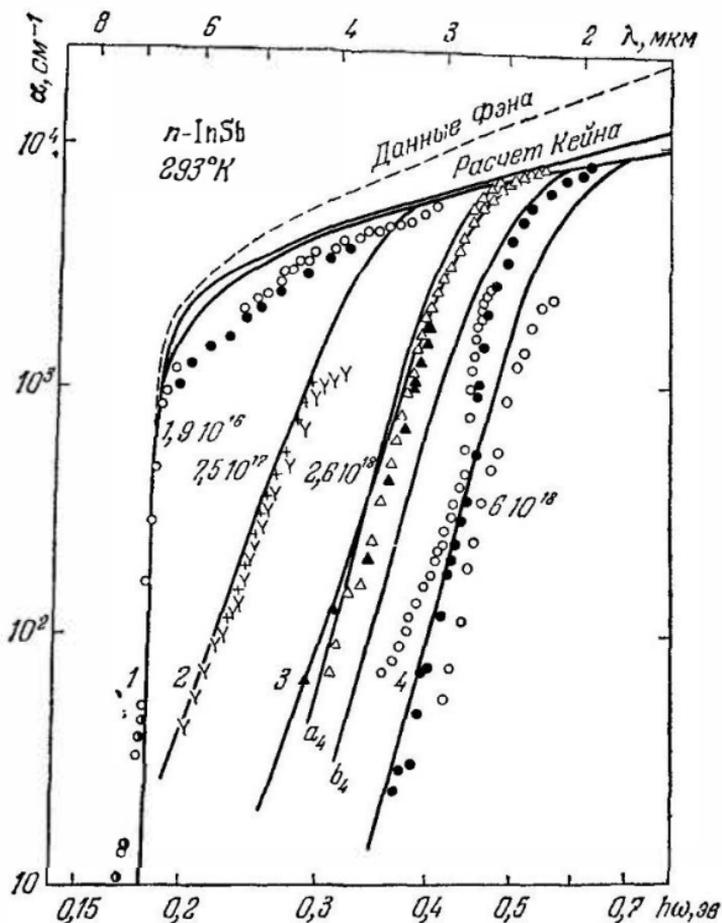


Рис. 6.12. Спектры основного поглощения электронного сурьмянистого пндия при комнатной температуре [5 8].

а приведенная масса $m_* = \frac{m_n m_p}{m_n + m_p} = 0,042 m_0$. Эта кривая расположена ближе к экспериментальным точкам, но все же существенно расходится с ними из-за того, что эффективная масса электронов на уровне Ферми превышает среднюю эффективную массу плотности состояний в зоне проводимости. Кривая 4 вычислена на основании значений E_F , определенных двойным графическим

интегрированием зависимости эффективной массы электронов на уровне Ферми от концентрации, и находится в хорошем согласии с экспериментальными данными.

Сравнение края основного поглощения при 293 и 130°К показывает, что при 293°К он более пологий и хорошо согласуется с формулой (6.9), поскольку при повышении температуры увеличивается размыв электронного распределения возле уровня Ферми.

В спектрах основного поглощения при 293 и 130°К не наблюдалась ступенька, соответствующая началу переходов из зоны легких дырок, которые при высоких температурах маскируются в связи с тепловым разбросом электронов в зонах. Такие ступеньки наблюдаются лишь

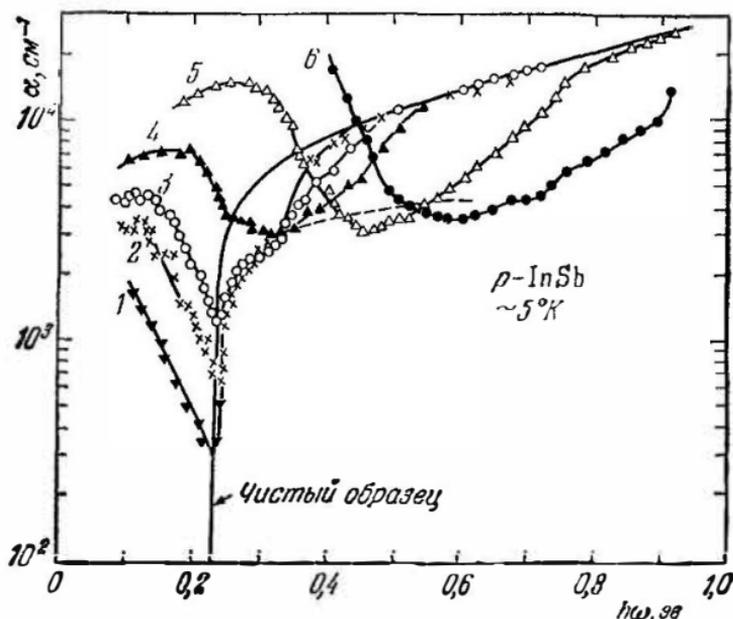


Рис. 6.13. Спектры поглощения дырочного сурьмянистого индия при 5°К с различными концентрациями дырок [6.10]: 1— $5,5 \cdot 10^{17}$; 2— $9,0 \cdot 10^{17}$; 3— $1,56 \cdot 10^{18}$; 4— $2,6 \cdot 10^{18}$; 5— $9,4 \cdot 10^{18}$; 6— $2,0 \cdot 10^{19}$ см⁻³.

при температурах ниже 4,2°К. При анализе этих ступенек вычислена эффективная масса дырок $m_{v2} = 0,012m_0$.

Сурьмянистый индий p-типа. Спектры поглощения выродненных образцов дырочного сурьмянистого индия при $\sim 5^\circ\text{K}$ показаны [6.10] на рис. 6.13, где видно проявление двух механизмов поглощения. В длинноволновой

области поглощение происходит на свободных дырках и за счет оптических переходов внутри валентной зоны. В коротковолновой области край основного поглощения сдвигается в сторону больших энергий с увеличением концентрации дырок в валентной зоне и структура края значительно более сложная, по сравнению с n -InSb, что связано с конкуренцией переходов $V_1 \rightarrow C$ и $V_2 \rightarrow C$.

На рис. 6.13 для образца с концентрацией дырок $1,56 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ штриховой линией показано поглощение, связанное с переходами $V_2 \rightarrow C$, на которое при $h\omega > 0,33 \text{ эВ}$ накладывается поглощение из-за переходов $V_1 \rightarrow C$, и в спектре отчетливо видна ступенька. Для более сильно легированных образцов спектры основного поглощения усложняются из-за наложения внутризонных переходов $V_2 \rightarrow V_1$ на переходы $V_1 \rightarrow C$ и $V_2 \rightarrow C$. Поскольку эффективные массы дырок сильно отличаются по величине, переходы $V_1 \rightarrow C$, связанные с тяжелыми дырками, определяют сдвиг края основного поглощения в коротковолновую сторону.

Усложнение структуры основного поглощения может быть объяснено анизотропией валентной зоны.

Усложнение структуры основного поглощения может быть объяснено анизотропией валентной зоны.

Арсенид галлия. На рис. 6.14 показаны [6.11] спектры сравнительно слабого поглощения ($\alpha < 10^3 \text{ см}^{-1}$) достаточно чистого (концентрация электронов $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$) и сильнолегированных образцов (с концентрацией электро-

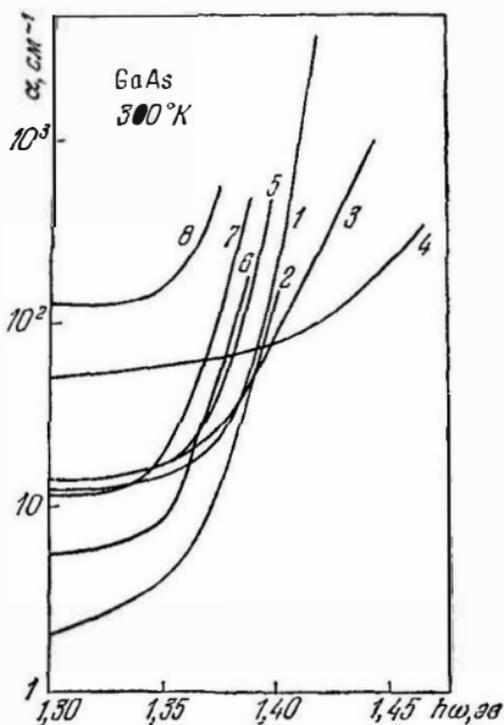


Рис. 6.14. Спектры края основного поглощения арсенида галлия с различными концентрациями электронов [6.11]: 1— $1 \cdot 10^{16}$; 2— $2,5 \cdot 10^{17}$; 3— $3 \cdot 10^{18}$; 4— $7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и дырок: 5— $3 \cdot 10^{16}$; 6— $5 \cdot 10^{17}$; 7— $8 \cdot 10^{17}$; 8— $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

нов до $7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и концентрацией дырок до $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) GaAs при комнатной температуре. В образце с концентрацией дырок $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, кроме атомов цинка, содержались атомы олова ($\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$) в качестве компенсирующей примеси. Согласно рис. 6.14 край основного поглощения у сильнолегированных образцов *n*-типа смещается в коротковолновую сторону. Количественный анализ [6.12] этого сдвига показал, что для согласования с экспериментальными данными, кроме эффекта заселенности уровней, необходимо учесть сужение запрещенной зоны.

Это сужение отчетливо проявляется в спектрах основного поглощения сильнолегированных образцов *p*-типа, край у которых сдвинут в длинноволновую сторону потому, что проникновение уровня Ферми в валентную зону ничтожно из-за большой эффективной массы тяжелых дырок. Форма края основного поглощения у сильнолегированных образцов *p*-типа близка к той, которая наблюдается у чистого образца, а это указывает на то, что поглощение здесь определяется межзонными переходами без участия примесных уровней.

Результаты более детального исследования [6.11] хвоста ($\alpha < 10^3 \text{ см}^{-1}$) основного поглощения при 77°К для компенсированных образцов показаны на рис. 6.15. Образцы 1—4 были легированы теллуром с концентрацией $(7\text{—}8) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Образцы 2—4 компенсированы цинком. Образец 2 был *n*-типа с концентрацией электронов при комнатной температуре $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Образцы 3 и 4 были *p*-типа с концентрацией дырок при 293°К $3,4 \cdot 10^{17}$ и $7,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. На рис. 6.15 стрелкой показано также значение энергии максимума в спектре излучения диода из GaAs с примесью атомов Te (концентрация $8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$).

Главная особенность данных рис. 6.15 — сдвиг хвоста основного поглощения в длинноволновую сторону у компенсированных образцов. Наибольший сдвиг наблюдался у почти точно компенсированного образца 2. Наклон хвоста также зависел от степени компенсации, и наименьший наклон был у образца с максимальной степенью компенсации (образец 2). Увеличение поглощения при малых энергиях в компенсированном материале количественно лучше согласуется с поглощением за счет

переходов на пустые уровни донорной примесной зоны, чем на уровни дна зоны проводимости. Для $N_D = 7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ донорная примесная зона $\sim 25 \text{ мэв}$ ниже края зоны проводимости. Для $\alpha \approx 100 \text{ см}^{-1}$ разделение между 2 и 5 зависимостями $\sim 20 \text{ мэв}$. Сдвиг края в коротковолновую сторону в перекомпенсированном материале (образцы 3 и 4) объясняется началом вырождения

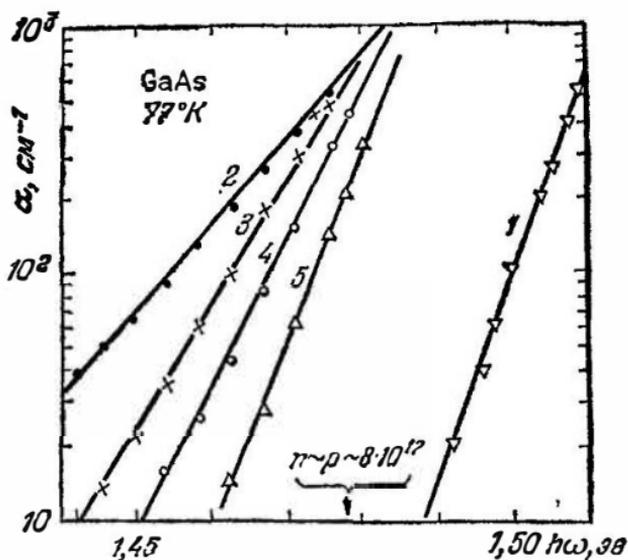


Рис. 6.15. Спектры края основного поглощения арсенида галлия, легированного теллуром $N_{\text{Te}} \approx 7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и цинком [6.11]: 1 — легирован только теллуром; 2 — $n \approx 10^{16}$; 3 — $p \approx 3,4 \cdot 10^{17}$; 4 — $p \approx 7,5 \cdot 10^{17}$; 5 — $p \approx 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

за счет увеличивающегося расширения акцепторных уровней. Зависимость наклона хвоста отражает изменение плотности состояний внутри акцепторной примесной зоны. Для $N_A \approx 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ширина этой зоны $\sim 25 \text{ мэв}$.

Сернистый свинец *n*-типа. Спектры поглощения для четырех образцов *n*-PbS с концентрацией электронов от $\sim 10^{18}$ до $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ показаны на рис. 6.16 для 293 и 130°K в области длин волн от 1,5 до 13 $\mu\text{м}$ [5.8]. Длинноволновая область поглощения, связанная с взаимодействием излучения и свободных носителей, будет обсуждаться ниже. В коротковолновой области спектр основного поглощения имеет три особенности: 1) край основного поглощения даже при комнатной температуре

у образцов с высокой концентрацией электронов существенно сдвинут в сторону больших энергий квантов; при охлаждении этот сдвиг еще более отчетлив; 2) температурный сдвиг основного края по величине и по знаку зависит от концентрации электронов. У наименее легиро-

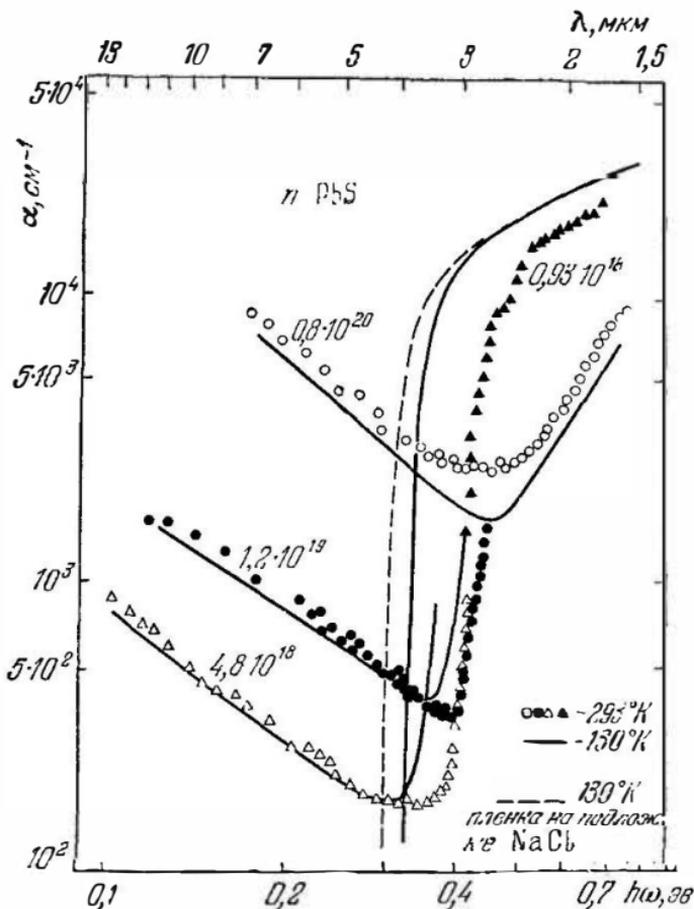


Рис. 6.16. Спектры поглощения электронного сульфида свинца [58].

ванного образца край при 130°K сдвинут в длинноволновую сторону по отношению к положению края при комнатной температуре, а у наиболее сильнолегированных — в коротковолновую; 3) для эпитаксиальной пленки ($N \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$) на подложке из каменной соли температурный сдвиг в длинноволновую сторону больше, чем для той же пленки в свободном состоянии (без подложки).

Для количественного анализа [5.8] зависимости структуры края основного поглощения от концентрации электронов в зоне проводимости на рис. 6.17 точками показаны значения поглощения, вычисленные на основании

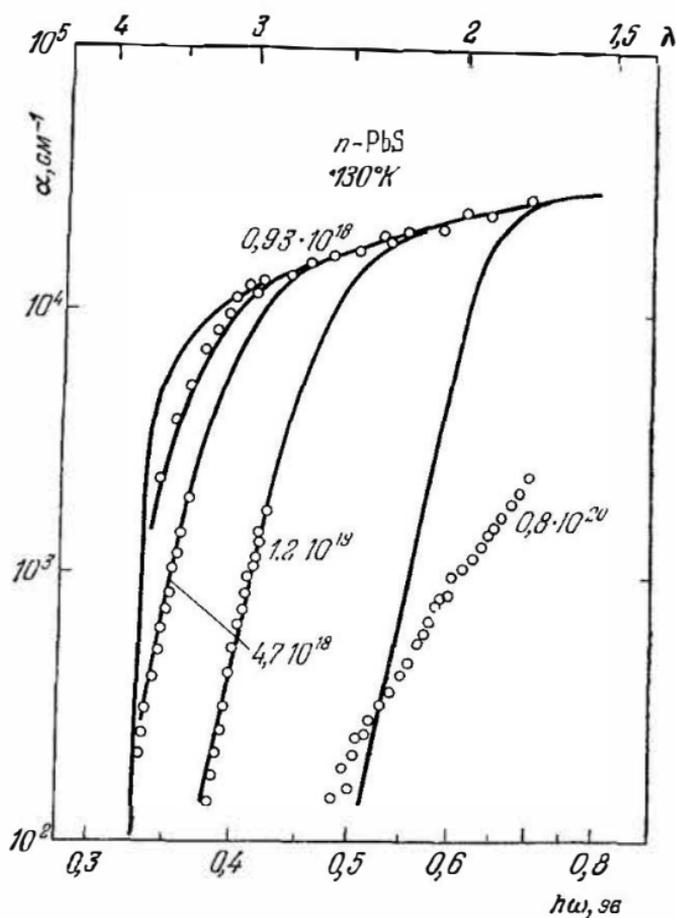


Рис. 6.17 Спектры основного поглощения электронного сульфида свинца [5.8].

экспериментальных спектров рис. 6.16 путем вычитания из поглощения при 130°K в области основного края экстраполированной величины поглощения свободными электронами. Сплошными линиями показаны теоретические зависимости $\alpha_N(h\omega)$, вычисленные по формуле (6.9), где $\alpha_0(h\omega)$ представлена в виде (5.16). Неквадратичность закона дисперсии в зонах учитывалась подстановкой в (6.9) для энергии Ферми E_F' величин эффектив-

ных масс электронов и дырок, соответствующих образцу с данной концентрацией носителей, определенных различными экспериментальными методами; из сказанного следует, что эффективные массы электронов и дырок при одном и том же значении волнового числа относительно экстремума зон близки по величине друг другу. На рис. 6.17 показаны результаты расчета $\alpha_N(h\omega)$ только для $M = 4$, поскольку другие значения M приводили к менее удовлетворительному согласию теоретических зависимостей с экспериментальными точками. Как видно из рис. 6.17, для концентрации электронов $0,93 \cdot 10^{18}$, $4,7 \cdot 10^{18}$ и $1,2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ согласие расчетных зависимостей $\alpha_N(h\omega)$ с экспериментальными данными вполне убедительное. Для образца с концентрацией $0,8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ расчетная зависимость $\alpha_N(h\omega)$ удовлетворительно согласуется со средним положением экспериментальных точек, которые, однако, образуют меньший наклон, чем следует из теории, учитывающей только заселенность уровней электронами. Отсутствие влияния охлаждения на крутизну зависимости $\alpha_N(h\omega)$, по-видимому, связано с существованием дополнительных механизмов поглощения. Учет кулоновского взаимодействия носителей и примесей в случае халькогенидов свинца (PbS, PbSe, PbTe и др.) дает незначительное сужение запрещенной зоны, так как величина статической диэлектрической проницаемости, определяющая, согласно (6.12), энергию сужения запрещенной зоны, в этих соединениях достигает 300—400 [3.8].

Температурная зависимость края основного поглощения чистого кристалла определяется, во-первых, расширением решетки при нагревании кристалла, во-вторых, изменением электрон-фононного взаимодействия, поэтому термический коэффициент расширения запрещенной зоны может быть записан в виде [6.13]

$$\frac{dE_g}{dT} = \left(\frac{dE_g}{dT}\right)_p + \left(\frac{dE_g}{dT}\right)_{\text{эфф}},$$

где

$$\left(\frac{dE_g}{dT}\right)_p = 2\beta (\pm C_n \pm C_p),$$

$$\left(\frac{dE_g}{dT}\right)_{\text{эфф}} = -\frac{4k}{9h^2 M_* v^2} (6\pi^{-4} V^2)^{1/2} (m_n C_n^2 + m_p C_p^2),$$

C_n, C_p — константы теории деформационного потенциала,

$$C_{n,p}^2 = 7,2 \cdot 10^{-5} \frac{C_u}{u_{n,p}} \left(\frac{m}{m_{n,p}} \right)^{1/2} T^{-1/2},$$

$C_u = \rho v^2$, ρ — плотность кристалла; v — скорость распространения звука в кристалле; $u_{n,p}$ — подвижность электронов или дырок; M_* — масса элементарной ячейки с объемом V ; β — термический коэффициент линейного расширения кристалла.

Первая составляющая $(dE_g/dT)_p$ может быть как положительной, так и отрицательной в зависимости от структуры зон, в то время как вторая составляющая $(dE_g/dT)_{\text{эфф}}$ отрицательна для всех кристаллов.

У германия, кремния, A_3B_5 первая составляющая всегда отрицательна, поэтому результирующий коэффициент dE_g/dT этих кристаллов меньше нуля и равен примерно $-4 \cdot 10^{-4}$ эв/град. У халькогенидов свинца $(dE_g/dT)_p$ положителен и преобладает по величине над $(dE_g/dT)_{\text{эфф}}$, поэтому результирующий коэффициент положителен и равен примерно $+4 \cdot 10^{-4}$ эв/град.

Более детальная теория термического коэффициента запрещенной зоны приводит к сложной зависимости E_g от температуры

$$E_g = E_{g0} - a \frac{T^2}{T + \theta}, \quad (6.14)$$

где $a = dE_g/dT$; θ — температура Дебая, поэтому при высоких температурах (100—1000°К), когда $T > \theta$, запрещенная зона изменяется с температурой линейно, в то время как при низких температурах $T < \theta$ E_g изменяется с температурой менее сильно, а в области глубокого охлаждения ($T < 10^\circ\text{К}$) $E_g \approx \text{const}$, т. е. E_g почти не зависит от температуры.

Выше, при анализе структуры края основного поглощения чистых кристаллов, были показаны экспериментальные зависимости $E_g(T)$ для германия (рис. 5.27), которые иллюстрируют сложную зависимость E_g от температуры.

В образцах со значительным заполнением зоны носителями оптические межзонные переходы при 0°К

начинаются при энергии $\hbar\omega = E_g + E'_F$, которая соответствует краю основного поглощения. Таким образом, в сильнолегированных образцах термический сдвиг края основного поглощения зависит не только от E_g , определяемой по формуле (6.14), но и от распределения носителей в зоне. Край основного поглощения при некоторой температуре приближенно соответствует энергии

$$\hbar\omega(T) \approx E_g(T) + E'_F - \Delta E_F, \quad (6.15)$$

где $\Delta E_F = E_F - \Delta E_c \approx 4kT$ характеризует величину хвоста функции распределения Ферми в предположении, что E_g и эффективные массы носителей m_n и m_p от температуры не зависят. Энергия E'_F здесь (6.15), как и ранее (6.9), складывается из энергии Ферми в зоне проводимости и энергии электрона в валентной зоне ΔE_V , примерно соответствующей волновому вектору \mathbf{k}_F уровня Ферми в зоне проводимости. Строго говоря, величина $\Delta E_V < (\Delta E_V)_F$, причем неравенство тем сильнее, чем выше температура кристалла. Это следует из закона сохранения импульса при прямом межзонном оптическом переходе.

Изменение энергии края основного поглощения при нагревании кристалла с учетом температурной зависимости энергетического зазора E_g между абсолютными экстремумами зон и эффективных масс электронов m_n и дырок m_p показано на рис. 6.18. Из этого же рисунка видно, что несмотря на значительное сужение запрещенной зоны E_g при охлаждении халькогенида свинца уровень Ферми E_F поднимается (из-за уменьшения эффективных масс носителей при понижении температуры) настолько сильно, к тому же распределение носителей вблизи уровня Ферми становится менее

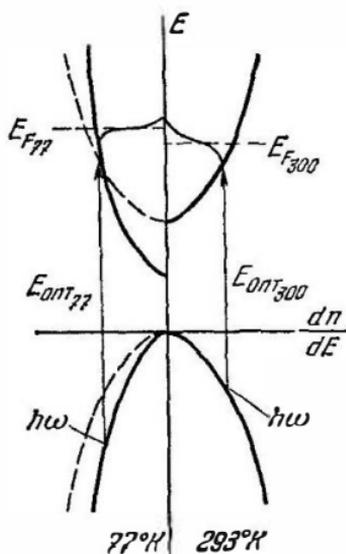


Рис. 6.18. Схема, иллюстрирующая конкуренцию трех механизмов, влияющих на термический сдвиг края основного поглощения: расширение запрещенной зоны (для соединений A_2B_6), увеличение эффективной массы носителей, опустошение состояний под уровнем Ферми при повышении температуры [8].

уровня Ферми E_F поднимается (из-за уменьшения эффективных масс носителей при понижении температуры) настолько сильно, к тому же распределение носителей вблизи уровня Ферми становится менее

размазанным (хвост распределения $\Delta E_F \approx 4kT$ при охлаждении становится короче), что энергия начала межзонных переходов $E_{\text{опт}}$ (77°K) превышает величину $E_{\text{опт}}$ (300°K).

Количественная зависимость края основного поглощения от температуры для образцов PbS с различным содержанием электронов в зоне проводимости вычисляется по формуле (6.9) и хорошо согласуется с данными эксперимента, если учесть температурные зависимости E_g , m_n и m_p .

Влияние подложки на величину термического сдвига края основного поглощения объясняется различием термических коэффициентов расширения материала подложки (NaCl) и сернистого свинца. Если пленка настолько тонкая, что обратной деформацией подложки можно пренебречь, то компоненты деформаций вдоль перпендикулярных направлений могут быть записаны в виде [6.6]

$$e_1 = e_2 = \int_{T_1}^{T_2} [\beta(T) - \beta_0(T)] dT,$$

где $\beta(T)$ и $\beta_0(T)$ — термические коэффициенты линейного расширения материала пленки PbS и подложки NaCl соответственно. Другие компоненты деформаций можно найти из соотношения между упругими постоянными кристалла c_{ij} и компонентами напряжений Q_j . Когда все компоненты деформации известны, разность сдвигов края оптического поглощения при охлаждении пленки на подложке и свободной пленки может быть вычислена по формуле

$$\delta E = \sum_{i=1}^6 e_i Z_i,$$

где Z_i — потенциалы деформации.

Спектры поглощения (рис. 6.16) получены для эпитаксиальной пленки PbS толщиной 5,8 мкм, выращенной на плоскости спайности [100] кристалла NaCl, поэтому $e_1 = e_2 = (s_{11} + s_{12})Q$, $e_3 = 2s_{12}Q$, а остальные компоненты равны нулю.

Так как изоэнергетические поверхности зоны проводимости являются эллипсоидами вращения вдоль

направлений $[111]$, то деформационные потенциалы $Z_1 = Z_2 = Z_3 = Z$, а следовательно,

$$\delta E = 2(s_{11} + 2s_{12})QZ.$$

После подстановки сюда величины δE , определенной экспериментально (на основании рис. 6.16), было получено значение деформационного потенциала $Z = 4,3$ эв при 77°K . Этот метод определения деформационного потенциала особенно удобно применять для хрупких материалов.

ГЛАВА 7

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СВЕТА СО СВОБОДНЫМИ НОСИТЕЛЯМИ

Когда энергия фотонов мала по сравнению с энергией запрещенной зоны, то одним из нескольких механизмов взаимодействия света с легированным полупроводником является передача энергии решетке через квазисвободные носители электрического заряда в зоне. Этот механизм поглощения аналогичен механизму возникновения сопротивления при прохождении по металлу электрического тока и заключается в том, что под действием электрического поля световой волны носитель заряда ускоряется, т. е. увеличивает свою кинетическую энергию, которая превращается в тепло в результате взаимодействия носителей заряда с нарушениями идеальности кристаллической решетки. Это вытекает из известного экспериментального факта, что свободные носители могут лишь рассеивать свет, но не поглощать его.

При квантовомеханическом анализе поглощения фотонов свободными носителями [7.1] предполагают, что процесс имеет две ступени. На первой электрон взаимодействует с фотоном (или дефектом решетки), на второй — с дефектом решетки (или с фотоном). Под дефектом решетки понимают нарушение периодичности, т. е. колебания решетки (фононы), примеси и т. п. Получаемые результаты при условии, что энергия фотонов меньше тепловой энергии электронов, т. е. $\hbar\omega \ll kT$, в первом приближении совпадают с расчетом по классической электронной теории, поэтому для простоты и наглядности познакомимся вначале именно с этими расчетами.

В электронной теории металлов [1.15] процесс взаимодействия свободных носителей с электромагнитной

волной анализируется на основании уравнения динамики

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = -m\omega_0^2 \mathbf{r} + e\mathbf{E}_0 \exp [i\omega t] - \frac{m}{\tau} \frac{d\mathbf{r}}{dt},$$

в котором первый член, соответствующий силе связи или квазиупругой силе, полагают равным нулю, так как $\omega_0 = 0$ для свободного электрона; второй член представляет собой внешнюю силу, действующую на электрон с частотой ω , здесь E_0 — амплитудное значение напряженности электрического поля волны; третий член — сила трения; τ — время релаксации.

Под действием этих сил свободный электрон совершает гармоническое колебание

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}_0 \exp [i\omega t]$$

с частотой ω вынуждающей силы, амплитуда которого равна

$$\mathbf{r}_0 = -\frac{e}{m} \mathbf{E}_0 [\omega(\omega + i\tau^{-1})]^{-1}.$$

Минус здесь означает антипараллельность векторов смещения и напряженности внешнего электрического поля.

Часть диэлектрической проницаемости кристалла, обусловленная свободными носителями, может быть вычислена на основании

$$\varepsilon \mathbf{E} = \mathbf{E} + e_0^{-1} \mathbf{P},$$

где вектор поляризации $\mathbf{P} = Ne\mathbf{r}$.

Таким образом,

$$\varepsilon_e(\omega) = 1 - \frac{Ne^2}{e_0 m_*} [\omega(\omega + i\tau^{-1})]^{-1},$$

а с учетом вклада межзонных переходов диэлектрическая проницаемость кристалла в области между краем основного поглощения ω_g и частотой продольных оптических колебаний решетки ω_l (т. е. $\omega_g > \omega > \omega_l$) равна

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \left[1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\tau^{-1})} \right] = \varepsilon_\infty \left[1 - \frac{\sigma_0}{\varepsilon_s \omega(\omega\tau + i)} \right].$$

Здесь $\omega_p^2 = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty} = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty m_*}$ — плазменная частота свободных носителей с эффективной массой m_* и concentra-

цией N ; $\sigma_0 = Ne^2\tau/m_*$ — вклад свободных носителей в удельную электропроводность кристалла.

В полупроводниковых материалах со значительной долей ионности в связях кристаллической решетки (соединения A_3B_5 , A_4B_6) диэлектрическая проницаемость в области частот, включающей полосу остаточных лучей, должна содержать вклад из-за непосредственного взаимодействия света с оптической ветвью колебаний решетки. Поэтому в простейшем случае для модели элементарного осциллятора

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \left[1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\tau^{-1})} + \frac{\omega_l^2 - \omega_t^2}{\omega_l^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \right],$$

где ω_l и ω_t — продольная и поперечная частота оптической ветви спектра колебаний решетки в центре зоны Бриллюэна; γ — феноменологический параметр затухания.

Если энергетические зоны электронов в экстремальных точках вырождены, т. е. содержат несколько типов свободных носителей, то

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon(\omega) &= \varepsilon_\infty \sum_j \left[1 - \frac{\omega_{pj}^2}{\omega(\omega + i\tau_j^{-1})} \right], \\ \omega_{pj}^2 &= \frac{e^2 N_j}{\varepsilon_\infty \varepsilon_0 m_j}, \end{aligned} \right\} \quad (7.1)$$

где j — номер ветви сложной зоны, состоящей из нескольких ветвей, вырожденных в экстремальной точке, как, например, в случае валентной зоны германия, кремния, соединений A_3B_5 , или невырожденных, как в случае зоны проводимости кремния, арсенида галлия, сурьмянистого галлия и др.; N_j и m_j — концентрация и эффективная масса носителей в j -й ветви. Высокочастотная диэлектрическая проницаемость ε_∞ включает все прямые межзонные переходы в данном кристалле, является характеристикой кристаллической решетки и в области $\omega_g - \omega_l$ от частоты почти не зависит, если рассматривать достаточно чистый кристалл. Плазменная частота ω_{pj} соответствует резонансной частоте колебаний электронного или дырочного (или того и другого

вместе) газа j -го сорта относительно неподвижного остова кристаллической решетки, состоящего из ионных остатков атомов.

Частота ω_P , как следует из сравнения формул (7.1) и (4.3), меньше частоты ω_{P0} в $\left(\frac{N_v e_\infty m_*}{N m_0}\right)^{1/2}$ раз и относится к инфракрасному диапазону.

Возьмем, например, электронный германий с концентрацией свободных носителей $N \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Здесь $m_* = 0,12m_0$; $\epsilon_\infty = 16$; $N_v \approx 10^{23} \text{ см}^{-3}$ — концентрация электронов в валентной зоне. Отсюда $\omega_{Pv} = 100\omega_P$. Частота ω_{Pv} соответствует энергии $\sim 10 \text{ эв}$, поэтому ω_P находится в области $0,1 \text{ эв}$, т. е. при длине волны $\sim 10 \text{ мкм}$.

Для случая простой зоны с одним типом носителей формула (7.1) упрощается, а вещественная и мнимая части диэлектрической проницаемости записываются в виде [7.1]

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon_\infty \left(1 - \omega_P^2 \left\langle \frac{\tau^2}{\omega^2 \tau^2 + 1} \right\rangle \right); \quad (7.2)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{\epsilon_\infty \omega_P^2}{\omega} \left\langle \frac{\tau}{\omega^2 \tau^2 + 1} \right\rangle, \quad (7.3)$$

где τ , подобно (7.1), является феноменологическим параметром, временем релаксации, учитывающим рассеяние энергии носителей при их взаимодействии с нарушениями идеальности кристаллической решетки.

Треугольные скобки, как обычно, означают усреднение по энергиям, поэтому окончательный вид (после усреднения) выражений (7.2) и (7.3) будет зависеть от механизма рассеяния энергии носителями заряда в кристалле.

Строго говоря, формулы (7.2) и (7.3) должны содержать члены, учитывающие взаимодействие электромагнитной волны с колебаниями решетки. Однако в кристаллах с малой долей ионности и с большой концентрацией свободных носителей этими членами с достаточной в практических задачах точностью можно пренебречь в области частот, прилежащей к ω_g , а не к ω_l . Более простой вид формулы (7.2) и (7.3) примут при $\omega^2 \tau^2 \gg 1$. Это условие достаточно хорошо выполняется в области частот между ω_g и ω_l для полупроводников

с высокой подвижностью носителей заряда. Например, для электронного германия с концентрацией электронов $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ подвижность $u_n \sim 1500 \text{ см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек})$ (эффективная масса электронов $m_n = 0,12m_0$), $\tau = u_n m_n / e \approx \approx 2 \cdot 10^{-13} \text{ сек}$. При длине волны $\lambda \approx 20 \text{ мкм}$ ($\omega \approx \approx 2 \cdot 10^{14} \text{ сек}^{-1}$) $\omega^2 \tau^2 \approx 400$, т. е. условие $\omega^2 \tau^2 \gg 1$ выполняется превосходно. Это вполне типичный пример, потому что для некоторых полупроводников (InSb, PbTe, HgTe электронного типа) $\omega^2 \tau^2$ может быть еще больше.

Таким образом,

$$\epsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \approx \epsilon_\infty \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right), \quad (7.4)$$

$$\epsilon_2(\omega) = 2nk \approx \frac{\epsilon_\infty \omega_p^2}{\omega^3 \langle \tau \rangle} = \frac{e e_\infty \omega_p^2}{u \omega^3 m_*}. \quad (7.5)$$

Из формулы (7.4) видно, что при частоте $\omega = \omega_p$ функция $\epsilon_1(\omega)$ имеет резонансную особенность, соответствующую металлическому отражению ($\epsilon_1(\omega) \rightarrow 0, R \rightarrow 1$), что и позволило величину ω_p назвать частотой плазменного резонанса, или плазменной частотой.

В области слабого поглощения, где $n^2 \gg k^2$ и показатель преломления слабо изменяется с частотой, (7.4) и (7.5) могут быть приведены к еще более простому виду

$$n^2 \approx \epsilon_\infty \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right), \quad (7.6)$$

$$k \approx \frac{e e_\infty \omega_p^2}{2\pi u \omega^3 m_*},$$

$$\alpha = \frac{2k\omega}{c} = \frac{e e_\infty \omega_p^2}{\pi c \omega^2 \langle \tau \rangle}. \quad (7.7)$$

Из формулы (7.6) следует, что в области частот $\omega_g < \omega < \omega_p$ показатель преломления n убывает обратно пропорционально квадрату частоты независимо от механизма рассеяния энергии носителями тока в полупроводнике, в то время как на частотную зависимость коэффициента поглощения, согласно формуле (7.7), решающее влияние оказывает механизм рассеяния энергии свободными носителями заряда в кристалле.

§ 7.1. Спектры отражения

Коэффициент нормального отражения $R(\omega)$ в общем случае комплексного показателя преломления связан с главными показателями преломления n и поглощения k формулой [2.13]

$$R(\omega) = \frac{[n(\omega) - 1]^2 + k^2(\omega)}{[n(\omega) + 1]^2 + k^2(\omega)}, \quad (7.8)$$

которая при условии $n^2 \gg k^2$ принимает вид (2.14)

$$R(\omega) \approx \left[\frac{n(\omega) - 1}{n(\omega) + 1} \right]^2. \quad (7.9)$$

Из этого выражения следует с учетом (7.6), что $R(\omega)$ минимален при частоте

$$\omega'_{\min} \approx \omega_p \sqrt{\frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_\infty - 1}}, \quad (7.10)$$

когда $n(\omega) = 1$, причем коэффициент отражения в минимуме $R_{\min} = 0$. При уменьшении частоты от ω'_{\min} до ω_p отражение резко увеличивается от 0 до 1. В области частот $\omega < \omega_p$, согласно (7.6), показатель преломления — мнимая величина, поэтому отражение от частоты не зависит и равно единице. Увеличение частоты в области $\omega_g > \omega > \omega'_{\min}$ соответствует росту отражения, которое при $\omega \rightarrow \omega_g$ достигает величины

$$R_\infty \approx \left(\frac{\sqrt{\epsilon_\infty} - 1}{\sqrt{\epsilon_\infty} + 1} \right)^2.$$

Формула (7.6) представляет большой практический интерес, поскольку она позволяет для полупроводников с высокой подвижностью носителей заряда экспериментально определять величину отношения концентрации носителей к их эффективной массе на основании частоты, соответствующей минимуму отражения, и ϵ_∞ . Величина ϵ_∞ определяется из этого же спектра отражения в области $\omega \rightarrow \omega_g$ или из спектра отражения чистого кристалла (с малой концентрацией свободных носителей заряда) того же полупроводника.

В сильнолегированных материалах, особенно p -типа, где подвижность носителей заряда невелика, приближения $\omega^2 \tau^2 \gg 1$ и $n^2 \gg k^2$ становятся несправедливыми.

Поэтому при анализе спектров отражения необходимо применять уравнение (7.2), из которого следует, что минимум отражения располагается при частоте $\omega_{\min} > \omega'_{\min}$ и $R_{\min} > 0$, причем $R_{\min} \propto \frac{m_*}{uN}$, т. е. чем меньше эффективная масса носителей и чем больше их концентрация и подвижность, тем меньше отражение при частоте ω_{\min} . Эта связь между глубиной и положением минимума в спектре отражения легированных образцов с концентрацией, подвижностью и эффективной массой носителей может быть использована для определения одной из трех величин, если известны другие. Поскольку концентрация и подвижность носителей достаточно надежно могут быть определены из электрических измерений, то из положения минимума в спектре отражения может быть вычислена эффективная масса по формуле Ляйдена [7.2]

$$m_*^3 - \frac{3\varepsilon_\infty - 1}{4\varepsilon_\infty(\varepsilon_\infty - 1)} \frac{\Omega^{-2} + 5 + 8\Omega^2}{1 + 3\Omega^2} C m_*^2 + \\ + \frac{3\varepsilon_\infty - 2}{2\varepsilon_\infty(\varepsilon_\infty - 1)^2} \frac{1 + 2\Omega^2}{1 + 3\Omega^2} C^2 m_* + \\ + \frac{C^3}{4\varepsilon_\infty(\varepsilon_\infty - 1)^2(1 + 3\Omega^2)} = 0, \quad (7.11)$$

которая получена на основании (7.2), (7.8) и (7.3) из условия $\frac{\partial}{\partial \Omega} R(\omega) = 0$ и в предположении, что время релаксации от частоты ω не зависит; частотная зависимость оптических констант задается лишь непосредственно величиной ω . Это допущение, впрочем, не налагает существенных ограничений, поскольку время релаксации τ зависит от температуры кристалла, структуры энергетической зоны, плотности нарушений идеальности решетки. Условие независимости времени релаксации от энергии эквивалентно замене $\langle \tau^{-1} \rangle$ на $\langle \tau \rangle^{-1}$, $\left\langle \frac{\tau}{\omega^2 \tau^2 + 1} \right\rangle$ на $\frac{\langle \tau \rangle}{\omega^2 \langle \tau \rangle^2 + 1}$ и т. д. В (7.11) m_* — эффективная масса носителей, $C = e^2 N (m_0 \varepsilon_0 \omega_{\min}^2)^{-1}$, $\Omega = \omega_{\min} \langle \tau \rangle$. Это кубическое уравнение относительно m_* решается методом последовательных приближений (итераций), причем

первое приближение определяется из (7.10), т. е. по формуле

$$m_{(1)} = \frac{e^2 N}{\epsilon_0 \omega_{\min}^2 (\epsilon_\infty - 1)}, \quad (7.12)$$

и используется для вычисления времени релаксации $\langle \tau \rangle = \mu m_{(1)} / e$.

Для образцов с большой подвижностью носителей, когда $\Omega > 10$, первое приближение эффективной массы, вычисленное по (7.12), в пределах погрешности эксперимента не отличается от величины, найденной по формуле (7.11).

Эта методика определения эффективной массы на основании положения плазменного минимума в спектре отражения, величины ϵ_∞ и концентрации носителей N , взятой из электрических измерений, в принципе не содержит погрешности, если:

1) время релаксации не зависит от энергии, что справедливо в случае рассеяния на нейтральных примесных центрах;

2) носители в зоне полностью вырождены, т. е. кинетическая энергия всех носителей может считаться равной (или близкой) энергии уровня Ферми E_F .

Погрешность метода не превышает 13%, если рассеяние носителей происходит:

на акустических фононах или дислокациях при любом вырождении электронного (дырочного) газа, при условии, что $\omega\tau \geq 1$. При $\omega\tau < 1$ эта величина погрешности возможна лишь в случае, когда приведенный уровень Ферми не ниже -4 ;

на оптических фононах при температуре выше дебаевской при любой степени вырождения и при любых значениях $\omega\tau$;

на ионизированных примесных центрах при условии полного вырождения.

Величина эффективной массы, определяемая из отражения, связана с характеристическими параметрами кристалла различными выражениями, вид которых зависит от закона дисперсии и структуры зоны. Рассмотрим несколько типичных случаев.

а) Зона простая, т. е. состоит из одной ветви; изоэнергетические поверхности — сферы, закон дисперсии

квадратичный. В этом случае

$$m_R = m_* = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right)^{-1} \quad (7.13)$$

не зависит от концентрации носителей в зоне и совпадает по величине с эффективной массой плотности состояний.

б) Зона состоит из двух простых ветвей (с массами m_1 и m_2 , причем $m_1 \gg m_2$), вырожденных в экстремальных точках, поэтому концентрации носителей в этих ветвях N_1 и N_2 связаны с эффективными массами носителей m_1 и m_2 соотношением $\frac{N_1}{N_2} = \left(\frac{m_1}{m_2} \right)^{3/2}$. В этом случае

$$m_R \approx \frac{m_1^{3/2} + m_2^{3/2}}{m_1^{1/2} + m_2^{1/2}}. \quad (7.14)$$

Знак приближенного равенства здесь возник благодаря упрощающему предположению, что полная концентрация носителей равна концентрации тяжелых носителей, т. е. носителей с массой m_1 . Структура подобного типа имеется в валентной зоне германия и соединений A_3B_5 . Формула (7.14) применима, когда заполнение зоны не слишком велико и уровень Ферми не заходит в третью ветвь, отщепленную благодаря спин-орбитальному взаимодействию.

в) Изоэнергетические поверхности — эллипсоиды вращения относительно осей высшей симметрии, m_t и m_l — поперечная и продольная составляющие эффективной массы, $K = m_l/m_t$. В этом случае

$$\frac{1}{m_R} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{m_t} + \frac{2}{m_l} \right), \text{ т. е. } m_R = \frac{3m_t}{2K + 1}, \quad (7.15)$$

которая связана с массой плотности состояний m_d соотношением

$$\frac{m_d}{m_R} = \left(\frac{M}{K} \right)^{1/2} \frac{2K + 1}{3},$$

где M — число эквивалентных экстремумов в зоне. Примером полупроводников с подобной структурой зон являются соединения A_4B_6 , у которых изоэнергетические поверхности как зоны проводимости, так и валентной зоны представляют собой эллипсоиды вращения относительно кристаллографических осей [111]; в германии

и кремнии зона проводимости обладает подобной структурой.

г) Изоэнергетические поверхности — сферы, но закон дисперсии $E(\mathbf{k})$ неквадратичен. Такому условию удовлетворяет зона проводимости сурьмянистого индия. В этом случае [6]

$$m_R = \hbar^2 \left(\frac{\partial E}{\partial \mathbf{k}} \right)_F^{-1}, \quad (7.16)$$

где индекс F означает уровень Ферми, т. е. эффективная масса m_R определяется на уровне Ферми, поэтому зависит от концентрации носителей в зоне. Отметим, что в случае параболического закона дисперсии формула (7.16) эквивалентна формуле (7.13), тогда как при непараболическом законе эти формулы дают существенно различные результаты.

Как следует из формулы (7.11), метод Ляйдена имеет единственную цель: определить эффективную массу носителей заряда (и ϵ_∞) из спектра отражения, в то время как другие величины, входящие в (7.2) и (7.3), брались из электрических измерений. Кухарский и Субашиев [7.3] на основании более полного анализа спектра отражения предложили определять все величины, входящие в (7.2) и (7.3). Введя, как и Ляйден, предположение о независимости времени релаксации от энергии, т. е. заменив $\langle \tau^{-1} \rangle$ на $\langle \tau \rangle^{-1}$, $\left\langle \frac{\tau}{\omega^2 \tau^2 + 1} \right\rangle$ на $\frac{\langle \tau \rangle}{\omega^2 \langle \tau \rangle^2 + 1}$ и т. д., они получили на основании (7.2) и (7.3) выражение для частотной зависимости коэффициента отражения.

Преимуществом методики Кухарского, Субашиева по сравнению с методикой Ляйдена является то, что в первой методике анализируется не только положение плазменного минимума, но и его величина (R_{\min}), а главное — форма спектра в области $\lambda \geq \lambda_{\min}$. Это обстоятельство дает возможность определить большее число параметров, характеризующих физические свойства кристалла.

Экспериментальные данные

Первыми оптический метод определения эффективной массы свободных носителей предложили Спигер и Фэн [6]. Суть их метода состоит в следующем: сначала

для исследуемого образца регистрируется спектр отражения, затем образец сошлифовывается до необходимой толщины и регистрируется спектр прозрачности. На основании этих двух спектров в области частот от ω_g до ω_p определяется диэлектрическая восприимчивость, а из нее вычисляется и эффективная масса. Поскольку этот метод достаточно трудоемок из-за необходимости приготовления тонких прозрачных образцов, то в большинстве последующих работ, посвященных определению эффективной массы в различных материалах [7.2, 7.3], изучались лишь спектры отражения, при анализе которых применялась упрощенная формула (7.12) или более точная формула (7.11), учитывающая время релаксации. При этом основное внимание обращалось на область спектра от ω_g до ω_p , т. е. на область, содержащую плазменный минимум отражения.

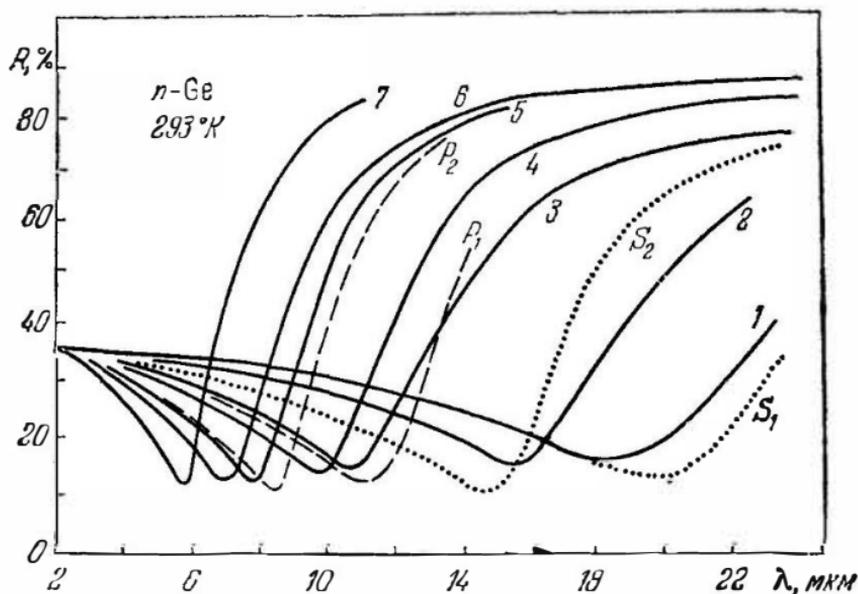


Рис. 7.1. Экспериментальные спектры отражения электронного германия. Номера кривых соответствуют индексам образцов табл. 7.1 [7.4].

Германий. Первой работой, где тщательно исследовались и корректно анализировались методом Спизера и Фэна [6] спектры плазменного отражения и спектры прозрачности большого количества образцов, является работа [7.4]. На рис. 7.1 показаны спектры отражения

в области 2—24 мкм при комнатной температуре одиннадцати образцов германия *n*-типа, легированных различными примесями (сурьмой, мышьяком, фосфором). Концентрации примесей и электронов в образцах приведены в табл. 7.1. На рис. 7.1 видно, что отражение в плазменных минимумах значительно отличается от нуля, причем $R_{\min}(\text{Sb}) < R_{\min}(\text{P}) < R_{\min}(\text{As})$, кроме того, R_{\min} уменьшается с ростом концентрации электронов. При уменьшении длины волны, когда $\hbar\omega \rightarrow E_g$, отражение у всех образцов стремится к величине $R_{\infty} = 36\%$, в соответствии с формулой (7.4).

Таблица 7.1

Длина образцов германия *n*-типа для исследования спектров отражения [7.4]

Индекс образца	Примесь	Концентрация электронов при 293 °К, 10^{19} см^{-3}	Индекс образца	Примесь	Концентрация электронов при 293 °К, 10^{19} см^{-3}
P_1	P	0,253	3	As	2,1
P_2	P	0,470	4	As	2,48
S_1	Sb	0,584	5	As	4,14
1	As	0,665	6	As	5,39
2	As	0,968	7	As	8,09
S_2	Sb	1 12			

Эффективные массы электронов, полученные для образцов с различными концентрациями примесей и свободных носителей, оказались слабо зависящими от типа примесей. Масса электронов, как показано на рис. 7.2, в кристаллах, легированных сурьмой, на $0,01m_0$ меньше, чем в кристаллах с примесью мышьяка, а в кристаллах с примесью фосфора эффективная масса несколько больше, чем в кристаллах с примесью мышьяка. Однако, учитывая, что погрешность определения эффективной массы из отражения составляет 10%, эти различия масс должны восприниматься с большой осторожностью.

На рис. 7.2 видна тенденция некоторого роста величины эффективной массы от $0,14$ до $0,17m_0$ с увеличением концентрации электронов от $4,0 \cdot 10^{18}$ до $0,8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Подобные результаты были позже получены Рашевской, в отличие от работы Кардоны, где было обнаружено, что

эффективная масса электронов при концентрации более 10^{19} см^{-3} превышает эффективную массу в слаболегированных образцах примерно на 60%.

На рис. 7.3 показаны экспериментальные данные Кухарского и Субашиева [7.3] для трех образцов германия, легированного сурьмой ($0,61 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$), мышьяком ($2,0 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) или фосфором ($1,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$), и спектры, вычисленные при заданных величинах N/m_n , σ_∞ и τ_∞ . Эти величины оказались на 25% меньше данных электрических измерений, что связано с упрощением, т. е.

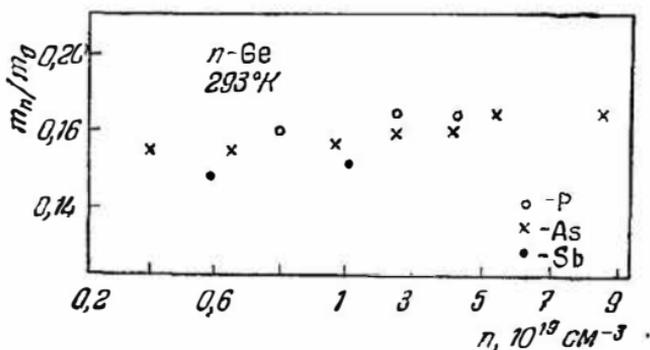


Рис. 7.2. Концентрационная зависимость эффективной массы электронов, определенной из спектров отражения германия [7.4].

с заменой $\langle \tau^{-1} \rangle$ величиной $\langle \tau \rangle^{-1}$ и т. д. Действительно, устранив это упрощение [7.3], получили хорошее согласие между величинами σ_0 и σ_∞ , определенными из электрических и оптических измерений. Анализ показал, что эффективная масса электронов для всех трех образцов равна $0,16 \pm 0,03 m_0$, в согласии с данными [7.4].

Согласно данным циклотронного резонанса $m_{nl} = 1,6 m_0$, $m_{nt} = 0,082 m_0$. Следовательно (см. формулу (7.15)), $m_{nc} = 0,12 m_0$, т. е. несколько меньше величины m_n , полученной из отражения. Это различие близко к погрешности определения эффективной массы из отражения, тем не менее его можно обсуждать, так как по другим, более точным оптическим методам [7.5] величина массы на уровне Ферми m_F также получается несколько больше, чем вычисленная по данным циклотронного резонанса для образцов с концентрацией электронов $\sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Учитывая тенденцию роста массы (см. рис. 7.2) в интервале концентраций от 10^{18} до 10^{20} см^{-3} ,

можно допустить ее рост от $0,12$ до $0,14m_0$ в интервале концентраций от 10^{13} до 10^{18} см^{-3} , что указывает на некоторое отклонение закона дисперсии в зоне проводимости от квадратичного.

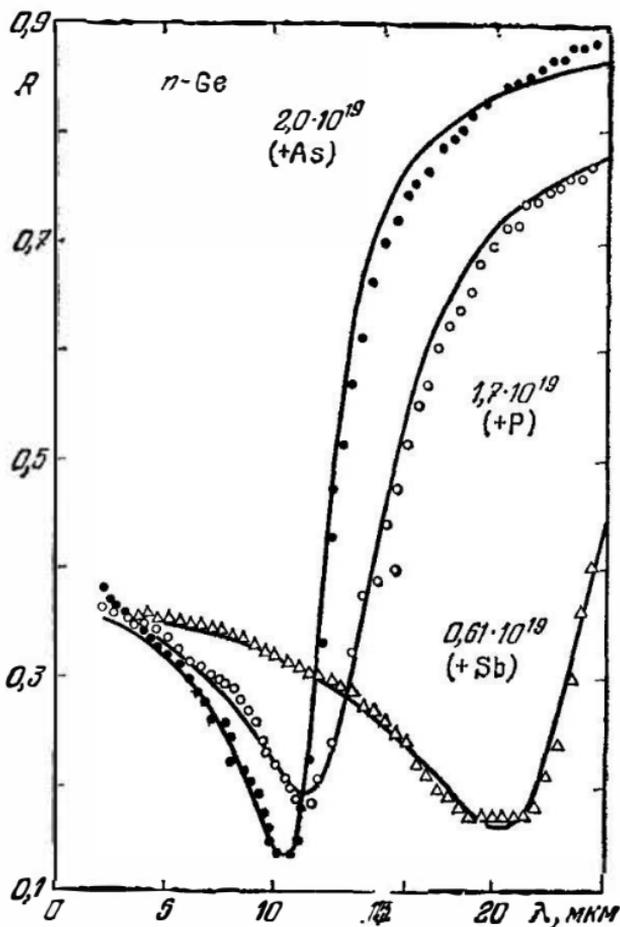


Рис. 7.3. Сравнение экспериментальных и расчетных спектров отражения для трех образцов электронного германия, легированного фосфором, мышьяком или сурьмой [7.3].

При исследовании спектров отражения электронного германия, охлажденного до температуры жидкого азота, был обнаружен слабый сдвиг плазменного минимума в коротковолновую сторону. Это, по-видимому, связано с уменьшением эффективной массы электронов при понижении температуры кристалла ($\sim 5\%$ в интервале

300—100°K), так как было установлено [5.8], что относительные изменения других величин, входящих в формулу (7.11), не могут объяснить этого сдвига.

В спектрах отражения кристаллов p -типа плазменный минимум значительно более слабо выражен, по сравнению с образцами n -типа вследствие большой величины эффективной массы дырок и их малой подвижности.

Анализ спектров привел к величине эффективной массы дырок $m_{pR} = 0,6 \pm 0,1m_0$ для образцов с концентрацией дырок от 10^{19} до 10^{20} см^{-3} . Полагая, что со светом взаимодействуют дырки легкой и тяжелой ветвей валентной зоны, и применив формулу (7.14) и данные циклотронного резонанса для масс легких и тяжелых дырок $m_{p1} = 0,043m_0$, $m_{p2} = 0,34m_0$, получим величину массы $m_{p0} = 0,26m_0$. Расхождение более чем в два раза этих величин значительно выходит за пределы погрешности эксперимента, и, по-видимому, связано с сильной непараболичностью ветви легких дырок.

Кремний. Исследование спектров отражения и прозрачности (методика Спизера и Фэна) образцов электронного кремния позволило установить, как и для германия, слабую тенденцию к росту величины эффективной

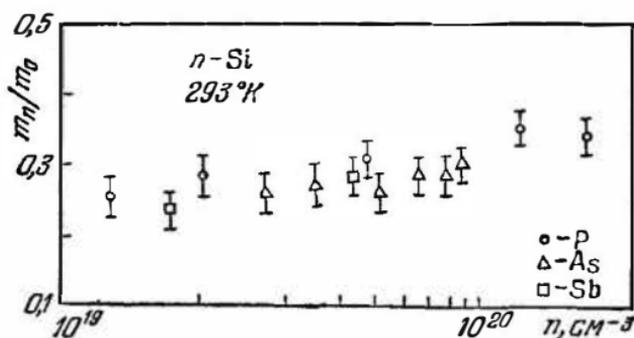


Рис. 7.4. Концентрационная зависимость эффективной массы электронов, определенной из спектров отражения кремния, легированного фосфором, мышьяком или сурьмой [7.4].

массы электронов в интервале концентраций от 10^{19} до $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. При этом, как видно на рис. 7.4, достоверного влияния типа примесных атомов (фосфор, сурьма, мышьяк) на величину эффективной массы в пределах

погрешности эксперимента ($\pm 0,03m_0$) отметить нельзя. Вероятно, это и не удивительно, так как при увеличении концентрации примесей закон дисперсии в зоне проводимости если и изменяется, то лишь вблизи края («хвост» плотности состояний), в то время как эффективная масса из отражения определяется на уровне Ферми, где изменение закона дисперсии может быть незаметным даже при максимальных концентрациях примесных центров.

Средняя величина эффективной массы $m_n = 0,28 \pm \pm 0,03m_0$ находится в согласии с данными циклотронного резонанса, диамагнитной восприимчивости свободных электронов и подтверждается при более тщательном анализе спектров отражения. Это указывает если не на точную параболичность, то, во всяком случае, на еще меньшую по сравнению с германием степень непараболичности зоны проводимости вблизи абсолютного минимума (в области точки Δ зоны Бриллюэна) для образцов с концентрацией электронов вплоть до $3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (энергия Ферми $E_F \approx 0,18 \text{ эВ}$) и позволяет рекомендовать для кремния применение безэлектродного метода, чтобы надежно определять концентрацию электронов из спектров отражения.

Соединения A_3B_5 . Эффективная масса электронов у большинства соединений этой группы значительно меньше, а подвижность больше по сравнению с германием и кремнием. Поэтому плазменный минимум в спектре отражения электронных образцов чрезвычайно глубокий и R_{min} достигает долей процента. Валентная зона этих соединений подобна валентной зоне германия, поэтому, как и для германия, спектры отражения дырочных образцов имеют менее отчетливый минимум по сравнению со спектрами электронных образцов. Величина R_{min} очень чувствительна к качеству обработки поверхности образцов как электронного, так и дырочного типа.

Сурьмянистый индий. На рис. 7.5 показаны экспериментальные спектры отражения [6, 5.8] в области до 35 мкм при 293°K для образцов с концентрацией электронов от $4,0 \cdot 10^{16}$ до $1,2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Тонкая структура в области больших энергий, вызванная межзонными оптическими переходами, здесь не показана. Для образца

с концентрацией электронов $4,0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ плазменный минимум расположен в более длинноволновой области, и его анализ затруднен из-за наложения полосы остаточных лучей. При охлаждении до 80°K плазменный минимум слабо сдвигается в коротковолновую сторону, что,

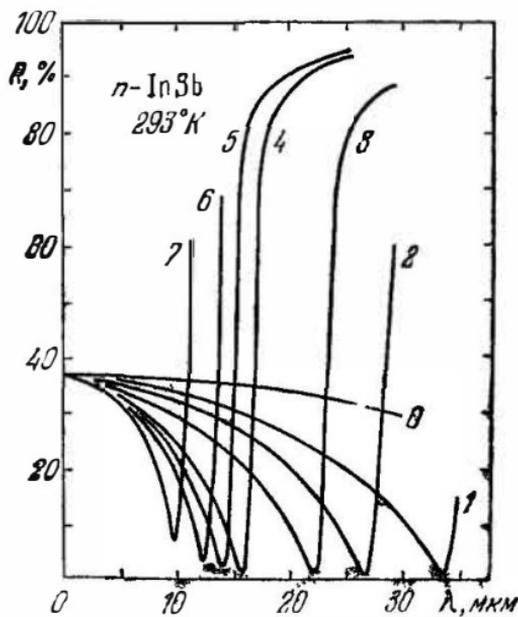


Рис. 7.5. Спектры отражения электропного антимонида индия при комнатной температуре. Номера кривых соответствуют индексам образцов табл. 7.2 [6, 5.8].

по-видимому, связано с уменьшением эффективной массы.

Определенные на основании положения плазменного минимума в спектрах отражения по формуле (7.12) значения эффективных масс электронов приведены в табл. 7.2. Применение более точной формулы (7.11), учитывающей рассеяние, не дает заметной поправки, так как подвижность электронов даже в наиболее сильно легированных образцах велика. Как видно из табл. 7.2, эффективная масса электронов сильно увеличивается с ростом концентрации электронов, что указывает на неквадратичность закона дисперсии в зоне проводимости.

Таблица 7.2

Эффективные массы электронов и дырок (m_*/m_0)
антимонида индия при 293°К, определенные
из спектров оптического отражения

Индекс образца	Тип проводимости	Концентрация носителей, 10^{19} см^{-3}	m_*/m_0
0	n-тип	0,004	—
1		0,035	0,023
2		0,062	0,029
3		0,12	0,032
4		0,28	0,040
5		0,40	0,041
6		0,6	0,060
7		1,2	0,070
	p-тип	0,61	0,18
		0,89	0,18
		1,15	0,18
		2,25	0,20
		5,1	0,23

Вычисление этого закона дисперсии на основании экспериментальных значений эффективной массы электронов может быть выполнено двукратным графическим интегрированием по следующей схеме. Уравнение (7.16) записывается в виде

$$\left(\frac{dE}{dk}\right)_F = \hbar^2 \frac{k_F}{m_F}, \quad (7.17)$$

где k_F — волновой вектор, соответствующий уровню Ферми. Он может быть найден из соотношения

$$\frac{2}{(2\pi)^3} \frac{4}{3} \pi k_F^3 = N, \quad (7.18)$$

справедливого для полного вырождения электронного газа с концентрацией N при условии сферических изоэнергетических поверхностей. Тогда, подставляя (7.18) в (7.17), получаем

$$\left(\frac{dE}{dk}\right)_F = \hbar^2 (3\pi^2)^{1/3} \frac{N^{1/3}}{m_F}. \quad (7.19)$$

Построенная по данным табл. 7.2 зависимость $\left(\frac{dE}{dk}\right)_F = f(k_F^2)$ показана на рис. 7.6; здесь же приведена дисперсионная зависимость $E(k_F^2)$, полученная в результате графического интегрирования зависимости

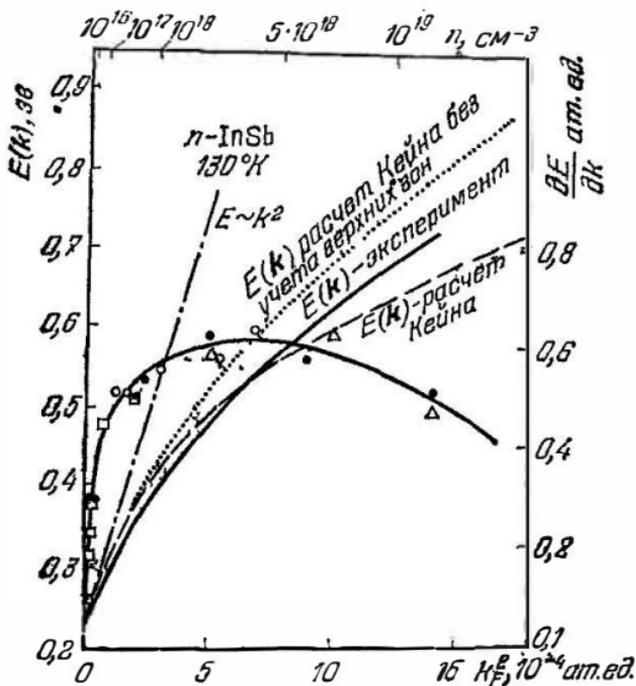


Рис. 7.6. Дисперсионные зависимости $E(k_F^2)$ зоны проводимости антимонида индия, вычисленные по теории Кейна и по данным эксперимента [5.8].

(7.19). На этом рисунке даны также теоретические зависимости $E(k^2)$, вычисленные Кейном [5.8] с учетом (штриховая кривая) и без учета (пунктир) влияния глубоких зон. Кроме того, на рис. 7.6 изображена линейная зависимость, соответствующая квадратичному закону дисперсии с постоянной, не зависящей от концентрации электронов эффективной массой $m_{n0} = 0.013m_0$.

Сравнение экспериментального закона дисперсии с теоретическими показывает особенно хорошее согласие его с кейновской зависимостью, вычисленной с учетом вклада верхних зон.

Заметим, что спектры отражения позволяют определить эффективную массу в более сильно легированных образцах по сравнению с другими оптическими методами, а следовательно, вычисленный на основании спектров отражения закон дисперсии простирается в область значительно больших уровней энергии в зоне.

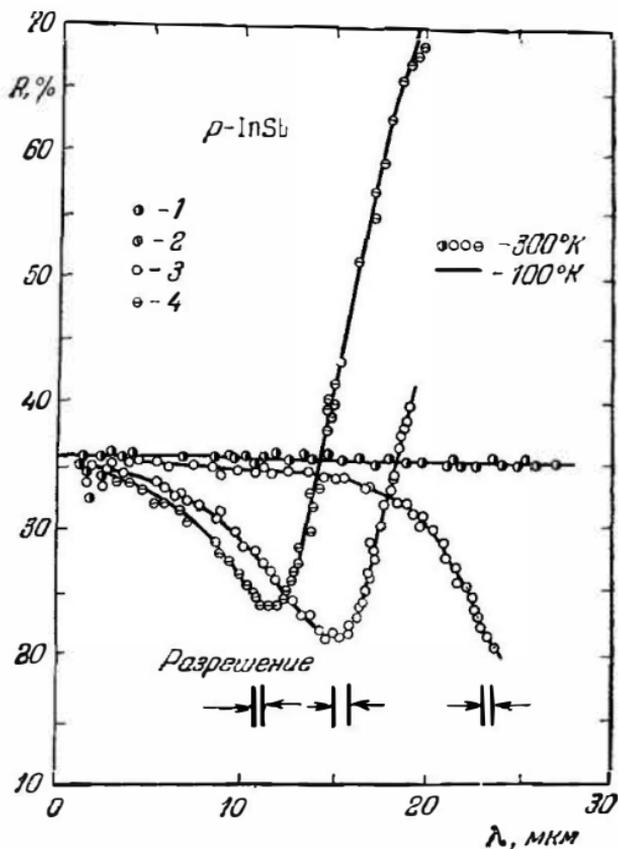


Рис. 7.7 Спектры отражения дырочного антимонида индия [5.8]: 1— $4,85 \cdot 10^{16}$, 2— $2,5 \cdot 10^{18}$; 3— $1,15 \cdot 10^{19}$; 4— $2,25 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Спектры инфракрасного отражения при 100 и 300°K для кристаллов $p\text{-InSb}$ с концентрацией дырок вплоть до $2,25 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ показаны на рис. 7.7. Плазменные минимумы в спектрах значительно мельче, чем для электронных образцов, что связано с большой величиной эффективной массы дырок, а значит, и с их меньшей подвижностью, и при определении эффективной массы

поправка, возникающая при расчете по формуле (7.11), может достигать величины массы, определенной по приближенной формуле (7.12). Вычисленные по формуле (7.11) значения эффективных масс дырок для концентраций дырок от $0,61 \cdot 10^{19}$ до $0,51 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ при комнатной температуре приведены в табл. 7.2, из которой виден заметный рост эффективной массы с увеличением концентрации. Это, по-видимому, связано с неквадратичностью закона дисперсии в ветви легких дырок. Как показано на рис. 7.7, спектры отражения не изменяются в интервале температур от 100 до 300°К, на основании чего можно сделать вывод о слабой зависимости эффективной массы дырок от температуры.

Арсенид галлия. Спектры отражения *n*-GaAs изучались в ряде работ [7.5, 7.6]. На рис. 7.8 даны спектры

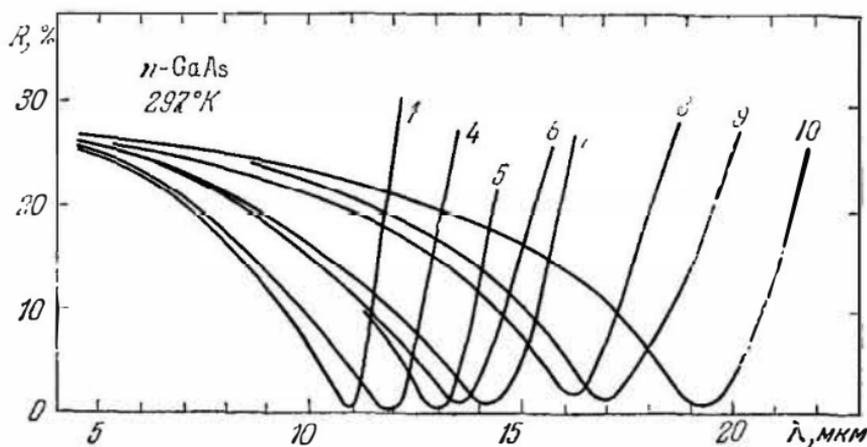


Рис 7.8. Спектры отражения электронного арсенида галлия. Номера кривых соответствуют индексам образцов табл. 7.3 [7.6].

отражения [7.6] при комнатной температуре для образцов с примесью серы, селена или теллура с концентрацией от $2,1 \cdot 10^{18}$ до $1,23 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. При охлаждении характер спектра не изменяется, лишь отражение в минимуме несколько уменьшается, а сам минимум немного сдвигается в коротковолновую сторону, что связывается с уменьшением эффективной массы на 3—5% при 100°К относительно массы при комнатной температуре.

В табл. 7.3 приведены значения эффективных масс при 293°К, определенные из спектров отражения. Видно,

Таблица 7.3

Эффективные массы электронов и дырок m_*/m_0 арсенида галлия при 293°K определенные из спектров оптического отражения [76]

Индекс образца	Примесь	Концентрация носителей. 10^{19} см^{-3}	m_*/m_0
1	Se	1,23	0,13
2	Se	1,1	0,12
3	Te	0,9	0,10
4	Se	0,77	0,095
5	Se	0,53	0,084
6	Te	0,50	0,080
7	S	0,48	0,080
8	Se	0,34	0,079
9	Se	0,27	0,073
10	S	0,21	0,072
	Zn	18,0	0,44
	Zn	6,7	0,38
	Zn	4,6	0,28
	—	3,1	0,37
	—	0,12	0,35

что с ростом концентрации электронов выше $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ эффективная масса заметно растет, указывая на ненаработность зоны проводимости арсенида галлия вдали от минимума.

Глубокий и четкий минимум в спектре отражения сильнолегированных образцов n -GaAs позволяет предложить метод безэлектродного определения концентрации электронов, согласно которому сначала исследуется спектр отражения от полированной поверхности образца и находится λ_{\min} , затем по номограмме, построенной на основании формулы (7.12) и экспериментальных значений эффективной массы, определяется величина n . На рис. 7.9 показана зависимость n от λ_{\min} , построенная на основании данных табл. 7.3 для 293°K. По этому методу n определяется с точностью 5—7%, если с поверхности образца химически снят деформированный при механической полировке слой толщиной 10—15 мкм. Располагая спектральным прибором в области 10—32 мкм, как видно из формулы (7.12), можно определить concentra-

цию в пределах от 10^{19} до $5 \cdot 10^{17}$ см^{-3} . Верхнее значение концентрации задается технологическим пределом донорного легирования арсенида галлия, а нижнее — полосой остаточных лучей решетки GaAs, которая начинается при 33 $\mu\text{м}$.

Подвижность дырок в арсениде галлия мала, поэтому в спектрах отражения [5.8], изображенных на рис. 7.10, минимум мелкий и широкий. Поскольку приближенная формула (7.12) в этом случае дает сильно заниженную величину эффективной массы, то для ее точного определения необходимо применять кубическое уравнение (7.11). Вычисленные таким способом эффективные массы дырок показаны в табл. 7.3. При охлаждении кристалла спектр отражения в пределах погрешности измерений не изменялся, хотя наблюдалась некоторая тенденция к углублению минимума и сдвигу его в коротковолновую сторону, обусловленная в основном ростом подвижности. Как видно из табл. 7.3, заметен рост массы с увеличением концентрации дырок, что, по-видимому, связано с непараболичностью ветви легких дырок, поскольку, согласно теории Кейна, ветвь тяжелых дырок обладает квадратичным законом дисперсии, а третья ветвь, отщепленная спин-орбитальным взаимодействием, роли не играет, так как концентрация дырок в ней даже при общей (холловской) концентрации дырок $1,8 \cdot 10^{20}$ см^{-3} ничтожна. На основании данных табл. 7.3 линейной экстраполяцией к нулю концентрации была определена величина эффективной массы у потолка валентной зоны, которая оказалась равной $0,35m_0$. Эта величина может быть использована для вычисления масс легких и тяжелых дырок в сочетании с эффективной массой, определенной из эффекта Фарадея [7.7].

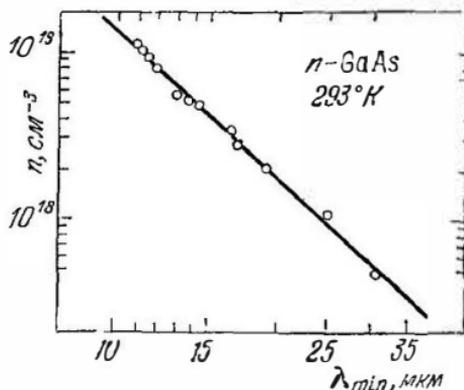


Рис. 7.9. Зависимость концентрации электронов арсенида галлия от положения плазменного минимума в спектре отражения [7.7].

Чтобы определить эффективную массу электронов и дырок и, следовательно, выявить закон дисперсии в зонах этих материалов, спектры отражения детально исследовались также в электронном и дырочном арсениде индия и других полупроводниках группы A_3B_5 [5.8, 7.5, 7.7].

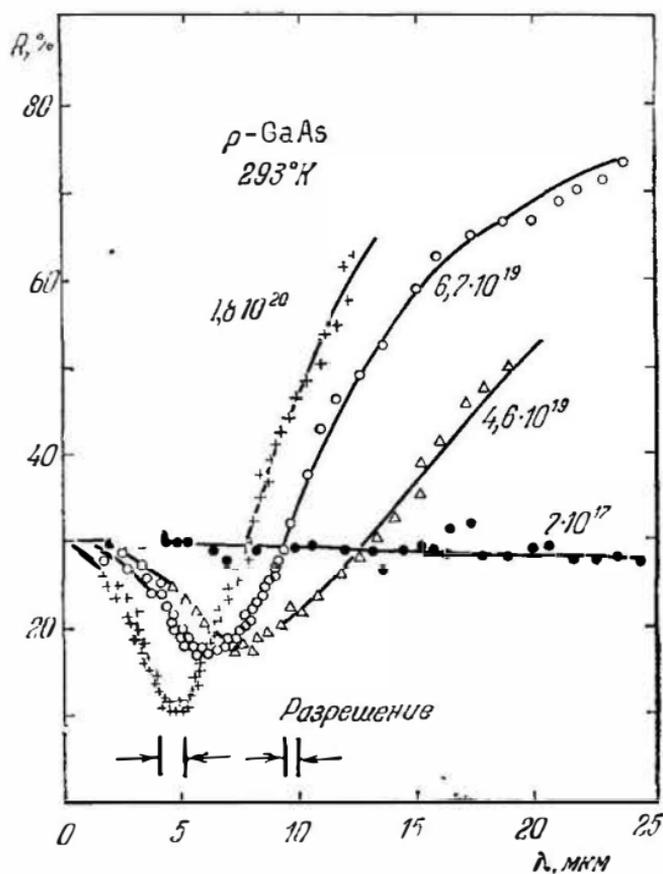


Рис 7.10. Спектры отражения дырочного арсенида галлия [7.7].

Соединения A_4B_6 . Зонная структура этих соединений, как известно, интересна тем, что сочетает в себе особенности структуры зоны проводимости германия и сурьмянистого индия, т. е. абсолютные экстремумы зон проводимости и валентной в соединениях A_4B_6 расположены на краю зоны Бриллюэна, и зоны дисперсии в зонах проводимости и валентной неквадратичны. При этом степени неквадратичности той и другой зоны близки друг

другу, т. е. эффективные массы электронов и дырок при одинаковых уровнях заполнения зон почти одинаковы. Следовательно, спектры отражения в области плазменной частоты для образцов электронного и дырочного материалов почти аналогичны.

Теллурид свинца. Типичным представителем группы соединений A_4B_6 является теллурид свинца, спектры отражения для образцов n -типа и p -типа которого показаны на рис. 7.11 [5.8]. Сплошные и пунктирные линии соответствуют комнатной температуре, штриховые — температуре 108°K .

Как показано на рис. 7.11, спектры некоторых образцов n -типа в области частот выше плазменной имеют отличительную особенность по сравнению со спектрами образцов p -типа. Этой особенностью является достаточно отчетливый максимум, непосредственно примыкающий к плазменному минимуму. При охлаждении образцов максимум становится еще более отчетливым. При анализе технологических условий приготовления образцов установлено, что этот максимум наблюдается лишь в образцах, приготовленных в кварцевых ампулах, поэтому он связывается с атомами кислорода, вводимыми в объем кристалла в процессе отжига. Однако природа этого максимума тщательно не исследовалась.

На основании длин волн, соответствующих минимумам в спектрах отражения, по формуле (7.11) вычислены эффективные массы электронов и дырок, величины кото-

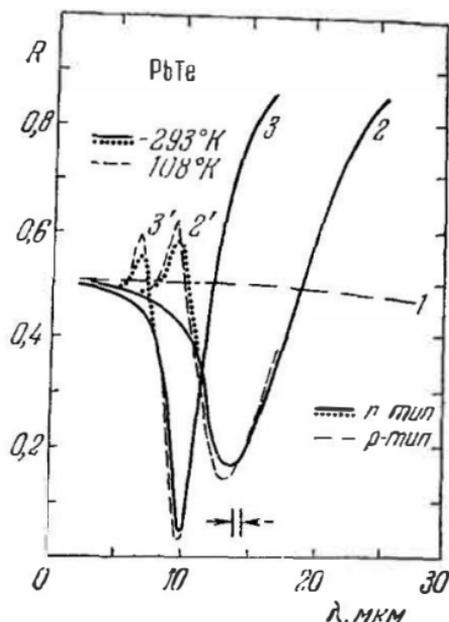


Рис. 7.11. Спектры отражения теллурида свинца [5.8]: 1 — p -типа с концентрацией дырок $2,0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$; 2, 2', 3, 3' — n -типа с концентрацией электронов: 2, 2' — $1,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$; 3, 3' — $1,2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Образцы 2' и 3' были приготовлены в кварцевых ампулах.

рых с ростом концентрации носителей вплоть до 10^{20} см^{-3} увеличиваются примерно одинаково как для электронов, так и для дырок. Для образцов p -типа при более высоких концентрациях ($p > 10^{20} \text{ см}^{-3}$) эффективная масса слабее зависит от концентрации, что, по-видимому, обусловлено влиянием ветви тяжелых дырок, поскольку энергетический зазор между экстремумами ветвей легких и тяжелых дырок при 293°К составляет $0,2 \text{ эв}$, а следовательно, при общей концентрации дырок более 10^{20} см^{-3} уровень Ферми заходит в ветвь тяжелых дырок.

§ 7.2. Спектры поглощения

Из анализа спектров отражения был сделан вывод о том, что зависимость времени релаксации от энергии оказывает влияние на глубину плазменного минимума и на форму спектра отражения. Еще более существенную роль играет зависимость времени релаксации от энергии в спектрах поглощения.

Как следует из формулы (7.5), коэффициент поглощения является сложной функцией частоты, которая в области высоких частот ($\omega^2\tau^2 \gg 1$) может быть приведена к более простому виду

$$n\alpha = \frac{Ne^2}{ce_0m_*\omega^2} \left\langle \frac{1}{\tau} \right\rangle, \quad (7.20)$$

в то время как при низких частотах ($\omega^2\tau^2 \ll 1$) коэффициент поглощения от частоты не зависит:

$$n\alpha \approx \frac{Ne^2}{ce_0m_*} \langle \tau \rangle = \frac{\sigma}{ce_0},$$

т. е. пропорционален электропроводности σ кристалла в постоянном электрическом поле.

Здесь будет анализироваться область высоких частот, когда выполняется условие $\omega^2\tau^2 \gg 1$. Из формулы (7.20) видно, что коэффициент поглощения включает среднее время релаксации, являющееся в свою очередь функцией энергии, вид которой определяется механизмом рассеяния носителей в объеме кристалла.

Выявление частотной зависимости времени релаксации представляет неразрешимую задачу для классической теории, а без этого формула (7.20), согласно которой коэффициент поглощения обратно пропорционален

квадрату частоты, не отражает экспериментальной зависимости поглощения от частоты, включающей в себя частоту в степени, отличающейся от -2 . Показатель степени при частоте в экспериментальных частотных зависимостях коэффициента поглощения в области $\omega^2 \tau^2 \gg 1$ для разных материалов, а также температур, концентраций примесей и свободных носителей может находиться в пределах от -1 до -4 . Кроме того, реальный коэффициент поглощения зависит определенным образом от температуры кристалла. Это, во всяком случае полуколичественно, может быть учтено электронной теорией при решении кинетического уравнения Больцмана усреднением времени релаксации по энергии, если допустить, что время релаксации выражено степенной функцией энергии вида $\tau \propto E^p$, где p — величина, изменяющаяся в пределах от $-1/2$ до $3/2$, в зависимости от механизма рассеяния носителей в кристалле.

Более убедительный количественный анализ спектров поглощения свободными носителями в кристалле делается в квантовой теории методом возмущений второго порядка [6, 7.8, 7.9], согласно которому рассматриваемая система состоит из ансамбля электронов, поля излучения и кристаллических несовершенств (фононы, примеси).

Коэффициент поглощения свободными носителями в общем случае в достаточной степени точно (пренебрегая пьезоакустическим, электрон-электронным и др. рассеянием) можно представить суммой

$$\alpha(\omega) = \alpha_{\text{ак}}(\omega) + \alpha_{\text{опт}}(\omega) + \alpha_{\text{ион}}(\omega), \quad (7.21)$$

причем вклады в коэффициент поглощения, связанные с рассеянием на акустических фононах — $\alpha_{\text{ак}}(\omega)$ и на оптических фононах — $\alpha_{\text{опт}}(\omega)$, состоят из четырех членов:

$$\alpha_{\nu} = \alpha_{\nu}^{(a, a)} + \alpha_{\nu}^{(a, e)} - \alpha_{\nu}^{(e, a)} - \alpha_{\nu}^{(e, e)} \quad \text{для } \nu = \text{ак., опт.,}$$

где в индексах $(a, a; a, e; e, a; e, e)$ первая буква относится к фотону, а вторая — к фонону (a — поглощение, e — эмиссия). Вклад из-за рассеяния на ионизированных примесях состоит из двух членов:

$$\alpha_{\text{ион}} = \alpha_{\text{ион}}^{(a)} - \alpha_{\text{ион}}^{(e)}$$

соответствующих поглощению (a) и эмиссии (e) фотона.

Поскольку матричные элементы взаимодействия электронов с фотонами или нарушениями решетки зависят от зонной структуры, а функция плотности состояний также в общем случае может сложным образом зависеть от энергии электронов, то конкретный вид зависимости коэффициента поглощения от частоты, температуры и других параметров для различных полупроводников не одинаков. Эта зависимость также отличается для невырожденного и вырожденного полупроводника.

Соединения A_3B_5 . Хага и Кимура [7.8] вычислили формулы для составляющих (7.21) коэффициента поглощения свободными носителями в сурьмянистом индии — типичном представителе соединений третьей и пятой группы со сферическими изоэнергетическими поверхностями и с неквадратичным законом дисперсии.

Анализ показывает, что коэффициент поглощения свободными носителями в сурьмянистом индии зависит от длины волны значительно более сложным образом, чем следует из зависимости (7.20). Чтобы $n\alpha_v \propto \omega^{-2}$, необходимо выполнить, кроме условия $\omega^2\tau^2 \gg 1$, еще другие граничные условия. Так, для того чтобы $n\alpha_{ак}$ и $n\alpha_{ион}$ были обратно пропорциональны квадрату частоты, должно быть выполнено условие $\hbar\omega \ll E_F$ или $\hbar\omega \ll kT$. Для рассеяния на оптических фононах $n\alpha_{опт} \propto \omega^{-2}$ только тогда, когда $\hbar(\omega + \omega_l) \ll kT$. Если $\omega > \omega_l$, то $\hbar\omega \ll kT$.

Поскольку в большинстве экспериментов условие $\hbar\omega \ll kT$ не выполняется, то степень ξ при частоте ω в зависимостях $\alpha_v \propto \omega^{-\xi}$ отличается от двух и является функцией частоты, температуры, концентрации примесей и свободных носителей в образцах.

Германий. Первая квантовомеханическая теория поглощения свободными носителями (электронами) в германии была разработана Фэном [6] без учета деталей зонной структуры, рассеяния на оптических фононах, а также индуцированного излучения. Эффективное сечение поглощения (отношение коэффициента поглощения к концентрации) свободных носителей при рассеянии на акустических фононах выражалось формулой

$$\kappa_{ак} = \frac{16}{27} \frac{\Omega e^2 C^2 (2m_0)^{1/2} kT}{cn\hbar^2 M S^2 (\hbar\omega)^{3/2}} \left\langle \left(1 + \frac{2E_k}{\hbar\omega}\right) \left(1 + \frac{E_k}{\hbar\omega}\right)^{1/2} \right\rangle. \quad (7.22)$$

Здесь треугольные скобки показывают усреднение по энергиям равновесного распределения электронов; Ω — объем элементарной ячейки; M — приведенная масса атомов в ячейке; s — скорость распространения звука в кристалле.

Сечение поглощения при рассеянии электронов ионизированными примесями (без учета экранирующего действия свободных электронов) имеет вид

$$\kappa_{\text{ион}} = N_i \frac{16 \sqrt{2} \pi^2 e^2 h^2}{3 c n m_*^{3/2}} \left(\frac{Ze^2}{e_s} \right)^2 (\hbar \omega)^{-3,5} \left\langle \left(1 + \frac{2E_{k0}}{\hbar \omega} \right) \times \right. \\ \left. \times \left(1 + \frac{E_{k0}}{\hbar \omega} \right)^{1/2} \right\rangle, \quad (7.23)$$

где Z , N_i — заряд и концентрация примесных центров; E_{k0} — тепловая энергия электронов.

Если в формулу (7.22) ввести подвижность электронов

$$\mu = 3 \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{\hbar^4 e M s^2}{m_* (m_* k T)^{3/2} \Omega C^2},$$

то фононная составляющая сечения поглощения оказывается обратно пропорциональной квадрату эффективной массы, подобно формуле (7.20) теории Друде — Лоренца, однако частотная зависимость $\kappa_{\text{ак}} = (m/m_*)^2 L(\lambda, T)$ фононного вклада отличается от квадратичной, и при условии $\hbar \omega > kT$ $\kappa_{\text{ак}} \propto \lambda^{3/2}$. На рис. 7.12 показаны спектральные характеристики $L(\lambda)$ для трех температур, откуда видно, что эта составляющая поглощения при повышении температуры существенно увеличивается.

Составляющая поглощения из-за рассеяния электронов ионизированными примесями $\kappa_{\text{ион}} = N_i (m/m_*)^{3/2} \times I(\lambda, T)$. На рис. 7.12 $I(\lambda, T)$, показанная пунктирной линией, зависит от частоты сильнее ($\kappa_{\text{ион}} \propto \lambda^{3,5}$), а от температуры значительно слабее (на рис. 7.12 расчетные точки для всех трех температур: 78, 293 и 450 °К — ложатся вблизи пунктирной линии). Поэтому вклад ионной составляющей в поглощение свободными носителями преобладает при низких температурах и больших длинах волн в образцах с большой концентрацией примесей.

Следующий шаг в теории был сделан Мейером [7.9], который учел сложную структуру зоны проводимости

германия (восемь эллипсоидов, выгнутых в направлениях [111] с центрами на краю зоны Бриллюэна), а также индуцированное излучение (излучение, возникающее под действием поглощаемого света). Распределение носителей в зоне проводимости, как и в предыдущей теории, предполагалось бoльцмановским. Мейер, кроме того,

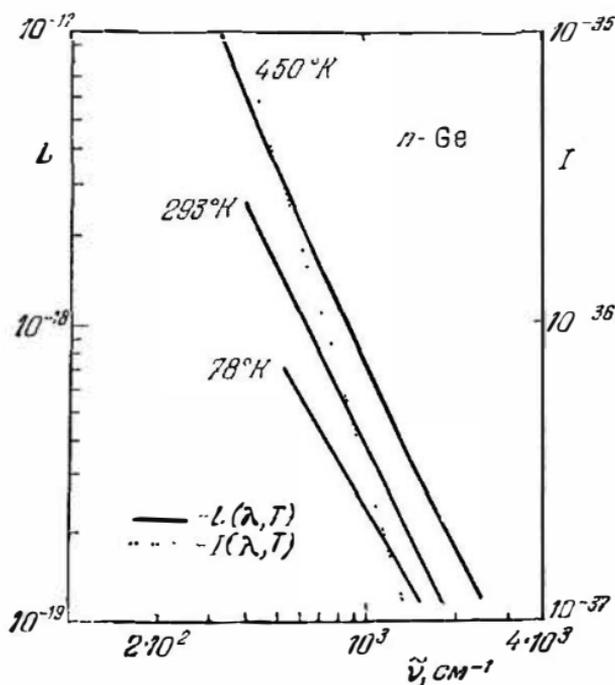


Рис. 7.12. Теоретические частотные зависимости функции поглощения из-за рассеяния на акустических фононах $L(\lambda, T)$ и на ионизированных примесях $I(\lambda, T)$ для германия n -типа [6].

принял во внимание вклад поглощения из-за рассеяния электронов оптическими фононами.

Кремний. Зона проводимости кремния несколько отличается от зоны проводимости германия (минимумы расположены не на краю зоны Бриллюэна, а вблизи точки Δ), поэтому усреднение по импульсу приводит к другим выражениям для составляющих сечения поглощения [7.9]. Так, зависимость от температуры становится более сильной (вместо $T^{3/2}$ для германия имеем $T^{5/2}$ для кремния). Зависимость сечения поглощения от

температуры приобретает вид

$$\kappa_{\text{опт}} \sim \frac{\theta_+^{\nu_l} + e^{\theta_0} \theta_-^{\nu_l}}{e^{\theta_0} - 1} T^{\nu_l} \lambda^{\nu_l},$$

где $\theta_{\pm} = \theta \pm \theta_l$, $\theta = \frac{\hbar\omega}{kT}$, $\theta_l = \frac{\hbar\omega_l}{kT}$, $\theta_0 \approx \frac{400}{T}$.

Все предыдущие расчеты для германия и кремния выполнены для бoльцмановской статистики. Если учесть вырождение, как показал Яковлев [7.12], то зависимости сечения поглощения от длины волны и от температуры приобретают другой вид.

Экспериментальные данные

Германий. Впервые и наиболее тщательно спектры поглощения свободными электронами с концентрациями от $4,1 \cdot 10^{16}$ до $1,59 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и с различными концентрациями примесей в двенадцати монокристаллических образцах германия в области длин волн от 5 до 30 мкм при температурах 78, 293 и 450°К изучали Фэн, Спизер и Коллинс [6].

На рис. 7.13 показаны результаты при 78°К для двух образцов: 1 — с концентрациями электронов $4,1 \cdot 10^{16}$ ($N_i = 6,85 \cdot 10^{16}$) и 2 — $1,59 \cdot 10^{18}$ ($N_i = 2,52 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$); на рис. 7.14 даны результаты при 450°К для трех образцов с концентрациями электронов: 1 — $4,1 \cdot 10^{16}$ ($N_i = 0,685 \cdot 10^{17}$); 2 — $1,6 \cdot 10^{17}$ ($N_i = 2,44 \cdot 10^{17}$) и 3 — $0,75 \times 10^{18}$ ($N_i = 1,05 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Для первого образца собственная концентрация дырок ($0,7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$) давала уже существенный вклад в поглощение (сечение поглощения дырок $\kappa_p \sim 100 \kappa_n$), поэтому данные рис. 7.14 для этого образца получены вычитанием дырочного вклада из общего поглощения.

Из сравнения рис. 7.13 и 7.14 видно, что при 450°К сечение поглощения не зависит от концентрации примесей. В согласии с теоретическими представлениями все три спектра сечения поглощения совпадают, а поглощение пропорционально квадрату длины волны ($\kappa \propto \lambda^2$), в то время как при 78°К сечение поглощения для образца с бoльшей концентрацией примесей значительно превышает сечение поглощения для образца с меньшим содер-

жанием примесей, и зависимость от длины волны для обоих образцов примерно одинаковая ($\kappa \propto \lambda^{-3}$), в качественном согласии с теорией. Такое поведение спектров поглощения указывает на то, что при 450 °К основными

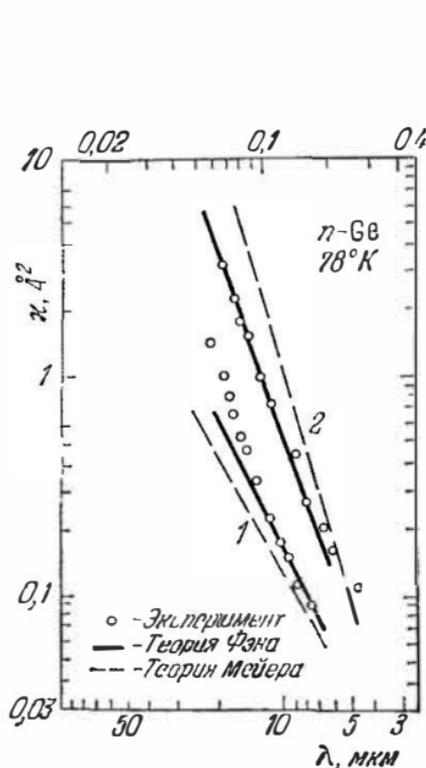


Рис. 7.13. Экспериментальные спектры сечения поглощения и вычисленные по теории Фэна [6] и Майера [7.9] для электронного германия при 78 °К.

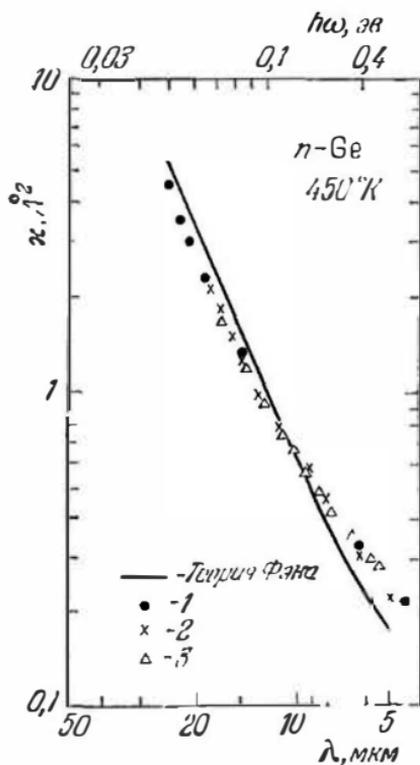


Рис. 7.14. Экспериментальные спектры сечения поглощения при 450 °К для трех образцов германия с различными концентрациями примесей и электронов. Сплошная линия соответствует теории Фэна [6].

рассеивающими центрами свободных носителей являются фононы (предпочтительно акустические), а при 78 °К преобладающий вклад дает рассеяние ионизированными примесями.

Доминирующая роль рассеяния свободных электронов на примесях в поглощении при 78 °К убедительно иллюстрируется зависимостью сечения поглощения от концентрации ионизированных примесей, показанной на рис. 7.15 для фиксированной длины волны 10 мкм. Экс-

периментальные точки достаточно хорошо укладываются на прямую линию, по наклону которой был определен единственный подгоночный параметр теории Фэна — эффективная масса электронов $m_n = 0,083m_0$. Отрезок на оси ординат соответствует вкладу фононного рассеяния, его величина согласуется с теорией Фэна при условии, что $m_n = 0,11m_0$. Последнее значение ближе к усредненной величине эффективной массы — массе проводимости, определенной из циклотронного резонанса и равной $0,12m_0$.

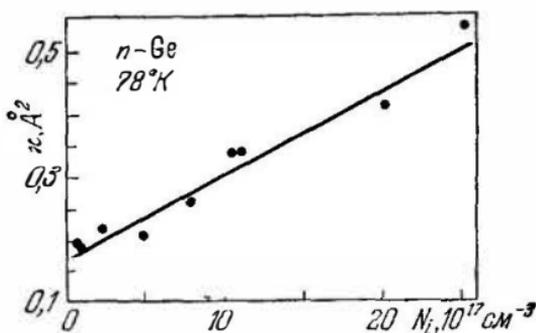


Рис. 7.15 Зависимость сечения поглощения электронного германия от концентрации легируемых примесей [6].

Де Вир и Мейер [7.10] исследовали поглощение свободными электронами в образцах германия, легированных атомами сурьмы с концентрацией $3 \cdot 10^{15} - 2,7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ в интервале длин волн $5-15 \text{ мкм}$ при температурах $77-373^\circ \text{К}$. При температурах выше 200°К были определены: константа взаимодействия оптических фононов с электронами эквивалентных долин $D = (4 \pm 1) \cdot 10^8 \text{ эв} \cdot \text{см}^{-1}$, константа взаимодействия из-за переходов между эквивалентными долинами $D_{L \rightarrow X} = (5 \pm 2) \cdot 10^8 \text{ эв} \cdot \text{см}^{-1}$, энергетический зазор между экстремумами $[111]$ и $[100]$ зоны проводимости $\Delta E = 194 \pm \pm 7 \text{ мэв}$, отношение эффективных масс в экстремумах $[100]$ и $[111]$ $\beta = 6,0 \pm 1,0$.

Величина $D = (4 \pm 1) \cdot 10^8 \text{ эв} \cdot \text{см}^{-1}$ здесь оказалась значительно меньше полученной ранее [7.9] потому, что в предыдущей работе Мейер не учитывал рассеяние из-за переходов между неэквивалентными долинами, и величина $1,16 \cdot 10^9 \text{ эв} \cdot \text{см}^{-1}$ обозначала, что все процессы

поглощения происходят вследствие рассеяния с участием высокоэнергетических переходов и фононов.

Кремний. Экспериментальное изучение спектров поглощения свободными электронами в кремнии затруднено вследствие того, что он имеет особую структуру

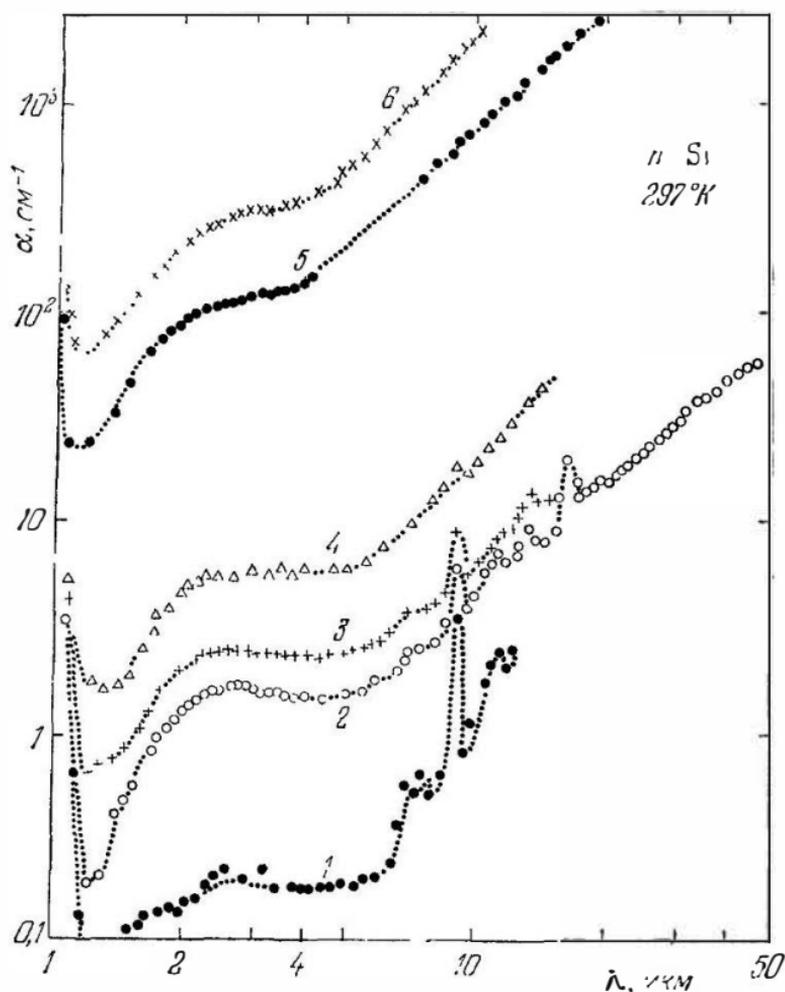


Рис 7.16. Спектры поглощения кремния с различным содержанием примесей и электронов. Цифры соответствуют индексам образцов табл. 7.4.

зоны проводимости: в соседних точках k -пространства расположены два минимума, причем относительный поднят над абсолютным на величину $\sim 0,5$ эв и переходы между ними разрешены. Поэтому на монотонную спек-

тральную зависимость поглощения свободными электронами в области от 0,25 до 0,85 эв накладывается поглощение из-за внутриволновых переходов. Кроме того, в области 9 мкм у слаболегированных образцов наблюдается резкая полоса, связанная с активацией комплексов кислорода [3.6].

Результатирующий спектр поглощения в области длин волн от 1 до 50 мкм при комнатной температуре для шести монокристаллических образцов с различными концентрациями примесей и электронов (см. табл. 7.4) показан на рис. 7.16 [6, 5.8, 7.5]. Поглощение свободными

Т а б л и ц а 7.4

Параметры образцов кремния *n*-типа
для исследования спектров поглощения [6, 7.4]

Индекс образца	Примесь	Концентрация примеси. 10^{17} см^{-3}	Концентрация электронов при 293 °К. 10^{17} см^{-3}
1	As	—	0,14
2	Sb	0,95	0,8
3	Sb	5,5	1,7
4	P	12,6	3,2
5	P + As	460	61
6	As	660	100

носителями для всех образцов растет с длиной волны пропорционально квадрату длины волны, однако сечение поглощения увеличивается с ростом концентрации носителей, что указывает на значительный вклад не столько примесного рассеяния, сколько процесса фотоионизации примесей. Об этом говорит рис. 7.17, где приведены спектры поглощения для образца с концентрацией электронов $1,7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и концентрацией атомов сурьмы $5,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при трех температурах: 297, 80 и ~ 5 °К. Видно, что при охлаждении поглощение увеличивается во всей области длин волн $\lambda > 6 \text{ мкм}$, и усиливается зависимость поглощения от длины волны: примерно от λ^2 при комнатной температуре до $\lambda^{3,5}$ при $T \approx 5$ °К. Тщательными исследованиями [5, 8, 6, 3] в более длинноволновой области обнаружен спад поглощения и последующие

резкие линии поглощения, вызванные оптическими переходами между основным и возбужденными состояниями примеси [7.5].

Соединения A_3B_5 . Зона проводимости и валентная зона этих полупроводниковых материалов содержат дополнительные экстремумы, которые у ряда соединений

близко расположены к абсолютным экстремумам. Поэтому в спектрах поглощения между основным краем и областью поглощения свободными носителями существует полоса (или несколько полос), вызванная внутриволновыми переходами. Для однозначного исследования поглощения свободными носителями необходимо изучать наиболее длинноволновую часть спектра поглощения, где вклад других механизмов невелик; максимальная длина волны здесь определяется полосой остаточных лучей.

Сурьмянистый индий.

В этом материале дополнительные ветви зоны проводимости и валентной зоны расположены далеко от абсолютных экстремумов, и спектр поглощения свободными носителями не искажается дополнительными полосами во всем интервале от края основного поглощения до полосы остаточных лучей. На рис. 7.18 показаны спектры поглощения свободными электронами n -InSb в области длин волн от 7 до 25 $\mu\text{м}$ [5.8] для образцов с концентрациями электронов $4 \cdot 10^{16}$ — $6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при комнатной температуре. На оси ординат здесь отложено произведение показателя преломления n на коэффициент поглощения α , так как в теории обсуждается спектральная зависимость именно этой величины.

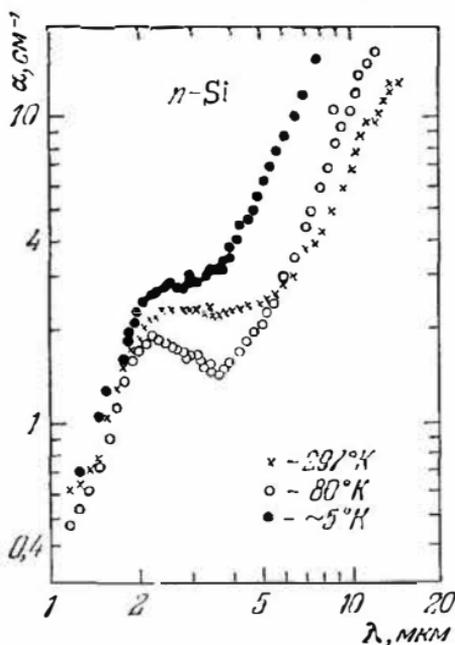


Рис. 7.17. Спектры поглощения образца электронного кремния с концентрацией примесей $5,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при трех различных температурах [6].

проводимости и валентной зоны расположены далеко от абсолютных экстремумов, и спектр поглощения свободными носителями не искажается дополнительными полосами во всем интервале от края основного поглощения до полосы остаточных лучей. На рис. 7.18 показаны спектры поглощения свободными электронами n -InSb в области длин волн от 7 до 25 $\mu\text{м}$ [5.8] для образцов с концентрациями электронов $4 \cdot 10^{16}$ — $6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при комнатной температуре. На оси ординат здесь отложено произведение показателя преломления n на коэффициент поглощения α , так как в теории обсуждается спектральная зависимость именно этой величины.

Цифры возле прямых линий слева, проведенных через экспериментальные точки, соответствуют показателю степени при длине волны в зависимости $\alpha \propto \lambda^\xi$. Видно, что ξ проявляет тенденцию к росту с увеличением концентрации электронов. Для образца $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ величина $\xi = 1,3$, по-видимому, несколько занижена из-за вклада свободных дырок [5.8].

На первый взгляд сравнение величины $\xi = 2,3$ с теорией приводит к выводу о преобладании рассеяния электронов на оптических колебаниях решетки в образцах с концентрациями электронов $N > 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Однако более тщательный анализ результатов, выполненный Хагой [7.8], показал, что вклад рассеяния на оптических фононах даже уменьшается с ростом концентрации, а основную роль в рассеянии играют акустические фононы с заметной добавкой рассеяния на ионизированных

примесях при высоких концентрациях электронов. При расчете предполагалось, что концентрация примесей и свободных дырок равна концентрации свободных электронов ($N_{\text{прим}} + p = N$). В табл. 7.5 показаны результаты расчета коэффициентов поглощения и их относительных величин для различных механизмов рассеяния, из которых видно, что с ростом концентрации электронов вклад рассеяния на ионизированных примесях быстро растет, в то время как вклад рассеяния на оптических фононах быстро падает, а на акустических фононах медленно уменьшается. Видно также, что с ростом длины волны вклад рассеяния на ионизированных примесях увеличивается, а два других вклада уменьшаются.

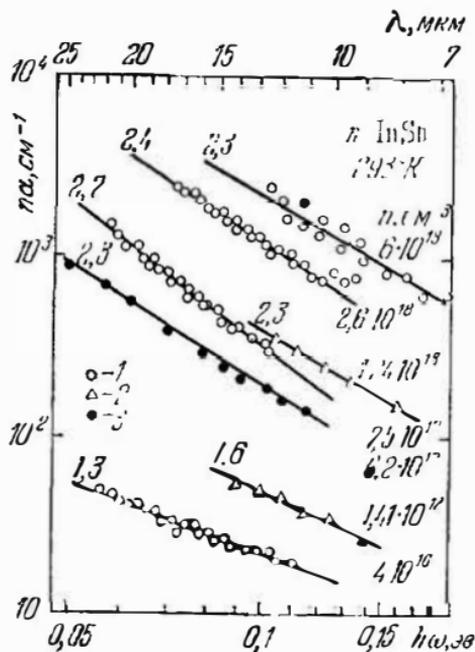


Рис. 7.18. Спектральные зависимости α на индида в области поглощения на свободных электронах [5.8].

Таблица 7.5

Теоретические величины коэффициентов поглощения α_i при 300 °К где i — акустика, оптика, примесь, вычисленные при $N = N_{\text{прим}} + \rho_{\text{дырок}}$ и $|E_1| = 30$ эв. В скобках для каждой концентрации N и длины волны λ указаны отношения α_i/α , где $\alpha = \alpha_{\text{ак}} + \alpha_{\text{опт}} + \alpha_{\text{прим}}$ [78]

$N, \text{см}^{-3}$	$\alpha, \text{см}^{-1}$	$\lambda, \text{мкм}$			
		10	14	20	30
$1,24 \cdot 10^{18}$	Акуст	37,8 (0,54)	71,1 (0,48)		
	Опт	8,3 (0,12)	17,4 (0,11)		
	Прим	24,3 (0,34)	63,8 (0,41)		
$6,2 \cdot 10^{17}$	Акуст	16,8 (0,55)	33,8 (0,48)	70,7 (0,43)	161 (0,40)
	Опт.	4,8 (0,16)	10,9 (0,16)	23,7 (0,15)	55 (0,14)
	Прим.	8,7 (0,29)	25,6 (0,36)	68,9 (0,42)	185 (0,46)
$1,41 \cdot 10^{17}$	Акуст.	3,17 (0,61)	6,45 (0,53)		
	Опт.	1,34 (0,26)	3,33 (0,27)		
	Прим	0,66 (0,13)	2,38 (0,20)		
$0,632 \cdot 10^{17}$	Акуст	1,33 (0,63)	2,70 (0,55)		
	Опт.	0,63 (0,30)	1,62 (0,33)		
	Прим	0,14 (0,07)	0,55 (0,11)		
$2 \cdot 10^{16}$	Акуст.	0,41 (0,65)	0,81 (0,58)		
	Опт.	0,21 (0,33)	0,54 (0,38)		
	Прим.	0,015 (0,02)	0,06 (0,04)		

При сопоставлении экспериментальных результатов для n -InSb с теорией единственным подгоночным параметром являлся потенциал деформации, при величине которого $|E_1| = 30$ эв согласие теории с экспериментом оказывалось наилучшим. Следует заметить, что эта величина значительно больше деформационного потенциала $|E_1| = 7,2$ эв, вычисленного из подвижности и соответствующего преобладанию рассеяния на акустических фононах.

Арсенид галлия. В спектр поглощения n -GaAs существенный вклад дают, кроме свободных электронов, оптические переходы между абсолютным минимумом при $\mathbf{k} = 0$ и относительным минимумом, расположенным в точке X зоны Бриллюэна. Это показано на рис. 7.19, где представлены спектры поглощения [7.11] для образцов n -GaAs с примесями серы, селена, теллура (табл. 7.6). В области $\omega < \omega_g$ имеются два характерных участка:

коротковолновый (1—4 мкм), где поглощение слабо зависит от длины волны, и длинноволновый ($\lambda > 4$ мкм), поглощение в котором почти линейно (в логарифмическом масштабе) увеличивается с ростом длины волны.

При охлаждении образца структура в коротковолновой области спектра становится более отчетливой, а в длинноволновой увеличивается наклон.

При обработке экспериментальных спектров поглощения свободными носителями (электронами) в *n*-GaAs с помощью теории Хаги и Кимуры [7.8] установлено, что вклад акустических фононов мал, а соотношение между вкладами оптических фононов и примесей зависит от концентрации электронов и от длины волны. Так, при длине волны 8 мкм для образца с концентрацией электронов $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ $\alpha_{\text{ак}} \cdot \alpha_{\text{опт}} : \alpha_{\text{прим}} = 0,04 : 0,40 : 0,56$, в то время как для образца с концентрацией $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ это соотношение равно $0,03 : 0,11 : 0,86$, т. е. с ростом концентрации электронов вклад рассеяния на ионизированных примесях растет и становится преобладающим. С увеличением длины волны и при охлаждении кристалла это выявляется еще более четко.

Анализируя поглощение на свободных электронах, кроме выявления роли механизмов рассеяния, можно определить константу деформационного потенциала $|E_1| = 6,3 \text{ эв}$, а также долю компенсации примесей и степень экранирования носителей примесями.

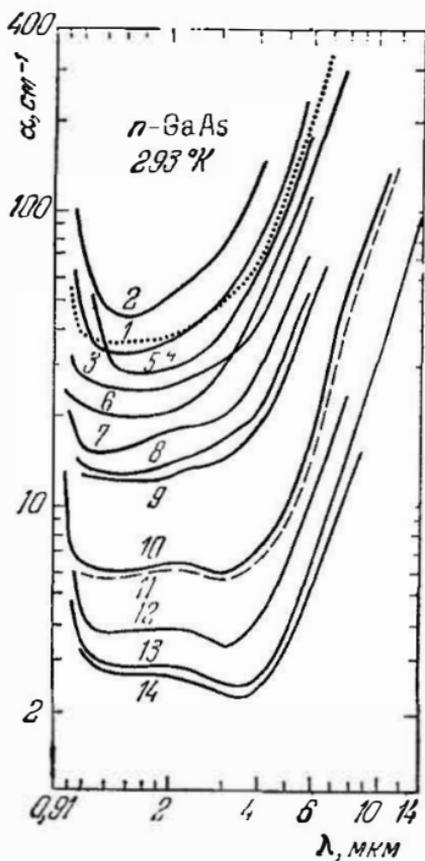


Рис. 7.19. Спектры поглощения электронного арсенида галлия при комнатной температуре. Номера кривых соответствуют индексам образцов табл. 7.6 [7.11].

Т а б л и ц а 7.6

Параметры образцов арсенида галлия *n*-типа при 295 °К для исследования спектров поглощения [7 11]

Индекс образца	Концентрация 10^{18} см^{-3}		Подвижность $\text{см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек})$
	примеся	электронов	
1	23,2 — Te	9,0	1670
2	31,0 — Se	6,8	1240
3	11,3 — Te	5,8	1970
4	28,0 — Se	5,5	1300
5	14,0 — S	4,8	1064
6	S	4,0	1150
7	Se	3,3	1845
8	Se	2,7	1900
9	S	2,1	1928
10	Te	1,2	3100
11	S	1,15	2600
12	Se	0,9	2700
13	Te	0,6	3600
14	S	0,5	3100

Арсенид индия. Поглощение свободными электронами изучалось рядом авторов [5.8, 7.5, 3.7] в области длин волн вплоть до 25 мкм при комнатной и пониженной температурах на образцах с концентрацией электронов от 10^{16} до 10^{19} см^{-3} . Найдено, что поглощение пропорционально кубу длины волны и эффективное сечение поглощения на длине волны 9 мкм равно $\sim 0,5 \text{ \AA}^2$. Для некоторых образцов наблюдалась более слабая зависимость поглощения от длины волны ($\xi = 1,5 - 2,5$), а сечение поглощения достигало 1,2—1,3 \AA^2 , что указывает на существование дополнительного механизма поглощения, по-видимому, связанного с примесями или неоднородностями образцов.

Теоретический анализ Хаги и Кимуры [7.8] привел к выводу, что $\xi = 3$ определяется преобладанием рассеяния электронов на оптических фонах и на ионизированных примесях.

В других полупроводниках группы A_3B_5 поглощение также изучалось как с целью выявления преобладающего механизма рассеяния электронов, так и для опре-

деления их эффективной массы. Оценка массы из спектров поглощения свободными носителями находится в хорошем согласии с данными других методов, в которых механизмы рассеяния не оказывают влияния на точность определения эффективной массы [5.8].

Соединения A_4B_6 . В этой группе полупроводниковых материалов (PbS, PbSe, PbTe) зона проводимости и валентная зона подобны, поэтому спектры поглощения свободными электронами и дырками аналогичны [3.8]. В зависимости $n\alpha \propto \lambda^{\xi}$ показатель $\xi \approx 1,5-2,0$ для различных образцов n - и p -типа при 300 и 100°K с концентрациями электронов и дырок в пределах от 10^{17} до 10^{20} см⁻³, что указывает на преобладающую роль акустических фононов в рассеянии свободных носителей.

Эффективные массы электронов и дырок, вычисленные из спектра поглощения, хорошо согласуются с данными других оптических и магнитооптических методов [5.8]. Эффективные массы электронов и дырок растут при увеличении их концентрации во всех трех материалах: PbS, PbSe и PbTe, подтверждая ранее высказанное утверждение об аналогии законов дисперсии в обеих зонах этих соединений.

ГЛАВА 8 ВНУТРИЗОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ

§ 8.1. Спектры внутризонного поглощения

У большинства полупроводников либо валентная зона, либо зона проводимости сложная, т. е. состоит из нескольких ветвей, энергетический зазор между экстремумами которых Δ соизмерим или меньше запрещенной зоны, а волновые векторы экстремумов могут быть как равными, так и отличными друг от друга. На рис. 8.1

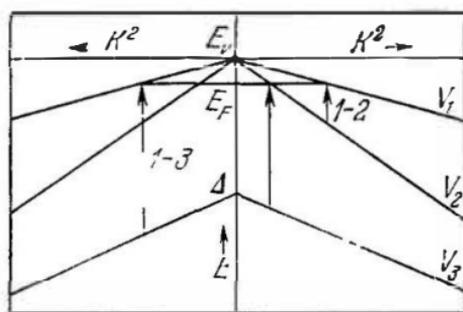


Рис. 8.1. Простейшая схема валентной зоны германия [8].

схематически приведена мультиплетная валентная зона, дырочный газ в которой вырожден. Закон дисперсии во всех трех ветвях квадратичный. Стрелками показаны возможные вертикальные переходы электронов под действием квантов света. Поскольку все энергетические уровни ниже уровня Ферми заняты электронами, то оптические пере-

ходы при 0°K возможны лишь по принципу Паули на уровень Ферми и выше из глубоких состояний ветви V_2 и V_3 . Таким образом, на рис. 8.1 длина стрелок соответствует минимальной энергии, начиная с которой становятся возможными оптические переходы при 0°K , т. е. эти энергии обуславливают положение коротковолнового края полосы поглощения.

Если энергетические зазоры между ветвями V_1 , V_2 и ветвью V_3 больше, чем ширина запрещенной зоны, то

внутризонное поглощение, связанное с этими оптически-переходами, попадает в область основного поглощения и не проявляется в спектре, поскольку величина внутризонного поглощения значительно меньше основного поглощения даже в том случае, когда экстремумы ветвей внутри одной зоны обладают одинаковыми волновыми векторами.

Структура спектра внутризонного поглощения определяется, как и для межзонных переходов, правилами отбора, матричным элементом взаимодействия ветвей, плотностью состояний начальной и конечной ветвей.

Первый такой расчет был выполнен Каном [8.1] для p -Ge, валентная зона которого построена из атомных p -функций и при $\mathbf{k} = 0$ имеет двукратно вырожденный максимум (без учета вырождения по спину) ветвей тяжелых m_1 и легких m_2 дырок. В валентной зоне, кроме того, имеется еще третья ветвь V_3 , отделенная от первых двух энергетическим зазором Δ из-за спин-орбитального взаимодействия. Полагая во всех трех ветвях квадратичный закон дисперсии, а также пренебрегая индуцированным излучением, Кан получил формулы коэффициентов поглощения для переходов $1-3$, $2-3$ и $1-2$ [8.1]:

$$\alpha_{12} = \frac{A_* A_{12}^2 (m_1 m_2)^{3/2} \tilde{\nu}^{1/2}}{(m_1 - m_2)^{3/2}} \left[\exp\left(-\frac{2\pi\hbar c \tilde{\nu}}{kT} \frac{m_2}{m_1 - m_2}\right) - \exp\left(-\frac{2\pi\hbar c \tilde{\nu}}{kT} \frac{m_1}{m_1 - m_2}\right) \right] \quad (\tilde{\nu} > 0), \quad (8.1)$$

$$\alpha_{13} = \frac{A_* A_{13}^2 (m_1 m_3)^{3/2} (\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)^{3/2}}{(m_1 - m_3)^{3/2} \tilde{\nu}} \times \exp\left[-\frac{2\pi\hbar c (\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)}{kT} \frac{m_3}{m_1 - m_3}\right] \quad (\tilde{\nu} > \tilde{\nu}_0), \quad (8.2)$$

$$\alpha_{23} = \frac{A_* A_{23}^2 (m_2 m_3)^{3/2} (\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu})^{3/2}}{(m_3 - m_2)^{3/2} \tilde{\nu}} \times \exp\left[-\frac{2\pi\hbar c (\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu})}{kT} \frac{m_3}{m_3 - m_2}\right] \quad (\tilde{\nu} < \tilde{\nu}_0), \quad (8.3)$$

где $A_* = \frac{16\sqrt{2}\pi^2 e^2 \hbar^{3/2} p}{nc^{1/2} m^2 (m_1^{3/2} + m_2^{3/2})(kT)^{3/2}}$, $\tilde{\nu} = \nu/c$ — волновое число падающего света; $\Delta = 2\pi\hbar c \tilde{\nu}_0$ — спин-орбитальное расщепление. Справа в скобках указаны пределы

применимости формул (8.1)—(8.3), которые определяются из энергетических зазоров между ветвями. Значение v_{12} при возрастании k увеличивается (см. рис. 8.1), в то время как величина v_{23} уменьшается начиная с Δ/h , а v_{13} увеличивается с ростом k начиная с Δ/h . Безразмерные величины A_{12} , A_{13} и A_{23} выбираются при подгонке максимумов расчетных спектров с экспериментальным при 300°K . Они оказались равными: $A_{12} = 5,2$; $A_{13} = 2,99$; $A_{23} = 90$, что хорошо согласуется с данными циклотронного резонанса. Значения масс m_1 , m_2 и m_3 брались из других экспериментов, например, из циклотронного резонанса.

Кейн, однако, показал [3.6], что ветви V_2 и V_3 имеют неквадратичный закон дисперсии, причем для направления $[100]$ в ветви V_2 дырки тяжелеют с ростом k , в то время как в ветви V_3 масса дырок уменьшается с ростом k . Ветви V_1 и V_2 при $|k| > 10^{-3}$ ат. ед. становятся почти параллельными друг другу, что приводит к резкому коротковолновому краю полосы поглощения α_{12} .

Учет непараболичности ветвей V_2 и V_3 позволил Кейну вычислить спектр поглощения, показанный для 300°K на рис. 8.2 сплошной линией; здесь же для сравнения штриховой линией изображен спектр, вычисленный Каном для параболических ветвей и без учета индуцированного излучения. Последнее обстоятельство при температурах, соответствующих $kT < \Delta$, не влияет существенно на структуру спектра, тогда как пренебрежение непараболичностью ветвей V_2 и V_3 оказывает определяющее влияние на спектры, в коротковолновой области полосы α_{13} и особенно в коротковолновой области полосы α_{12} , как это видно на рис. 8.2, где спектры нормированы по отношению к максимуму полосы α_{23} экспериментального спектра [6]. Полоса α_{23} , вычисленная Каном и Кейном, а также длинноволновый край полосы α_{13} совершенно аналогичны, что и понятно, если проанализировать переходы $2-3$ и $1-3$. Из ветви V_3 электроны под действием кванта света переходят в начальную часть ветви V_2 (при $k \approx 0$), поскольку эффективная масса дырок в ветви V_2 при $k \approx 0$ мала по сравнению с массой дырок в ветви V_1 ($m_1/m_2 = 7,5$) и уровень Ферми E_F пересекает ветвь V_2 вблизи $k = 0$. Малость массы дырок в этой ветви приводит также к слабому размытию функции

распределения вблизи уровня Ферми, что соответствует сравнительно небольшому расширению полосы поглощения при нагревании кристалла. Таким образом, поскольку переходы 2—3 идут вблизи $k = 0$, где отклонение от непараболичности ветвей V_2 и V_3 невелико, структура полосы в обеих теориях примерно одинакова.

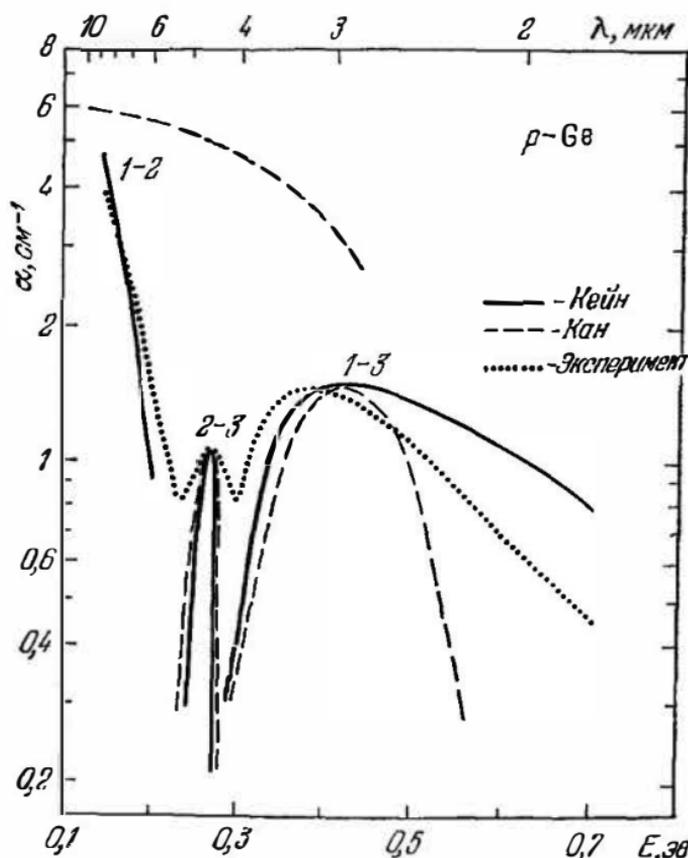


Рис. 8.2. Экспериментальный и вычисленные спектры поглощения германия с концентрацией дырок $6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ при комнатной температуре [8].

При объяснении подобия структуры длинноволновых краев полосы α_{13} в той и другой теориях следует вспомнить, что длинноволновая граница определяется спин-орбитальным расщеплением Δ , поэтому независимо от закона дисперсии в ветви V_3 положение длинноволнового края полосы α_{13} однозначно связано с величиной Δ . Можно отметить еще одно обстоятельство, обусловленное тем,

что зазор E_{13} увеличивается с ростом k^2 во всем интервале изменений волнового вектора k , в то время как зазор E_{23} при малых k уменьшается с ростом k . Это приводит к тому, что энергия спин-орбитального расщепления при любой температуре кристалла соответствует энергии в спектре поглощения между коротковолновым краем полосы α_{23} и длинноволновым краем полосы α_{13} .

Коротковолновые области полос α_{12} и α_{13} , вычисленных по теориям Кана и Кейна, существенно отличаются друг от друга, причем по Кану полоса α_{12} медленно спадает, а полоса α_{13} , наоборот, быстрее спадает с ростом энергии. Анализ рис. 8.1 позволяет понять причину такого различия. Рассмотрим сначала полосу α_{12} . Как уже отмечалось выше, в коротковолновой области по Кану поглощение α_{12} спадает с энергией очень слабо при 300°K по той причине, что из-за размыва функции распределения при энергии ниже уровня Ферми образуются пустые уровни, и хотя их количество убывает с энергией (а следовательно, и с волновым вектором), однако рост матричного элемента перехода $1-2$ и рост зазора E_{12} , как показано на рис. 8.1, с волновым вектором приводят лишь к слабому спаду поглощения в коротковолновой области.

По модели Кейна, матричный элемент перехода $1-2$ падает с ростом k , а энергетический зазор не зависит от k при больших k ($|k| > 10^{-3}$ ат. ед.). Поэтому увеличение концентрации свободных носителей (дырок) при значениях волнового вектора $|k| > 3 \cdot 10^{-2}$ ат. ед. с ростом температуры кристалла почти не сдвигает коротковолновый край. Некоторое уменьшение наклона происходит потому, что ветвь V_2 несколько выпрямляется при повышении температуры, а следовательно, зазор E_{12} растет при увеличении волнового вектора k .

Коротковолновый спад полосы α_{13} , в противоположность полосе α_{12} , по модели Кейна — менее крутой, чем для ветвей с квадратичным законом дисперсии. В параболической модели валентной зоны (рис. 8.1) ветви V_1 и V_3 почти параллельны (точнее, слегка расходятся, так как $m_1/m_3 \approx 3$), поэтому при образовании вакантных уровней в ветви V_1 при нагревании кристалла слабо смещаются полосы в коротковолновую сторону. В модели

Кейна ветви V_1 и V_3 расходятся значительно сильнее из-за роста массы дырок с волновым вектором в ветви V_3 , что при нагревании кристалла существенно сдвигает коротковолновый край полосы α_{13} в сторону больших энергий из-за образования вакантных уровней в глубине ветви V_1 , которые обеспечивают оптические переходы электронов из ветви V_3 с большими энергиями.

Для зоны, состоящей из двух ветвей, экстремумы которых расположены при разных волновых векторах \mathbf{k}_0 и \mathbf{k}_1 , Хага [8.2] построил теорию поглощения, связанного с оптическими переходами из первого экстремума во второй. На рис. 8.3 схематически показана зона проводимости, состоящая из двух минимумов 0 и 2 при $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$ и

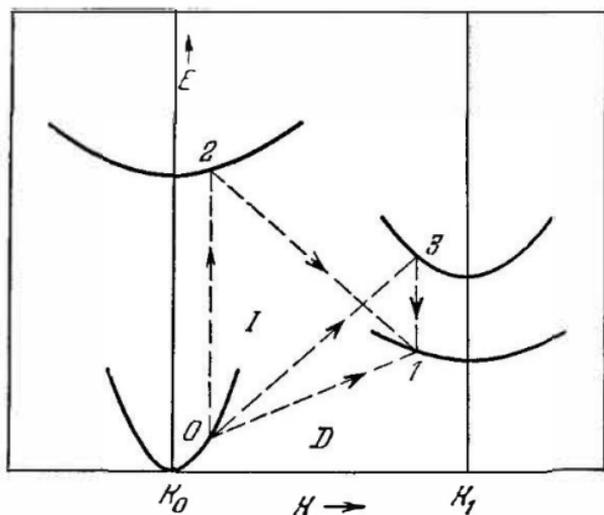


Рис 8.3 Схема возможных оптических переходов внутри зоны проводимости [8.2]

двух минимумов 1 и 3 при $\mathbf{k} = \mathbf{k}_1$, а также возможные электронные переходы, вызванные квантами света. Как видно из рис. 8.3, переход электрона в зоне проводимости является непрямым, т. е. конечное состояние обладает волновым вектором \mathbf{k}_1 , отличающимся от волнового вектора начального состояния \mathbf{k}_0 .

Следовательно, этот переход возможен, по закону сохранения импульса, при участии в процессе перехода, кроме фотона и электрона, третьей частицы, которая

вносит, или уносит, волновой вектор, равный разности $k_1 - k_0$.

В теории рассмотрены два возможных перехода электрона из минимума 0 в минимум 1 (см. рис. 8.3). В случае *D*-перехода (прямой переход) электрон при взаимодействии с фотоном переходит в виртуальное состояние, совпадающее с начальным, т. е. остается в минимуме 0. Это возможно вследствие того, что время жизни электрона в виртуальном состоянии равно нулю, поэтому энергия состояния неопределенна. На следующем этапе электрон взаимодействует с нарушением идеальной периодичности решетки (фононы, примеси), при этом он получает импульс $k_1 - k_0$ и переходит в минимум 1. При *I*-переходе (непрямой переход) виртуальное состояние не совпадает ни с начальным, ни с конечным, а находится над ними (в минимуме 2 или 3 на рис. 8.3), куда электрон перебрасывается при взаимодействии с фотоном (минимум 2) или с нарушением идеальной периодичности кристаллической решетки (минимум 3). Анализ показывает, что эти два типа переходов дают совершенно различные спектры поглощения: при *D*-переходе в спектре имеется отчетливый максимум, в то время как *I*-переход дает плато, примыкающее к краю основного поглощения.

Экспериментальные результаты

Для выявления полос поглощения, связанных с оптическими переходами электронов между ветвями внутри зоны проводимости или валентной зоны, энергетический зазор между этими ветвями должен быть заметно меньше ширины запрещенной зоны. Тогда внутризонное поглощение может наблюдаться в области длинных волн, по отношению к краю основного поглощения, на фоне поглощения свободными носителями, монотонно возрастающего с длиной волны.

Если же зазор между ветвями внутри зоны больше ширины запрещенной зоны, то полосы внутризонного поглощения оказываются в области основного поглощения, которое по величине значительно превосходит внутризонное. Поэтому выделить внутризонное поглощение практически невозможно.

Атомные полупроводники Полосы внутризонного поглощения тщательно исследовались в *p*-Ge разными авторами [3.6]. Результаты наиболее поздней работы [8.3] показаны на рис. 8.4 для восьми образцов, данные которых приведены в табл. 8.1 для 295 °К. В нижней части рис. 8.4 указано значение разрешающей способности. Пунктирными линиями обозначены спектры поглощения образцов, которые имеют скачки величин сечений поглощения.

В спектрах наблюдаются три отчетливые полосы поглощения α_{12} , α_{13} , α_{23} , связанные с переходами электронов между подзонами валентной зоны. Видно также, что с увеличением концентрации дырок смещаются пики 23 и 13 в коротковолновую сторону, что объясняется понижением уровня Ферми при увеличении концентрации и непараболичностью ветвей V_2 и V_3 . Пики α_{23} и α_{13} в спектрах поглощения при 94 °К (на рис. 8.4 не показаны) значительно резче выражены, чем при 295 °К, у образцов всех концентраций.

Интересен тот факт, что сечение поглощения в районе пиков 23 и 13 для образцов 2, 5 и 7 оказывается большим, чем для образцов с соответственно более высокими концентрациями дырок. Анализом спектров этих образцов установлено, что спад поглощения в районе пиков у них более пологий по сравнению с другими образцами, особенно это заметно для коротковолновых сторон полос. Возможной причиной такого размывания полос может быть рассеяние дырок на компенсированных примесях и на других несовершенствах решетки.

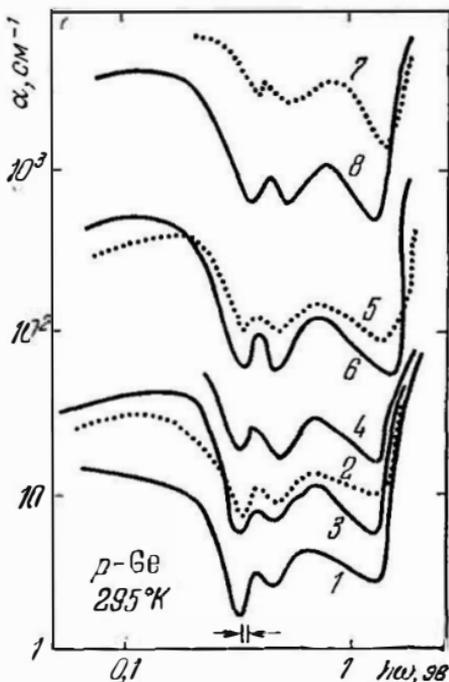


Рис. 8.4 Спектры внутризонного поглощения дырочного германия. Индексы образцов (цифры на кривых) соответствуют табл. 8.1 [8.3].

Т а б л и ц а 8.1

Параметры образцов германия p -типа при 295 °К
для исследования спектров поглощения [8.3]

Индекс образца	Примесь	Концентрация дырок 10^{17} см^{-3}	Подвижность дырок, $\text{см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек})$	Толщина образца, мкм
1	Ga	0,16	1800	1612
2	Ga	0,37	1550	890
3	—	0,6	1300	1500
4	Ga	1,9	1050	975
5	Ga	6,8	600	135
6	Ga	12	450	55
7	—	50	300	15
8	Ga	100	230	8

На рис. 8.5 приведены значения сечений поглощения для энергии фотонов 0,4 эв, т. е. для полосы 23. Прямой линией показана величина κ_{23} , вычисленная по формуле

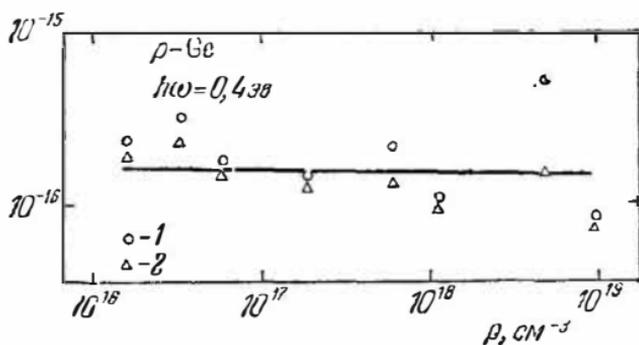


Рис. 8.5. Зависимость сечения поглощения при 0,4 эв от концентрации дырок в германии. Прямая линия — теоретическая; 1 — экспериментальные данные; 2 — значения, вычисленные из эксперимента путем экстраполяции [8.3]

(8.3). Видно, что сечение поглощения κ_{23} для образцов 2, 5, 7 значительно больше, чем для других образцов. Здесь показаны также сечения поглощения для той же энергии, вычисленные путем вычитания из экспериментальных спектров экстраполированных значений поглощения α_{12} и α_{13} при энергии 0,4 эв. Полученные таким способом сечения поглощения κ_{23} значительно лучше согласуются с теоретической величиной. Аналогичные ре-

зультаты были найдены при рассмотрении влияния полос 12 и 23 на поглощение α_{13} .

Сравнение экспериментальных спектров с теорией Кана для полосы 12 позволило определить энергию спин-орбитального расщепления $\Delta = 0,29$ эв и эффективную массу легких дырок при $|k| = 2,3 \cdot 10^{-2}$ ат. ед. $m_2 = (0,0475 \pm 0,0005) m_0$, которая оказалась меньше величины, вычисленной по теории Кейна при том же значении волнового вектора: $m_2 = 0,07 m_0$, что и следовало ожидать, поскольку структура коротковолнового края полосы 12, как указывалось выше, существенно зависит от закона дисперсии ветви V_2 и при вычислении по теории Кейна лучше согласуется с данными эксперимента (см. рис. 8.2).

Интересным практическим приложением внутризонного поглощения является германиевый диод-модулятор инфракрасных лучей [8], принцип действия которого основан на уменьшении прозрачности кристалла германия при инжекции в него неравновесных носителей. Как известно из условия электронейтральности при инжекции концентрации электронов и дырок равны, но спектр поглощения определяется дырками, поскольку их сечение поглощения на два порядка выше, чем для электронов. На рис. 8.6 изображены спектры модуляции для двух значений силы тока в прямом направлении через n - p -переход площадью $S = 6$ мм², изготовленный в n -Ge с удельным сопротивлением 35 ом·см. Пары отрезков параллельных прямых линий со стрелками на рис. 8.6 показывают, как обычно, эквивалентную ширину щели монохроматора в соответствующих участках спектра. Здесь же схематически изображена конструкция диода-модулятора. Сечение образца в виде двутавра выбрано из соображения оптимальности прохождения потока инфракрасных лучей через узкое щелевидное сечение германиевого диода-модулятора. Благодаря большому показателю преломления германия ($n = 4,0$) такая форма кристалла позволяет все лучи, прошедшие сквозь входную полированную грань, пропустить сквозь объем толщиной, равной диффузионной длине, примыкающий к n - p -переходу и заполненный неосновными носителями.

Поскольку функция распределения неравновесных носителей в течение времени релаксации, соизмеримого с

периодом световых колебаний, становится равновесной, спектры модуляции, как показывает сравнение рис. 8.6 и 8.1, аналогичны спектрам поглощения, вызванного равновесными дырками. Повышение плотности прямого тока увеличивает концентрацию инжектированных дырок, что увеличивает коэффициент модуляции во всем интервале

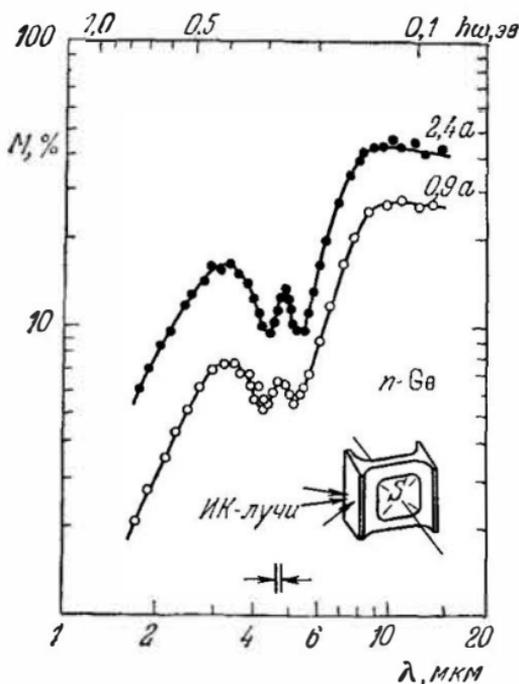


Рис. 8.6. Спектры модуляции германиевого диода-модулятора инфракрасных лучей при комнатной температуре. $M = (I_0 - I)/I_0$. I_0 и I — интенсивности прошедшего сквозь диод пучка лучей без электрического тока и с током в прямом направлении $p-n$ -перехода [8].

длин волн. При охлаждении диода-модулятора спектр также приобретает черты, свойственные спектру поглощения p -Ge при низкой температуре. Дырки в объеме германия инжектировались также с помощью света и тепла [8]. При этом прозрачность объема уменьшалась, а спектры поглощения были подобны рассмотренным выше.

В валентной зоне кремния спин-орбитальное расщепление значительно меньше, чем у германия (44 мэв), поэтому структура внутризонного поглощения p -Si бедна деталями [8] и определяющую роль играют свободные дырки, поскольку поглощение с ростом длины волны λ

увеличивается пропорционально $\lambda^{1.5}$, где показатель степени 1,5 указывает на преобладание рассеяния дырок на акустических колебаниях решетки.

Зона проводимости кремния, кроме абсолютного минимума вблизи точки Δ зоны Бриллюэна, имеет более высокий (относительный) минимум в точке L , энергетический зазор между которыми составляет $\sim 0,5$ эв. Поэтому в спектре поглощения n -Si на фоне монотонно возрастающего с длиной волны поглощения свободными электронами наблюдается полоса, как показано на рис. 7.16, положение которой соответствует энергии 0,55 эв и слабо зависит от температуры и концентрации электронов в образце. Форма полосы имеет отчетливый максимум, что указывает на преобладающую роль D -переходов, согласно теории Хаги [8.2], в результате которых электроны под действием света перебрасываются из O -минимума (в точке Γ) в I -минимум (в точке L зоны Бриллюэна).

Сплавы германий — кремний. Спектры прозрачности Ge—Si изучались [8.4] на образцах p -типа с концентрацией дырок от 10^{16} до $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, содержание кремния в которых изменялось в среднем на 5%. Образцы составов от 0 до 20% Si и от 70 до 100% Si были монокристаллическими, составов от 20 до 70% — поликристаллическими. На рис. 8.7 показаны спектры сечения поглощения для всех тринадцати образцов при 295°K. Поскольку сечение поглощения почти не изменяется с

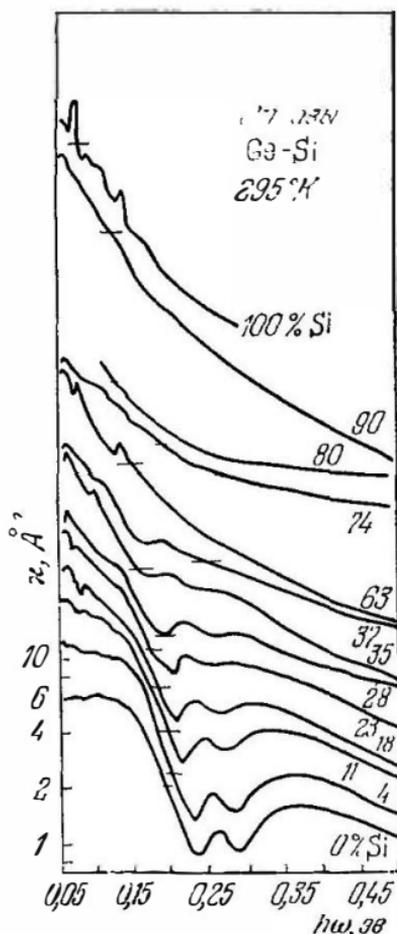


Рис. 8.7. Спектры сечений поглощения для сплавов германий — кремний. Цифры на кривых — содержание кремния (в %) [8.4].

составом, то спектры разнесены по вертикали, причем горизонтальный штрих на всех спектрах соответствует сечению поглощения $\kappa = 2 \text{ \AA}^2$. Видно, что для образцов германия, содержащих кремний в количестве до 37%, спектры имеют вид, характерный для чистого *p*-Ge (см. рис. 8.4), с тем отличием, что полосы сдвигаются в длинноволновую сторону с ростом содержания кремния в сплаве. Для образцов с большим содержанием кремния за тонкую структуру в спектрах ответственны взаимодействия света с колебаниями решетки и с кислородными комплексами.

Сохранение в спектрах поглощения полос вплоть до составов с 37% кремния позволяет предположить, что структура валентной зоны сплавов Ge—Si, обогащенных германием, подобна структуре валентной зоны чистого германия и, следовательно, позволяет определить некоторые параметры зоны. По относительному изменению поглощения в полосах 13 и 23 с составом и по их сдвигу с температурой можно определить отношения масс дырок m_1/m_3 и m_2/m_3 , а по сдвигу полос 13 и 23 с составом — вычислить изменение энергии спин-орбитального расщепления с составом. Поскольку полоса 23 становится менее отчетливой при охлаждении кристалла, а при температурах ниже 100°K полоса 23 исчезает, то отношение m_2/m_3 может быть найдено косвенным образом на основании температурных изменений полосы 13 и теоремы о среднем значении: $1/m_3 = 1/2(1/m_1 + 1/m_2)$. Выше указывалось, что подобным методом для чистого *p*-Ge были определены величины $m_1/m_2 = 6,3$ и $m_1/m_3 = 3,6$, в хорошем согласии с данными циклотронного резонанса.

На рис. 8.8 сплошными линиями показаны зависимости m_1/m_3 и m_1/m_2 от состава, вычисленные по теории Кана, причем m_1/m_3 вычислялось по температурному сдвигу пика 13, а m_1/m_2 по теореме о среднем значении. Штриховыми линиями изображены зависимости m_1/m_3 и m_1/m_2 от состава, определенные по данным экспериментальных спектров. Так как полосы 13 и 23 отсутствуют в спектрах для образцов с содержанием кремния более 37%, то экспериментальные зависимости m_1/m_3 и m_1/m_2 от состава построены лишь до 37%, и как видно из рис. 8.8, эти отношения стремятся к единице уже при составе около 40%, в то время как теоретические зави-

симости остаются большими единицы вплоть до чистого кремния, где $m_1/m_2 = 3$, а $m_1/m_3 = 2$, как следует из данных циклотронного резонанса.

Зависимость энергии спин-орбитального расщепления Δ от состава может быть выявлена двумя методами. В первом методе величина Δ определяется в результате подгонки спектра, вычисленного по теории, к экспериментальному. Второй метод менее трудоемок, но и менее

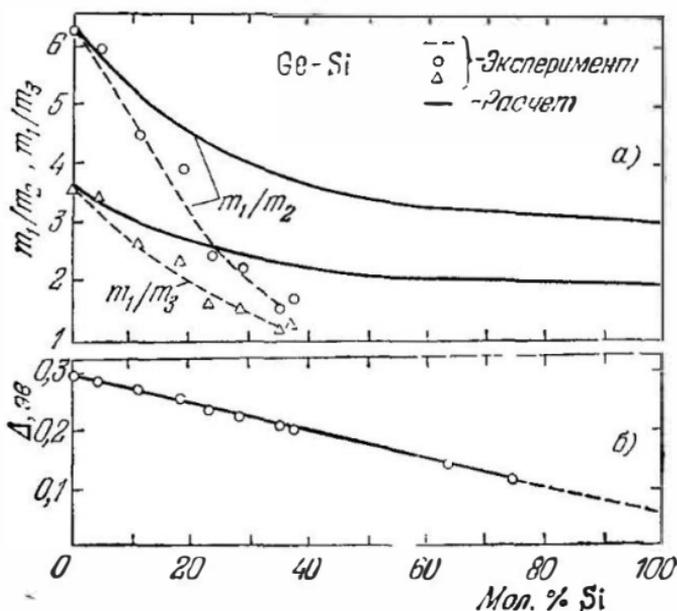


Рис. 8.8. Зависимости от состава сплава германий—кремний отношений эффективных масс m_1/m_2 и m_1/m_3 (а) и энергии спин-орбитального расщепления при 0°К (б) [84].

точен. Он основан на предположении, что положения максимума полосы 13 и седловины между полосами 13 и 23 в чистом германии и в сплавах Ge—Si остаются отделенными друг от друга одним и тем же интервалом 0,02 эв. Напомним, что положение седловины между полосами 13 и 23 на шкале энергий в точности равно энергии спин-орбитального расщепления Δ . Таким образом, следя за движением максимума полосы 13 с составом и вводя поправку 0,02 эв, можно построить зависимость Δ от содержания кремния в сплаве Ge—Si. На рис. 8.8 для температуры жидкого азота и показана эта зависимость, которая оказалась линейной, начинающейся с 0,29 эв для

чистого германия. Экстраполяция прямой до пересечения с осью, соответствующей 100% Si, дает величину $\Delta = 45$ мэв, хорошо согласующуюся с энергией спин-орбитального расщепления для чистого кремния, определенной из спектра магнитоосцилляций фундаментального поглощения.

Соединения A_3B_5 . Наиболее интересным представителем этой группы полупроводников для наблюдения внутризонных оптических переходов является арсенид галлия, поскольку в валентной зоне GaAs спин-орбитальное расщепление $\Delta_2 = 0,34$ эв, а в зоне проводимости имеется вторая ветвь в направлении [111], поднятая относительно абсолютного минимума при $k = 0$ на величину $\Delta_1 = 0,36$ эв. Таким образом, ширина запрещенной зоны $E_g = 1,53$ эв (при 0°K) значительно превосходит зазоры Δ_1 и Δ_2 , поэтому при внутризонных переходах возникают полосы поглощения в длинноволновой области относительно края основного поглощения спектра как электронного, так и дырочного материала, которые могут экспериментально наблюдаться на фоне монотонно возрастающего с длиной волны поглощения свободными носителями.

Системы поглощения для образцов p -GaAs с концентрациями дырок от $3 \cdot 10^{16}$ до $4,74 \cdot 10^{19}$ см⁻³ при 300°K (сплошные линии) и 100°K (пунктир) показаны на рис. 8.9. Подобно германию, в спектрах образцов с малой концентрацией дырок отчетливо видны полосы, вызванные оптическими переходами электронов между ветвями V_1 , V_2 и V_3 валентной зоны. С ростом концентрации полоса 13 сдвигается в коротковолновую сторону, что связано с опусканием уровня Ферми и расхождением ветвей V_1 и V_3 с ростом волнового вектора. При охлаждении образцов полоса 13 становится более отчетливой, а полоса 23 уменьшается и при 100°K не выявляется. Поглощение во всех полосах пропорционально концентрации дырок. Сечение поглощения при энергии квантов 0,4 эв, как и в p -Ge, близко к величине 10^{-16} см² = 1 Å², что примерно в 20 раз больше, чем сечение поглощения электронов при этой же энергии фотонов.

В предыдущей главе обсуждались спектры поглощения свободными электронами в n -GaAs (см. рис. 7.19), в коротковолновой области которых отчетливо видна по-

лоса с поглощением, пропорциональным концентрации электронов для всех типов легирующей примеси (селен, сера, теллур). Анализ формы этой полосы и ее температурной зависимости позволил Хаге [8.2] установить, что за ее происхождение ответственны I -переходы (см. рис. 8.3) внутри зоны проводимости GaAs из абсолютного минимума

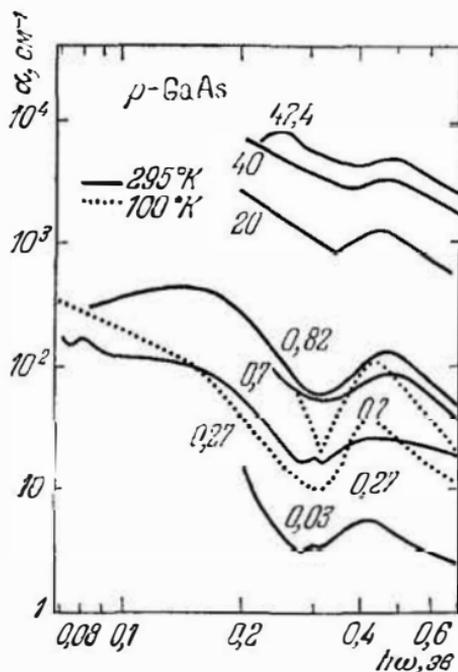


Рис. 8.9. Спектры внутризонного поглощения дырочного арсенида галлия [8.3.7]. Цифры на кривых — концентрации дырок (в 10^{18} см^{-3}).

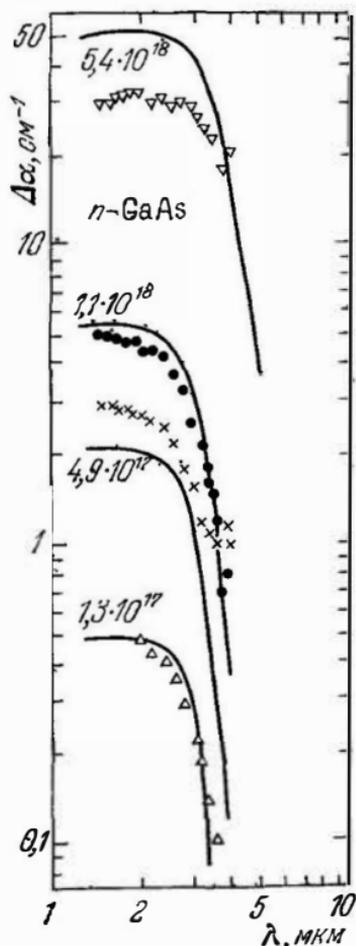


Рис. 8.10. Спектры поглощения из-за переходов внутри зоны проводимости арсенида галлия. Сплошные линии — теоретические, точки — данные эксперимента [8.2].

в Γ -точке в ближайший относительный минимум в X -точке зоны Бриллюэна. На рис. 8.10 показаны экспериментальные и вычисленные зависимости $\Delta\alpha$ (разность коэффициентов поглощения общего и вызванного I -переходами), где видно хорошее согласие для всех концентраций

электронов. Вычисленная из сравнения теории и эксперимента величина энергии между минимумами при k_0 (точка Γ) и k_1 (точка X зоны Бриллюэна) оказалась равной 0,44 эв, что находится в удовлетворительном согласии с теоретическими оценками, а также данными спектров межзонного поглощения и других экспериментов [3.7]. Балслев [8.5], изучая спектры длинноволнового (по отношению к основному краю) поглощения n -GaAs в условиях одноосного сжатия, кроме ближайшего относительного минимума с энергией $0,430 \pm \pm 0,015$ эв, выявил более высоколежащий минимум в той же точке X , отделенной от абсолютного минимума энергией $0,78 \pm 0,05$ эв.

Соединения A_4B_6 . Несмотря на то, что сложная структура валентной зоны во многих работах [3.8] считается бесспорной для этих соединений, в спектрах поглощения PbTe, PbS и PbSe однозначного проявления оптических переходов между различными ветвями валентной зоны пока не установлено.

Подводя итоги обсуждения экспериментальных результатов, можно отметить, что из спектров внутризонного поглощения достаточно надежно и точно определяются не только величины энергетических зазоров между экстремумами в зонах, но и их относительное расположение в k -пространстве.

ГЛАВА 9

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СВЕТА С КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКОЙ

При обсуждении структуры края основного поглощения и спектров поглощения свободными носителями заряда фононы привлекались в качестве *третьей частицы*, участвующей в процессе взаимодействия фотона с электроном. Однако фотон может взаимодействовать и непосредственно с колебаниями решетки. Именно этим процессам и посвящена данная глава. Здесь будет рассматриваться не только область частот $\omega \approx \omega_l$ — полоса *остаточных* лучей (однофононное поглощение — однофононный резонанс), но и область более высоких частот $\omega > \omega_l$ (многофононное поглощение), где также проявляются полосы, связанные с фононным спектром кристаллической решетки. Такой подход целесообразен, поскольку, несмотря на различие областей частот, механизмы взаимодействия света с веществом в том и другом интервале частот имеют общую природу.

§ 9.1. Спектр колебаний решетки

Атомы в кристаллической решетке связаны силами, проявляющими квазиупругий характер при малых смещениях атомов из положения равновесия. Поэтому в кристаллической решетке могут возникать и распространяться гармонические колебания, возбужденные внешней силой. Поскольку расстояния a между соседними атомами не сколь угодно малы, a ограничиваются величиной, кратной постоянной решетки, то длина волн, которые могут распространяться в кристалле, также ограничена и не может быть меньше удвоенного расстояния

между ближайшими атомами в решетке. Кроме того, дискретность кристаллической решетки приводит к дискретности спектра частот колебаний, распространяющихся в решетке.

Для простоты рассмотрим [3 1, 3.5] спектр частот колебаний одномерной цепочки, состоящей из атомов двух сортов: m_a и m_b . Это имеет достаточно общий смысл, так как кристаллические решетки большинства полупроводниковых материалов (InSb, PbS, ZnS и т. д.) содержат два разнородных атома в элементарной ячейке.

Дисперсионное соотношение для этого случая выразится формулой

$$\omega' = \beta \left\{ \left[\frac{1}{m_a} + \frac{1}{m_b} \right] + \left[\left(\frac{1}{m_a} + \frac{1}{m_b} \right)^2 - \frac{4}{m_a m_b} \sin^2 \frac{2\pi a}{\lambda} \right]^{1/2} \right\},$$

где λ — длина волны; $\beta = c_*/a$ (c_* — упругая постоянная цепочки).

В области больших длин волн ($\lambda \gg a$, точнее, при $\lambda \rightarrow \infty$) решения этого уравнения

$$\omega_{10}^2 = \frac{2\beta a^2}{m_a m_b} k^2 = \frac{2\beta a^2}{m_a m_b} \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \quad \text{и} \quad \omega_{20}^2 = 2\beta \left(\frac{1}{m_a} + \frac{1}{m_b} \right)$$

соответствуют начальным точкам двух ветвей для зависимостей частот колебаний, распространяющихся в кристаллической решетке, от волнового числа k ($|k| = 2\pi/\lambda$) при $m_a > m_b$.

Как следует из дисперсионного уравнения, при минимальной длине волны $\lambda_{\min} = 2a$ (при максимальном волновом числе $|k_{\max}| = \pi/a$) два решения примут вид

$$\omega_{1\max}^2 = \frac{2\beta}{m_a}; \quad \omega_{2\max}^2 = \frac{2\beta}{m_b}.$$

Верхний предел частот $\omega_{1\max}$ и $\omega_{2\max}$ колебаний имеет физический смысл, аналогичный условию Вульфа — Бреггов для дифракции рентгеновских лучей

$$2a \sin \theta = n\lambda;$$

если положить $\theta = 90^\circ$, $n = \pm 1$, то $\lambda_{\min} = 2a$ и волновое число $|k_{\max}| = \pm 2\pi/\lambda_{\min} = \pm \pi/a$. Волны с такой длиной (λ_{\min}) не будут распространяться в кристалле, так как при этом условии возбуждается стоячая волна.

Дисперсионная зависимость $\omega(\mathbf{k})$ имеет две ветви: акустическую и оптическую. В первой ветви колебания соседних атомов при $\lambda \gg a$ происходят почти синфазно, что соответствует распространению упругой деформации, т. е. акустической волны, в цепочке. При $\lambda \gg a$ частота ω_1 пропорциональна волновому вектору \mathbf{k} , причем коэффициентом пропорциональности является скорость звука.

Во второй ветви колебания соседних разнородных атомов m_a и m_b при $\lambda \gg a$ почти противофазны, что для ионных кристаллов соответствует возбуждению стоячей электромагнитной волны, поэтому и ветвь названа оптической. Зависимость частоты от волнового вектора здесь более сложная, чем в акустической ветви, и $\omega_2 \gg 0$ во всей области от $k_{\min} = 0$ до $|k_{\max}| = \pi/a$.

При $|k_{\max}| = 2\pi/\lambda_{\min} = \pi/a$ частоты оптической и акустической ветвей отличаются значительно меньше, чем при $\mathbf{k} = 0$. Здесь групповые скорости $d\omega_2/dk$ и $d\omega_1/dk$ для оптической и акустической ветвей равны нулю, что соответствует возбуждению стоячих волн в результате полного отражения колебаний от границы $|k_{\max}| = \pi/a$, которая подобно k_{\max} в энергетическом спектре для электронов является границей первой зоны Бриллюэна для спектра частот акустических и оптических колебаний.

В случае трехмерной решетки дисперсионные кривые аналогичны и отличаются лишь тем, что каждая ветвь вырождается, причем кратность вырождения зависит от числа s атомов в элементарной ячейке. Акустическая ветвь имеет 3-кратное вырождение, а оптическая — $3(s - 1)$ -кратное вырождение. Например, для кристаллической решетки с двумя атомами в элементарной ячейке (как в Ge , PbS , InSb) акустическая и оптическая ветви трижды вырождены. В изотропном кристалле ветвь, соответствующая продольным колебаниям, отщепляется, а вырождение для двух поперечных колебаний остается, так как скорость поперечных колебаний в изотропном кристалле не зависит от ориентации деформации сдвига относительно кристаллографических осей. Ветвь продольных колебаний отщепляется ввиду того, что скорость продольных колебаний в общем случае не равна скорости поперечных колебаний. Для звуковых волн ω_1 всегда больше ω_2 , так как упругая постоянная сжатия для всех кубических кристаллов больше упругой

постоянной сдвига. Оптические ветви для продольных и поперечных колебаний в общем случае тоже расщепляются.

Для анизотропной кристаллической решетки двукратное вырождение ветвей поперечных колебаний сохраняется лишь в некоторых направлениях главных осей высшей симметрии, в остальных направлениях вырождение полностью снимается. Например, для $s = 2$ будем иметь три разделенные по частотам оптические и акустические ветви во всем интервале волновых чисел, кроме, вообще говоря, центра зоны Бриллюэна ($\mathbf{k} = 0$).

Экспериментально спектр нормальных колебаний кристаллической решетки изучается с помощью медленных нейтронов [9.37], так как распределение по энергиям нейтронов, рассеянных кристаллом, соответствует спектру

нормальных колебаний решетки. Законы сохранения импульса и энергии в элементарном акте взаимодействия нейтрона и фонона примут вид

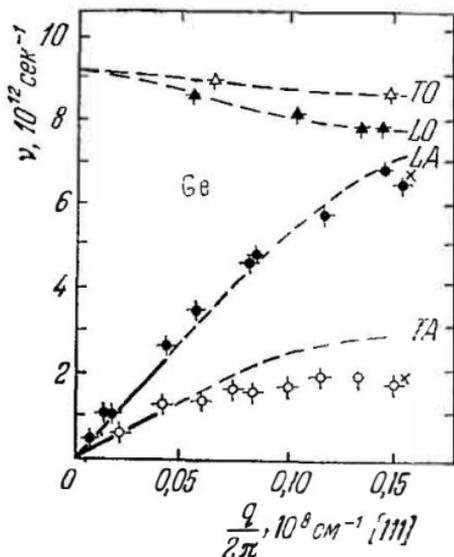
$$\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f = 2\pi\mathbf{G} - \mathbf{q};$$

$$E_i - E_f = h\omega_{\mathbf{q}} = k\theta,$$

где \mathbf{k}_i и \mathbf{k}_f — векторы распространения входящего и выходящего нейтрона; E_i и E_f — энергия нейтрона перед входом и после выхода из кристалла; \mathbf{q} и $k\theta$ — волновой вектор и энергия фонона; \mathbf{G} — вектор обратной решетки.

На рис. 9.1 показаны спектры колебаний решетки германия, полученные

рис. 9.1 Спектр фононных ветвей германия в направлении [111] по данным различных экспериментов. Сплошные и штриховые линии — теоретические [9.37].



методом анализа рассеянных нейтронов, пучок которых был направлен под углом 5° к направлению [111]. Штриховыми линиями показаны зависимости $\nu(\mathbf{q})$, вычисленные теоретически в предпо-

ложении парного взаимодействия лишь ближайших узлов кристаллической решетки. Косыми крестиками отмечены величины энергии продольного и поперечного акустических фононов, определенные экспериментально из анализа оптических спектров межзонного поглощения на неспрямых переходах в кристаллах германия. Экспериментальные данные обоих методов находятся в хорошем согласии друг с другом и с расчетом для продольных колебаний. Расчетная ветвь для поперечных колебаний идет несколько выше экспериментальных точек, что пока остается неуточненным.

На рис. 9.2 показан спектр фононов арсенида галлия. Сравнение этого спектра с фононным спектром германия

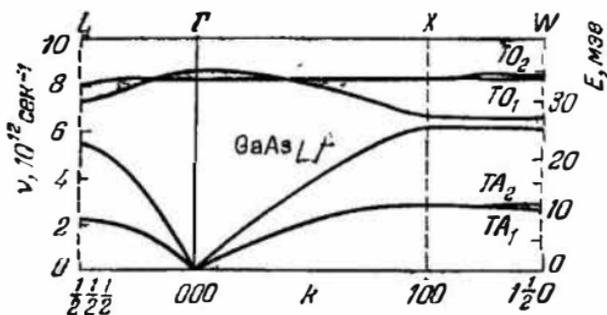


Рис. 9.2. Расчетный спектр фононов арсенида галлия в трех кристаллографических направлениях [9.1].

показывает, что общей особенностью этих спектров является разделение системы ветвей на группу оптических и группу акустических фононов. Однако оптические ветви фононного спектра германия (структура алмаза) и арсенида галлия (структура цинковой обманки) имеют и отличительные черты, заключающиеся в том, что при $k=0$ (в точке Γ зоны Бриллюэна) оптические ветви в решетке алмаза вырождены, в то время как в решетке цинковой обманки энергия продольных оптических фононов $LO(\Gamma)$ больше энергии поперечных оптических фононов $TO(\Gamma)$. Эти энергии к тому же связаны друг с другом соотношением Лиддейна — Сакса — Теллера

$$\frac{\varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_s} = \frac{\omega_t^2}{\omega_l^2} = \frac{TO^2(\Gamma)}{LO^2(\Gamma)}, \quad (9.1)$$

где ϵ_s и ϵ_∞ — низкочастотная (статическая) и высокочастотная, по отношению к полосе остаточных лучей, диэлектрические проницаемости кристалла. Практически ϵ_∞ вычисляется на основании коэффициента отражения R достаточно чистого полупроводникового материала (с малым содержанием примесей и свободных носителей) в области частот от ω_g до $\omega < \omega_b$, где ω_g — частота, соответствующая энергии запрещенной зоны материала. Величина ϵ_s находится по соотношению (9.1) или определяется экспериментально в радиодиапазоне (последний метод трудноприменим из-за сильного влияния примесей и свободных носителей даже при неконтролируемых концентрациях).

Для элементарной ячейки, состоящей из s атомов, число оптических фононных ветвей равно $3(s - 1)$, поэтому соотношение (9.1) приобретает вид [9.2]

$$\frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_s} = \prod_{j=1}^{s-1} \frac{\omega_{jt}^2}{\omega_{jt}^2},$$

где знак \prod означает произведение из $s - 1$ сомножителей.

Поскольку для структуры алмаза $TO(\Gamma) = LO(\Gamma)$, то $\epsilon_\infty = \epsilon_s$ для германия, кремния и других полупроводниковых кристаллов IV группы. На краю зоны Бриллюэна (в точках X , L и K для арсенида галлия и в точке L для германия) энергия TO -ветви всегда, независимо от кристаллографического направления, превышает энергию LO -ветви. Отношение энергий LO/TO на краю зоны Бриллюэна зависит от ионности связи в кристаллической решетке [7.5]. На рис. 9.3 точками показаны величины $(LO/TO)^2$ в зависимости от квадрата микроскопического ионного заряда Сингетти [9.3]

$$e_s^* = \frac{3\omega_t}{\epsilon_s + 2} \left[\frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) M_*}{4\pi N} \right]^{1/2}, \quad (9.2)$$

где N — концентрация ионных пар, а M_* — их приведенная масса, т. е. $M_* = \frac{M_+ M_-}{M_+ + M_-}$.

На рис. 9.3 видно, что экспериментальные точки вполне удовлетворительно укладываются на линейную зависимость $(LO/TO)^2 \sim I_s^2$. Величина $(LO/TO)^2$ растет от

0,73 для кремния, в алмазной структуре которого связь ковалентная, т. е. $\epsilon_s^* = 0$ и $LO(\Gamma) = TO(\Gamma)$, до 1,4 для сернистого кадмия, у которого связь полностью ионная и $\epsilon_s^* = 1$. Таким образом, в решетке алмаза в центре зоны Бриллюэна (в точке Γ) $LO(\Gamma) = TO(\Gamma)$, а на краю зоны $TO > LO$, в то время как у сернистого кадмия ветвь TO во всех точках зоны Бриллюэна лежит выше ветви LO , т. е. $TO > LO$. Фосфид индия из материалов, данные для которых приведены на рис. 9.3, интересен тем, что у него $\epsilon_s^* \leq 0,7$ и $LO/TO \leq 1$, т. е. в центре зоны Бриллюэна $TO(\Gamma) > LO(\Gamma)$, а на краю зоны $TO < LO$, другими словами, поперечная и продольная оптические ветви пересекаются. Аналогичная

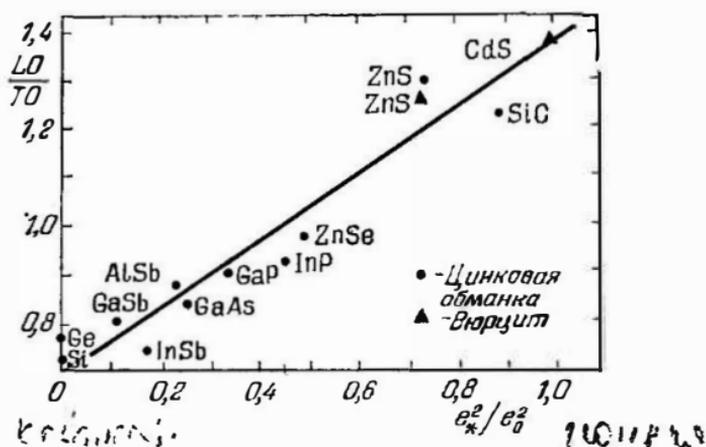


Рис. 9.3. Зависимость отношений энергий продольных и поперечных оптических фононов на краю зоны Бриллюэна от эффективного ионного заряда [7.5].

ситуация наблюдается у большинства соединений группы A_3B_5 . Рис. 9.4 является качественной иллюстрацией зависимости структуры фононных спектров от степени ионности связи в кристаллической решетке. Здесь видна трансформация оптических ветвей и относительно уменьшение разности энергий продольной и поперечной ветвей в спектре акустических фононов.

Отметим еще одно важное соотношение, связывающее энергии фононных ветвей, заключающееся в том, что квадраты энергий фононов с любым волновым вектором в сумме составляют постоянную величину. Авторы работ [9.4], полагая силы взаимодействия атомов ионной

кубической решетки (с двумя атомами в элементарной ячейке) чисто кулоновскими и учитывая силы отталкивания только между ближайшими соседями, получили следующее соотношение:

$$\sum_{j=1}^6 \omega_j^2(\mathbf{k}) = \left(\frac{1}{M_+} + \frac{1}{M_-} \right) \frac{18r_0}{\chi} \quad (9.3)$$

где χ — сжимаемость, r_0 — расстояние между ближайшими соседями, $\hbar\omega_j(\mathbf{k})$ — энергия фонона с волновым вектором \mathbf{k} в j -й ветви. Выражение (9.3), таким образом, связывает равенством сумму квадратов энергий оптических фононов в центре зоны Бриллюэна (в точке Γ) с суммой квадратов энергий фононов в любой точке зоны:

$$\begin{aligned} 2TO^2(\Gamma) + LO^2(\Gamma) &= \\ &= 2T\bullet^2 + LO^2 + 2TA^2 + LA^2, \end{aligned} \quad (9.4)$$

где множитель 2 учитывает вырождение поперечных фононных ветвей. Очевидно, в случае ковалентной связи в решетке, когда ионный заряд $e_s^* = 0$, можно прибли-

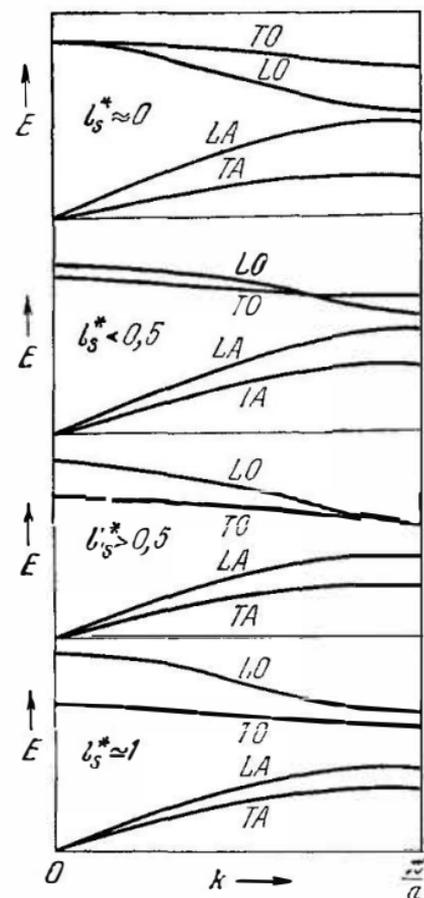


Рис. 9.4 Схема изменений фононного спектра с ростом эффективного ионного заряда [8].

женно допустить, что левая часть равенства (9.4) содержит один член, равный утроенному квадрату энергии оптического фонона, поскольку в таком кристалле оптическая ветвь трехкратно вырождена.

Акустические фононные ветви у большинства кристаллических структур обладают меньшими частотами по сравнению с оптическими. Лишь для германия, кремния и других полупроводников IV группы $LO = LA$, по-

сколькx здесь в элементарную ячейку входят два одинаковых атома, т. е. $M_+/M_- = 1$. С ростом M_+/M_- увеличивается отношение LO^2/LA^2 .

Заканчивая обсуждение фононных спектров, можно отметить, что для кристаллических структур с отсутствием центра инверсии в направлениях низкой симметрии двукратно вырождение поперечных фононных ветвей снимается, и на краю зоны Бриллюэна вместо четырех характеристических энергий наблюдается шесть значений (для двухатомной элементарной ячейки). Наконец, необходимо оговориться, что все вышеизложенное справедливо для чистых кристаллов. Если же рассматривать примесный кристалл, то фононные спектры изменятся [9.5].

При взаимодействии кванта света с кристаллической решеткой возможны, как следует из законов сохранения импульса и энергии, два механизма. В первом, однофононном механизме, каждый попадающий в кристалл фотон создает один фонон, причем, поскольку импульс фотона близок к нулю, то создается фонон тоже с нулевым импульсом, т. е. один из оптических (поперечный или продольный) фононов, так как энергия акустического фонона при $\mathbf{k} = 0$ равна нулю. Во втором механизме каждый поглощенный фотон может привести к излучению или поглощению двух, трех и более как оптических, так и акустических фононов, сумма импульсов которых близка к нулю, а сумма энергий равна энергии фотона.

Примеси и свободные носители заряда, если их концентрация достаточно велика, существенно влияют на процессы взаимодействия света с кристаллической решеткой.

Большая часть этой главы посвящена анализу процессов в чистых кристаллах, лишь в одном из параграфов рассматривается влияние свободных носителей на структуру полосы остаточных лучей.

§ 9.2. Однофононный резонанс (полоса остаточных лучей)

Для однофононного резонанса частотная зависимость оптических констант в области энергий фотонов вблизи $TO(\Gamma)$ может быть вычислена по модели одного (или нескольких) элементарного осциллятора, поскольку

оптическая фононная ветвь при $\mathbf{k} = 0$ в простейшем приближении одномерной цепочки, элементарная ячейка которой содержит два разноименно заряженных иона, соответствует колебаниям этих ионов точно в противофазе (акустической ветви соответствуют синфазные колебания соседних ионов).

Диэлектрическая поляризация кристалла \mathbf{P} , электрический вектор \mathbf{E} световой волны и приведенное смещение ионов относительно друг друга (смещение, умноженное на корень квадратный из плотности кристалла) \mathbf{w} в макроскопической теории Борна — Куна [9.6] без учета затухания и запаздывания связаны между собой феноменологическими уравнениями

$$\ddot{\mathbf{w}} = b_{11}\mathbf{w} + b_{12}\mathbf{E}; \quad (9.5)$$

$$\mathbf{P} = b_{21}\mathbf{w} + b_{22}\mathbf{E}. \quad (9.6)$$

Первый член в правой части уравнения движения (9.5) представляет собой локальную упругую возвращающую силу, второй — эффект кулоновского взаимодействия с остальными зарядами. Первый член в правой части уравнения поляризации (9.6) вызван относительным смещением ионов, а второй — эффектом поляризации ионов. Коэффициенты b_{11} , b_{12} , b_{21} , b_{22} являются скалярами, что следует из условия изотропии. Линейность уравнений, подобно закону Гука, есть результат пренебрежения членами порядка выше второго в потенциальных функциях.

Дисперсия диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega)$ из (9.5), (9.6) находится с помощью периодических решений $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp(i\omega t)$, $\mathbf{w} = \mathbf{w}_0 \exp(i\omega t)$, $\mathbf{P} = \mathbf{P}_0 \exp(i\omega t)$. Тогда уравнения (9.5) и (9.6) принимают вид

$$-\omega^2\mathbf{w} = b_{11}\mathbf{w} + b_{12}\mathbf{E}, \quad \mathbf{P} = b_{21}\mathbf{w} + b_{22}\mathbf{E}.$$

Исключив из этих уравнений \mathbf{w} и учитывая равенство $b_{12} = b_{21}$, для \mathbf{P} и \mathbf{E} можно написать соотношение

$$\mathbf{P} = \left(b_{22} + \frac{b_{12}^2}{-b_{11} - \omega^2} \right) \mathbf{E}.$$

Отсюда непосредственно следует выражение

$$\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi b_{22} + \frac{4\pi b_{12}^2}{-b_{11} - \omega^2}, \quad (9.7)$$

поскольку по определению электростатической индукции

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + \varepsilon_{ii}^{-1} \mathbf{P} = \varepsilon(\omega) \mathbf{E}.$$

Чтобы представить $\varepsilon(\omega)$ функцией характеристических параметров кристалла, необходимо воспользоваться микроскопической теорией колебаний решетки, из которой следует, что

$$b_{11} = -\frac{\chi}{M_*} + \frac{4\pi}{3} (Ze)^2 \frac{N\Lambda}{M_*}, \quad b_{12} = b_{21} = Ze \left(\frac{N}{M_*} \right)^{1/2} A,$$

$$b_{22} = N(\alpha_+ + \alpha_-) A, \quad A = \left[1 - \frac{4\pi}{3} N(\alpha_+ + \alpha_-) \right]^{-1},$$

где Ze — заряд иона; α_+ и α_- — атомные поляризуемости положительных и отрицательных ионов; χ — параметр, связывающий смещение ионов и силу их взаимодействия.

По физическому смыслу первого члена правой части уравнения (9.5) $b_{11} = -\omega_t^2$, причем ω_t — резонансная частота, и, как ниже будет показано, она действительно равна частоте поперечных оптических колебаний решетки. С помощью соотношений Лоренц — Лорентца

$$\frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} = \frac{4\pi}{3} N(\alpha_+ + \alpha_-)$$

и Сигетти

$$\frac{\varepsilon_s + 2}{\varepsilon_\infty + 2} = \frac{1}{3} \chi M_* r_0^3 N \omega_t^2$$

коэффициенты b_{12} и b_{22} записываются в виде

$$b_{12} = b_{21} = \omega_t \left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{4\pi} \right)^{1/2} = \left(\frac{\varepsilon_\infty (\omega_t^2 - \omega_t^2)}{4\pi} \right)^{1/2},$$

$$b_{22} = \frac{\varepsilon_\infty - 1}{4\pi}.$$

Теперь формулу (9.7) для дисперсионной зависимости $\varepsilon(\omega)$ можно представить следующим образом:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\omega_t^2 - \omega^2} \omega_t^2$$

или, если воспользоваться соотношением Лиддейна — Сакса — Теллера (9.1),

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \left(1 - \frac{\omega_t^2 - \omega_t^2}{\omega^2 - \omega_t^2} \right). \quad (9.8)$$

Эта формула показывает, что с ростом частоты $\epsilon(\omega)$ монотонно увеличивается от ϵ_s при $\omega^2 \ll \omega_t^2$ до бесконечности при $\omega \rightarrow \omega_t$. С дальнейшим ростом частоты значение $\epsilon(\omega)$ скачком изменяется от $+\infty$ до $-\infty$ и остается отрицательной величиной до частоты ω_{\max} , удовлетворяющей уравнению

$$\epsilon(\omega_{\max}) = \epsilon_{\infty} \left(1 - \frac{\omega_t^2 - \omega_l^2}{\omega_{\max}^2 - \omega_l^2} \right) = 0,$$

т. е. до частоты продольных оптических фононов ω_l .

Таким образом, в интервале частот $\omega_t - \omega_l$ показатель преломления $n(\omega) = \sqrt{\epsilon(\omega)}$ является чисто мнимой величиной, а, следовательно, коэффициент нормального отражения

$$R = \left| \frac{n-1}{n+1} \right|^2$$

составляет 100%, т. е. кристалл в этой полосе частот полностью отражает падающий на него извне свет.

При дальнейшем росте частоты в интервале от ω_l до ω_{\min} коэффициент отражения уменьшается от 100% до нуля. Частота ω_{\min} может быть вычислена из уравнения

$$\epsilon(\omega_{\min}) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{\omega_t^2 - \omega_{\min}^2} \omega_t^2 = 1,$$

из которого следует, что $\omega_{\min}^2 = \omega_t^2 \frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_{\infty} - 1}$.

На рис. 9.5 изображены частотные зависимости диэлектрической проницаемости и коэффициента отражения, вычисленные по формулам (9.8) и (7.9) для $\epsilon_s = 15$, $\epsilon_{\infty} = 12$, где отчетливо виден резонансный характер изменения $\epsilon(\omega)$ и $R(\omega)$ в области частот $\omega_t - \omega_l$.

Частоты оптических колебаний решетки ω_t и ω_l , соответствующие волновому вектору $\mathbf{k} \rightarrow 0$, т. е. частоты предельных или длинноволновых колебаний, могут быть вычислены также при решении уравнений (9.5) и (9.6) совместно с уравнением электростатики

$$\operatorname{div} \mathbf{D} = \operatorname{div} (\mathbf{E} + \epsilon_j^{-1} \mathbf{P}) = 0, \quad (9.9)$$

которое является уравнением Пуассона для безвихревого электрического поля \mathbf{E} , созданного плотностью за-

ряда $-\text{div } \mathbf{P}$. В свою очередь плотность заряда вызвана поляризацией, заданной уравнением (9.6).

В атомных кристаллах с ковалентной связью в решетке (алмаз, германий, кремний и др.) коэффициент $b_{12} = 0$, поэтому в макроскопической теории все предельные (длинноволновые) колебания имеют одну и ту же частоту.

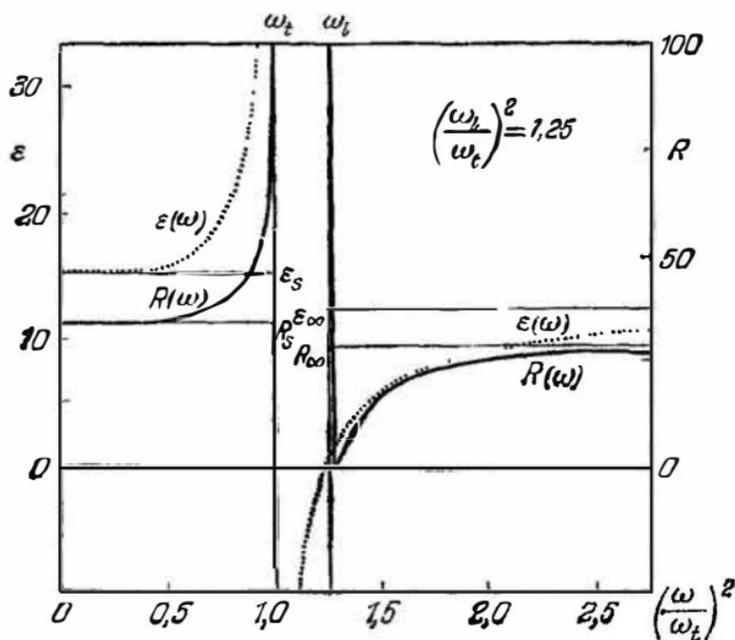


Рис. 9.5. Рассчитанные спектры отражения $R(\omega)$ и диэлектрической проницаемости $\epsilon(\omega)$ для одноосцилляторной модели без учета затухания при $\epsilon_s = 15$ и $\epsilon_\infty = 12$ [8].

Для характеристики степени ионности в связях кристаллической решетки вводятся эффективные ионные заряды e_B^* , e_c^* и e_s^* . Первые два являются макроскопическими параметрами, поскольку вычисляются из условия равенства нулю напряженности макроскопического внутреннего электрического поля (для e_B^*) или смещения (для e_c^*). Эти две величины связаны друг с другом и с другими параметрами кристалла формулой Борна

$$e_c^* = \frac{e_B^*}{\epsilon_\infty} = \omega_l \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{4\pi N} M_* \right)^{1/2}. \quad (9.10)$$

Заряды e_b^* и e_c^* могут быть названы поперечным и продольным зарядами. Величина e_s^* (см. формулу (9.2)) вводится при рассмотрении эффективного электрического поля, действующего на ион, т. е. e^* является микроскопической характеристикой поляризации кристалла.

При выводе дисперсионного соотношения (9.8) пренебрегалось эффектом запаздывания, поскольку задача решалась электростатическим методом. В действительности электрическое поле световой волны распространяется не бесконечно быстро, а с конечной скоростью света, поэтому следует снять условие отсутствия вихрей ($\text{rot } \mathbf{E} = 0$), наложенное ранее на вектор \mathbf{E} . Запаздывание может быть учтено при решении системы уравнений, включающей, кроме (9.5), (9.6), (9.9), еще и другие три уравнения Максвелла.

Наконец, обсудим еще одно упрощение (неучет затухания), которое было сделано при написании уравнений (9.5) и (9.6). Линейность этих уравнений явилась результатом пренебрежения всеми членами более высокого порядка в потенциальной функции, что физически означает независимость различных волн в решетке. В действительности эти волны связаны друг с другом как раз теми малыми членами, которые были отброшены. Благодаря этой связи энергия каждой отдельной ветви «диффундирует» в многочисленные другие колебания решетки и в конце концов проявляется в виде тепла [9.6]. Особенно существенно влияние такого упрощения в области частот $\omega_l - \omega_i$, где отрицательная величина диэлектрической проницаемости, согласно уравнению (9.8), приводит к абсолютному отражению ($R = 1$).

Корректный учет малых членов очень сложен, и для более правильного описания реальных спектров отражения и прозрачности в полосе остаточных лучей ($\omega_l - \omega_i$) в уравнение движения (9.5) вводится дополнительный член $-\gamma \dot{\mathbf{w}}$, выражающий силу трения, направленную всегда против скорости. Коэффициент γ имеет размерность частоты. Теперь частотная зависимость $\epsilon(\omega)$ вместо (9.8) представляется формулой

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty \left(1 + \frac{\omega_l^2 - \omega_i^2}{\omega_i^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \right) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega), \quad (9.11)$$

вещественная $\epsilon_1(\omega)$ и мнимая $\epsilon_2(\omega)$ части которой могут быть записаны в виде

$$\epsilon_1(\omega) = n^2(\omega) - k^2(\omega) = \epsilon_\infty \left[1 + \frac{(\omega_l^2 - \omega^2)(\omega_l^2 - \omega^2)}{(\omega_l^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2} \right], \quad (9.12)$$

$$\epsilon_2(\omega) = 2n(\omega)k(\omega) = \epsilon_\infty \frac{\gamma\omega(\omega_l^2 - \omega^2)}{(\omega_l^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2}. \quad (9.13)$$

На рис. 9.6, а показаны зависимости $\epsilon_1(\omega)$, $\epsilon_2(\omega)$ для $\gamma = 0.05 \omega_l$. На рис. 9.6. б показаны спектры отражения

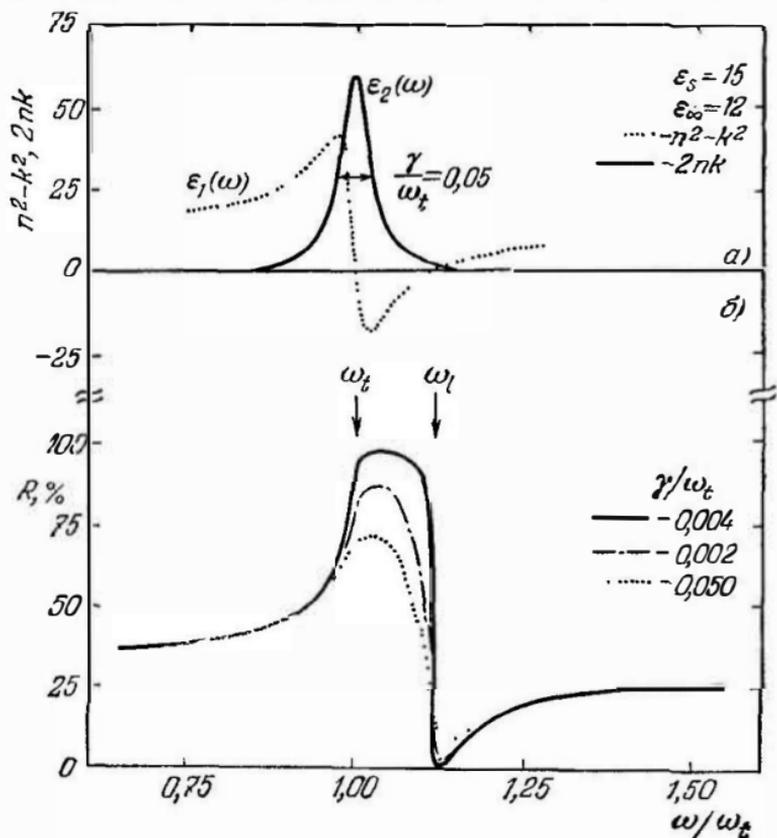


Рис 9.6. Частотные зависимости вещественной $\epsilon_1(\omega) = n^2 - k^2$ и мнимой $\epsilon_2(\omega) = 2nk$ частей диэлектрической проницаемости (а) и коэффициента отражения (б), вычисленные для одноосцилляторной модели [3.7].

$R(\omega)$, вычисленные по формуле (7.7) для трех значений коэффициента затухания: 0,004; 0,02 и 0,05 ω_l . Видно, что при частоте $\omega = \omega_l$ функция $\epsilon_1(\omega)$ не имеет разрыва непрерывности, как это было без учета затухания на

рис. 9.5, а коэффициент отражения в области $\omega_t - \omega_l$ меньше 100% и плавно изменяется с частотой, причем максимум отражения находится при частоте

$$\omega_{\max} = \omega_t \left(1 + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{6\epsilon_\infty - 4} \right)^{1/2}, \quad (9.14)$$

которая не зависит от затухания при малых величинах γ . Прозрачность кристалла, грубо говоря, имеет частотную зависимость, близкую к $2n(\omega)k(\omega)$, т. е. при частоте ω_{\max} прозрачность минимальна.

Простейшая дисперсионная формула (9.11) служит не для всех бинарных полупроводниковых соединений, элементарная ячейка которых содержит два атома, и дает возможность вычислить спектр отражения, хорошо согласующийся во всех деталях с экспериментальным. Поэтому Баркер [9.7] для лучшей подгонки расчетного и экспериментального спектров предложил применить дисперсионное соотношение вида

$$\epsilon = \epsilon_\infty + f_0 \left(1 - \sum_{j=1}^n f_j \right) \omega_0^2 \left[\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_0 - \sum_{j=1}^n \frac{f_j \omega_j \omega_0}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_j} \right]^{-1}, \quad (9.15)$$

в котором параметр затухания, содержащийся в выражении $i\omega\gamma_0 - \sum_{j=1}^n \frac{f_j \omega_j \omega_0}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_j}$, зависит от частоты.

В (9.15) f_0 , ω_0 , γ_0 — сила, резонансная частота и ширина резонансной линии основного (главного) осциллятора. Для $n = 1$ уравнение (9.15) дает пик возле ω_1 с силой f_1 и шириной γ_1 . Главный пик (9.15) будет обычно все же возле ω_0 , но его ширина теперь зависит от величины функции затухания при ω_0 .

В случае твердых растворов более сложного, чем бинарный, состава $\epsilon(\omega)$ имеет не одну, а несколько резонансных особенностей, для каждой из которых можно ввести силу осциллятора

$$f_j = \frac{\epsilon_\infty}{4\pi} \left(\frac{\omega_{ij}^2}{\omega_{ij}^2} - 1 \right).$$

Этот безразмерный параметр по Лоренцу выражается через концентрацию ионных пар N_j и их приведенную массу M_j :

$$f_j = \frac{N_j e^2}{M_j \omega_{lj}^2},$$

здесь e — заряд электрона. По Сцигетти сила осциллятора f_j связана с эффективным ионным зарядом формулой

$$f_j = \frac{N e_s^{*2}}{M \omega_{lj}^2} \left(\frac{\epsilon_\infty + 2}{3} \right)^2, \quad (9.16)$$

эффективный ионный заряд e_s^* характеризует степень ионности связи.

Отсюда находим дисперсионное соотношение (9.11) для многокомпонентных систем

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{4\pi f_j \omega_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_j}, \quad (9.17)$$

где f_j , ω_j и γ_j — сила, резонансная частота и затухание j -го осциллятора.

Для $\epsilon_1(\omega)$ и $\epsilon_2(\omega)$ формулы (9.12) и (9.13) в этом случае приобретают вид

$$\epsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 = \epsilon_\infty + \sum_j 4\pi f_j \omega_j^2 \frac{\omega_j^2 - \omega^2}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2 \omega^2}, \quad (9.18)$$

$$\epsilon_2(\omega) = 2nk = \sum_j 4\pi f_j \omega_j^2 \frac{\gamma_j^2 \omega^2}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2 \omega^2}. \quad (9.19)$$

Физический смысл силы осциллятора f_j достаточно наглядно иллюстрирует формула

$$\epsilon_s = \epsilon_\infty + \sum_j 4\pi f_j, \quad (9.20)$$

которая для двухатомной ячейки ионного кристалла, как следует из сравнения формул (9.2) и (9.16), имеет простой вид

$$\epsilon_s = \epsilon_\infty + 4\pi f,$$

поскольку в этом случае модель единственного осциллятора дает спектр $R(\omega)$, достаточно хорошо согласующийся с экспериментальным. Таким образом, сила

осциллятора пропорциональна ионной поляризуемости, и сумма сил всех решеточных диполей-осцилляторов равна разности электростатической и высокочастотной диэлектрических проницаемостей. Аналогичная ситуация существует в области высоких частот (см. § 4.1), где сумма сил электронных переходов пропорциональна разности $\epsilon_\infty - 1$.

До сих пор рассматривались колебания ионных решеток, элементарная ячейка которых содержит разные по знаку заряда ионы. Теперь познакомимся с колебаниями элементарных кристаллов, в ячейке которых находятся одинаковые атомы. В этих кристаллах статический дипольный момент равен нулю, однако, как следует из теоретико-группового анализа [9.8, 9.9] симметрии кристаллов, колебания решетки элементарных полупроводников могут привести к созданию электрического дипольного момента первого порядка, а следовательно, и полосы остаточных лучей (разрешенное симметрией однофононное поглощение инфракрасных лучей), вызванного динамическим зарядом, который возникает в связи с перераспределением зарядов наведенными смещениями.

Необходимым и достаточным условием возникновения полосы остаточных лучей в элементарных кристаллах является структура с числом атомов в элементарной ячейке не менее трех ($s \geq 3$). Это вытекает из того факта, что все элементарные кристаллы с двумя атомами в ячейке обладают операцией инверсии. Из теоретико-группового анализа следует, что для решеток из однотипных атомов, обладающих полной кубической симметрией и одной полосой остаточных лучей, максимальное число атомов в элементарной ячейке s_{\max} не должно превышать восьми. Для решетки гексагональной симметрии $s_{\max} = 6$, для тетрагональной $s_{\max} = 4$.

Для полупроводниковых соединений, элементарная ячейка которых содержит разные атомы одной или различных групп периодической системы, законы симметрии также дают правила отбора для образования одной или нескольких полос остаточных лучей. Например, если элементарная ячейка кристалла полупроводникового соединения содержит s разных атомов, то минимальное число полос остаточных лучей, разрешенных законами

симметрии, оказывается равным $s = 1$, т. е. все бинарные соединения, кристаллизующиеся в кубическую решетку, обладают одной полосой остаточных лучей, а кристаллизующиеся в гексагональную — двумя.

Экспериментальные данные

Поскольку в области частот $\omega_l - \omega_i$, где расположена полоса остаточных лучей, кристаллы полупроводников малопрозрачны, то для определения оптических констант вещества в этой области частот необходимы очень тонкие слои (сотые доли микрона). В то же время спектр отражения в области $\omega_l - \omega_i$ имеет отчетливые особенности, причем коэффициент отражения изменяется в широких пределах (почти от нуля до 100%). Поэтому более удобно практически определять оптические константы в области остаточных лучей не из спектров прозрачности, а из спектров отражения. Однако надежность сведений, получаемых из спектра отражения, как известно, существенно зависит от состояния поверхности. Особенно чувствительна к качеству поверхностного слоя структура максимума отражения, поэтому в каждом отдельном случае тщательно подбирается технология обработки поверхности с целью снятия нарушенного слоя, свойства которого отличаются от объемных. В том случае, когда удастся получить тонкий слой исследуемого полупроводника, спектр прозрачности позволяет просто и точно определить ω_l , поскольку максимум прозрачности расположен именно при этой частоте. Из спектра прозрачности также вычисляются и оптические константы полупроводника.

Из анализа спектра отражения в области полосы остаточных лучей определяются частоты ω_{lj} и ω_{li} в точке Γ зоны Бриллюэна фононного спектра, диэлектрические проницаемости ϵ_∞ и ϵ_s , а также коэффициент затухания γ_j . Эти величины находят методом подгонки вычисленного с помощью формул (9.12), (9.13) и (7.8) спектра отражения к экспериментальному. Спизер, Клайнмен, Фрош [9.10] предложили следующую процедуру подгонки расчетного спектра к экспериментальному:

а) первое приближение величины ω_t выбирается как частота, соответствующая наиболее крутой точке длинноволнового края полосы отражения. Для определения ω_t можно также воспользоваться формулой Хэвелока (9.14);

б) первое приближение величины ϵ_∞ определяется на основании предельного отражения R_∞ в коротковолновой области спектра по формуле (7.9) $\epsilon_\infty = \left(\frac{1 + R_\infty^{1/2}}{1 - R_\infty^{1/2}} \right)^2$;

в) первое приближение величины силы осциллятора f вычисляется на основании предельного отражения в длинноволновой (относительно полосы остаточных лучей) области, поскольку в пределе $\omega \rightarrow 0$ статическая диэлектрическая проницаемость $\epsilon_s = \epsilon_\infty + 4\pi f$ и $f = (\epsilon_s - \epsilon_\infty)/4\pi$;

г) первое приближение величины затухания $\gamma^* = \gamma/\omega_t$ определяется из максимума отражения. Для этого можно также воспользоваться приближенной формулой $\gamma^* \approx \pi f(1 - R_{\max})$.

На основании параметров ω_t , ϵ_∞ , f и γ^* по формулам (9.12), (9.13) и (7.8) рассчитать спектр отражения;

д) на основании фиксированных ϵ_∞ , ω_t и γ методом проб и ошибок выбирается второе приближение величины силы осциллятора f , при котором ширина полосы отражения расчетного спектра совпала с экспериментальной;

е) по фиксированным ϵ_∞ , ω_t и новой величине f подбирается второе приближение величины затухания γ^* таким, чтобы коэффициент отражения в максимуме расчетного спектра совпадал с экспериментальным;

ж) наконец, выбирается окончательная величина ω_t путем совмещения частот особенностей расчетного и экспериментального спектров.

Для элементарных полупроводников, бинарных соединений A_3B_5 , A_4B_6 и других, как правило, достаточно хорошим приближением является одноосцилляторная модель, и для расчета спектра остаточных лучей могут быть применены формулы (9.12), (9.13) и (7.8), в то время как для подгонки спектров отражения многокомпонентных и ионных (типа щелочно-галоидных, где $\epsilon_s^* \approx 1$) кристаллов расчетные спектры должны быть вычислены на основании формул (9.19), (9.20) и (7.8).

Элементарные (атомные) полупроводники. Германий, кремний. Кристаллы чистого Ge и Si с идеальной (без нарушений) решеткой, подобно алмазу, содержат два одинаковых атома в элементарной ячейке, т. е. степень ионности связей равна нулю (связь полностью ковалентная), поэтому дипольный электрический момент первого порядка у них отсутствует и процессы поглощения света с участием одного фонона запрещены. Этот факт впервые установил экспериментально, по-видимому, Йошинага [9.11], исследуя отражение от поверхности чистых образцов германия и кремния. Во всей области длин волн от 20 до 200 мкм спектр отражения не имел особенностей, в отличие от более ранних данных Спизера, Фэна [9.12], которые обнаружили при 117 мкм достаточно отчетливый максимум. Этот максимум Йошинага приписал примесям, что в дальнейшем было подтверждено экспериментально и теоретически. В спектрах прозрачности чистого германия и сплавов германий — кремний резких полос поглощения, приписываемых однофононному резонансу, также не обнаружено [9.13].

Теллур, селен. Кристаллическая решетка теллура и селена представляет собой спиральные цепи, локализованные в углах и центре гексагональной структуры. Винт образуется тремя атомами в элементарной ячейке, что соответствует точечной группе симметрии D_3 . Цепь или винтовая ось определяет направление оси с кристалла. Из симметрии этой структуры следует, что селен и теллур являются пьезоэлектриками и имеют активные в инфракрасной области колебания решетки (ИК-активные). Но дипольный момент может возникать в этих материалах только из-за деформации электронных оболочек, т. е. из-за поляризации нейтральных атомов, а не из-за смещений заряженных ионов, как в ионных кристаллах. Так как в решетке теллура и селена отсутствует центр симметрии, пять из шести оптических мод являются ИК-активными и пять раман-активными. Четыре решеточных моды (ветви) соответствуют двум дважды вырожденным модам типа E , которые ИК- и раман-активны. Одна мода типа A_1 лишь раман-активна. Оставшаяся мода типа A_2 лишь ИК-активна, причем она активна только для света, элек-

трический вектор которого параллелен оси с кристалла ($E \parallel c$), в то время как моды типа E ИК-активны для $E \perp c$.

Экспериментальные исследования спектров отражения теллура и селена были выполнены [9.14] на монокристаллических образцах с концентрацией свободных носителей при комнатной температуре не более $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ для Te и менее 10^{15} см^{-3} для Se. Поверхность селена очищали перед измерениями травлением в растворах CrO_3 и HCl , чтобы снять нарушенный механической обработкой слой кристалла. На рис. 9.7 точками показаны экспериментальные данные при 300°K

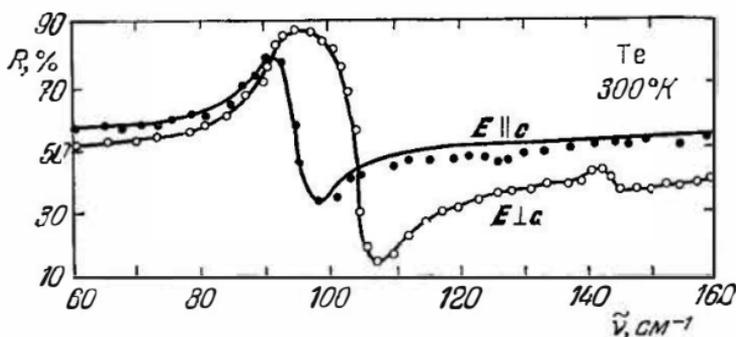


Рис. 9.7 Спектры отражения в области полосы остаточных лучей теллура. Сплошные линии — рассчитанные по одноосцилляторной модели [9.14].

для теллура при $E \parallel c$ и $E \perp c$. Полоса остаточных лучей для $E \parallel c$ сдвинута относительно полосы при $E \perp c$ в согласии с теоретико-групповым расчетом, однако форма полосы в том и другом случае имеет простой вид, характерный для однофононного резонанса. Кроме интенсивной полосы в спектре при $E \perp c$, имеется еще вторая, но слабая полоса, интенсивность которой увеличивается при охлаждении кристалла. Обнаружено также отчетливое смещение полосы остаточных лучей в коротковолновую сторону при охлаждении кристалла.

На рис. 9.7 сплошными линиями показаны рассчитанные по формулам (9.12), (9.13), (7.8) спектры отражения. Параметры осциллятора, полученные в результате подгонки расчетных спектров к эксперименталь-

Т а б л и ц а 9.1

Параметры осциллятора для расчета спектров отражения
в полосе остаточных лучей теллура и селена [9.14]

Кристаллы	ω_f	ω_l	Характер симметрии	f_1	ν_1^*	ϵ_∞	ϵ_s	e_c^*	ρ_1
	см^{-1}								
Te	90	96	A_1	0,45	0,04	39,5	45,2	1,8	0,38
	92	106	E	0,60	0,035	22,9	30,4	2,2	0,13
	144	145	E	0,02	0,04	22,9	23,1	0,3	0,01
Se	102	106	A_2	0,075	0,07	12,8	13,8	0,7	0,18
	144	150	G	0,060	0,04	7,33	8,5	1,2	0,26
	225	225	E	0,001	0,05	7,73	7,7	0,15	0,005

ным, приведены в табл. 9.1. Статическая диэлектрическая проницаемость ϵ_s вычислялась по формуле (9.20), динамический заряд e_c^* , вычисленный по формуле (9.10), здесь, так же как и в решетке цинковой обманки (соединения A_3B_5), полностью связан с эффектом перераспределения зарядов. Статический заряд гомеополярной решетки (ионная зарядовая компонента) теллура и селена равен нулю. Сила взаимодействия заряженных носителей и полярных решеточных мод, полученных из спектров остаточных лучей, вычислялась по формуле

$$\rho_j = \frac{e}{\hbar} \left(\frac{m_0}{2\hbar} \right)^{1/2} \frac{\epsilon_{sj} - \epsilon_{\infty j}}{\epsilon_{sj} \epsilon_{\infty j}} \omega_{lj}^{-1/2}.$$

Величина ρ для j -й моды, приведенная в табл. 9.1, близка к подобным значениям для A_3B_5 , но много меньше, чем для A_2B_6 . Для сравнения отметим, что у щелочно-галогидных кристаллов $\rho_j \approx 5$. Селен и теллур растворяются друг в друге в любых количествах вследствие подобия кристаллических решеток. Спектры остаточных лучей сплавов Se — Te [9.15] имеют одну полосу, положение которой с ростом концентрации селена сдвигается в длинноволновую область для $E \parallel c$ и в коротковолновую — для $E \perp c$.

Карбид кремния. Это интересное соединение двух элементов четвертой группы кристаллизуется в различных структурах, производных от основных структур

алмаза. Известно около пятидесяти разновидностей структуры карбида кремния [9.8, 9.16], называемых политипными модификациями. Особенно интересны и разнообразны гексагональные и ромбоэдрические структуры. Здесь будут обсуждаться спектры отражения в области остаточных лучей как кубического карбида кремния β -SiC, кристаллизующегося в решетку цинковой обманки, в элементарной ячейке которой содержится одна молекула SiC, так и гексагонального — α -SiC, хотя расшифровка спектров отражения в полосе остаточных лучей этого политипа значительно сложнее, поскольку α -SiC обладает оптической анизотропией, следующей из симметрии его решетки. Спектры отражения зависят от ориентации электрического вектора световой волны относительно оптической оси кристалла.

Политип β -SiC наиболее близок по структуре к алмазу и обладает оптической изотропией, свойственной в первом приближении всем кубическим кристаллам. Для изучения спектров отражения и прозрачности β -SiC в области полосы остаточных лучей Спицер, Клайнмен и Фош [9.10] применяли поликристаллические пленки толщиной от 0,04 до 0,12 $\mu\text{м}$, полученные на кремнии при нагревании его до 1300 °К в смеси аргона с метаном. Затем в кремниевой подложке химически вытравливались окна для прохождения света сквозь пленку карбида кремния. В спектрах отражения и прозрачности отчетливо наблюдалась резкая полоса с максимумом при 12,6 $\mu\text{м}$, которая соответствует полосе остаточных лучей, подтверждением чего является хорошее согласие экспериментальных спектров со спектрами отражения и прозрачности, вычисленными по формулам (9.12), (9.13), (7.8) для одноосцилляторной модели. Лучшая подгонка расчетных спектров к экспериментальным получена при следующих параметрах осциллятора: $f = 0,263$, $\gamma^* = 0,0107$, $\omega_l = 2,38 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1}$ ($\lambda_l = 12,6 \mu\text{м}$), $\epsilon_\infty = 6,7$.

В областях спектров отражения и прозрачности вдали от резонанса согласие расчета с экспериментом отсутствует, поскольку здесь существенное влияние оказывают другие механизмы взаимодействия света с веществом, неучтенные в простейшей модели осциллятора. Например, в коротковолновой области существенный

вклад дают многофононные процессы, свободные носители, примеси и комплексы, а их влияние формулы (9.12), (9.13) полностью игнорируют. В области максимума отражения для гексагонального карбида кремния наблюдалась небольшая, но отчетливая узкая седловина, амплитуда которой плавно уменьшалась при повороте электрического вектора относительно оптической оси кристалла, и при перпендикулярной ориентации (для обыкновенного луча) седло полностью исчезало, а спектр приобретал классическую форму, характерную для полосы остаточных лучей при однофононном резонансе. При повороте электрического вектора, кроме того, происходит смещение полосы отражения в коротковолновую сторону; максимальная разность положений полос для обыкновенного и необыкновенного лучей достигала 0,1 мкм.

Поскольку экспериментальные точки для необыкновенного луча образуют небольшой провал в средней части максимума, то для лучшего согласия с экспериментальными данными расчет был выполнен по двухосцилляторной модели по формуле (9.15) при следующих значениях параметров осцилляторов:

$$\begin{aligned} f_1 &= 0,262, & f_2 &= 0,006; \\ \gamma_1^* &= 0,0070 \pm 0,0005, & \gamma_2^* &= 0,0055 \pm 0,0005; \\ \omega_{t1} &= 2,356 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1}, & \omega_{t2} &= 2,647 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1}; \\ \epsilon_\infty &= 6,7 \pm 0,1, & \epsilon_\infty &= 6,7 \pm 0,1. \end{aligned}$$

Раздвоенная полоса остаточных лучей в α -SiC для необыкновенного луча следует, как указывалось выше [9.9], из симметрии гексагональной структуры.

Соединения A_3B_5 . Алмазоподобная решетка типа цинковой обманки с двумя различными атомами в элементарной ячейке обладает дипольным моментом первого порядка. Поэтому однофононный резонанс под действием света разрешен и приводит к возникновению полосы остаточных лучей в области частот, соответствующих энергии поперечного оптического фонона в центре зоны Бриллюэна (в точке Γ). Спектры отражения этих соединений в длинноволновой области экспериментально изучать не легко, так как не все

кристаллы этого типа удается получать достаточно чистыми. В первой работе [9.11], кроме полосы остаточных лучей, в спектре отражения сурьмянистого индия была обнаружена вторая широкая полоса в длинноволновой области, которая оказалась весьма чувствительной к изменению температуры образца и была приписана отражению металлического типа на свободных носителях.

В дальнейшем, по мере совершенствования технологии очистки кристаллов A_3B_5 , полоса остаточных лучей наблюдалась без длинноволнового фона. Обзор данных для многих соединений этого типа содержится в статье Хэсса [7.5, 9.3]. При анализе спектров отражения в области полосы остаточных лучей для GaAs, InAs, InSb, замечено, что максимумы отражения обладают тонкой структурой, подобно структуре максимумов спектров отражения щелочно-галогидных кристаллов. Естественно, что спектры, вычисленные на основании простейших формул (9.12), (9.13) для одного осциллятора, в области максимума не имеют тонкой структуры, хотя вдали от полосы остаточных лучей согласие между расчетными и экспериментальными спектрами довольно хорошее, что позволило для всех исследованных соединений (AlSb, BN, BP, GaAs, GaSb, GaP, InAs, InSb, InP) определить параметры, входящие в формулы (9.12), (9.13): ω_l , ω_h , ϵ_s , ϵ_∞ и γ , которые оказались в разумном согласии с данными других методов (комбинационное рассеяние Рамана — Мандельштама, туннелирование, рассеяние нейтронов). Для лучшего согласия расчетных и экспериментальных спектров в области максимального отражения расчет следует вести по многоосцилляторной модели (т. е. с помощью формулы (9.17)).

Фосфид галлия GaP. На рис. 9.8 сплошной линией показан спектр поглощения, полученный [9.7] в областях 10—24 и 30—60 мкм по данным прозрачности, а в области 24—30 мкм — на основании отражения по формулам Крамерса — Кронига, поскольку в этой области поглощение велико и для исследования прозрачности необходимы образцы толщиной в несколько сотен ангстрем. Известно, что в области однофононного резонанса структура максимума отражения очень чувствительна к качеству поверхности, поэтому максимум

коэффициента поглощения на рис. 9.8 в области 27 мкм (360 см^{-1}) по амплитуде может быть также зависящим от обработки поверхности. В данном случае поверхность после механической полировки химически травилась для снятия нарушенного слоя.

Здесь анализируется лишь область однофононного резонанса ($24\text{—}30 \text{ мкм}$); спектры в коротковолновой и длинноволновой областях (относительно полосы остаточных лучей) имеют тонкую структуру, связанную с многофононными процессами, и будут обсуждаться ниже. Пунктирная линия на рис. 9.8 соответствует

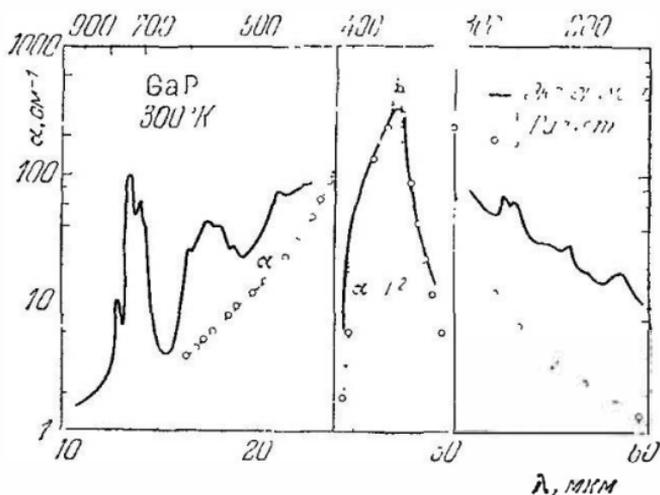


Рис. 9.8 Спектры поглощения фосфита галлия в области полосы остаточных лучей. Пунктирная линия и кружки соответствуют расчету по одноосцилляторной модели при постоянном затухании (пунктир) и при затухании, зависящем от частоты [9.7].

спектру поглощения, вычисленному для одноосцилляторной модели в предположении постоянного коэффициента затухания. Точками показан спектр, вычисленный по формуле (9.15), в которой коэффициент затухания является функцией частоты. Как видно, в низкочастотной области вблизи максимума расчетные точки лучше согласуются с экспериментальными данными, хотя в более низкочастотной области расхождение обоих расчетных спектров с экспериментальным велико, поскольку механизм поглощения в этой области имел другую, не связанную с однофононным резонансом

природу. Анализ полосы остаточных лучей с помощью формулы (9.14) позволил определить при комнатной температуре $TO(\Gamma) = 365,3 \pm 0,5 \text{ см}^{-1}$, $LO(\Gamma) = 402,5 \pm \pm 0,5 \text{ см}^{-1}$ и установить, что при охлаждении до 110° K $TO(\Gamma)$ увеличивается на $2,6 \text{ см}^{-1}$. Уточнены также величины ϵ_∞ и ϵ_s ($\epsilon_\infty = 9,09$, $\epsilon_s = 11,10$).

Твердые растворы на основе A_3B_5 (соединения типа $A_3B_5^x C_5^{1-x}$). Соединения такого типа кристаллизуются в

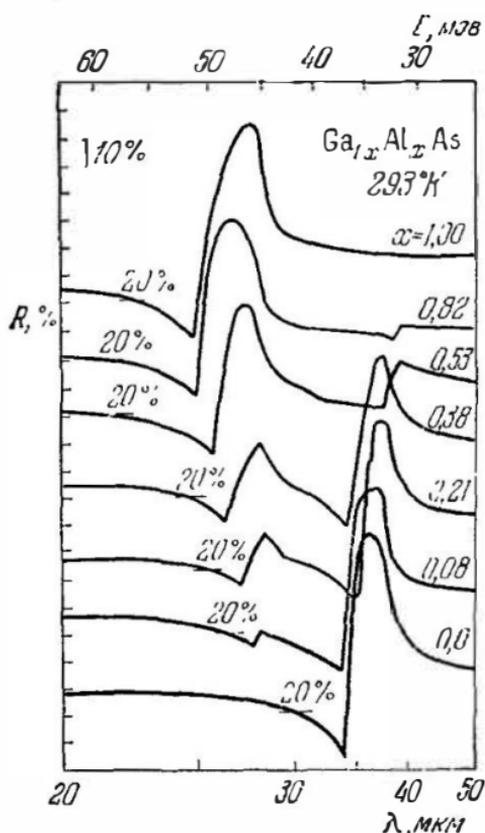


Рис. 9.9. Экспериментальные спектры отражения твердого раствора арсенид галлия — арсенид алюминия различного состава [9.17].

решетку цинковой обманки, однако элементарная ячейка — тетраэдр — содержит атомы трех типов (A, B и C), соотношение между которыми в элементарной ячейке произвольно и лишь в среднем (статистически) соответствует формуле $A_3B_5^x C_5^{1-x}$. При этом возникают три независимые подрешетки A, B и C, колебания которых дают в спектре отражения в области полосы остаточных лучей дополнительную структуру.

Твердый раствор $Ga_{1-x}Al_xAs$. На рис. 9.9 показаны [9.17] спектры отражения, близкого к нормальному (угол падения 12°), для образцов пяти составов твердых растворов арсенид галлия — арсенид алюминия, а также чистых материалов арсенида галлия и

арсенида алюминия. Эпитаксиальные слои $Ga_{1-x}Al_xAs$ толщиной от 50 до 100 мкм механически полировались тем осторожнее, чем больше алюминия в них содержалось. Поверхность чистого арсенида алюминия не полировалась

вообще. Образцы, обогащенные алюминием, слегка полировались под метанолом для предотвращения гидролиза. Концентрация носителей была менее 10^{16} см^{-3} . Как видно на рис. 9.9, в спектрах всех составов отчетливо проявляются две полосы, причем они сдвигаются с уменьшением компонентов в длинноволновую сторону. По характеру полос сделано предположение о том, что алюминий дает локальные колебания в арсениде галлия, в то время как примесь галлия образует резонансную моду в арсениде алюминия. Сильный сдвиг полосы арсенида алюминия в длинноволновую сторону с уменьшением концентрации алюминия позволяет определять количество алюминия в растворе с точностью ± 2 абсолютных процента.

На основании спектров отражения с помощью интегралов Крамерса—Кронига вычислены зависимости $\epsilon_2(\omega)$ и $\text{Im } \epsilon^{-1}(\omega)$, два резких максимума в каждой из которых соответствовали ω_t и ω_l . Эти частоты вычислялись также методом подгонки расчетного спектра отражения к экспериментальному по формуле (9.17) для двухосцилляторной модели. Тот и другой метод дали близкие результаты.

Твердый раствор GaAs_xP_{1-x}. Для исследования спектров решеточного отражения этих соединений применялись [9.18] образцы с низкой концентрацией свободных носителей (менее 10^{16} см^{-3}) с различными x . Образцы тщательно проверялись на гомогенность, ориентировались в плоскости (111), механически шлифовались, полировались и травились химически для снятия деформированного слоя. Спектры отражения изучались в области $100\text{--}450 \text{ см}^{-1}$ в неполяризованном свете при почти нормальном падении. Разрешение было не хуже $2,5 \text{ см}^{-1}$ во всем исследованном интервале длин волн. На рис. 9.10 видно, что в спектре имеются две полосы в области 270 и 390 см^{-1} . Интенсивность каждой полосы зависит от x , высокочастотная полоса сдвигается до 30 см^{-1} в низкочастотную область с ростом x , в то время как низкочастотная полоса с точностью до $2\text{--}3 \text{ см}^{-1}$ остается неподвижной. Сдвиг высокочастотной полосы настолько велик, что по нему предлагается определять содержание атомов мышьяка в GaAs_xP_{1-x}. Обе полосы имеют тонкую структуру, не зависящую от

обработки поверхности, следовательно, связанную с объемными свойствами кристалла, в то время как структура главных максимумов сильно зависит от обработки поверхности. Тонкая структура также не зависит от температуры, что объясняется в двухмодовой модели тем, что сила осцилляторов изменяется менее чем вдвое с температурой в области 90—300 °К.

На рис. 9.10 точками показаны экспериментальные результаты для образца $\text{GaAs}_{0,44}\text{P}_{0,56}$, а сплошная линия

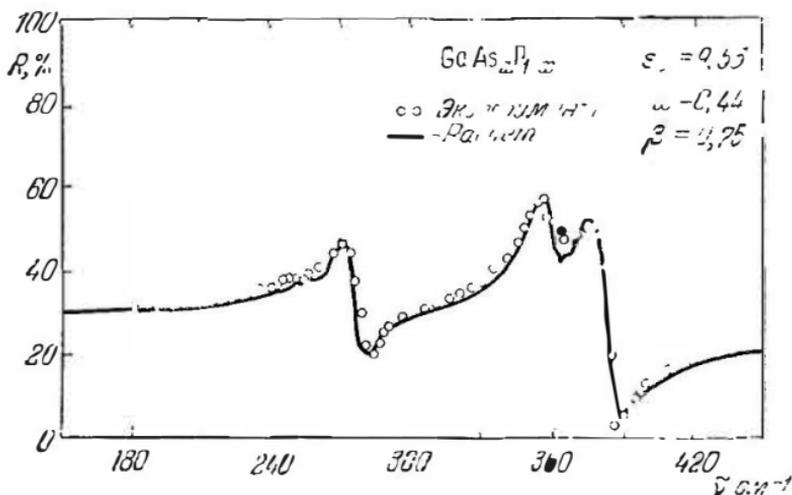


Рис. 9.10 Спектры отражения твердого раствора арсенид галлия—фосфид галлия. Точки соответствуют экспериментальному спектру, сплошная линия — расчет по модели из пяти молекулярных комплексов [9.18].

вычислена по формуле (9.17), которая соответствует модели из пяти молекулярных комплексов, приводящих к тринадцати фононным ветвям: одной акустической, четырем оптическим с нулевой активностью и частотой $\sim 100 \text{ см}^{-1}$, восьми ИК-активным оптическим ветвям, частоты которых лежат в пределах от 240 до 370 см^{-1} . На рис. 9.10 показана величина ϵ_{∞} , которая вычислялась на основании ϵ_{∞} для GaAs и GaP по формуле

$$\epsilon_{\infty}(\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}) = x\epsilon_{\infty}(\text{GaAs}) + (1-x)\epsilon_{\infty}(\text{GaP}).$$

Фактор β означает группирование одинаковых ионов (As или P) возле аниона галлия. При $\beta = 0$ распределение атомов As и P произвольно и зависит лишь от x .

При $\beta = 1$ кристалл состоит из пяти молекулярных комплексов, соответствующих максимальному группированию одинаковых ионов вокруг ионов галлия. Оказалось, что величина фактора β играет определяющую роль при подгонке расчетных спектров к экспериментальным, так как перераспределение сил осцилляторов существенно меняется в зависимости от величины β . Расчетный спектр на рис. 9.10 получен для $\beta = 0,75$.

Твердый раствор $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$. Спектры отражения и прозрачности твердых растворов сурьмянистого индия в сурьмянистом галлии различного состава (для отражения $x = 0; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 0,9; 1,0$ и для прозрачности $x = 0,25; 0,5; 0,75$) исследовались [9.19] при комнатной температуре в области длин волн от 2 до 120 $\mu\text{м}$. Концентрация свободных носителей не превышала 10^{17} см^{-3} , поэтому заметного влияния их на оптические спектры не ожидалось. Как показано на рис. 9.11, в спектрах отражения имеются два отчетливых максимума в области 44—55 $\mu\text{м}$, причем коротковолновый максимум сдвигается примерно на 5 $\mu\text{м}$ в сторону больших длин волн с ростом x от 0,1 до 0,9, тогда как длинноволновый максимум смещается не более чем на 1 $\mu\text{м}$. Спектры поглощения содержали также два или три максимума в той же области длин волн, что и максимумы отражения. На рис. 9.12 показан спектр поглощения для состава $x = 0,25$. Расчетные спектры были построены на основании формулы (9.17) в предположении двухосцилляторной модели: подрешетка Ga в InSb и подрешетка In в GaSb, частоты колебаний которых изменялись с составом от 228 до 203 см^{-1} для первой (галлиевой) подрешетки, для второй (индиевой) — от 187 до 182 см^{-1} с ростом x от нуля до единицы. При подгонке расчетных спектров отражения и поглощения к экспериментальным определены, кроме резонансных частот, времена релаксации подрешеток, а также силы осцилляторов и их зависимость от состава. Следует отметить, что расчетные спектры отражения в высшей степени хорошо согласуются с экспериментальными, в то время как у спектров поглощения согласие значительно хуже. В области меньших длин волн, как видно на рис. 9.12 для состава $x = 0,25$, экспериментальные точки, во-первых, значительно выше расчетной линии,

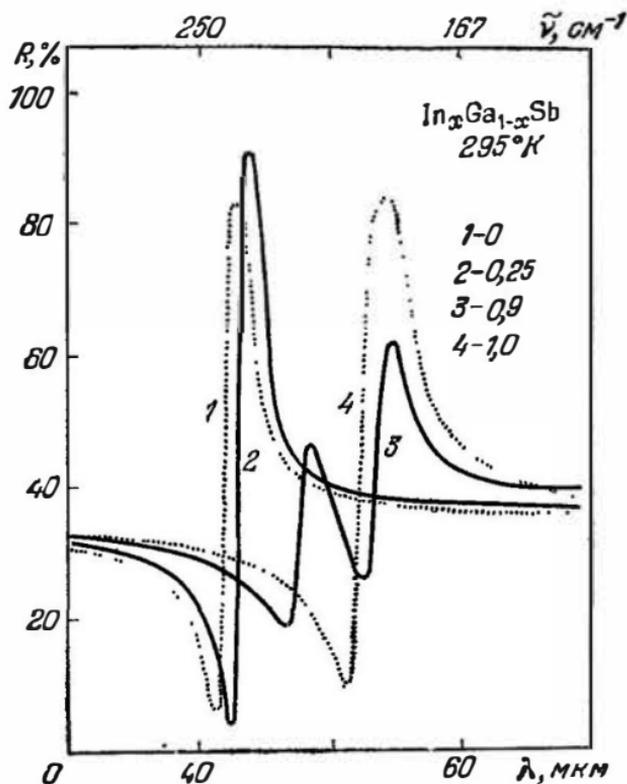


Рис. 9.11. Спектры отражения твердых растворов антимонид индия — антимонид галлия четырех различных составов [9.19].

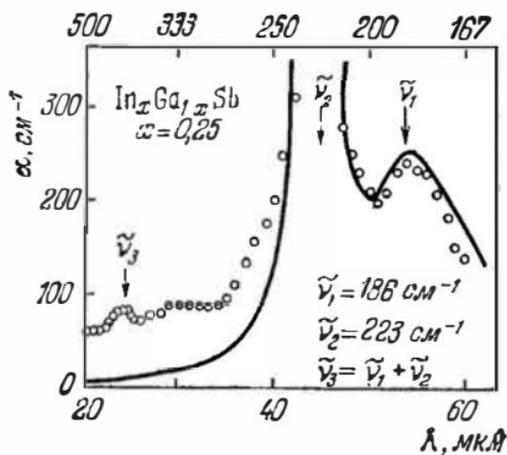


Рис. 9.12 Спектры поглощения твердого раствора антимонид индия — антимонид галлия. Точки — данные эксперимента, сплошная линия — результаты расчета по двухосцилляторной модели [9.19].

во-вторых, образуют сложную зависимость с максимумом, который авторы приписывают двухфононному поглощению.

Соединения A_4B_6 (халькогениды свинца). Полоса остаточных лучей этих соединений расположена в области длин волн более 50 мкм, поэтому изучение спектра однофононного резонанса связано с определенными экспериментальными трудностями. Наибольшее число работ в этой области выполнено для PbS. На рис. 9.13

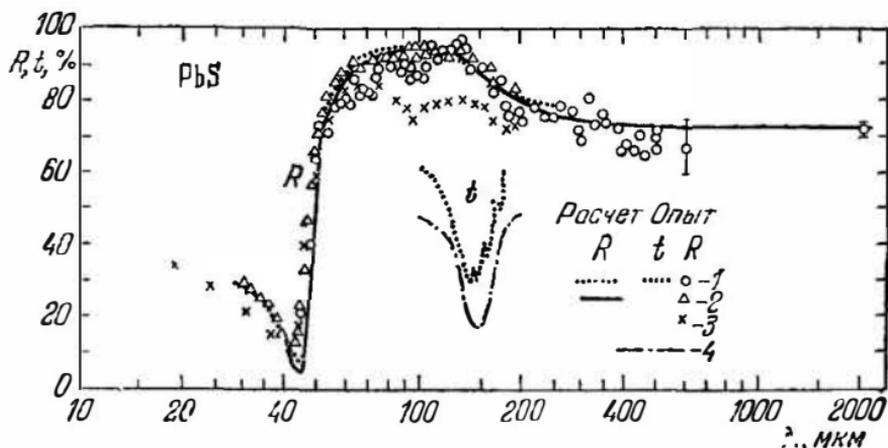


Рис. 9.13. Спектры отражения $R(\omega)$ и прозрачности $t(\omega)$ сернистого свинца по данным работ: 1—[9.20]; 2—[9.21]; 3—[9.11]; 4—[9.22].

точками изображены экспериментальные данные четырех работ [9.11, 9.20—9.22], где спектр отражения исследовался для природных образцов галенита с концентрацией электронов порядка 10^{16} см^{-3} . Наиболее ранние данные Йошинаги [9.11] хотя и отличаются от более поздних, но положение коротковолнового минимума у всех авторов совпадает, и ход отражения в длинноволновой области также у всех аналогичен. Сплошными линиями на рис. 9.13 показаны спектры, рассчитанные по формулам (9.12), (9.13) для однофононного резонанса. При подгонке расчетных спектров к экспериментальным вычислены величины $\epsilon_\infty = 17,0 \pm 0,2$; $\epsilon_s = 160 \pm 10$; $\lambda_t = 146 \pm 4 \text{ мкм}$; $\lambda_l = 47,15 \pm 0,05 \text{ мкм}$; $\lambda_\nu = 650 \pm 20 \text{ мкм}$, а также ионный заряд Сцигетти $e_s = 0,70 e_0$. Гейк [9.20] исследовал спектр отражения вплоть до 2000 мкм и непосредственно из отражения по

формуле (7.9) определил $\epsilon_s = 140 \pm 20$, что находится в удовлетворительном согласии с результатами подготовленных расчетов.

На рис. 9.13, кроме спектров отражения, показаны также и спектры прозрачности мелкодисперсной [9.20] и эпитаксиальной [9.22] пленок толщиной $\sim 500 \text{ \AA}$. Тонкая структура в спектре прозрачности дисперсной пленки связана с интерференцией в кварцевой подложке. На основании четкого минимума прозрачности вычислены $\epsilon_\infty = 17,3$; $\epsilon_s = 174,4$; $\lambda_L = 47,14 \text{ мкм}$; $\lambda_t = 150,0 \text{ мкм}$; $\lambda_y = 471,4 \text{ мкм}$, а также ионный заряд $e_s = 0,719 e_0$. Все эти величины находятся в хорошем согласии с вышеуказанными результатами, полученными из спектров отражения, а также с данными экспериментов по туннелированию.

Для других материалов A_4B_6 сведений по изучению полосы остаточных лучей пока очень мало. Йошинага [9.11] исследовал спектр отражения селенида свинца в области 20—200 мкм, Земел [9.22] изучал спектры прозрачности в полосе остаточных лучей для эпитаксиальных пленок теллурида свинца толщиной 180—500 \AA и пленок селенида свинца толщиной 1500 \AA , выращенных на подложке из каменной соли, затем освобожденных от нее и наклеенных на подложку из кристаллического кварца. Установлено, что ϵ_s для PbTe ориентировочно равна 400, а для PbSe составляет 280.

§ 9.3. Плазмон-фононный резонанс

Выше рассмотрены спектры отражения от сильнолегированного полупроводника (с большой концентрацией свободных носителей) и от чистого кристалла, когда вкладом полосы остаточных лучей (однофононного резонанса) или вкладом плазмонов (продольных колебаний электронного газа относительно ионного остова решетки) в дисперсию показателя преломления можно пренебречь.

Теперь рассмотрим случай, когда частота ω_p близка к ω_L , т. е. вклады свободных носителей и колебаний решетки в дисперсионное соотношение соизмеримы по величине. Тогда, следуя Борну, Куню [9.6] и решая задачу в длинноволновом пределе, когда волновой вектор

$k \rightarrow 0$, получим для диэлектрической проницаемости взаимодействующей системы LO -фононов — плазмонов выражение

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \left[1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} + \frac{(\varepsilon_v/\varepsilon_{\infty}) - 1}{\omega_l^2 - \omega^2} \right], \quad (9.21)$$

где процессами затухания пренебрегается. При записи (9.21) учтено то обстоятельство, что в длинноволновом пределе для изотропного кристалла продольная и поперечная величины диэлектрической проницаемости равны друг другу, т. е. $\varepsilon_l(0, \omega) = \varepsilon_t(0, \omega) = \varepsilon(0, \omega) \equiv \varepsilon(\omega)$, где нуль в скобках означает $k \rightarrow 0$.

Частоты, при которых расположены особенности $\varepsilon(\omega)$, определяются из уравнения

$$1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} + \frac{\Omega^2}{\omega_l^2 - \omega^2} = 0.$$

Согласно этому уравнению частоты продольного резонанса связанных плазмон — LO -фононных колебаний даются двумя корнями уравнения

$$2\omega_{\pm}^2 = \omega_p^2 + \omega_l^2 \pm [(\omega_p^2 + \omega_l^2)^2 - 4\omega_p^2\omega_l^2]^{1/2}, \quad (9.22)$$

где использовано соотношение $\Omega^2 = \omega_l^2 - \omega_p^2$.

На рис. 9.14 показаны зависимости ω_{\pm}^2 от ω_p^2 , т. е. от концентрации свободных носителей. В высокочастотной ветви ω_+ вклады в $P_l(\omega)$ от смещений атомов и электронов синфазны, в то время как в низкочастотной ветви ω_- эти вклады находятся в противофазе. При малых концентрациях носителей, т. е. при $\omega_p^2 < \omega_l^2$, высокочастотная ветвь ω_+ имеет в основном LO -фононный характер с $\omega_+^2 \approx \omega_l^2$, а низкочастотная ветвь ω_- соответствует плазменным колебаниям, экранированным

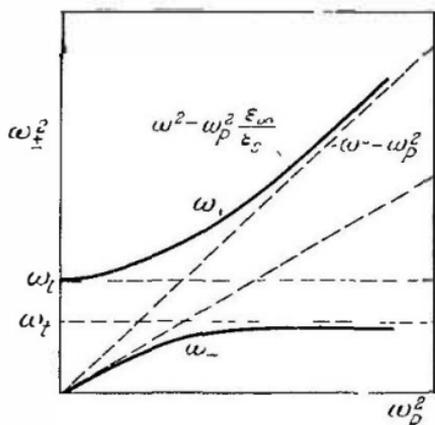


Рис. 9.14 Зависимости квадратов частот плазмон-фононного резонанса от концентрации свободных носителей ($\omega_p^2 \sim n$) [9.23]

низкочастотной диэлектрической проницаемостью ϵ_s , т. е.

$\omega_-^2 \approx \omega_p^2 \frac{\omega_i^2}{\omega_i^2} = \omega_p^2 \frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_s}$. В области высоких концентраций

свободных носителей, т. е. при $\omega_p^2 \gg \omega_i^2$, высокочастотная

ветвь ω_+ имеет в основном плазмонный характер и

$\omega_+^2 \approx \omega_p^2$, а низкочастотная ветвь ω_- соответствует

LO -фононам, экранированным свободными носителями заряда так, что вектор поляризации равен нулю и $\omega_-^2 \approx \omega_i^2$.

Интересно отметить, что для поляритонов, включающих взаимодействие электромагнитных и TO -фононных колебаний, уравнение дисперсии может быть представлено в виде [9.23]

$$2\omega_\pm^2 = \frac{k^2 c^2}{\epsilon_s} + \omega_i^2 \pm \left[\left(\frac{k^2 c^2}{\epsilon_s} + \omega_i^2 \right)^2 - \frac{4k^2 c^2}{\epsilon_s} \omega_i^2 \right]^{1/2}.$$

Полагая $k^2 c^2 / \epsilon_s = \omega_0^2(\mathbf{k})$, где $\omega_0(\mathbf{k})$ — частота электромагнитных (\mathcal{EM}) ветвей в отсутствие взаимодействия с TO -фононами, результирующее выражение для частоты связанных \mathcal{EM} — TO -фононных ветвей идентично уравнению (9.22) для связанных ветвей, если заменить ω_p^2 значением ω_0^2 :

$$2\omega_\pm^2 = \omega_0^2 + \omega_i^2 \pm \left[(\omega_0^2 + \omega_i^2)^2 - 4\omega_0^2 \omega_i^2 \right]^{1/2}.$$

До сих пор анализ связанных плазмон-фононных колебаний велся в пренебрежении процессами затухания, однако в реальных кристаллах следует учитывать затухание и плазменных и фононных колебаний. Сначала рассмотрим влияние лишь времени релаксации τ плазменных колебаний на характер связанных плазмон — LO -фононных колебаний в пределе бесконечных волн (волновой вектор $\mathbf{k} \rightarrow 0$), для чего введем этот феноменологический параметр τ в выражение для диэлектрической проницаемости, которое приобретает теперь вид [9.25]

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \omega_i^2}{\omega_i^2 - \omega^2} - \frac{\omega_p^2 \epsilon_\infty}{\omega(\omega + i\tau^{-1})}. \quad (9.23)$$

Частоты, соответствующие особенностям этого уравнения, могут быть найдены, как и ранее, из условия $\epsilon(\omega) = 0$. Они оказываются комплексными величинами

и в явном виде представляются громоздкими соотношениями [9.25].

В общем случае можно учесть затухание как плазменных, так и LO -фононных колебаний путем введения в дисперсионное соотношение феноменологических времен жизни для плазмонов τ и для фононов LO -типа γ^{-1} . Тогда уравнение (9.23) запишется в виде [9.24]

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \omega_i^2}{\omega_i^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} - \frac{\omega_p^2 \varepsilon_{\infty}}{\omega(\omega + i/\tau)} = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega), \quad (9.24)$$

откуда следует, что вещественная часть диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \omega \gamma \omega_i^2}{(\omega_i^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2} - \frac{\omega_p^2 \varepsilon_{\infty} \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (9.25)$$

а коэффициент при мнимой части

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \omega \gamma \omega_i^2}{(\omega_i^2 - \omega)^2 + \omega^2 \gamma^2} + \frac{\omega_p^2 \varepsilon_{\infty} \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)}. \quad (9.26)$$

Сравнение формул (9.25), (9.26) с соотношениями (7.4), (7.5) для сильнолегированных полупроводников и с выражениями (9.12), (9.13) для чистых кристаллов указывает еще раз на независимость вкладов плазмонов и LO -фононов в диэлектрическую проницаемость, которая, однако, имеет особенности, вызванные взаимодействием плазменных и LO -фононных колебаний.

Экспериментальные результаты

Взаимодействие LO -фононов с плазмонами может быть выявлено не только исследованием спектров оптического отражения в области полосы остаточных лучей, но и еще двумя экспериментальными методами: по неупругому рассеянию нейтронов и из спектров комбинационного рассеяния (раман-эффект) [9.23]. Нейтронный метод практически трудноприменим из-за того, что наиболее сильная фонон-плазменная связь существует при значениях волнового вектора, малых по сравнению с величиной \mathbf{k}_{\max} , соответствующей краю зоны Бриллюэна.

Наиболее отчетливо выявляется плазмон-фононное взаимодействие в спектрах отражения полупроводниковых кристаллов с концентрацией свободных носителей и их массой, удовлетворяющих условию $\omega_p \approx \omega_l$. Коэффициент отражения $R(\omega)$ при угле падения, близком к нормальному, однозначно связан с диэлектрической проницаемостью $\epsilon(\omega)$ по формуле

$$R(\omega) = \left[\frac{\epsilon^{1/2}(\omega) - 1}{\epsilon^{1/2}(\omega) + 1} \right]^2, \quad (9.27)$$

поэтому спектр $R(\omega)$ может быть вычислен во всем интересующем интервале частот, если в (9.27) вместо $\epsilon(\omega)$ подставить соответствующее значение (см. формулы (9.21), (9.23), (9.24)).

На рис. 9.15 дана зависимость коэффициента отражения R от ω/ω_l , найденная по формуле (9.27), куда

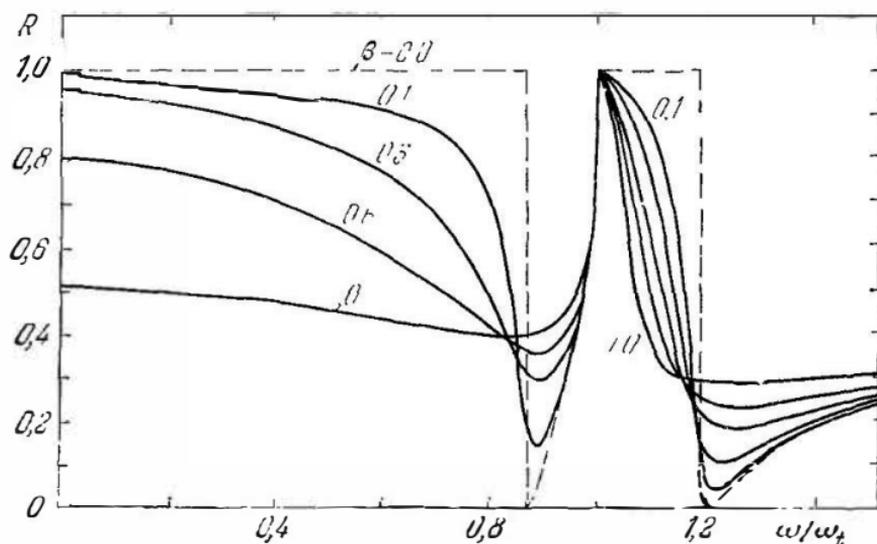


Рис. 9.15. Расчетные спектры отражения при плазмон-фононном резонансе для различных величин затухания плазменных колебаний [9 25]

вместо $\epsilon(\omega)$ подставлено соотношение (9 23), учитывающее затухание плазменных колебаний. Спектры вычислены для $\epsilon_s/\epsilon_\infty = 1,1$; $\epsilon_\infty = 18,0$; $\omega_p^2/\omega_l^2 = 0,96$. Штриховой линией показан спектр $R(\omega)$ при отсутствии затухания плазменных колебаний ($\tau = \infty$), который имеет два резко выраженных минимума с нулевым отраже-

нием. Положение этих минимумов может быть вычислено с помощью формулы [9.26]

$$\omega_{\min}^2 = \frac{\epsilon_s [1 + (\omega_p/\omega_l)^2] - 1}{2(\epsilon_\infty - 1)/\omega_l^2} \pm \frac{\{\epsilon_s [1 + (\omega_p/\omega_l)^2] - 1\}^2 - 4(\omega_p/\omega_l)^2 \epsilon_s (\epsilon_\infty - 1)}{2(\epsilon_\infty - 1)/\omega_l^2}, \quad (9.28)$$

причем положение коротковолнового минимума (знак «+») определяется более точно, по сравнению с положением длинноволнового минимума (знак «-»), так как пренебрежение поглощением при выводе соотношения (9.28) начинает раньше сказываться при длинных волнах.

Сплошные линии на рис. 9.15 изображают спектры отражения $R(\omega)$ при различных значениях $\beta = \omega_l/\tau\omega_p^2$. Отчетливо видно, что даже малые величины параметра плазменного затухания β существенно изменяют характер спектра $R(\omega)$. Особенно следует отметить резкое увеличение отражения в минимумах (в окнах прозрачности), причем низкочастотный минимум изменяется быстрее высокочастотного. С ростом затухания широкая полоса отражения сужается таким образом, что сглаживается высокочастотный край полосы и сдвигается в длинноволновую сторону, т. е. полоса отражения, четко отделенная от области металлического отражения при нулевом плазменном затухании, превращается с ростом затухания в узкую полосу с резким максимумом при частоте ω_l , коэффициент отражения в котором равен 100%. Этот максимум представляет собой единственную резко выраженную особенность при больших величинах затухания.

В реальных кристаллах при $\omega_p \approx \omega_l$ отражение в максимуме (при $\omega = \omega_l$) не равно 100%, что связано с наличием затухания решеточных колебаний. Вычисление спектра $R(\omega)$ с помощью $\epsilon(\omega)$, полученной по формуле (9.24), т. е. с учетом затухания решеточных осцилляторов, позволяет получить величину R_{\max} при ω_l , меньшую 100%. Следовательно, при подгонке расчетных спектров к экспериментальным необходимо учитывать не только затухания плазменных, но и фононных колебаний.

Атомные полупроводники. В германии и кремнии полоса остаточных лучей отсутствует, поэтому и плазмон — LO -фононного резонанса наблюдать невозможно. Сведения об экспериментальном исследовании таких спектров в других атомных полупроводниках (селен, теллур, карбид кремния и др.) в литературе пока отсутствуют.

Соединения A_3B_5 . Наиболее подробные исследования плазмон — LO -фононного резонанса выполнены в спектрах отражения арсенида галлия Олсоном и Линчем [9.26] на трех образцах, концентрация электронов в которых удовлетворяла условию $\omega_p \approx \omega_l$. На рис. 9.16

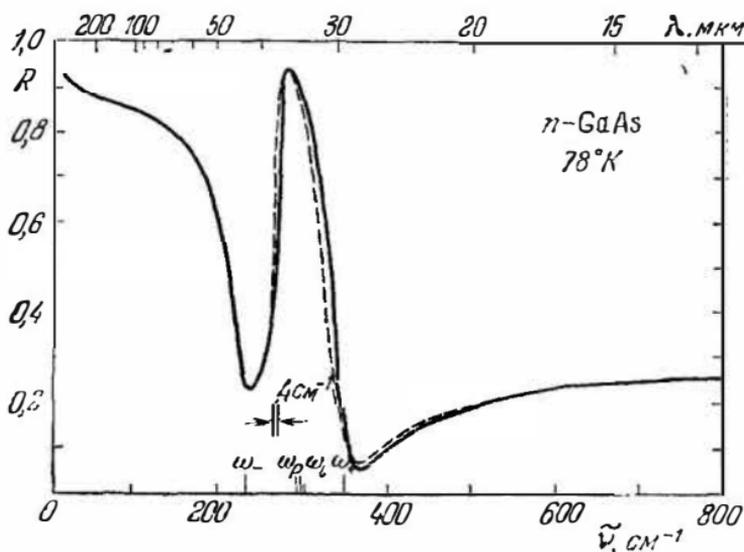


Рис. 9.16. Спектры отражения при плазмон-фононном резонансе для арсенида галлия.

штриховой линией показан экспериментальный спектр отражения в области 12,5—50 $\mu\text{м}$ для образца n -GaAs при 78°K с концентрацией электронов $7,22 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Сплошная линия изображает спектр $R(\omega)$, вычисленный с помощью формулы (9.24), где в качестве подгоночных параметров применялись γ и τ . На участках спектра, где пик отсутствует, расчетный спектр точно совпадал с экспериментальным. Частоты ω_- , ω_p , ω_l и ω_+ показаны вертикальными штрихами на оси абсцисс. Частоты ω_+ и ω_- вычислялись на основании уравнения

(9.22), в котором не учитывалось затухание; частота ω_i была определена по данным анализа полосы остаточных лучей чистого кристалла, а для вычисления частоты ω_p , кроме того, были использованы данные эффекта Фарадея (вращение плоскости поляризации света под действием магнитного поля), из которого находилась эффективная масса электронов.

На первом этапе подгонки расчетного спектра к экспериментальному добивались совпадения частот максимума и двух минимумов обоих спектров. Затем подбирались силы осцилляторов и параметры затухания. Изменение затухания в пределах 10% не влияло на качество подгонки, зато изменение плазменной частоты всего на 1% приводило к заметным смещениям высокочастотного минимума.

Два резких спада отражения с ростом частоты обычно наблюдались вблизи ω_p и ω_i , в то время как резкий максимум наблюдался всегда вблизи ω_i . Несмотря на то что ω_+ и ω_- вычислялись по формуле (9.22), т. е. без учета затухания, их значения хорошо согласовались для всех исследованных образцов с положениями минимумов в спектре отражения, даже при расхождении ω_p и ω_i на 27%. Для всех образцов определены (с точностью не выше 10%) времена релаксации τ , которые оказались не зависящими от уровня легирования, как предполагалось, что, по-видимому, объясняется существенной компенсацией примесей в исследованных образцах. Из подгонки спектров также определены эффективные массы электронов, оказавшиеся в хорошем согласии с данными эффекта Фарадея.

В арсениде галлия плазмон — LO-фононный резонанс обнаружен также в спектрах комбинационного рассеяния [9.27]. В фосфиде галлия с концентрацией электронов $0,85 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ наблюдался [9.28] спектр отражения, находящийся в хорошем согласии с расчетной кривой рис. 9.15 при $\beta = 1$, причем коэффициент отражения в максимуме при ω_i был меньше 100% из-за влияния LO-фононных затуханий. В $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Sb}$ из анализа спектров отражения [9.29] в области плазмон — LO-фононного резонанса определены эффективные массы электронов и дырок и выявлен их рост с концентрацией.

Соединения A_4B_6 . В работе [9.30] на основании неупругого рассеяния нейтронов установлено значительное уменьшение частоты LO -фононов при малых величинах волнового вектора, что объясняется влиянием свободных носителей. Плазмон — LO -фононный резонанс непосредственно в спектрах оптического отражения пока не исследовался.

К настоящему времени в литературе имеются сведения о результатах исследования взаимодействия плазмонов с LO -фононами в $HgTe$ [9.31], CdS [9.32]. Анализ спектров отражения в $HgTe$ представляет особый интерес, так как этот материал обладает нулевой запрещенной зоной.

§ 9.4. Многофононное поглощение света

Взаимодействие фонона одновременно с несколькими фононами значительно менее вероятно, чем однофононный резонанс, поэтому многофононное поглощение тем слабее, чем большее число фононов участвует в процессе взаимодействия кванта излучения с кристаллической решеткой. Однако это слабое (по отношению к полосе остаточных лучей) поглощение представляет большую ценность, потому что спектр многофононного поглощения содержит достаточно четкие полосы, которые позволяют с большой точностью определять энергию фононов в разных точках зоны Бриллюэна, т. е. изучать закон дисперсии фононного спектра. Как известно, неупругое рассеяние медленных нейтронов также дает возможность изучать дисперсию фононов (зависимость энергии от волнового вектора), однако неприводимые представления, соответствующие каждой фононной ветви, по этой методике не выявляются [9.34].

При взаимодействии кванта света с несколькими фононами возможны различные независимые процессы. В одном из них поглощение фотона приводит к одновременному испусканию нескольких фононов. В другом процессе поглощение одного фотона сопровождается испусканием одного или нескольких фононов с одновременным поглощением других (из участвующей группы) фононов. Например, для двухфононного поглощения света возможны два независимых процесса,

в первом из которых поглощение фотона сопровождается одновременным испусканием двух фононов, а во втором — испусканием одного и одновременно поглощением другого фонона.

Законы сохранения. Как в любом микроскопическом процессе, при многофононном поглощении кванта света кристаллом должны выполняться законы сохранения [9.3] энергии

$$h\omega = \sum_j^m \pm h\omega(\mathbf{k}_j)$$

и импульса

$$\mathbf{k} = \sum_j^m \pm \mathbf{k}_j + g\mathbf{G},$$

где \mathbf{k} — волновой вектор фотона, \mathbf{k}_j — волновой вектор фонона с энергией $h\omega(\mathbf{k}_j)$, \mathbf{G} — вектор обратной решетки, g — целое число ($g = 0$ при $m = 1, 2$; $g = \pm 1, 0$ при $m = 3$). Знак плюс соответствует эмиссии (испусканию) фонона, минус — поглощению фонона в процессе взаимодействия фотона с кристаллом, т. е. при эмиссии число фононов (колебаний решетки) увеличивается, а при поглощении фонона в процессе взаимодействия кванта света с кристаллической решеткой число фононов (колебаний решетки) уменьшается.

Таким образом, при однофононном резонансе, как обсуждалось в предыдущем параграфе, поглощение кванта света возможно лишь с испусканием фонона, и закон сохранения энергии имеет вид $h\omega = h\omega(\mathbf{k}_1)$. Однако согласно закону сохранения импульса испущенный фонон должен соответствовать центру зоны Бриллюэна (точке Γ), поскольку импульс фотона мал по сравнению с размерами зоны Бриллюэна. Последнее утверждение легко проверить. Действительно, для инфракрасных лучей с длиной волны $\lambda = 10$ мкм волновой вектор соответствующего кванта света равен $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda \approx 10^3$ см⁻¹, в то время как волновой вектор фонона у края зоны Бриллюэна $|\mathbf{k}_{\max}| = \pi/a \approx 10^8$ см⁻¹ (здесь a — постоянная кристаллической решетки, n — показатель преломления кристалла).

При двухфононном поглощении света энергия двух испущенных фононов в сумме должна равняться

энергии фотона:

$$h\omega(\mathbf{k}_1) + h\omega(\mathbf{k}_2) = h\omega,$$

а волновые векторы этих фононов должны быть равны по величине и противоположны по знаку, поскольку, как показано выше, волновым вектором фотона можно пренебречь, т. е. $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k} \approx 0$ и $\mathbf{k}_1 \approx -\mathbf{k}_2$. Если при этом один фонон испускается, а второй поглощается, то разность их энергий должна быть равной энергии поглощенного фотона:

$$h\omega(\mathbf{k}_1) - h\omega(\mathbf{k}_2) = h\omega,$$

волновые числа этих фононов должны быть равными и по величине и по знаку: $\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 = \mathbf{k} \approx 0$ и $\mathbf{k}_1 \approx \mathbf{k}_2$.

Аналогичные, но трехчленные в правой части выражения можно написать и для трехфононного процесса с тем дополнительным усложнением, что при этом возможны три независимых процесса поглощения одного фотона: во-первых, с одновременным испусканием трех фононов; во-вторых, с испусканием двух и поглощением третьего фонона, и наконец, в-третьих, с испусканием одного и поглощением двух фононов. В этом случае в законе сохранения импульса необходимо учитывать второе слагаемое.

Плотность состояний. Из законов сохранения энергии, на первый взгляд, следует вывод о том, что спектр поглощения света решеткой должен быть очень сложным, поскольку для кристалла, элементарная ячейка которого содержит s атомов, имеется $3s$ фононных ветвей, простирающихся в достаточно широком интервале энергий в волновом пространстве. Это впечатление не совсем точно потому, что не все колебания дают равноценный вклад в процесс взаимодействия с фотоном. Доминирующую роль играют области фононных ветвей, где плотность состояний на единичный интервал волнового вектора максимальна. Эти области или точки называются критическими точками дисперсионной кривой. Здесь наклон кривой дисперсии $E(\mathbf{k})$ равен нулю, т. е. $\nabla_{\mathbf{k}} E = 0$ в одном или нескольких кристаллографических направлениях.

Следовательно, из неисчерпаемого множества колебаний кристалла $h\omega(\mathbf{k}_j)$ преобладающий вклад будут

давать лишь сравнительно немногие, соответствующие особым точкам фотонного спектра, т. е. два фонона в центре зоны Бриллюэна ($TO(\Gamma)$ и $LO(\Gamma)$) и по четыре фонона (LO , TO , LA , TA) в различных направлениях зоны. Число последних может достигнуть шести, если учесть снятие вырождения у поперечных ветвей, а может и уменьшиться до трех в случае вырождения продольных ветвей оптических и акустических фононов. Далее, из всевозможных направлений число периферийных фононов ограничивается выделением направлений высшей симметрии кристалла, а это приводит к тому, что лишь две-три группы по четыре (шесть или три) фонона оказываются определяющими взаимодействием фотона с колебаниями решетки.

Для решетки типа цинковой обманки фононный спектр, показанный на рис. 9.2 для арсенида галлия, имеет более сложный вид по двум причинам. Во-первых, из-за наличия ионной составляющей в кристаллических связях ($e_s^* > 0$) снимается вырождение продольной и поперечной оптических ветвей в точке Γ , т. е. $TO(\Gamma) < LO(\Gamma)$, а также вырождение продольных акустической и оптической ветвей в точках X и W , т. е. $LA(X) < LO(X)$ и $LA(W) < LO(W)$. Во-вторых, из-за отсутствия центра инверсии снимается вырождение по поляризации поперечных акустической и оптической ветвей в направлениях более низкой симметрии. Так, в точке W все шесть фононных ветвей характеризуются различными энергиями $TA_1(W)$, $TA_2(W)$, $LA(W)$, $LO(W)$, $TO_1(W)$ и $TO_2(W)$.

В решетке каменной соли из-за большой величины эффективного ионного заряда ($e_s^* \approx 1$) фононный спектр имеет существенные особенности. Во-первых, в центре зоны Бриллюэна (точка Γ) продольная оптическая ветвь значительно поднята над поперечной ветвью [$(LO/TO)^2 = \epsilon_s/\epsilon_\infty$]. Это приводит к тому, что ветвь LO располагается выше ветви TO во всех направлениях высшей симметрии. Во-вторых, из-за того, что каждый ион в решетке является центром инверсии, особые точки, соответствующие $\nabla_k E = 0$, в некоторых направлениях ($[100]$ и $[110]$) расположены не только на краях зоны Бриллюэна, но и внутри нее (вблизи точек

Δ и Σ). В-третьих, в направлениях более низкой симметрии (направление $[110]$) снимается вырождение поперечных ветвей акустических и оптических фононов.

Правила отбора. Наконец, последнее и решающее ограничение на количество фононов, участвующих в поглощении света, налагается правилами отбора, которые из оставшихся нескольких десятков фононов выбирают лишь некоторые, удовлетворяющие законам преобразований пространственно-групповой симметрии для конкретной кристаллической структуры.

Для гомополярных полупроводниковых кристаллов с решеткой типа алмаза Лэкс и Бурштейн [9.33] показали теоретически, что несмотря на невозможность взаимодействия одного фотона и одного фонона из-за отсутствия статического дипольного момента у этой структуры, возможно взаимодействие фотона одновременно с двумя (и более) фононами. При этом один из фононов индуцирует изменение эффективного заряда, который смещается под действием второго фонона и создает электрический дипольный момент, обеспечивающий взаимодействие со светом. В сумме этот результат аналогичен учету ангармоничности в колебаниях решетки.

С квантовомеханической точки зрения этот процесс может быть представлен как переход электрона под действием кванта света из валентной зоны в виртуальное состояние, расположенное в зоне проводимости, с последующим мгновенным возвращением в валентную зону и двухфононной эмиссией (или эмиссией одного и поглощением другого фонона).

Более тщательный теоретико-групповой анализ позволил Бирмену [9.34] установить, что главные особые точки фононного спектра решетки типа алмаза, которые определяют взаимодействие со светом, расположены в центре зоны Бриллюэна (точка Γ) и на ее краях по осям высшей симметрии (точки X , L и W). В табл. 9.2 приведены разрешенные правилами отбора для решетки типа алмаза сочетания двух фононов, имеющих возможность одновременного взаимодействия с поглощенным квантом света. Как следует из табл. 9.2, *двухфононные обертоны* ($2O(\Gamma)$, $2TO(X)$ и т. п.) в решетке типа алмаза *запрещены*, они могут давать лишь

Т а б л и ц а 9.2

Правила отбора для двухфононных процессов поглощения света решетками типа алмаза, цинковой обманки и каменной соли [9.1] (1 — точка зоны Бриллюэна, 2 — комбинация фононов)

Алмаз		Цинковая обманка						Каменная соль	
1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Г	Нет	Г	2LO	L	2TO	W	TO ₁ +LO	Г	Нет
	TO+L		LO+TO		TO+LO		TO ₂ +LO		Х
X	TO+TA	X	2TO	L	TO+LA	W	TO ₁ +LA	L	TO+LO
	TA+L		2TO		TO+TA		TO ₂ +LA		TO+TA
L	TO+LO	X	TO+LO	L	LO+LA	W	LO+TA ₁	W	TO+TA
	TO+TA				LO+TA		LO+TA ₂		LA+LO
	LA+LO				2LA		LA+TA ₁		LA+TA
	LA+TA				LA+TA		LA+TA ₂		L+TO
W	L+TO	X	LO+TA	L	2TA	W	L+TA	W	TO+TA
	L+TA		LA+TA		L+TA				
	TO+TA		2TA		TO+TA				

квадрупольное (значительно более слабое) поглощение. Общее число двухфононных комбинаций, построенных из одиннадцати фононов различных ветвей спектра, равно десяти. Наиболее интересной особенностью трехфононных процессов является возможность при поглощении кванта света одновременного испускания трех одинаковых фононов: или $3L(X)$ (в решетке алмаза $LO(X) = LA(X) = L(X)$) или $3TA(X)$. Число комбинаций из трех фононов достигает шестидесяти; по интенсивности поглощения они делятся на синглеты, дублеты, триплеты и т. д. Число синглетов равно десяти, дублетов — пятнадцати, триплетов — двадцати девяти.

В решетке цинковой обманки (для полупроводниковых соединений A_3B_5) отсутствует центр инверсии, поэтому правила отбора отличаются от правил отбора для структуры типа алмаза, как видно в табл. 9.2, хотя особые точки фононного спектра расположены в тех же точках зоны Бриллюэна (точки Г, X, L и W, см. рис. 9.2). Поскольку структура цинковой обманки ИК-активна для однофононного резонанса, правилами

отбора разрешены двухфононные обертоны: пять синглетов — $2O(\Gamma)$, $2TO(X)$, $2TA(X)$, $2LO(L)$, $2LA(L)$ и два дублета — $2TO(L)$, $2TA(L)$. Число комбинаций из двух различных фононов равно тринадцати. В трехфононных спектрах разрешены три обертона: $3O(\Gamma)$, $3TO(X)$, $3TA(X)$, и около сотни комбинаций из трех различных фононов, причем лишь семнадцать из них являются синглетами.

Оптическая активность кристаллов с решеткой типа цинковой обманки в инфракрасной области несколько видоизменяет квантово-механическую трактовку механизма двухфононного (или многофононного, в общем случае) поглощения, согласно которой в результате сильного взаимодействия одного кванта света с колебаниями решетки возбуждается один поперечный оптический фонон, который затем рассеивается на два фонона под возмущающим воздействием ангармонических членов третьего порядка в кристаллическом потенциале.

В кристаллах с решеткой типа каменной соли (полупроводниковые материалы группы A_4B_6 — халькогениды свинца) двухфононные полосы менее многочисленны по сравнению с решетками алмаза и цинковой обманки и поэтому более трудно интерпретируемы. Как показали Бурштейн, Джонсон, Лоудон [9.35], к тому имеются две причины. Во-первых, полоса остаточных лучей в щелочно-галогидных кристаллах шире, чем в решетке цинковой обманки (а у алмазной решетки полосы остаточных лучей вообще нет), поэтому многофононные процессы маскируются сильным однофононным резонансом. Во-вторых, правила отбора для дипольных процессов в решетке каменной соли более жесткие, чем в решетках алмаза и цинковой обманки. В элементарной ячейке решетки каменной соли содержится один атом каждого типа. Две подрешетки, образованные двумя типами атомов, имеют гранецентрированную кубическую симметрию, и кристалл в целом имеет ту же самую группу симметрии, что и гранецентрированная кубическая решетка. Фононный спектр в любом направлении зоны Бриллюэна содержит шесть ветвей.

Специфической особенностью вычисленных характеристик симметрии является одинаковая отрицательная четность всех фононов в точках Γ и X , что контрастирует

с результатами для решеток алмаза и цинковой обманки, где оптические фононы в точке Γ имеют положительную четность, а для точки X четность неопределенная. Табл. 9.2 содержит пары фононов, активных в электродипольном поглощении света. Из таблицы видно, что наиболее характерной особенностью правил отбора является исключение всех обертонов из числа ИК-активных, т. е. *запрещено* электродипольное поглощение света с одновременным испусканием или поглощением *любых двух одинаковых фононов* $2\Gamma_{15}(O)$, $2\Gamma_{15}(A)$, $2X_4'(LO)$ и т. п., $2L_2'(LO)$ и т. п., $2W_1$ и т. п., и т. д. (см. табл. 9.2). Это обстоятельство связано с инверсионной симметрией решетки каменной соли. У решетки типа цинковой обманки инверсионной симметрии у каждого атома нет, поэтому правила отбора для двухфононных ИК-активных процессов менее жесткие.

Температурная зависимость. В отличие от однофононного резонанса, величина многофононного поглощения очень чувствительна к температуре кристалла, если поглощение фотона сопровождается поглощением одного из комбинации фононов. Действительно, поскольку величина, пропорциональная плотности фононов, $n(\mathbf{k}_j)$ является функцией температуры:

$$n(\mathbf{k}_j) = \left\{ 1 - \exp \left[\frac{h\omega(\mathbf{k}_j)}{kT} \right] \right\}^{-1},$$

то с понижением температуры, при условии, что $kT < h\omega(\mathbf{k}_j)$, $n(\mathbf{k}_j)$ экспоненциально убывает, и поглощение света, сопровождаемое поглощением фононов, резко падает в области низких температур. Грубо говоря, такое поглощение света не может происходить при глубоком охлаждении, так как в кристалле нет фононов.

Экспериментальные результаты

Для исследования спектров многофононного поглощения света необходимо применять образцы с наименьшим содержанием мелких примесей, поскольку, во-первых, примеси в кристалле изменяют фононный спектр и нарушают правила отбора [9.5]; во-вторых, примеси в результате фотоионизации могут давать линейчатые

спектры (см. § 6.1), налагающиеся на спектр решетки. Толщина образцов не должна быть слишком малой, поскольку даже двухфононное поглощение не превышает по величине десятков обратных сантиметров, а трехфононное — и еще меньше. Разрешение тонкой структуры многофононных спектров возможно лишь с помощью спектрографов с высокой светосилой и разрешающей способностью. Для этой цели предпочтительными являются приборы с дифракционными решетками в качестве диспергирующих элементов.

Как было показано выше, многофононные, особенно разностные, спектры очень чувствительны к изменению температуры образца, поэтому для более однозначного анализа спектров необходимо вести исследования при различных температурах — от комнатной до температуры жидкого гелия. Глубокое охлаждение, кроме того, уменьшает вклад в поглощение свободных носителей.

Оптические спектры кристалла с неизвестным фононным спектром обычно расшифровываются в два этапа.

На первом этапе выбираются три-пять фононов с такими энергиями, чтобы суммарные комбинации образовали совокупность энергий, наиболее близко согласующихся с положением особенностей (максимумов, минимумов, точек перегиба и др.) спектра поглощения.

На втором этапе вместо трех-пяти фононов с учетом правила Брута [9.4] выбирается десять и более фононов, соответствующих направлениям высшей симметрии (точкам Γ , L , X , W) зоны Бриллюэна, и суммарные энергии подгоняются к положениям особенностей в спектре поглощения. В том случае, когда фононный спектр известен, например, из теоретических расчетов или из опытов по рассеянию медленных нейтронов, комбинационному рассеянию и, кроме того, известны правила отбора, то идентификация полос спектра значительно упрощается, особенно если спектр снят при разных температурах.

При расшифровке спектров следует иметь в виду, что суммарные двухфононные полосы располагаются вблизи полосы остаточных лучей (однофононного резонанса) со стороны коротких волн, в то время как раз

ностные полосы лежат в длинноволновой области относительно полосы остаточных лучей. Трехфононные суммарные полосы располагаются в более коротковолновой области относительно суммарных двухфононных полос. Разностные трехфононные полосы (два фонона испускаются, один поглощается) могут располагаться в области суммарных двухфононных полос, но они значительно слабее по интенсивности двухфононных полос. Кроме того, интенсивность разностных полос сильно падает с понижением температуры, поэтому разделить трех- и двухфононные полосы в этой области длин волн не составляет труда. В длинноволновой области относительно полосы остаточных лучей разностные трех- и двухфононные полосы могут быть разделены к тому же и по температурным зависимостям: интенсивность трехфононных полос падает с понижением температуры пропорционально квадрату температуры, в то время как интенсивность разностных двухфононных полос уменьшается пропорционально первой степени температуры.

Атомные полупроводники. В алмазе и кремнии спектры многофононного поглощения света изучались неоднократно [7.5, 9.1], но здесь для краткости будут рассматриваться результаты только для германия, поскольку они расшифрованы наиболее однозначно. В первых работах [7.5] применялся недостаточно чистый германий, поэтому спектры было трудно расшифровать, так как примеси снимают правила запрета даже для однофононного резонанса и обертонов, т. е. в спектре возникают полосы поглощения, связанные с возбуждением одного оптического фонона и пар одинаковых фононов. Фрей, Джонсон, Кворингтон, Вильямс [9.36] для изучения многофононных суммарных спектров применили чистый германий и аппаратуру с высоким разрешением. На рис. 9.17 показаны экспериментальные спектры в области 11—30 $\mu\text{м}$ (40—120 мэв) при 20, 77, 293 и 363 $^\circ\text{K}$, где на фоне монотонно увеличивающегося с длиной волны поглощения видны отчетливые полосы. При охлаждении кристалла сплошное поглощение уменьшается из-за вымораживания свободных носителей, а некоторые полосы становятся более резкими. В области энергий, меньших 75,6 Мэв , наблюдаемая структура приписывается двухфононному суммарному поглощению и более слабому

трехфононному поглощению при энергиях вплоть до 110 мэв.

Эти результаты вначале анализировались в представлении четырех главных пиков плотности состояний, затем были привлечены одиннадцать значений фононных энергий в точках Γ , L , X и W зоны Бриллюэна. В табл. 9.3

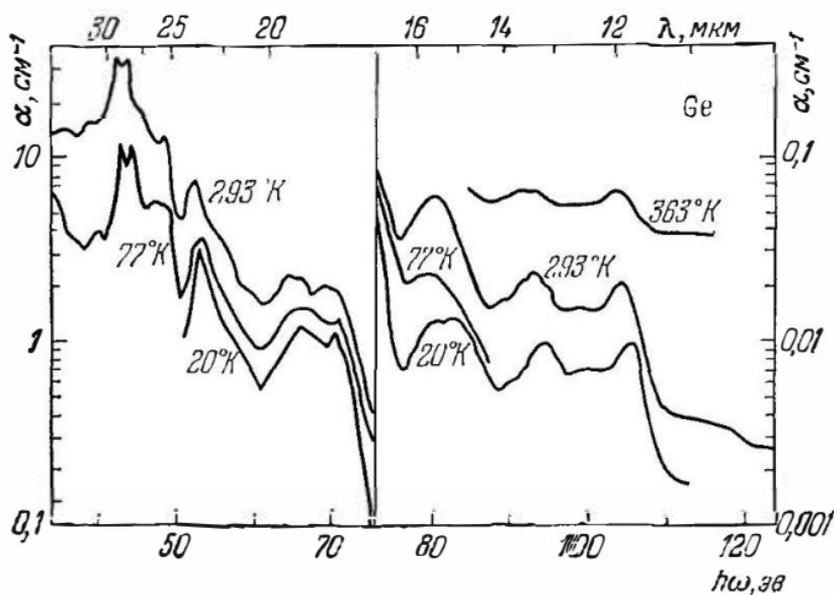


Рис. 9.17. Многофонные спектры оптического поглощения германия [9 1].

показаны значения энергий, соответствующие особенностям спектра поглощения, их идентификации с двухфононными процессами и дано сравнение с величинами энергий, которые подобраны для точек Γ , L , X и W таким образом, чтобы согласие с положением особенностей в экспериментальном спектре было наилучшим. В табл. 9.4 эти величины энергий приведены в сравнении с данными по рассеянию нейтронов и результатами расчета по оболочечной модели. Анализируя данные табл. 9.3, следует отметить, что все максимумы в спектре идентифицированы с разрешенными процессами, а минимумы — с запрещенными. Несколько менее однозначная идентификация соответствует точкам перегиба: примерно половина — разрешенные переходы, вторая половина — запрещенные переходы.

Таблица 93

Идентификация особенностей в спектре поглощения германия [9.1]

Положение особенности, <i>мэв</i>	Вид особенности	Идентификация	Расчетная энергия, <i>мэв</i>
75,6	Минимум	2O (Γ) *	75,6
68,8	Перегиб	2TO (L) *	69,0
		2TO (W) *	68,6
66,0	Перегиб	2TO (X) *	66,8
64,9	Пик	TO + LO (L)	64,9
62,2	Перегиб	TO + LA (X)	62,2
61,4	Минимум	TO + LA (L) *	61,4
		2LO (L) *	60,8
59,5	Перегиб	TO + L (W)	59,5
57,3	Перегиб	LO + LA (L)	57,3
54,1	Перегиб	2LA (L) *	53,8
50,2	Минимум	2L (W) *	50,4
48,1	Пик	TO + TA (W)	48,1
43,7	Пик	TO + TA (X)	43,6
42,4	Пик	TO + TA (L)	42,4
39,0	Пик	L + TA (X)	39,0
		L + TA (W)	39,0
38,2	Минимум	LO + TA (L) *	38,3

*) Запрещена правилами отбора

Таблица 94

Энергии (*мэв*) критических точек фононного спектра германия [9.1]

Точка зоны Бриллюэна	Фонон	ИК-данные	Данные по рассеянию не йтронов	Расчет
Γ	O	37,8	37,2	36,1
L	TO	34,5	34,7	35,3
	LO	30,4	30,6	30,9
	LA	26,9	26,7	22,7
	TA	7,9	8,0	8,4
X	TO	33,4	34,1	34,6
	L	28,8	28,5	27,2
	TA	10,2	10,1	10,4
W	TO	34,3	—	35,0
	L	25,2	—	26,5
	TA	13,8	—	11,0

Вычисленные температурные зависимости интенсивности двух- и трехфононных полос также хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Соединения A_3B_5 . В этих кристаллах многофононные спектры поглощения изучались в ряде работ [7.5, 9.1]. Здесь познакомимся с данными для сурьмянистого алюминия и арсенида галлия, которые представляют интерес обилием узких полос в спектре поглощения и их детальной идентификацией.

На рис. 9.18, а, б показан спектр, полученный авторами работы [9.1] в кристалле $AlSb$ при комнатной температуре в области длин волн 9—36 мкм. На рис. 9.18, а

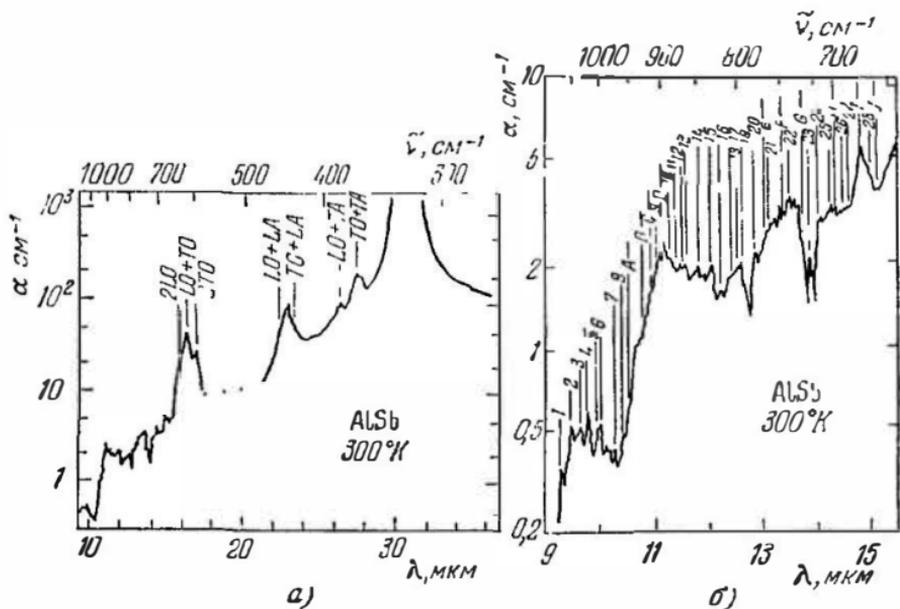


Рис. 9.18. Двухфононный (а) и многофононный (б) спектры поглощения антимонида алюминия [9.1].

стрелками показаны особенности, приписываемые в первом этапе расшифровки двухфононному суммарному поглощению, т. е. пары образованы из четырех величин энергий $LO = 316$, $TO = 297$, $LA = 132$, $TA = 65 \text{ см}^{-1}$. Тонкая структура спектра в области 9—16 мкм, показанная отдельно на рис. 9.18, б, также расшифровывается с помощью комбинаций из этих же четырех значений

энергии, причем здесь привлекаются трех- и даже четырехфононные суммарные и разностные процессы.

В табл. 9.5 показаны результаты расшифровки 45 пиков в области 9—16 $\mu\text{м}$. Семь длинноволновых пиков связываются с двухфононными суммарными процессами (в таблице обозначены римскими цифрами), десять пиков приписываются трехфононным процессам (в таблице обозначены буквами), наконец, самая многочисленная группа из 28 пиков идентифицируется с четырехфононными суммарными и разностными процессами. Табл. 9.5 оставляет весьма внушительное впечатление, поскольку всего лишь из четырех значений энергии построено до полусотни комбинаций, почти совпадающих по величине с положениями пиков поглощения в экспериментальных спектрах.

Второй этап анализа спектров с помощью правила Броута (9.9) позволил выявить критические энергии для точек Γ , L и X зоны Бриллюэна [9.1], а также вычислить температурные зависимости интенсивностей большинства как суммарных, так и разностных полос.

Детальные исследования спектров поглощения полупроводящего GaAs в области длин волн 10—40 $\mu\text{м}$ при температурах от 20 до 293°K выполнили Кохран и др. [9.1].

На первом этапе спектры расшифрованы с помощью пяти значений энергии, парные сочетания которых достаточно хорошо согласуются с энергиями пиков в экспериментальном спектре поглощения. Применяя правила отбора и формулу (9.4), Джонсон [9.11] выявил критические энергии для точек Γ , L и X зоны Бриллюэна, показанные в табл. 9.6 в сопоставлении с данными расчета по оболочечной модели и других экспериментальных методов

Соединения A_4B_6 . Полупроводниковые кристаллы этой группы из-за сильного различия ϵ_s и ϵ_∞ (см. предыдущий параграф) обладают широкой полосой остаточных лучей, простирающейся, например, в PbS от 50 до 150 $\mu\text{м}$ (см. рис. 9.13), причем в длинноволновой области относительно полосы остаточных лучей поглощение достаточно велико, поэтому наблюдать разностные двухфононные полосы невозможно. Для исследования двухфононных суммарных полос даже природные кристаллы

Идентификация пиков в спектре пог
($LO = 316 \text{ см}^{-1}$, $TO = 297 \text{ см}^{-1}$,

Индекс пикни	Энергия пикни, см^{-1}	Комбинация	Суммарная энергия, см^{-1}
1	1081	$3LO + LA$	1080
2	1059	$2LO + TO + LA$	1061
3	1042	$LO + 2TO + LA$	1042
4	1023	$3TO + LA$	1023
5	1012	$3LO + TA$	1013
6	996	$2LO + TO + TA$	994
7	975	$2TO + LO + TA$	975
8	959	$3TO + TA$	956
A	949	$3LO$	948
B	928	$2LO + TO$	929
C	911	$LO + 2TO$	910
9	896	$2LO + 2LA$	896
D	893	$3TO$	891
10	883	$3LO - TA$	883
11	876	$LO + TO + 2LA$	877
12	865	$2LO + TO - TA$	864
13	858	$2TO + 2LA$	858
14	846	$LO + 2TO - TA$	845
15	828	$2LO + LA + TA$	829
16	816	$3LO - LA$	816
17	809	$LO + TO + LA + TA$	810
18	759	$2LO + TO - LA$	797
19	792	$2TO + LA + TA$	791

Таблица 9.5

поглощения антимонида алюминия [9.1]
 $LA = 132 \text{ см}^{-1}$, $TA = 65 \text{ см}^{-1}$)

Индекс линии	Энергия линии, см^{-1}	Комбинация	Суммарная энергия, см^{-1}
20	778	$LO + 2TO - LA$	778
<i>E</i>	765	$2LO + LA$	764
21	760	$3TO - LA$	759
<i>F</i>	745	$LO + TO + LA$	745
22	741	$LO + TO + 2TA$	743
<i>G</i>	728	$2TO + LA$	726
23	725	$2TO + 2TA$	724
24	712	$LO + 3LA$	712
25	700	$2LO + LA - TA$	699
<i>H</i>	696	$2LO + TA$	697
26	689	$TO + 3LA$	693
27	683	$LO + TO + LA - TA$	680
<i>I</i>	675	$LO + TO + TA$	678
28	661	$2TO + LA - TA$	661
<i>J</i>	660	$2TO + TA$	659
<i>I</i>	633	$2LO$	632
<i>II</i>	613	$LO + TO$	613
<i>III</i>	595	$2TO$	594
<i>IV</i>	448	$LO + LA$	448
<i>V</i>	429	$TO + LA$	429
<i>VI</i>	380	$LO + TA$	381
<i>VII</i>	363	$TO + TA$	362

Т а б л и ц а 9.6

Энергии (мэв) критических точек арсенида галлия
при 77°К [9.1]

Точка зоны Бриллюэна	Фонон	ИК-данные	Расчет по оболочечной модели	По рассеянию нейтронов	Остаточные лучи
Г	LO	35,5	35,5	35,4	36,9
	TO	33,5	34,0	33,4	33,9
L	TO	32,6	34,3	32,4	
	LO	29,4	30,4	29,4	
	LA	25,7	22,1	25,9	
	TA	7,2 *)	8,8	7,7	
X	TO	31,9	34,0	31,3	
	LO	29,6	27,5	29,9	
	LA	27,1	25,4	28,1	
	TA	9,4 *)	11,2	9,8	

*) Эти данные примерно на 1% ниже, так как они взяты из спектров при 292°К

PbS (галенид свинца) непригодны из-за большого содержания в них примесей, которые являются причиной значительного поглощения в коротковолновой области относительно полосы остаточных лучей. Синтетические кристаллы A_4B_6 пока готовятся с еще большей минимальной концентрацией примесей. Ввиду этих обстоятельств экспериментальных данных по многофононному поглощению в халькогенидах свинца и в других соединениях A_4B_6 пока еще нет.

Результаты исследования многофононных спектров поглощения света в полупроводниках четвертой группы и соединениях A_3B_5 убедительно показали возможность надежного определения параметров фононного спектра. Преимущество ИК-методики состоит в том, что данные, полученные для полупроводника, принадлежащего к определенной кристаллографической симметрии, применимы и для других материалов той же структуры. Кроме того, для некоторых кристаллов, таких, как соединения, содержащие индий, методика рассеяния медленных нейтронов неприменима для изучения дисперсии фононного

спектра из-за сильного поглощения нейтронов атомами индия. Таким образом, для этих материалов анализ многофононных спектров поглощения представляет собой единственную возможность изучения параметров спектра фононов.

Поскольку исследование многофононных спектров поглощения инфракрасных лучей находится лишь в начальной стадии, следует надеяться, что дальнейшие эксперименты, особенно с применением лазеров в качестве источников инфракрасного излучения, позволят получить разносторонние сведения о влиянии на фонный спектр и на правила отбора температуры, внешней одноосной нагрузки и других внешних полей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выше описаны экспериментальные методы и результаты исследований оптических свойств полупроводников трех групп: A_4 , A_3B_5 и A_4B_6 , в широком интервале длин волн, температур, концентраций примесей и свободных носителей при отсутствии внешних полей. В последние годы такими методиками успешно пользовались многочисленные экспериментаторы при изучении физических свойств всевозможных полупроводниковых материалов.

Еще более надежные и многосторонние сведения о зонной структуре твердых тел получаются на основании анализа их оптических спектров во внешних полях: магнитном, электрическом, деформационном. Богатые обзоры работ по магнито-, электро-, пьезооптике имеются в трудах последних конференций по физике полупроводников [9.38]. Успехи модуляционной спектроскопии обсуждаются в книге Кардоны [9.39].

Развитие лазерной техники позволило изучать оптические свойства полупроводников при больших плотностях квантов и детально анализировать явления нелинейной оптики [9.40].

Вся эта богатая информация не могла быть рассмотрена на страницах предлагаемой книги, ей должна быть посвящена отдельная, может быть большая по объему, книга. Первая попытка уже сделана автором в четвертой части конспекта лекций [9.41].

ЛИТЕРАТУРА

К главе 1

- 1 *Т. С. Мосс*, Оптические свойства полупроводников, ИЛ, 1961.
- 2 *Р. Смит*, Полупроводники, ИЛ, 1962.
- 3 *В. С. Вавилов*, Действие излучений на полупроводники, Физматгиз, 1963.
- 4 *Я. Тауц*, Оптические свойства полупроводников, «Мир», 1967.
- 5 *Дж. Филипс*, Оптические спектры твердых тел, «Мир», 1968.
- 6 *Х. Фэн*, Фотон-электронное взаимодействие в кристаллах, «Мир», 1969.
- 7 *С. М. Рывкин*, Фотоэлектрические явления в полупроводниках, Физматгиз, 1963.
- 8 *Ю. И. Уханов*, Оптика полупроводников, части I—III, ЛПИ им М. И. Калинина, 1970—72.
- 1.1 *М. Борн*, Оптика, ГГТИ, 1934.
- 1.2 *Е. М. Воронкова и др.*, Оптические материалы для инфракрасной техники, «Наука», 1965.
- 1.3 *А. Н. Зайдель, Е. Я. Шрейдер*, Спектроскопия вакуумного ультрафиолета, «Наука», 1967.
- 1.4 *Г. Л. Хэкфорд*, Инфракрасное излучение, «Энергия», 1964.
- 1.5 *Дж. Э. Джемисон и др.*, Физика и техника инфракрасного излучения, «Советское радио», 1965.
- 1.6 *Е. Патли, Т. Мосс*, В сб. «Фотопроводимость», «Наука», 1967.
- 1.7 *Т. С. Мосс*, В сб. «Успехи спектроскопии», ИЛ, 1963.
- 1.8 *Г. В. Розенберг*, Оптика тонкослойных покрытий, Физматгиз, 1958.
- 1.9 *Н. Г. Ярославский*, Методика и аппаратура длинноволновой ИК-спектроскопии, УФН 62, 159 (1957).
- 1.10 *А. Н. Александров, В. А. Никитин*, О выборе нормалей и методах градуировки призмных ИК-спектрометров, УФН 61, 3 (1955).
- 1.11 *А. И. Стеханов, К. Л. Менч*, Вакуумный длинноволновый инфракрасный спектрометр (проспект ВЛНХ), 1959.
- 1.12 *У. Шерклифф*, Поляризованный свет, «Мир», 1965.
- 1.13 *С. Э. Фриш, А. В. Тиморева*, Курс физики, т. 3, Физматгиз, 1957.
- 1.14 *Э. А. Яковлев, Ф. М. Герасимов*, Поляризаторы инфракрасного излучения на основе прозрачных дифракционных решеток, Опт.-мех. пром-сть № 10, 28 (1964).
- 1.15 *А. В. Соколов*, Оптические свойства металлов, Физматгиз, 1961.
- 1.16 *В. Н. Мурзин*, В сб. «Длинноволновая инфракрасная спектроскопия», «Мир», 1966.

К главе 2

- 2.1. *T. S Moss, T. D. Hawkins*, Low-Level Absorption in Germanium, *Phys Rev. Lett* **1**, 129 (1958).
- 2.2. *Е. И. Галант и др.*, Установка для измерения малых коэффициентов неактивного поглощения $k_{\lambda=1,06 \mu}$ у активных элементов ОКГ из стекла, активированного Nd, *Журнал прикладной спектроскопии* **18**, № 4, 636 (1973).
- 2.3. *P. Elterman*, Integrating Cavit Spectroscopy, *Appl Optics* **9**, № 9, 2140 (1970)
- 2.4. *Ch Hu, D R. Winnery*, New Termo-optical Measurement Method and a Comparison with other Methods, *Appl Optics* **12**, № 1, 72 (1973)
- 2.5. *А С Валсев*, Определение оптических постоянных тонких слабопоглощающих слоев, *Оптика и спектроскопия* **15**, 500 (1963).
- 2.6. *A Vasicek*, Tables of Determination of Optical Constants from the Intensities of reflected Light, Praha, 1963
- 2.7. *Дж Стронг*, Техника физического эксперимента, Гостехиздат, 1948.
- 2.8. Сб. «Травление полупроводников», «Мир», 1965
- 2.9. *T. M. Donovan, B O. Seraphin*, Undamaged Germanium Surfaces of High Optical Quality, *J Electrochem Soc.*, **109**, 877 (1962).

К главе 3

- 3.1. *Ч. Киттель*, Введение в физику твердого тела, Физматгиз, 1962.
- 3.2. *Ч. Киттель*, Квантовая теория твердых тел, «Мир», 1967.
- 3.3. *Дж. Блекмор*, Статистика электронов в полупроводниках, «Мир», 1964
- 3.4. *M. Cardona, D Greenaway*, Optical Properties and Band Structure of Group IV—VI and Group V Materials, *Phys Rev* **133A**, 1685 (1964).
- 3.5. *А. Н. Ансельм*, Введение в теорию полупроводников, Физматгиз, 1962
- 3.6. *Е. М. Кане*, Energy Band Structure in p-Type Germanium and Silicon, *J. Phys Chem. Solids* **1**, 82 (1956).
- 3.7. *О. Маделунг*, Физика полупроводниковых соединений III и V групп, «Мир», 1967.
- 3.8. *Ю. И. Равич, Б. А. Ефимова, И. А. Смирнов*, Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца, «Наука», 1968.
- 3.9. *Р. Нокс*, Теория экситонов, «Мир», 1966.
- 3.10. *T. P. McLean*, The Absorption Edge Spectrum of Semiconductors, *Progress in Semiconductors* **5**, 53 (1960).
- 3.11. *В. Л. Бонч-Бруевич*, Вопросы электронной теории сильнолегированных полупроводников, В сб. «Физика твердого тела», ИНИ АН СССР, 127 (1965).

К главе 4

- 4.1. *H. Philipp, H. Ehrenreich*, Optical Properties of Semiconductors, *Phys. Rev.* **129**, 1550 (1963).
- 4.2. *M Cardona et al.*, Optical Properties of Semiconductors from 12 to 200 ev, *Proc Intern. Conf. on the Phys of Semiconductors*, Boston, 1970, p. 209.

- 4.3 *H. Ehrenreich et al.*, Interband Transitions in Group IV, III—V, and II—VI Semiconductors, *Phys Rev Lett* **8**, 59 (1962).
- 4.4 *M. Cardona, R. Heasen*, Optical Properties of Some Compound Semiconductors in the 36—150 eV Region, *Phys Rev* **B1**, 2605 (1970).

К главе 5

- 5.1 *R. J. Archer*, Optical Constants of Germanium, *Phys Rev.* **110**, 354 (1958)
- 5.2 *H. R. Philipp, E. A. Taft*, Optical Constants of Germanium in the Region 1 to 10 eV, *Phys. Rev* **113**, 1002 (1959).
- 5.3 *M. Cardona*, Optical Absorption above the Fundamental Edge, «Semiconductors and Semimetals», **3**, 125, Academic Press, 1967.
- 5.4 *J. Tauc et al.*, Optical Properties of Non Crystalline Semiconductors, *Proc. Intern. Conf. on the Phys of Non-Crystal. Solids*, Delft, 1964, p. 45
- 5.5 *A. Abraham et al.*, Optical Properties of Liquid Germanium, *Phys. Status Solidi* **3**, 767 (1963).
- 5.6 *J. C. Woolley et al.*, Reflectivity of $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ Alloys, *Phys. Rev Lett.* **15**, 670 (1965).
- 5.7 *М. Л. Белле*, Оптическое отражение PbSe, PbTe и ряда их твердых растворов, *ФТТ* **7**, 606 (1965).
- 5.8 *Ф. П. Кесаманлы и др.*, О структуре зоны проводимости арсенида индия, *ФТП* **3**, 1182 (1969)
- 5.9 *W. Dash, R Newman*, Intrinsic Optical Absorption in Single-Crystal Germanium and Silicon, *Phys Rev.* **99**, 1151 (1955).
- 5.10 *E. J. Johnson*, Absorption near the Fundamental Edge, 154; *J. O. Dimmock*, Introduction to the Theory of Exciton States in Semiconductors, 259; «Semiconductors and Semimetals» **3**, Academic Press, 1967.
- 5.11 *M. D. Sturge*, Optical Absorption of Gallium Arsenide between 0.6 and 2.75 eV, *Phys. Rev* **127**, 768 (1962).
- 5.12 *W. W Scanlon*, Polar Semiconductors, *Solid State Physics* **9**, 83 (1959)
- 5.13 *G. G Macfarlane et al.*, Fine Structure in the Absorption-Edge Spectrum of Germanium, *Phys Rev.* **108**, 1377 (1957).
- 5.14 *P. J. Dean, D. G Thomas*, Intrinsic Absorption-Edge Spectrum of Gallium Phosphide, *Phys Rev.* **150**, 690 (1966)
- 5.15 *G. G. Macfarlane et al.*, Direct Optical Transitions and Further Exciton Effects in Germanium, *Proc Phys Soc* **B71**, 863 (1958).
- 5.16 *W. J. Turner et al.*, Exciton Absorption and Emission in GaP. *Phys. Rev.* **136A**, 1467 (1964)
- 5.17 *V. K. Subashiev, G. A. Chalikyan*, The Absorption Spectrum of Gallium Phosphide between 2 and 3 eV, *Phys. Status Solidi* **13**, K-91 (1966).

К главе 6

- 6.1 *H. Fan, P Fisher*, Optical and Magneto-Optical Absorption Effects of Group III Impurities in Germanium, *Phys Rev. Lett.* **2**, 456 (1959); Absorption Spectra of Group V Donors in Ge, *J Phys. Chem Solids* **8**, 270 (1959)
- 6.2 *E Burstein et al* Absorption Spectra of Impurities in Silicon I Group-III Acceptors, *J. Phys Chem Solids* **1**, 65 (1956).

63. *А. Д. Ременюк и др.*, Поглощение инфракрасного излучения в фосфиде галлия *n*-типа, Труды IX Международн. конф по физике полупроводников, Моск., 1968, стр 236
64. *В Н Мурзин и др.*, Длинноволновые инфракрасные спектры поглощения InSb *p*-типа, ФТП, 3, 434 (1969)
65. *E J. Johnson, H Y. Fan*, Impurity and Exciton Effects on the Infrared Absorption Edge of III—V Compounds, Phys. Rev. 139A, 1991 (1965).
66. *E D Palik et al*, Magneto-Optical Studies of the Band Structure of PbS, Phys Rev 135A, 763 (1964).
67. *А А Вольфсон, В. К. Субашиев*, Край собственного поглощения кремния, сильно легированного донорными или акцепторными примесями, ФТП 1, 397 (1967)
68. *А А Рогачев*, Уменьшение ширины запрещенной зоны полупроводника при сильном легировании, ФТТ 9, 369 (1967).
69. *J Pankove, P. Agrain*, Optical Absorption of Arsenic-Doped Degenerate Germanium, Phys Rev 126, 956 (1962).
610. *G W Gobeli, H. Y. Fan*, Infrared Absorption and Valence Band in Indium Antimonide, Phys Rev 119, 613 (1960)
611. *G Lucovsky et al*, Edge Absorption and Photoluminescence in closely compensated GaAs, Solid State Commun. 3, 9 (1965).
612. *J. J Pankove*, Absorption Edge of Impure Gallium Arsenide, Phys. Rev 140A, 2059 (1965)
613. *Х Н Фэн*, Поглощение инфракрасного излучения в полупроводниках, УФП. 64, 315 (1958)
614. *V L Bonch-Bruевич*, Interband Optical Transitions in the Disordered Semiconductors, Phys Status Solidi 42, 35 (1970).
615. *А Л. Эфрос*, Плотность состояний и межзонное поглощение света в сильнолегированных полупроводниках, УФН 111, 451 (1973).

К главе 7

71. *А Вильсон*, Квантовая теория металлов, Гостехиздат, 1941.
72. *Н У Lyden*, Temperature Dependence of the Effective Masses in PbTe, Phys Rev. 135A, 514 (1964)
73. *А А Кухарский, В. К. Субашиев*, Определение некоторых параметров сильнолегированных полупроводников из спектрального хода коэффициента отражения, ФТТ 6, 753 (1966); К вопросу об определении эффективной массы и времени релаксации носителей в полупроводниках по инфракрасным спектрам отражения. ФТП 4, 287 (1970)
74. *W G. Spitzer et al*, Properties of Heavily Doped *n*-Type Germanium, J Appl Phys 32, 1822 (1961); *L E Howarth, J F Gilbert*, Determination of Free Electron Effective Mass of *n*-Type Silicon. J Appl Phys 34, 236 (1963)
75. «Оптические свойства полупроводников A_3B_5 », под ред. Р. Уиллардсона и А Бира, «Мир», 1970
76. *Е. Л Раисовская и др.*, Эффективная масса электронов в арсениде галлия, ФТТ 8, 3135 (1966)
77. «Арсенид галлия. Получение, свойства и применение», под ред Ф П. Кесамлины и Д Н Наследова, «Наука», 1973.

- 7.8 *E. Haga, H. Kimura*, Free-Carrier Infrared Absorption and Determination of Deformation-Potential Constant in *n*-Type InSb, *J. Phys. Soc. Japan* **18**, 777 (1963).
- 7.9 *H. J. G. Meyer*, Infrared Absorption by conduction Electrons in Germanium, *Phys. Rev.* **112**, 298 (1958); Theory of Infrared Absorption by conduction Electrons in Germanium, *J. Phys. Chem. Solids* **8**, 264 (1959).
- 7.10 *S. M. De Veer, H. J. G. Meyer*, Infrared Absorption by free Electrons in Germanium, *Proc. Intern. Conf. on the Phys. of Semiconductors*, Exeter, 1962, p. 358.
- 7.11 *Е. П. Рашиевская, В. И. Фистуль*, Инфракрасные спектры поглощения арсенида галлия, сильно легированные серой, селеном и теллуrom, *ФТТ* **9**, 1835 (1967); Инфракрасное поглощение арсенида галлия с примесью VI группы, *ФТТ* **9**, 3618 (1967).
- 7.12 *В. А. Яковлев*, Поглощение инфракрасного излучения электронами в кремнии *n*-типа, *ФТТ* **2**, 1624 (1960); Низкотемпературное поглощение света носителями тока в некоторых полупроводниках, *ФТТ* **4**, 1046 (1962).

К главе 8

- 8.1 *A. H. Kan*, Theory of the Infrared Absorption of Carriers in Germanium and Silicon, *Phys. Rev.* **97**, 1647 (1955).
- 8.2 *E. Haga*, Free-Carrier Infrared Absorption in III—V Semiconductors. IV. Inter Conduction Band Transitions, *J. Phys. Soc. Japan* **19**, 1596 (1964).
- 8.3 *Ю. И. Уханов, Л. Н. Морозов*, Исследование влияния легирования на спектры поглощения в *p*-Ge, *Изв. вузов (физика)* № 6, 68 (1970).
- 8.4 *R. Braunstein*, Valence Band Structure of Germanium-Silicon Alloys, *Phys. Rev.* **130**, 869 (1963).
- 8.5 *I. Balslev*, Optical Absorption due to Inter-Conduction-Minimum Transitions in Gallium Arsenide, *Phys. Rev.* **173**, 762 (1968).

К главе 9

- 9.1 *F. A. Johnson*, Lattice Bands in Diamond and Zinc Blende Crystals, *Progress in Semiconductors* **9**, 179 (1965).
- 9.2 *А. А. Кухарский*, Влияние затухания на плазменно-фононные спектры твердых тел, *ФТТ* **14**, 1744 (1972).
- 9.3 *M. Hass*, Lattice Reflection, p. 239, *W. G. Spitzer*, Multiphonon Lattice Absorption, p. 291, «Semiconductors and Semimetals», v. 3, Academic Press, 1967.
- 9.4 *H. B. Rosenstock*, Sum Rule for Lattice Vibrations; Application to Forces in Diamond Structures, *Phys. Rev.* **129**, 1959 (1963).
- 9.5 *А. Марадудин*, Дефекты и колебательный спектр кристаллов, «Мир», 1968.
- 9.6 *М. Борн, Х. Кунь*, Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, 1958.
- 9.7 *A. S. Barker*, Dielectric Dispersion and Phonon Line Shape in Gallium Phosphide, *Phys. Rev.* **165**, 917 (1968).
- 9.8 *С. А. Добролеж и др.*, Карбид кремния, Гос. изд. техн. литературы, УССР, Киев, 1963.
- 9.9 *R. Zallen*, Symmetry and Reststrahlen in Elemental Crystals, *Phys. Rev.* **174**, 824 (1968).

- 9.10. *W. G. Spitzer et al.*, Infrared Properties of Hexagonal Silicon Carbide, *Phys. Rev.* **113**, 127 (1959).
- 9.11. *H. Yoshinaga*, Reflectivity of Several Crystals in the Far Infrared Region between 20 and 200 Microns, *Phys. Rev.* **100**, 753 (1955).
- 9.12. *W. G. Spitzer, H. Y. Fan*, Infrared Absorption in Indium Antimonide, *Phys. Rev.* **99**, 1893 (1955).
- 9.13. *D. W. Feldman et al.*, Raman Scattering by Local Modes in Germanium-rich Silicon-Germanium Alloys, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 1209 (1966).
- 9.14. *G. Lucovsky et al.*, Infrared Lattice Band of Trigonal Tellurium and Selenium, *Solid State Commun.* **5**, 439 (1967).
- 9.15. *R. Geick, J. Hassler*, Long Wavelength Optical Lattice Vibration of Selenium-Tellurium Mixed Crystals, *Phys. Status Solidi* **33**, 689 (1969).
- 9.16. *Н. А. Горюнова*, Сложные алмазоподобные полупроводники, «Советское радио», 1968.
- 9.17. *M. Ilegems, G. Pearson*, Infrared Reflection Spectra of $Ga_{1-x}Al_xAs$ Mixed Crystals, *Phys. Rev.* **B1**, 1576 (1970).
- 9.18. *H. W. Verleur, A. S. Barker*, Infrared Lattice Vibration in $GaAs_yP_{1-y}$ Alloys, *Phys. Rev.* **149**, 715 (1966).
- 9.19. *Н. М. Гасанлы и др.*, Колебательные спектры твердых растворов $In_xGa_{1-x}Sb$, ФТТ **13**, 68 (1971).
- 9.20. *R. Geick*, Measurement and Analysis of the Fundamental Lattice Vibration Spectrum of PbS, *Phys. Rev. Lett.* **10**, 51 (1964).
- 9.21. *J. R. Dixon, H. R. Riedl*, Optical Dispersion of Lead Sulfide in the Infrared, *Phys. Rev.* **140A**, 1283 (1965).
- 9.22. *J. N. Zemel*, Transverse Optical Phonons in PbS, *Proc. Intern. Conf. on the Phys. of Semiconductors, Paris, 1964*, p. 1061.
- 9.23. *E. Burstein*, Dynamical Processes in Solid State Optics, Tokyo, 1967.
- 9.24. *B. B. Varga*, Coupling of Plasmons to Polar Phonons in Degenerated Semiconductors, *Phys. Rev.* **137A**, 1896 (1965).
- 9.25. *K. S. Singwi, M. P. Tosi*, Interaction of Plasmons and Optical Phonons in Degenerate Semiconductors, *Phys. Rev.* **147**, 658 (1966).
- 9.26. *C. G. Olson, D. W. Lynch*, Longitudinal-Optical-Phonon-Plasmon Coupling in GaAs, *Phys. Rev.* **177**, 1231 (1969).
- 9.27. *A. Mooradian, G. Wright*, Observation of the Interaction of Plasmon with Longitudinal Optical Plasmons in GaAs, *Phys. Rev. Lett.* **16**, 999 (1966).
- 9.28. *M. Hashimoto, J. Akasaki*, Interaction between Plasmons and Optical Phonons in Heavily Doped GaP, *Phys. Rev. Lett.* **25A**, 38 (1967).
- 9.29. *Н. М. Гасанлы, В. К. Субашиев*, Взаимодействие плазмонов и оптических фононов в $In_{0.5}Ga_{0.5}Sb$, ФТТ **13**, 155 (1971).
- 9.30. *R. Cowley, G. Dolling*, Conduction Electrons and Optical Modes of Ionic Crystals, *Phys. Rev. Lett.* **14**, 549 (1965).
- 9.31. *В. И. Иванов-Омский и др.*, Фонон-плазмонное взаимодействие и межзонные переходы в теллуриде ртути, ФТП **4**, 417 (1970).
- 9.32. *R. J. Bell et al.*, Longitudinal Optical Phonon-Plasmon Coupling in GaS, *J. Appl. Phys.* **39**, 48 (1968).

- 9.33 *M. Lax, E. Burstein*, Infrared Lattice Absorption in Ionic and Homopolar Crystals, *Phys. Rev.* **97**, 39 (1955)
- 9.34. *J. L. Birman*, Theory of Infrared and Raman Processes in Crystals. Selection Rules in Diamond and Zincblende, *Phys. Rev.* **131**, 1489 (1963)
- 9.35 *E. Burstein et al.*, Selection Rules for Second-Order Infrared and Raman Processes in the Rocksalt Structure and Interpretation of the Raman Spectra of NaCl, KBr, and NaJ, *Phys. Rev.* **139A**, 1239 (1965).
- 9.36 *S. J. Fray et al.*, Lattice Band in Germanium, *Proc. Phys. Soc.* **85**, № 543, 153 (1965).
- 9.37. *G. Dalling, A. Woods*, Thermal Neutron Scattering, New York, 1965.
- 9.38 Proc. Intern. Conf. on the Phys of Semiconductors, Kyoto, 1966; Moscow, 1968; Boston, 1970, Warsaw, 1972; Stuttgart, 1974.
- 9.39 *М. Кардона*, Модуляционная спектроскопия, «Мир», 1972.
- 9.40 *Ж. Панков*, Оптические процессы в полупроводниках, «Мир», 1973; *Н. Бломберген*, Нелинейная оптика, «Мир», 1966.
- 9.41 *Ю. И. Уханов*, Оптика полупроводников, часть IV, ЛПИ им. М. И. Калинина, 1974.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсолютно черное тело** 10
Автоколлимационная схема 26, 27, 32
Акустические фононы 299
Алмазная решетка 104, 303, 313—345
Анализ эллиптической поляризации 50—53
Антимонид алюминия 135, 352—353
Аренса поляризатор 37, 42
Арсенид галлия 129, 191, 202, 229, 259, 276, 301, 354
— **индия** 151, 202, 266, 274, 294, 303, 322, 350
Атомные полупроводники 12, 49, 96, 102, 103, 127, 149, 287, 336, 347
- Болометр** 17
Бриллюэна зона 104 и д
Броута правило сумм 304
Брюстера угол 35, 86
Бурштейна — Мосса эффект 213
- Ванье — Мотта экситон** 111 и д
Ван Хоа особые точки 143
Вектор волновой фонона 176
— — **фотона** 139, 140
— — **электрона** 139, 176
— **обратной решетки** 140, 300
Вентильный режим 19
Вероятность оптического перехода 139—142
Волластопа поляризатор 38
Время релаксации 240 и д
Вульфа — Бреггов условие 295
- Газовые счетчики** 16
Гамма-тоннаж взаимодействия 131, 140
Германевая призма 49, 52
Германевый диод модулятор 289
Германий 12, 49, 96, 102, 128, 149, 160, 167, 181, 189, 191, 205, 221, 217, 249, 266, 269, 283, 300, 317, 348, 349
Главная плоскость 37
Главный показатель поглощения 55 и д
— — **преломления** 55 и д
Глобаровый шрифт 11
- Диод модулятор ИК лучей** 289
Дисперсии закон 102 и д
Дифракционный монохроматор 29
- Дифракционный поляризатор** 40
Дифракционная решетка 29
Диэлектрическая проницаемость вакуума 54
— — **высокочастотная** 112, 301
— — **низкочастотная** 112, 301
— — **среды** 55
— — **эффективная** 126, 127
Друде — Лоренца теория 239, 267
- Закон Вина** 10
— **дисперсии** 102 и д.
— **Михельсона** 10
— **Стефана — Больцмана** 9
Законы сохранения 300, 339
Зона Бриллюэна 104 и д
Зонная структура 102—110
- Измерение коэффициента поглощения** 61 и д.
— — — **из интерференции** 68
— — — **наклонного отражения** 74
— — — **нормального отражения** 73
— — — **прозрачности**
— **показатели преломления** 58 и д
— — — **из интерференции** 68
— — — **наклонного отражения** 59, 74
— — — **нормального отражения** 73
— — — **методом призмы** 60, 61
Инверсионная симметрия 345
Интегральная чувствительность 15
Интерферометры 32
— **Майкельсона** 32, 33
— **Фабри — Перо** 97
Ионный ариэт 302
— — **Берда** 309
— — **Сигетти** 302
Источники оптического излучения 9
- Кристалл кремния** 319—321
Квазимульте электрона 139—141
Комбинационное рассеяние 333
Конструкции оптических криостатов 93—94
— — **термостатов** 94—95
Коэффициент поглощения 57 и д
— — — **для переходов неспрямых запрещенных** 180
— — — — **разрешенных** 177
— — — — **прямых запрещенных** 149

- Коэффициенты поглощения для переходов прямых разрешенных 177
 Край основного поглощения 164, 171
 — — — — — сильнолегированных полупроводников 213—238
 — — — — — кулоновское взаимодействие 219
 Крамера — Кронига формулы 56, 149, 150, 156, 325
 Кремний 12, 96, 102, 103, 128, 151, 183, 206, 224, 253, 268, 272, 317
 Кристаллические счетчики 16
- Лидейна — Сакса — Теллера соотношение 301, 307
 Литрова зеркало 26, 27, 29
 Локальные уровни 114—115
 Лоренц — Лорентца соотношение 307
- Магнитная проницаемость вакуума 55
 — — среды 55
 Максвелла уравнения 54
 Масса эффективная 103 и д.
 — — плотности состояний 111
 — — приведенная 112, 148, 167, 227
 — — продольная и поперечная 106, 251
 Матричный элемент 107, 140, 167, 169
 Метод призмы 60
 Методика измерения отражения 87—90
 — — прозрачности 90—93
 Многофононное поглощение 338 и д.
 Модель черного тела 10
 Монохроматоры 20—34
 — дифракционные 29—32
 — ДФС 12 30
 — ЗМР 3 25
 — ИКС 12 25, 28
 — ИКС 14 87
 — ИКС 21 25, 28
 — на остаточных лучах 24—2
 — призмные 25—29
- Нерста штпфт 12
- Оператор импульса электрона 130
 Оптическая плоскость 37, 43
 Оптические константы 54 и далее
 — материалы 12
 — переходы 117, 139 и д.
 — — виртуальные 175
 — — внутризонные 280—296
 — — — — — не прямые 286
 — — — — — прямые 286
 — — межзонные 139 и д.
 — — — — — из глубоких зон 121, 123
 — — — — — валентной зоны 121, 122
 — — — — — не прямые запрещенные 180
 — — — — — разрешенные 176—180
 — — — — — прямые запрещенные 141
 — — — — — разрешенные 141, 174
 Особенности Ван Хофа 143—144
 Остаточные лучи 24, 297, 305—330
- Плотность состояний 110, 169, 340
 Показатель поглощения 55 и д.
 — — — — — преломления 55 и д.
 Политипные модификации 320
 Поляризаторы Аренса 37, 42
 — — — — — Волластона 38
 — — — — — германевый 49—53
 — — — — — Школя 39
 — — — — — отражательный 35
 — — — — — поляроидный 39
 — — — — — решеточный 40—42
 — — — — — Ромона 33
 — — — — — света 35
 — — — — — стопа 36, 42
 — — — — — Тейлора — Глана — Фуко 38
 — — — — — эллиптический 42—50
 Постоянная Вина 10
 — — — — — времени 15
 — — — — — Планака 103
 — — — — — Стефана — Больцмана 10
 Правило отбора 140—142
 — — — — — сумм Броута 304
 Приготовление образцов 96—98
 — — — — — тонких 93—100
 Присмники излучения 13
 — — — — — Голея (оптико-акустические) 17, 18
 — — — — — селективные 18
 Призма преобразователь 49—53
 Примесная зона 115
 Приставка со сходящимся пучком 83—86
 — — — — — с параллельным пучком 86
 Прозрачность 90 и д.
 Проницаемость вакуума магнитная 54
 — — — — — диэлектрическая 54
- Радиус борновской орбиты 198, 213
 Рассеяние на примесях 219, 265
 — — — — — фонах акустических 265
 — — — — — оптических 265
 Резонанс однофононный 305—330
 — — — — — в татмой фононный 330—338
 Решетка алмаза 104, 303, 313, 345
 — — — — — дифракционная 29—31
 — — — — — каменной соли 341, 343, 344
 — — — — — пинковой обманки 104, 341, 343—345
 Решеточные спектры 305 и д.
 Ромб Муна 46, 47, 50
 — — — — — Френеля 46, 50
 Рошона поляризатор света 38
- Счетен 36, 317
 Сила осциллятора 121, 142, 313
 Следствия A_1B_2 20, 107, 131, 152, 161, 163, 247, 266, 274, 291, 303, 322, 336, 350
 — — — — — A_1B_2 19, 131, 136, 155, 162, 171, 247, 262, 279, 296, 329, 338, 351
 Спектр отражения инфракрасный 244, 264, 309, 311
 — — — — — плазменный 244—264
 — — — — — плазмон фононный 330—338
 — — — — — решеточный 305—330
 — — — — — ультрафиолетовый 127, 132, 134, 135, 150—159

- Спектр поглощения для непрямых переходов запрещенных 180
 — — — — — разрешенных 176—180
 — — — — — прямых переходов запрещенных 149, 169
 — — — — — разрешенных 148, 165, 167
 — — — — — примесного кристалла 196—209
 — — — — — свободными носителями 264—279
 — — — — — экситонный 187—195
 — — — — — прозрачности 159, 163, 166
 Спектральная характеристика приемника 13
 — ширина щели 28
 Спин орбитальное взаимодействие 106, 154, 161, 170, 293
 Стопа 36, 42
 Структура энергетических зон 102—110
 — — — A_3B_5 107—108
 — — — A_2B_6 108—110
 — — — германия 103, 105
 — — — кремния 103—106
 — — — простейшая 102
 Сульфид свинца 19, 99, 137, 165, 185, 231
 Сурьмянистый индий 12, 20, 21, 49, 108, 129, 134, 166, 200, 208, 224, 228, 248, 254
 Твердые растворы 152 324—329
 Тейлора — Глаиа — Фуко поляризатор 38
 Теллур 317
 Теллурид свинца 19, 98, 109, 137, 162, 263
 Термический коэффициент запрещенной зоны 154, 157, 234—238
 Термопара 15, 17
 Термоэлемент вакуумный 17
 Урбаха правило 220
 Фарадея эффект 100 337
 Ферми статистика 216
 — уровень 109 и д
 Фильтры 20
 — интерференционные 21—24
 Фоновый спектр 176, 299
 Фононы акустические, оптические 299
 Фосфид галлия 120, 181, 195, 197 322
 — индия 151, 202, 213, 322
 Фотодиодный режим 19
 Фотосопротивления 18, 19
 Фотоумножители 15
 Фотоэлементы 15 19
 Френеля ромб 46
 — формулы 58
 Френкеля экситон 111
 Халькогениды свинца 109, 131, 155, 171, 247, 279, 329, 351
 Характеристики приемщиков 13, 14
 Центр симметрии 317
 Цинковая обманка 104, 341, 343—345
 Частота затухания 310 и д.
 — плазменная квазисвободных носителей 240 и д
 — — свободных электронов 123
 — фононов акустических 298 и д
 — — оптических 299 и д
 Четвертьволновая пластинка 43, 44
 Чувствительность приемника 15
 Штифт Нернста 12
 — Глобара 11
 Экситон 111
 — Ванье — Мотта 111—114
 — Френкеля 111
 Экситонная постоянная Ридберга 113, 187 и д.
 Экситонное поглощение 187—195
 — — для непрямых переходов запрещенных 194
 — — — — — разрешенных 191—194
 — — — — — прямых переходов запрещенных 189
 — — — — — разрешенных 187—199
 Экспериментальные установки 80
 — — для измерения отражения 80, 87—90
 — — — — — прозрачности 90—93
 — — с параллельным пучком 86
 — — со сходящимся пучком 83
 Энергетические потери 57, 125, 127, 131, 135, 136
 Энергетический порог 15
 Энергия запрещенной зоны 103, 148
 — для непрямых переходов 177, 192
 — — прямых переходов 113, 188
 — ионизации примеси 198—200
 — связи экситона 113, 187 и д
 — Ферми 109 и д
 — фонона 176—195
 —, экспериментальное определение 171—174
 Эффект Бурштейна — Мосса 213
 — двойного лучепреломления 43
 — Рамана 217 333
 — Фарадея 100, 337
 Эффективное число электронов 126, 137, 138
 Эшлетта 29

Юлий Иванович Уханов

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОЛУПРОВОДНИКОВ

(Серия: «Физика полупроводников
и полупроводниковых приборов»)

М., 1977 г., 368 стр. с илл.

Редактор *Л. П. Русакова*
Техч. редактор *Л. В. Дихачева*
Корректор *Н. Д. Дорохова*

Сдано в набор 11.11.76. Подписано к печати 14 04 77.

Бумага 84×108¹/₃₂ тип. № 1. Физ. печ. л. 11,5.

Услови. печ. л. 19,32 Уч.-изд. л. 18,57.

Тираж 7000 экз. Т-08118.

Цена книги 1 р 43 к. Заказ № 379

Издательство «Наука»

Главная редакция

физико-математической литературы

117071, Москва, В-71, Ленинский проспект, 15

Ордена Трудового Красного Знамени

Ленинградская типография № 2

имени Евгении Соколовой Союзполиграфпрома

при Государственном комитете

Совета Министров СССР

по делам издательств, полиграфии

и книжной торговли.

198052, Ленинград, Л-52, Измайловский пр., 29

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
117071, МОСКВА, И-71, ЛЕНИНСКИЙ ПРОСПЕКТ, 15

ВЫХОДИТ ИЗ ПЕЧАТИ В 1977 ГОДУ:

Серия «Физика полупроводников и
полупроводниковых приборов»

Пожела Ю. К., **Плазма и токовые неустойчивости в полупроводниках**, М., Главная редакция физико-математической литературы изд-ва «Наука», 1977 (II кв), 20 л (Физика полупроводников и полупроводниковых приборов), 6000 экз., 1 р. 94 к.

В книге на примерах простейших моделей излагаются основные понятия о колебаниях и волнах в плазме твердого тела, а также специфические аспекты, отличающие плазму твердого тела, а также специфические аспекты, отличающие плазму в полупроводниках от газовой плазмы. Рассматриваются критерии неустойчивостей в плазме и конкретные приемы их нахождения. В книге приводятся также основные сведения о приборах, главным образом СВЧ диапазоне, в которых используются явления токовой неустойчивости в полупроводниках.

Книга предназначена для широкого круга инженеров и научных работников, а также студентов вузов, специализирующихся в области физики полупроводников и разработки полупроводниковых приборов.

Предварительные заказы на данную книгу принимаются магазинами Книготорга и Академкниги.