МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М. В. Ломоносова ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

ОПТИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА И СИСТЕМ ПОНИЖЕННОЙ РАЗМЕРНОСТИ

П. К. КАШКАРОВ, В. Ю. ТИМОШЕНКО

Рекомендовано УМО по классическому университетскому образованию РФ в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности 010701.65 - Физика и направлению 010700.68 - Физика

МОСКВА – 2009

УДК 535.015 ББК 22.3 К31

Кашкаров П.К., Тимошенко В.Ю.

Оптика твердого тела и систем пониженной размерности / П.К.Кашкаров, В.Ю.Тимошенко / - М.: Физический факультет МГУ, 2009.- 190 с., ил.

Настоящее учебное пособие представляет собой конспект лекций, читаемых авторами на кафедре общей физики и молекулярной электроники физического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова.

Пособие посвящено изложению основ оптики твердых тел, имеющих свойства полупроводников, диэлектриков и металлов. Основное внимание уделяется оптическим и фотоэлектрическим свойствам объемных фаз полупроводников и полупроводниковых систем пониженной размерности, таких как поверхности, границы раздела, наноструктуры, пористые материалы и т.п. Обсуждаются основные подходы к анализу нелинейно-оптических явлений в твердых телах, а также некоторые применения методов нелинейной оптики для диагностики твердотельных систем.

Пособие предназначено для студентов старших курсов, аспирантов и научных работников, специализирующихся в области оптики твердого тела, физики полупроводников и диэлектриков, а также физики наносистем и полупроводниковой оптоэлектроники.

содержание

Введение	5
Раздел 1. Оптические характеристики однородной поглощающей	
среды	6
§ 1.1. Основные понятия оптики конденсированных сред	6
§ 1.2. Уравнения Максвелла в среде с поглощением. Оптические	
характеристики однородной и изотропной среды	7
§ 1.3. Отражение и преломление света на границе раздела двух	
однородных и изотропных сред	12
§ 1.4. Понятие об эллипсометрии	15
Раздел 2. Взаимодействие света с металлами и диэлектриками	17
§ 2.1. Взаимодействие света с металлами. Модель Друде	18
§ 2.2. Взаимодействие света с диэлектриками. Модель Лоренца	23
§ 2.3. Локальное поле. Уравнение Клаузиуса-Моссоти	25
§ 2.4. Взаимодействие света с колебаниями решетки	27
Раздел 3. Поглощение света в полупроводниках	34
§ 3.1. Основные подходы к описанию поглощения и используемые	
модели	34
§ 3.2. Межзонное поглощение в прямозонных полупроводниках	35
§ 3.3. Поглощение света при непрямых переходах	42
§ 3.4. Особенности поглощения света в вырожденных полупроводника	х.
Эффект Бурштейна-Мосса	46
§ 3.5. Особенности Ван-Хова. Понятие о модуляционной	
спектроскопии	49
§ 3.6. Влияние примесей на энергетический спектр полупроводника	54
§ 3.7. Поглощение света в сильно легированных и неупорядоченных	
полупроводниках. Правило Урбаха	56
§ 3.8. Примесное поглощение в полупроводниках при малых концентр	ациях
примеси	58
§ 3.9. Экситонное поглощение света в полупроводниках	63
§ 3.10. Экситонные комплексы и коллективные эффекты; фазовый пер-	еход
Мотта в системе экситонов	68
§ 3.11. Взаимодействие света со свободными носителями заряда в	
полупроводниках	70
§ 3.12. Взаимодействие света с фононами в полупроводниках	77
§ 3.13. Понятие о поляритонах и поляронах	80

Раздел 4. Изменение оптических свойств полупроводников при	
различных воздействиях	83
§ 4.1. Влияние давления на энергетический спектр полупроводников	83
§ 4.2. Зависимость ширины запрещенной зоны от температуры	86
§ 4.3. Влияние электрического поля на поглощение света в	
полупроводниках. Эффект Франца-Келдыша	88
§ 4.4. Влияние магнитного поля на поглощение и преломление света в	3
полупроводниках	91
4.4.1. Изменение энергетического спектра и коэффициента	
поглощения	91
4.4.2. Внутризонное поглощение и вращение плоскости	
поляризации света	96
Раздел 5. Фотоэлектрические явления в полупроводниках	99
§ 5.1. Фотоэффект и максвелловское время релаксации. Классификаци	R
фотоэлектрических явлений	99
§ 5.2. Фотопроводимость	103
5.2.1. Собственная фотопроводимость при однородном	
возбуждении	103
5.2.2. Собственная фотопроводимость при поверхностном	
возбуждении	106
5.2.3. Примесная фотопроводимость	110
§ 5.3. Фотовольтаические эффекты.	112
5.3.1. Фото-ЭДС Дембера	112
5.3.2. Поверхностная фото-ЭДС	115
5.3.3. Барьерная (вентильная) фото-ЭДС в р-п-переходе	117
5.3.4. Фото-ЭДС на барьере Шоттки	119
5.3.5. Фотоэлектромагнитный эффект	121
Раздел 6. Эмиссия излучения из твёрдых тел	124
§ 6.1. Тепловое излучение	124
§ 6.2. Неравновесное излучение, понятие о люминесценции	125
§ 6.3. Межзонная излучательная рекомбинация, формула Шокли-Ван-	
Русбрека.	126
§ 6.4. Излучательная рекомбинация на мелких уровнях	129
§ 6.5. Излучательная рекомбинация на донорно-акцепторных парах,	
изоэлектронных ловушках и примесях.	131
§ 6.6. Экситонная люминесценция	134

Раздел 7. Элементы оптики неоднородных и низкоразмерных	
твердотельных систем	38
§ 7.1. Рассеяние света в твердых телах.	138
7.1.1. Рассеяние Мандельштама-Бриллюэна.	.39
7.1.2. Комбинационное (рамановское) рассеяние света	40
7.1.3. Рэлеевское рассеяние.	42
7.1.4. Рассеяние Ми	44
7.1.5. Рассеяние света в поглощающих средах.	144
§ 7.2. Распространение света в периодических средах; фотонные	
кристаллы	144
7.2.1. Одномерные периодические среды	145
7.2.2. Двумерные периодические среды	147
7.2.3. Трехмерные периодические среды	148
§ 7.3. Оптическая анизотропия периодических сред и двулучепреломлен	ие
формы	149
§ 7.4. Эффективная диэлектрическая проницаемость гетеросистемы	152
7.4.1. Основные положения теории эффективной среды	152
7.4.2. Матричные и статистические гетеросистемы; формулы	
Максвелла и Максвелла-Гарнетта; приближение эффективно	й
среды Бруггемана	154
7.4.3. Статистическая гетеросистема со свободными носителями	
заряда; оптический дихроизм	158
§ 7.5. Влияние размеров тел на их оптические свойства; квантовый	
размерный эффект	161
§ 7.6. Экситоны в полупроводниковых нанокристаллах, обменное	
взаимодействие, стоксов сдвиг, фактор Хуанг-Риса	166
§ 7.7. Примеры полупроводниковых систем пониженной размерности	170
Раздел 8. Нелинейно-оптические явления в твердых телах	175
§ 8.1. Линейная и нелинейная поляризуемости среды	175
§ 8.2. Генерация оптических гармоник и смешение частот	.180
§ 8.3. Применение методов нелинейно оптики для анализа поверхности	
твердых тел	184

скомендуемая литература189

Введение

Настоящее пособие подготовлено на основе специального курса «Оптика твердых тел», читаемого авторами более 20 лет на физическом Московского факультете государственного университета имени М. В. Ломоносова. Помимо изложения традиционных вопросов оптики объемных фаз металлов, полупроводников и диэлектриков в пособии анализируются особенности оптических явлений в твердотельных системах пониженной размерности, включая наноструктуры и композитные материалы, такие, как пористые полупроводники. В разделах 1-7 рассмотрение ведется в так называемом линейном приближении, когда отклик среды (вектор поляризации) оказывается пропорциональным напряженности электрического поля. Как правило, такой случай реализуется, если напряженность электрического поля в световой волне существенно меньше внутриатомной (~10⁹ B/см). Раздел 8 специально посвящен описанию явлений, возникающих при нарушении этого условия, т.е. основам нелинейной оптики твердотельных систем.

Пособие представляет, по существу, расширенный конспект лекций и не претендует на полноту изложения всех разделов оптики твердых тел. Для более глубокого изучения отдельных вопросов необходимо воспользоваться специальной литературой, список которой приводится в конце пособия. Авторы будут благодарны за высказанные замечания и пожелания, которые будут учтены при подготовке следующего издания книги.

Раздел 1. Оптические характеристики однородной поглощающей среды

§ 1.1. Основные понятия оптики конденсированных сред

В оптике изучают явления, связанные с распространением и взаимодействием с веществом электромагнитного излучения (*света*) с длиной волны λ в интервале: 10 нм $< \lambda < 1$ мм. *Видимый свет* соответствует спектральному диапазону: 400 нм $< \lambda < 800$ нм. В данном разделе и в большинстве последующих, за исключением Раздела 8, ограничимся рассмотрением линейных оптических явлений, для которых напряженность электрического поля в световой волне много меньше внутриатомных полей: $E << E_{at} \sim 10^9$ В/см.

Будем рассматривать взаимодействие света с *твердыми телами* (TT) и *твердотельными низкоразмерными системами* (THC). Основное внимание при этом будет уделено таким оптическим явлениям, как *поглощение, испускание, преломление, отражение и рассеяние света.* Кроме того, затронем вызванные освещением изменения электронных свойств TT и THC (фотоэлектронные явления): *фотоэффект, фотолюминесценцию, фотопроводимость, фотовольтаические эффекты.*

ТТ можно классифицировать по степени упорядоченности кристаллической структуры: *кристаллы, аморфные тела*, а также по электронным свойствам: *металлы, полупроводники, диэлектрики*.

ТНС классифицируются по порядку размерности, т.е. по числу геометрических направлений, по которым возможно свободное распространение частиц, квазичастиц или волн (электронов, дырок, фононов и т.п.). В частности выделяют:

- 2D *двумерные системы*, например, поверхности, границы раздела, тонкие слои, квантовые ямы;
- *1D одномерные системы*, например, нитевидные кристаллы, ступеньки и атомные цепочки на поверхности, квантовые нити;

ОD – нульмерные системы, например, малые частицы, нанокристаллы, квантовые точки.

Заметим, что ТТ сколь угодно больших размеров является 3D-системой. Строго говоря, идеальные 2D, 1D и 0D системы, также как и идеальные кристаллы, В природе не существуют. Поэтому часто, подчеркивая приближенный характер рассмотрения, говорят о квази-2D, -1D или -0D системах, т.е. системах, где в соответствующих направлениях ограничение размерности существенно сильнее, чем в остальных. Также используют понятие систем дробной размерности или фракталов. Как правило, в оптике имеют дело либо с отдельными 3D и 2D-системами: объем монокристалла и аморфного материала, поверхности и границы раздела, тонкие слои и др.)

либо с совокупностью (ансамблем) 2D, 1D и 0D систем: слоистые структуры, сверхрешетки, наноструктуры, пористые материалы, нанокристаллические и микрокристаллические материалы, фотонные кристаллы и т.п.

При опис ании оптических свойств TT И THC, а также будем использовать комбинацию фотоэлектронных явлений В них, классического, квази-классического и квантово-механического подходов, ставя целью наиболее простое получение тех или иных теоретических выкладок и формул, объясняющих экспериментальные результаты.

§ 1.2. Уравнения Максвелла в среде с поглощением. Оптические характеристики однородной и изотропной среды.

Для электромагнитных полей в среде справедливы *уравнения Максвелла*, имеющие в дифференциальной форме следующий вид (система единиц СИ):

- 7 -

$$\begin{cases} rot \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ rot \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{j} \\ div \vec{D} = \rho \\ div \vec{H} = 0 \end{cases}$$
(1-1)

и материальные уравнения:

$$\begin{cases} \vec{D} = \varepsilon \varepsilon_0 \vec{E} \\ \vec{B} = \mu \mu_0 \vec{H} \\ \vec{j} = \sigma \vec{E} \end{cases}$$
(1-2)

где \vec{E} , \vec{D} – вектора напряженности и индукции электрического поля, \vec{H} и \vec{B} – вектора напряженности и индукции магнитного поля, $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \Phi/M$ и $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \Gamma H/M$ – электрическая и магнитная постоянные, ε - диэлектрическая проницаемость, μ - магнитная проницаемость и σ - удельная проводимость среды.

В уравнениях (1-1), (1-2) предполагается однородность и изотропность среды, а значит, можно пренебречь тензорными свойствами величин ε , μ и σ . В дальнейшем, если специально не оговорено, будем для простоты полагать, что среда немагнитная ($\mu \approx 1$), и отсутствуют объемные заряды ($\rho = 0$). Тогда из уравнений (1-1) и (1-2) получим:

$$rot \ rot \vec{E} = -\frac{\partial}{\partial t} rot \vec{B} = -\mu_0 \mu \frac{\partial}{\partial t} rot \vec{H} = -\mu_0 \mu \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{j} \right) =$$

$$= -\mu_0 \mu \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2} - \mu_0 \mu \frac{\partial \vec{j}}{\partial t} = -\mu_0 \varepsilon_0 \mu \varepsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} - \mu_0 \mu \sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}.$$
 (1-3)

Поскольку rot rot $\vec{E} = grad \ div \vec{E} - \Delta \vec{E}$, приходим к волновому уравнению:

$$\Delta \vec{E} = \mu_0 \varepsilon_0 \mu \varepsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \mu_0 \mu \sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$$
(1-4)

В случае распространения плоской волны вдоль оси *z* имеем:

$$\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial z^2} = \mu_0 \varepsilon_0 \mu \varepsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \mu_0 \mu \sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$$
(1-4a)

Решением (1-4а) является уравнение волны

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp\left[-i\omega\left(t - \frac{z}{v}\right)\right] = \vec{E}_0 \exp\left[-i\left(\omega t - kz\right)\right], \quad (1-5)$$

где $v = \frac{\omega}{k}$ – фазовая скорость волны, ω – циклическая частота, k – волновое число.

Подставляя (1-5) в (1-4а) получим:

$$-k^{2}\vec{E} = -\omega^{2}\mu_{0}\varepsilon_{0}\mu\varepsilon\vec{E} - i\omega\mu_{0}\mu\sigma\vec{E} \quad , \tag{1-6}$$

что дает:

$$\frac{k^2}{\omega^2} = \mu_0 \varepsilon_0 \mu \varepsilon + i \frac{\mu_0 \mu \sigma}{\omega}.$$
 (1-6a)

Учтем, что $\mu_0 \varepsilon_0 = \frac{1}{c^2}$, где $c \approx 3.10^8$ м/с – скорость света в вакууме.

Тогда приходим к соотношению:

$$\frac{c^2}{v^2} = \mu\varepsilon + i\frac{\mu_0\mu\sigma c^2}{\omega}.$$
(1-6b)

Полагая $\mu = 1$, из (1-6b) получим:

$$\frac{c^2}{v^2} = \varepsilon + i \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega}$$
(1-6c)

Введем обозначения:

$$\frac{c^2}{v^2} = \tilde{n}^2 = \tilde{\varepsilon} = \varepsilon' + \varepsilon'', \qquad (1-6d)$$

где $\tilde{\varepsilon} = \varepsilon' + i\varepsilon'' - \kappa \delta m$ лексная диэлектрическая проницаемость, а $\varepsilon' = \varepsilon$ и $\varepsilon'' = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega}$ – ее действительная и мнимая части; $\tilde{n} = \sqrt{\tilde{\varepsilon}}$ – комплексный

показатель преломления, состоящий из действительной и мнимой частей : $\tilde{n} = n + i\kappa$, где n – показатель преломления, κ – показатель поглощения (коэффициент экстинкции). Можно получить следующие соотношения между введенными оптическими характеристиками:

$$\widetilde{n}^{2} = (n + i\kappa)^{2} = n^{2} + 2in\kappa - \kappa^{2} = \varepsilon' + i\varepsilon''$$

$$\varepsilon' = n^{2} - \kappa^{2}$$

$$\varepsilon'' = 2n\kappa$$
(1-7)

Из (1-7) получим: $\kappa = \frac{\varepsilon''}{2n}$, $\varepsilon' = n^2 \cdot \left(\frac{\varepsilon''}{2n}\right)^2$.

Последнее выражение есть квадратное уравнение относительно *n*:

$$n^{4} - \varepsilon' n^{2} - \frac{\varepsilon''^{2}}{4} = 0 , \text{ решая которое имеем:}$$
$$n^{2} = \frac{1}{2} \left(\varepsilon' + \sqrt{\varepsilon'^{2} + \varepsilon''^{2}} \right), \quad \kappa^{2} = \frac{1}{2} \left(-\varepsilon' + \sqrt{\varepsilon'^{2} + \varepsilon''^{2}} \right)$$
(1-7a)

Так как согласно (1-6с): $\frac{1}{v} = \frac{\tilde{n}}{c}$, то после подстановки данного соотношения в уравнение волны (1-5) получим:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp\left[-i\omega\left(t - \frac{\tilde{n}}{c}z\right)\right] = \vec{E}_0 \exp\left[-i\omega t + i\omega\frac{\tilde{n}}{c}z\right] =$$

$$= \vec{E}_0 \exp\left[-i\omega\left(t - \frac{n}{c}z\right)\right] \exp\left(-\frac{\omega\kappa}{c}z\right)$$
(1-7b)

Учтем, что интенсивность света *I* пропорциональна среднему значению (за время $t >> 2\pi/\omega$) квадрата напряженности электрического поля, и получим из (1-7b):

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{2\omega\kappa}{c}z\right) = I_0 \exp(-\alpha z)$$
(1-8)

Выражение (1-8) носит наименование *закона Бугера* (в англоязычной литературе он иногда называется законом Ламберта–Бера). В данном законе фигурирует *коэффициент поглощения*

$$\alpha = \frac{2\omega\kappa}{c} \quad , \tag{1-9}$$

который есть экспериментально измеряемая величина, являющаяся важнейшей характеристикой оптических свойств вещества наряду с действительной частью показателя преломления. Одной из основных задач при рассмотрении микроскопических механизмов взаимодействия света с веществом является нахождение зависимости $\alpha(\omega)$, чему в значительной мере посвящен данный курс.

Приведем ряд полезных соотношений, связывающих α и другие введенные ранее величины:

$$\alpha = \frac{2\omega\kappa}{c} = \frac{4\pi\nu\kappa}{c} = \frac{4\pi\kappa}{\lambda_0}, \qquad (1-9a)$$

где $\lambda_0 = \frac{c}{v}$ – длина волны света в вакууме

$$\alpha = \frac{2\omega\kappa}{c} = \frac{\omega\varepsilon''}{cn} \tag{1-9b}$$

$$\alpha = \frac{\omega \varepsilon''}{cn} = \frac{2\pi v \varepsilon''}{cn} = \frac{2\pi \varepsilon''}{\lambda_0 n}$$
(1-9c)

$$\alpha = \frac{\omega \varepsilon''}{cn} = \frac{\omega \sigma}{cn\varepsilon_0 \omega} = \frac{\sigma}{cn\varepsilon_0}$$
(1-9d)

Наряду с приведенными выше соотношениями между оптическими константами вещества следует также учитывать фундаментальную связь между действительной и мнимой частями комплексной диэлектрической проницаемости и комплексного показателя преломления, даваемую соотношениями Крамерса-Кронига:

$$\varepsilon'(\omega_0) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega \varepsilon''(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega, \qquad \varepsilon''(\omega_0) = -\frac{2\omega_0}{\pi} \int_0^\infty \frac{\varepsilon'(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega$$

$$n(\omega_0) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega \kappa(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega, \qquad \kappa(\omega_0) = -\frac{2\omega_0}{\pi} \int_0^\infty \frac{n(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega$$
(1-10)

Данные соотношения отражают принцип причинности в оптике, а именно, наличие поглощения в веществе на какой-либо длине волны ведет к появлению отличного от 1 показателя преломления и наоборот. Другими

словами, взаимодействие света с веществом неизбежно приводит к отклику, описываемому *n* и κ . Аналогичные рассуждения справедливы для ε' и ε'' . Используя формулы (1-10) можно найти значения одной из величин в парах ε' и ε'' , или *n* и κ на некоторой частоте ω_0 , зная спектр другой величины в достаточно широком интервале.

§ 1.3. Отражение и преломление света на границе раздела двух однородных и изотропных сред.

Рассмотрим границу раздела однородных и изотропных сред, на которую из среды 1 под углом φ падает плоская световая волна (рис. 1.1), имеющая вектор напряженности электрического поля $\vec{E} = \vec{E}_p + \vec{E}_s$, где \vec{E}_p и \vec{E}_s – компоненты вектора \vec{E} в плоскости

падения и перпендикулярно ей.



Введем углы отражения φ' и преломления φ'' , а также соответствующие компоненты напряженности электрического поля для отраженной (\vec{E}'_p, \vec{E}'_s) и преломленной $(\vec{E}''_p, \vec{E}''_s)$ волн. Пусть среды описываются соответствующими комплексными показателями преломления \tilde{n}_1 и \tilde{n}_2 , тогда должны выполнятся законы отражения:

$$\varphi = \varphi' \tag{1-11}$$

и преломления:

$$\widetilde{n}_1 \sin \varphi = \widetilde{n}_2 \sin \varphi'', \qquad (1-12)$$

где углы φ' и φ'' , вообще говоря, могут быть комплексными.

Для электрического поля отраженной волны справедливы формулы Френеля:

$$E'_{s} = -\frac{\sin(\varphi - \varphi'')}{\sin(\varphi + \varphi'')}E_{s} \qquad E'_{p} = -\frac{tg(\varphi - \varphi'')}{tg(\varphi + \varphi'')}E_{p}$$
(1-13)

Введем коэффициенты пропускания T и отражения R:

$$T = \frac{I''}{I}, \quad R = \frac{I'}{I}, \quad \text{где } T + R = 1 \quad , \ I' + I'' = I \quad , \quad (1-14)$$

где *I*, *I*′ и *I*″ - интенсивности падающей, отраженной и преломленной волн. Аналогичные коэффициенты можно ввести для *s*- и *p*-поляризаций. Тогда согласно (1-13) и (1-14) получим:

$$R_{s} = \left|\frac{E_{s}'}{E_{s}}\right|^{2} = \left|\frac{\sin(\varphi - \varphi'')}{\sin(\varphi + \varphi'')}\right|^{2}, \qquad R_{p} = \left|\frac{E_{p}'}{E_{p}}\right|^{2} = \left|\frac{tg(\varphi - \varphi'')}{tg(\varphi + \varphi'')}\right|^{2}$$
(1-15)

На границе немагнитных сред ($\mu = 1$), когда нет поворота плоскости поляризации при отражении, справедливы соотношения:

$$T_s + R_s = 1$$
 , $T_p + R_p = 1$ (1-16)

Используя формулы Френеля, проанализируем некоторые важные частные случаи отражения и преломления света на границе раздела немагнитных сред.

1) Нормальное падение:
$$\varphi = \varphi' = \varphi'' = 0,$$

 $R_s = R_p = R = \left| \frac{\sin(\varphi - \varphi'')}{\sin(\varphi + \varphi'')} \right|^2 = \left| \frac{\sin \varphi \cos \varphi'' - \sin \varphi'' \cos \varphi}{\sin \varphi \cos \varphi'' + \sin \varphi'' \cos \varphi} \right|^2 =$
 $= \left| \frac{\sin \varphi - \sin \varphi''}{\sin \varphi + \sin \varphi''} \right|^2 = \left| \frac{\widetilde{n_2} / 1}{\widetilde{n_2} / 1} \right|^2 = \left| \frac{\widetilde{n_2} - \widetilde{n_1}}{\widetilde{n_2} / 1} \right|^2 = \left| \frac{\widetilde{n_2} - \widetilde{n_1}}{\widetilde{n_1} + 1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2},$
(1-17)

где $\tilde{n} \equiv \frac{\tilde{n}_2}{\tilde{n}_1}$ – относительный комплексный показатель преломления, который также может быть записан в виде: $\tilde{n} = n + i\kappa$.

При достаточно слабом поглощении, когда $\tilde{n} \approx n$, получим известное из оптики прозрачных сред выражение для коэффициента отражения при нормальном падении:

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2 \tag{1-18}$$

Из последней формулы легко можно выразить n через R:

$$n-1 = (n+1)\sqrt{R}, \quad n(1-\sqrt{R}) = \sqrt{R}+1 \quad \Rightarrow \qquad n = \frac{1+\sqrt{R}}{1-\sqrt{R}}$$
(1-19)

Таким образом, зная коэффициент отражения при нормальном падении, можно найти относительный показатель преломления двух сред.

2) <u>Падение под углом Брюстера.</u>

Данный случай реализуется при условии $tg(\varphi + \varphi'') \rightarrow \infty$, когда отраженный и преломленный лучи расходятся под углом 90°, то есть, когда $\varphi' + \varphi'' = \pi/2$ (см. рис. 1.2). Тогда из (1-15) следует, что в отраженном свете отсутствует компонента с



<u>Рис. 1.2</u>

p-поляризацией : $R_p = \left| \frac{tg(\varphi - \varphi'')}{tg(\varphi + \varphi'')} \right|^2 \rightarrow 0.$

Обозначив такой угол падения как φ_{E} и используя закон преломления (1-12), получим: $\tilde{n}_{1}\sin\varphi_{E} = \tilde{n}_{2}\sin(\pi/2 - \varphi_{E}) = \tilde{n}_{2}\cos\varphi_{E}$. Отсюда получим:

$$tg\varphi_E = \frac{\widetilde{n}_2}{\widetilde{n}_1} = \widetilde{n} \tag{1-20}$$

Зависимость коэффициента отражения в поляризованном свете от угла падения для типичного полупроводника – кристаллического кремния (c-Si), для которого $n \approx 3.4$, $\varphi_{E} \approx 74^{\circ}$, показана на рис. 1.3. Пунктирная линия на рисунке соответствует наличию поглощения (к≠0), которое приводит к росту минимального значения коэффициента R_p при отражении под углом Брюстера.



На высокой чувствительности величины R_P к поглощению вблизи значения *φ≈φ*_{*Б*} основан метод регистрации дефектов и примесей полупроводниках, В который носит название брюстеровской спектроскопии глубоких уровней. В данном методе появление поглощения на

дефектных или примесных состояниях приводит к возрастанию значений R_P , измеряемых при углах падения близких к $\varphi_{\boldsymbol{B}}$.

§ 1.4. Понятие об эллипсометрии.

Эллипсометрия – метод определения оптических характеристик веществ, основанный на измерении поляризационных зависимостей интенсивности отраженного света. Название метода связано с тем, что самый общий случай поляризованного света – эллиптическая поляризация. Зная, как меняется «эллиптичность» поляризации света при отражении можно, используя формулы Френеля (1-13), рассчитать показатели преломления и связанные с



ними оптические константы. Обычно в эллипсометрии исследуются поверхности ТТ или тонкие слои на поверхности ТТ (см. рис. 1.4).

В точке отражения от поверхности падающая и отраженная световые волны могут быть представлены в виде:

$$\vec{E}_{s,p}(t) = \vec{E}_{s,p} \exp\left[-i\left(\omega t - \delta_{s,p}\right)\right]$$
и
$$\vec{E}'_{s,p}(t) = \vec{E}'_{s,p} \exp\left[-i\left(\omega t - \delta'_{s,p}\right)\right],$$
где

фаза $\delta'_{s,p}(\tilde{n}_1,\tilde{n}_2,\tilde{n}_3,d)$ отраженной волны является функцией указанных

оптических характеристик и толщины слоя *d*. Обычно вводится относительная разность фаз, характеризующая изменение поляризации света:

$$\Delta = (\delta_p - \delta'_p) - (\delta_s - \delta'_s) = (\delta_p - \delta_s) - (\delta'_p - \delta'_s)$$
(1-21)

Как правило, оптические свойства подложки известны. Тогда задача сводится к определению величин $\tilde{n}_1, \tilde{n}_2, u d$. Это делают на основе экспериментально измеренных поляризационных зависимостей отражения с учетом формул Френеля, для чего решаются *основные уравнения* эллипсометрии, записываемые обычно в виде:

$$\left|\frac{E_p}{E_s}\right| = tg\psi, \qquad \left|\frac{E'_p}{E'_s}\right| = tg\psi'$$
(1-22)

Таким образом, зная значения Δ , ψ и ψ' , можно найти величины $\widetilde{n}_1, \widetilde{n}_2,$ и d.

Отметим такое важное достоинство эллипсометрии как высокая точность определения оптических констант вещества и толщин исследуемых слоев ($\Delta d \sim 1 \div 2$ Å). Особенно эффективным метод эллипсометрии является при использовании в широком спектральном диапазоне. В этом случае говорят о *методе спектральной эллипсометрии*, который является мощным инструментом анализа оптических свойств вещества.

Раздел 2. Взаимодействие света с металлами и диэлектриками

Как отмечалось в Разделе 1, по своим электронным свойствам твердые тела подразделяются на металлы, полупроводники и диэлектрики, для которых характерны, вообще говоря, различные механизмы взаимодействия со светом. Напомним, что с точки зрения зонной теории в металлах имеет место либо перекрытие разрешённых зон (валентной и зоны проводимости), либо частичное заполнение зоны проводимости, как схематично показано на рис. 2.1.





Напомним также, что концентрация электронов в металле ~ $10^{23} cm^{-3}$, их подвижность ~ $10^3 cm^2/B \cdot c$. В диэлектриках же даже при температурах, близких к температуре плавления, из-за значительной величины запрещённой зоны $E_g \ge 3$ эВ энергии теплового возбуждения не достаточно для появления свободных носителей заряда. Однако, носители заряда могут возникать при инжекции электрическим током, электронным пучком или при оптическом возбуждении. Подвижность носителей заряда в диэлектриках невелика ~ $10 cm^2/B \cdot c$.

Несмотря на столь значительные различия в электронных свойствах, эти два вида твердых тел объединяет то, что при описании их оптических

свойств допустимым оказывается *квазиклассический подход*. С его использованием ниже будут рассмотрены основные механизмы взаимодействия света с объемными фазами металлов и диэлектриков.





При поглощении и отражении света металлами в большинстве случаев основную роль играет взаимодействие электрического поля световой волны со свободными электронами.

Такое взаимодействие может

быть хорошо описано классической *моделью Друде*. Рассмотрим (см. puc. 2.2) распространяющуюся по оси *z* электромагнитную волну. Тогда проекцию вектора напряженности электрического поля на ось *x* в данной точке с координатой *z* можно записать в виде: $E_x = E_{0x} \exp(-i\omega t)$, где E_0 – амплитуда напряженности поля.

Для свободного электрона, находящегося в точке *z*, справедливо уравнение движения:

$$m\ddot{x} + \frac{m}{\tau}\dot{x} = -eE_{0x}\exp(-i\omega t), \qquad (2-1)$$

где *m* и *e* – масса и заряд электрона, τ – время затухания (релаксации) импульса. Решение уравнения (2-1) ищем в виде $x(t) = x_0 \exp(-i\omega t)$, и приходим к соотношению:

$$-m\omega^2 x_0 - i\omega \frac{m}{\tau} x_0 = -eE_{0x}$$
(2-2a)

Из (2-2а) следует, что амплитуда колебаний электрона:

$$x_0 = \frac{eE_{0x}}{m\omega^2 + i\omega m\tau^{-1}}$$
(2-2b)

Микроскопический дипольный момент, вызванный смещением одного носителя заряда равен:

$$p_m = -ex = \frac{-e^2 E_x}{m\omega^2 + i\omega m\tau^{-1}} \quad . \tag{2-3}$$

Макроскопической характеристикой среды, помещенной в электрическое поле, является вектор поляризации среды \vec{P} , определяемый как электрический дипольный момента единицы объёма вещества:

$$\vec{P} = \frac{1}{\Delta V} \sum_{i} \vec{p}_{mi} \,. \tag{2-4}$$

Далее, будем предполагать, что на каждый электрон в рассматриваемом физически малом объеме ΔV действует электрическое поле с напряженностью, равной напряженности среднего поля *E*. Тогда вклады всех микроскопических дипольных моментов просто суммируются, и можно записать:

$$P_x = N_e p_m = -\frac{e^2 N_e E_x}{m\omega^2 + i\omega m\tau^{-1}},$$
(2-5)

где *N_e* – концентрация электронов.

В общем случае, однако, необходимо также учитывать поля, созданные всеми зарядами, за исключением рассматриваемого. Это приводит к тому, что на носитель заряда действует некоторое локальное поле $E_{лок}$, которое, вообще говоря, не равно E. Такое различие локального и среднего полей особенно существенно для диэлектриков, что будет рассмотрено отдельно в §2.3. В то же время, для металлов обсуждаемое различие не значительно, и мы будем полагать, что $E_{лок} \approx E$. Тогда, для нахождения комплексной диэлектрической проницаемости используем следующее материальное уравнение (система единиц СИ):

$$\vec{D} = \vec{E}\varepsilon_0 + \vec{P} = \varepsilon_0 \widetilde{\varepsilon} \vec{E}$$
(2-6)

Из уравнений (2-5) и (2-6) получим:

$$\widetilde{\varepsilon} = 1 + \frac{P_{0x}}{\varepsilon_0 E_{0x}} = 1 - \frac{e^2 N_e}{\varepsilon_0 m \ (\omega^2 + i\omega\tau^{-1})} = 1 - \frac{e^2 N_e}{m\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{\omega^2 + i\omega\tau^{-1}}$$
(2-7)

Введем так называемую плазменную частоту ω_p , определяемую следующим образом:

$$\omega_p^2 = \frac{e^2 N_e}{m\varepsilon_0} \tag{2-8}$$

Тогда выражение (2-7) можно записать в виде:

$$\mathcal{E} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\tau^{-1}} \tag{2-9}$$

В формуле (2-9) выделим действительную и мнимую части $\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 + i\mathcal{E}_2$:

$$\varepsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \tau^{-2}} = n^2 - \kappa^2$$
 (2-9a)

$$\varepsilon_2 = \frac{\omega_p^2 \tau^{-1}}{\omega(\omega^2 + \tau^{-2})} = 2n\kappa$$
(2-9b)

Соотношения (2-9), представляющие собой основной результат теории Друде, описывают отклик газа свободных электронов на воздействие электромагнитного излучения с частотой ω . Для лучшего представления о спектральных зависимостях ε и связанных с ней оптических констант проанализируем некоторые частные случаи.

Начнем рассмотрение со случая слабого затухания, когда $\omega >> \tau^{-1}$. Тогда из формул (2-9а) и (2-9b) получим:

$$\varepsilon_1 \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad \varepsilon_2 \approx \frac{\omega_p^2}{\omega^3 \tau}$$
 (2-9c)

В области низких частот, для которых $\omega < \omega_p$, как видно из (2.9c): $\varepsilon_1 < 0$. В высокочастотной области: $\omega >> \omega_p \Rightarrow \varepsilon_2 \approx 0, \ \varepsilon_1 \approx 1 \Rightarrow \kappa \approx 0$ В общем случае частотные зависимости $\varepsilon_1, \varepsilon_2, n, \kappa$ представлены на рис. 2.3.





Важным итогом модели Друде является объяснение большого значения коэффициента отражения металлов в спектральной области $\omega < \omega_p$, так называемого *плазменного отражения*. Действительно, для частот $\omega < \omega_p$: $\varepsilon_1 < 0 \implies n < \kappa$. Тогда с учетом соотношения (1-17) получим:

$$R = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2} \approx \frac{\kappa^2}{\kappa^2} \approx 1 \; .$$

В качестве примера на рис. 2.4 приведен спектр коэффициента отражения для металлического калия (К), для которого



$$N_{e} = 10^{23} cm^{-3}$$

 $\omega_{p} = 5.7 \cdot 10^{15} c^{-1};$
 $\lambda_{p} = \frac{2\pi c}{\omega_{p}} = 330$ нм.
Величина λ_{p} - длина
волны края плазменного
отражения.
Для большинства

Для большинства металлов плазменное отражение с $R \cong 1$ характерно для видимого и ИК диапазонов спектра. Это позволяет использовать металлы для создания зеркал в указанной спектральной области. В то же время, аналогичные процессы взаимодействия света со свободными носителями заряда в полупроводниках приводят к плазменному отражению, край которого смещен в длинноволновую область спектра. Так, для сильно легированного полупроводника $N_e = 10^{19} cm^{-3}$, следовательно, $\lambda_p = 33 \ MKM$, что соответствует среднему ИК диапазону. Для нелегированных полупроводников $N_e = 10^{13} cm^{-3}$, следовательно, $\lambda_p = 33 \ MKM$ принадлежит уже микроволновому (СВЧ) диапазону электромагнитных волн. Полученные в раках модели Друде результаты по спектральным зависимостям коэффициента отражения в металлах и полупроводниках находятся в согласии с данными эксперимента.

Модель Друде также хорошо объясняет такое известное свойство металлов и сильно легированных полупроводников, как увеличение коэффициента поглощения с уменьшением частоты (ростом длины волны) света. Действительно, как следует из формулы (2-9) и рис.2.3, показатель поглощения κ резко возрастает в области $\omega < \omega_p$. С учетом формул (1-9) и (2-9с) получим для коэффициента поглощения (при условии $\omega >> \tau^{-1}$):

$$\alpha = \frac{2\omega\kappa}{c} = \frac{\omega\varepsilon_2}{cn} = \frac{\omega_p^2}{\omega^2 \tau cn} \propto \frac{1}{\omega^2} \propto \lambda^2$$
(2-10)

Так как для металлов плазменная частота достаточно велика $(\omega_p = 10^{15} - 10^{16}c^{-1})$, то в области $\omega < \omega_p$ достигаются $\alpha \sim 10^6 - 10^7$ см⁻¹. Это приводит к исключительно малым глубинам поглощения света: $\alpha^{-1} \sim 1 - 10$ нм.

Приведённое *классическое* рассмотрение в рамках модели Друде, конечно же, не может полностью описать все особенности взаимодействия света со свободными носителями заряда в металлах или в легированных полупроводниках. В последнем случае, например, необходимо учитывать

- 22 -

вклад других механизмов поляризуемости среды, что будет сделано в последующих разделах. Для полного описания свойств металлов классическое рассмотрение нуждается в *квантовых поправках*. В частности, если $\omega < \omega_p$, то возможно возбуждение квантов продольных плазменных колебаний – *плазмонов*, когда электронный газ смещается, как единое целое, вокруг ионов. Плазмон имеет энергию $\hbar \omega_p = 4 \div 15$ эВ (для металлов). Плазмон можно возбудить, пропуская свет через плёнку металла. Существуют также поверхностные плазмоны, частота которых $\omega_{ps} \approx \frac{1}{2} \omega_p$. В полупроводниках и диэлектриках плазмоны могут возбуждаться также за счёт движения электронов валентной зоны: Ge, Si: $\hbar \omega_p \approx 17$ эВ (т.к. $N_e^{aan} \sim 4 \cdot N_{amom}$). Детальное описание механизма образования и свойств плазмонов выходит за рамки настоящего курса и может быть найдено в специальной литературе по оптике металлов.

§ 2.2. Взаимодействие света с диэлектриками; модель Лоренца.

Для описания оптических свойств TT со свойствами диэлектрика необходимо учитывать механизм упругой поляризуемости среды, обусловленный смещением электронных облаков связанных зарядов. В рамках классического описания это можно выполнить с помощью модели Лоренца, в которой диэлектрик рассматривается, как совокупность молекул, каждая из которых является осциллятором с одинаковой частотой ω_0 . Будем считать среду достаточно разряжённой, тогда локальное электрическое поле $\vec{E}_{лок}$, действующее на молекулу, близко к макроскопическому \vec{E} . Следуя Лоренцу можно записать уравнение движения электрона в молекуле:

$$x + \tau^{-1}\dot{x} + \omega_0^2 x = -\frac{eE_{0x}}{m}\exp(-i\omega t),$$
 (2-11)

где x – смещение заряда вдоль направления \vec{E} относительно невозмущенного положения; m и e – масса и заряд частицы, соответственно.

Поступая аналогично §2.1, ищем решение в виде $x = x_0 \exp(-i\omega t)$ и получим:

$$x_0 = \frac{eE_{0x}/m}{\omega^2 - \omega_0^2 + i\omega\tau^{-1}} .$$
 (2-12)

Наведенный микроскопический дипольный момент молекулы

$$p_{\scriptscriptstyle M} = -ex_0 \,. \tag{2-13}$$

Для перехода к макроскопическим характеристикам воспользуемся приемом аналогичным рассмотренному в §2.1. Тогда получим следующие выражения для величины вектора поляризации и диэлектрической проницаемости:

$$P = N_{M} p_{M} = -N_{M} e x_{0} = -\frac{e^{2} N_{M} E_{0x} / m}{\omega^{2} - \omega_{0}^{2} + i\omega\tau^{-1}}$$
(2-14)

$$\mathcal{E} = 1 + \frac{P}{\varepsilon_0 E_{0x}} = 1 + \frac{e^2 N_{\mathcal{M}}}{m \varepsilon_0 [(\omega_0^2 - \omega^2) - i\omega\tau^{-1}]},$$
(2-15)

где N_{M} - концентрация молекул.

Поскольку $\mathcal{E} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$, то, выделяя действительную и мнимую части в (2-15), получаем:

$$\varepsilon_{1} = 1 + \frac{e^{2} N_{M}}{m \varepsilon_{0}} \cdot \frac{\omega_{0}^{2} - \omega^{2}}{[\omega_{0}^{2} - \omega^{2}]^{2} + \omega^{2} \tau^{-2}} = n^{2} - \kappa^{2}$$
(2-15a)

$$\varepsilon_2 = \frac{N_{\mathcal{M}}e^2}{m\varepsilon_0} \cdot \frac{\omega\tau^{-1}}{[\omega_0^2 - \omega^2]^2 + \omega^2\tau^{-2}} = 2n\kappa$$
(2-15b)

Типичные частотные зависимости пар величин ε_1 , ε_2 и *n*, κ показаны на рис.2.5.



Видно, что при удалении от резонансной частоты ω_0 показатель поглощения $\kappa \to 0$. Так как при электронном механизме упругой поляризуемости частота ω_0 соответствует УФ диапазону спектра, то большинство диэлектриков прозрачны в видимой области спектра.

В области низких частот $\omega << \omega_0$ действительная часть показателя преломления $n^2 \approx 1 + \frac{N_{_M}e^2}{m\varepsilon\omega_0^2} \equiv n_0^2$, где n_0 - значение показателя преломление

в области прозрачности. Значение *n*₀ обычно приводят в справочниках в качестве показателя преломления прозрачных диэлектриков (например, *SiO*₂, стекло, слюда, щелочно-галлоидные кристаллы и т.п.) вдали от области поглощения, обусловленного колебаниями атомов.

Отметим, что при упругой поляризуемости среды в электрических полях с напряженностью *E*<<*E*_{at} наведённый дипольный момент каждой молекулы:

$$p_{\mathcal{M}} = \chi \varepsilon_0 E, \qquad (2-16)$$

где χ – линейная атомная поляризуемость. Тогда вектор поляризации среды можно записать в виде:

$$P = p_{\mathcal{M}} N_{\mathcal{M}} = \chi \varepsilon_0 N_{\mathcal{M}} E , \qquad (2-17)$$

Сравнивая формулы (2-18) и (2-14) можно получить выражение для поляризуемости молекулы в модели Лоренца:

$$\chi = \frac{e^2}{m\varepsilon_0[\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\tau^{-1}]}$$
(2-18)

Из последнего выражения видно, что поляризуемость проявляет резонансные свойства вблизи частоты ω_0 .

§ 2.3. Локальное поле; уравнение Клаузиуса-Моссотти.

В предыдущих разделах мы пренебрегали различием между локальным и средним полем, что, вообще говоря, справедливо лишь для материалов с

малой долей ионности связи или для разреженных сред. В тоже время для большинства диэлектриков, являющихся ионными материалами, необходим учет фактора локального поля. Данную поправку, впервые предложенную Лоренцем, ΜЫ проанализируем для изотропных или кубическисимметричных сред. Напомним, что в помещенной во внешнее электрическое поле среде, состоящей из молекул, локальное электрическое поле различно вблизи молекулы и вдали от нее. В изотропных средах среднее поле равно полю \vec{E} , уменьшенному внешнему на значение диэлектрической проницаемости *є*.

Рассмотрим изотропную однородную среду. С одной стороны, каждую частицу (молекулу) такой среды можно представить как бы находящейся в сферической микрополости, внутри которой действует локальное поле $\vec{E}_{лок}$. Последнее можно найти, решая электростатическую задачу о поляризации диэлектрического шара (или сферической полости) во внешнем электрическом поле:

$$\vec{E}_{\scriptscriptstyle \mathcal{N}\mathcal{O}\mathcal{K}} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\varepsilon_0},\tag{2-19}$$

где \vec{P} - вектор поляризации единицы объема среды. При этом в выражении (2-19) все вектора параллельны, что позволяет перейти просто к рассмотрению их величин. С другой стороны, величина вектора поляризации среды связана со средним макроскопическим полем согласно материальному уравнению (2.6):

$$P = \varepsilon_0 E(\mathcal{E} - 1) \quad . \tag{2-20}$$

Подставляя (2-20) в (2-19) получим:

$$E_{\scriptscriptstyle \mathcal{NOK}} = E(1 + \frac{\mathcal{E} - 1}{3}) = E\frac{\mathcal{E} + 2}{3} \tag{2-21}$$

Далее учтем, что именно локальное поле обеспечивает поляризацию отдельной молекулы:

$$P = \chi \varepsilon_0 N_{\mathcal{M}} E_{\mathcal{N} O \mathcal{K}} = \chi \varepsilon_0 N_{\mathcal{M}} E \frac{\tilde{\varepsilon} + 2}{3}$$
(2-22)

Тогда выражение для диэлектрической проницаемости имеет вид:

$$\mathcal{E} = 1 + \frac{P}{\varepsilon_0 E} = 1 + \chi N_{\mathcal{M}} \frac{\mathcal{E} + 2}{3}$$
(2-23)

Из (2-23) получим так называемое уравнение Клаузиуса-Моссоти:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{1}{3} \chi N_{\mathcal{M}} \tag{2-24}$$

Значение уравнения (2-26) определяется тем, что оно дает связь между макроскопической величиной диэлектрической проницаемости и микроскопической характеристикой χ . С учетом выражения (2-18) для последней получим еще один вид записи уравнения Клаузиуса-Моссоти:

$$\frac{\tilde{\varepsilon}-1}{\tilde{\varepsilon}+2} = \frac{N_{\mathcal{M}}e^2}{3m\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\tau^{-1}}$$
(2-25)

Согласно (2-24) при $\mathcal{E} \to -2$ имеет место $\chi \to \infty$. Последнее в соответствии с (2-25) соответствует резонансу при $\omega \to \omega_0$. Другими словами, в условиях резонанса поляризуемость молекул среды резко возрастает, что приводит вследствие фактора локального поля к значениям $\mathcal{E} \approx -2$. Отметим, что вследствие наличия затухания ($\tau^{-1} \neq 0$) резонансная зависимость $\chi(\omega)$ ослабляется, а для резонансного значения $\mathcal{E}(\omega_0)$ необходимо учитывать мнимую часть.

В общем случае формула (2-25) позволяет в рамках классического подхода более точно, чем выражения (2-15), описать спектральные зависимости $\mathcal{E}(\omega)$ для изотропных ТТ со свойствами диэлектриков. Такое описание является моделью Лоренца с учетом фактора локального поля.

§ 2.4. Взаимодействие света с колебаниями решетки.

Модель Лоренца может быть применена к описанию взаимодействия света с диэлектрическими и полупроводниковыми средами, обладающими упругой поляризуемостью как электронного, так и ионного типов.



В последнем случае при рассмотрении оптических свойств кристаллических ТТ необходимо также учитывать особенности их колебательного (фононного) спектра, что и будет сделано в

настоящем разделе. По-прежнему рассмотрение будет вестись в рамках классического подхода. В тоже время наряду с классическим понятием колебательной моды для удобства буде также использоваться его квантовомеханический аналог – фонон, представляющий собой квант колебания кристаллической решетки.

Напомним, что кристалл, содержащий *s*-атомов в элементарной ячейке, имеет 3s колебательных мод, из которых 3 моды – *акустические* и (3s-3) – *оптические*. Акустические колебания соответствуют смещению атомов в элементарной ячейке как единого целого, тогда как при оптических колебаниях происходит относительное смещение атомов в элементарной ячейке, как схематично показано для случая *s*=2 на рис.2.6.

Для TT с решеткой типа алмаза (Si, Ge, GaAs,...) элементарная ячейка содержит *s*=2 атома, поэтому для них характерны следующие типы фононов: 1 продольный акустический (LA) и 2 поперечных (вырожденных) акустических (TA), а также 1 продольный оптический (LO) и 2 поперечных



- 28 -

(вырожденных) оптических (ТО). Примерный вид дисперсионных зависимостей для таких фононов приведен на рис.2.7.

Рассмотрим (см. рис.2.8) взаимодействие световой волны с оптическими колебаниями решетки, состоящей из ионов 2-х видов с массами m_1 и m_2 и зарядами +q и -q, смещения которых относительно положения равновесия обозначим ξ_1 и ξ_2 соответственно. Данные колебания, очевидно, являются поперечными, т.е. соответствуют ТО-фононной моде. Уравнения движения для ионов можно записать в виде:

$$\begin{cases} m_1 \ddot{\xi}_1 = c(\xi_2 - \xi_1) + qE \\ m_2 \ddot{\xi}_2 = -c(\xi_2 - \xi_1) - qE \end{cases}$$
(2-26)

где *с* – константа упругой связи, а затухание для простоты записи пока не учитывается. Перепишем систему (2-26) в следующем виде:

$$\begin{cases} \ddot{\xi}_{1} = \frac{c}{m_{1}}(\xi_{2} - \xi_{1}) + \frac{q}{m_{1}}E \\ \ddot{\xi}_{2} = -\frac{c}{m_{2}}(\xi_{2} - \xi_{1}) - \frac{q}{m_{2}}E \end{cases}$$
(2-26a)

Затем вычтем в системе (2-25а) из 1-го уравнения 2-е и, введя относительное смещение $\zeta = \xi_2 - \xi_1$, получим

$$\zeta = -c\zeta \left(\frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_1}\right) - qE\left(\frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_1}\right).$$
(2.26b)

Введем приведенную массу $\mu = 1/(m_1^{-1} + m_2^{-1})$ и перепишем (2-26b) виде:

$$\ddot{\zeta} + \frac{c}{\mu}\zeta = -\frac{qE}{\mu} \tag{2-26c}$$

Таким образом, имеем уравнение осциллятора с собственной частотой

$$\omega_{TO}^2 \equiv \frac{c}{\mu}$$
, на который действует приведенная сила $-\frac{qE}{\mu}$:

$$\ddot{\zeta} + \omega_{TO}^2 \zeta = -\frac{qE}{\mu} \tag{2-26d}$$

Пусть электрическое поле изменяется по закону $E = E_0 \exp(-i\omega t)$, тогда решение уравнения (2-26d) ищем в виде $\zeta = \zeta_0 \exp(-i\omega t)$ и получим:

$$-\omega^2 \zeta_0 + \omega_{TO}^2 \zeta = -\frac{qE_0}{\mu}$$
(2-26e)

Из последнего уравнения имеем:

$$\zeta_0 = \frac{qE_0}{\mu} \frac{1}{\omega^2 - \omega_{TO}^2}$$
(2-27)

При учете затухания, очевидно, получим:

$$\zeta_{0} = \frac{qE_{0}}{\mu} \frac{1}{\omega^{2} - \omega_{TO}^{2} + i\omega\gamma},$$
(2-27a)

где коэффициент $\gamma \equiv \tau^{-1}$.

Затем, поступая аналогично §§2.1,2.2, получим для вектора поляризации среды, обусловленной колебаниями решетки, содержащей *N* элементарных ячеек в единице объема:

$$P_0^{peuu} = \frac{qE_0N}{\mu} \frac{1}{\omega^2 - \omega_{TO}^2 + i\omega\gamma}$$
(2-28)

Формально используя соотношение (2-28) можно получить выражение для частотной зависимости диэлектрической проницаемости, как в §2.2. Однако, следует учесть, что в общем случае при распространении света с частотой ω вектор полной поляризации единицы объема диэлектрика складывается из вкладов упругой поляризуемости решетки \bar{P}^{peu} (ионная поляризуемость) и электронной поляризуемости \bar{P}^{3n} , рассмотренной в §2.2. Тогда для диэлектрической проницаемости можно записать:

$$\mathcal{E} = 1 + \frac{P^{peu} + P^{3\pi}}{\varepsilon_0 E} \tag{2-29}$$

(2-29)Электронный выражении проявляется вклад В как высокочастотная асимптотика зависимости $\mathcal{E}(\omega)$ на шкале частот порядка колебательной частоты решетки ω_{TO} . Это можно использовать как граничное условие для определения общего вида функции $\mathcal{E}(\omega)$ для частот, сопоставимых c ω_{TO} . Действительно, учитывая вышесказанное И соотношения (2-28) и (2-29), можно представить искомую функцию в виде:

$$\mathcal{E}(\omega) = A + \frac{B}{\omega^2 - \omega_{TO}^2 + i\omega\gamma}$$
(2-30)

При двух крайних значениях частот имеем:

$$\varepsilon(\infty) = A;$$
 $\varepsilon(0) = A - \frac{B}{\omega_{TO}^2}.$ (2-30a)

Из (2-30a) получим $B = \omega_{TO}^2 [A - \varepsilon(0)] = \omega_{TO}^2 [\varepsilon(\infty) - \varepsilon(0)].$

Тогда

$$\mathcal{E}(\omega) = \mathcal{E}(\infty) + \frac{\omega_{TO}^2 \left[\mathcal{E}(\infty) - \mathcal{E}(0) \right]}{\omega^2 - \omega_{TO}^2 + i\omega\gamma} = \mathcal{E}(\infty) \left[1 + \frac{\omega_{TO}^2 \left[1 - \mathcal{E}(0) / \mathcal{E}(\infty) \right]}{\omega^2 - \omega_{TO}^2 + i\omega\gamma} \right]$$
(2-30b)

$$\mathcal{E}(\omega) = \mathcal{E}(\infty) \left[1 + \frac{\omega_{TO}^2 - \omega_{LO}^2}{\omega^2 - \omega_{TO}^2 + i\omega\gamma} \right], \tag{2-30c}$$

где ω_{LO}^2 дается соотношением Лиддейна-Сакса-Теллера:

$$\omega_{LO}^2 \equiv \omega_{TO}^2 \frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)}$$
(2-31)

Вводимая таким образом величина ω_{LO} согласуется с фононными дисперсионными зависимостями в области $\vec{k} \approx 0$ (см. рис.2.7).

Действительно, вследствие инерционности поляризуемости среды статическая диэлектрическая проницаемость всегда больше высокочастотной (оптической) диэлектрической проницаемости, т.е. $\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)} > 1$.

Следовательно: $\omega_{LO} > \omega_{TO}$.

Отметим, что для значений $\vec{k} \neq 0$, например, на краю фононной зоны Бриллюэна, соотношение (2-31) может и не выполняться. В тоже время, рассматриваемые оптические процессы соответствуют как раз условию $\vec{k} \approx 0$ (ввиду малости волнового вектора фотона, что подробно будет рассмотрено в следующем параграфе, посвященном оптическим свойствам полупроводников). Отметим также, что соотношение Лиддейна-Сакса-Теллера и его следствие $\omega_{LO} > \omega_{TO}$ хорошо согласуются с известным из механики сплошной среды фактом, что модуль Юнга (деформация растяжения-сжатия) всегда больше модуля сдвига.

Проанализируем зависимость $\mathcal{E}(\omega)$ в случае малого затухания, т.е. когда $\omega\gamma <<1$. Тогда, как следует из (2-30с), \mathcal{E} – действительная величина :

$$\varepsilon(\omega) \approx \varepsilon(\infty) \left[1 + \frac{\omega_{TO}^2 - \omega_{LO}^2}{\omega^2 - \omega_{TO}^2} \right] = \varepsilon(\infty) \frac{\omega^2 - \omega_{LO}^2}{\omega^2 - \omega_{TO}^2}$$
(2-32)

Согласно (2-32) в интервале частот $\omega_{LO} > \omega > \omega_{TO}$ величина $\varepsilon < 0$, а следовательно показатель преломления – чисто мнимая величина: $\tilde{n} \equiv \sqrt{\varepsilon} = i\sqrt{|\varepsilon|} = i\kappa$, и электромагнитная волна не распространяется в такой среде, а затухает на длинах порядка $\alpha^{-1} = \frac{c}{2\omega\kappa} = \frac{c}{2\omega\sqrt{|\varepsilon|}}$, а коэффициент

отражения $R = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2} \approx \frac{1+\kappa^2}{1+\kappa^2} \approx 1.$

Интервал частот $\omega_{LO} > \omega > \omega_{TO}$, в котором $R \approx 1$, называется *полосой остаточных лучей*. Это название – исторически сложившееся, поскольку в свое время набор тонких диэлектрических пластин использовали для отражения света в узком спектральном диапазоне.

В общем случае произвольного затухания зависимости $\mathcal{E}(\omega)$ и $R(\omega)$ выглядят как на рис.2.9. Отметим, что в зависимости $R(\omega)$ имеется минимум отражения на частоте $\omega_{\min} > \omega_{LO}$, который становится более выраженным при меньшем затухании. Причина минимума спектральной зависимости $R(\omega)$ будет детально обсуждаться в следующем разделе на примере механизма отражения свободными носителями заряда в полупроводниках.



<u>Рис. 2.9</u>

Раздел 3. Поглощение света в полупроводниках

§ 3.1. Основные подходы к описанию поглощения и используемые модели.

Квонтово-механическое рассмотрение движения электрона в кристалле приводит к энергетическому спектру, состоящему из достаточно широких разрешенных зон. В полупроводниках высшая по энергии зона (*зона проводимости*) отделена от предыдущей (*валентной зоны*) *запрещенной зоной*, ширина которой E_g обычно составляет 0.1 - 3 эВ. При этом уровень Ферми E_F в чистом полупроводниковом кристалле при низкой температуре располагается вблизи середины запрещенной зоны (см. рис.3.1).



Поглощение света в полупроводниках возможно вследствие взаимодействия электрического поля световой волны со следующими частицами и квазичастицами:

1) свободными электронами и дырками;

2) колебаниями решетки (фононами);

3) связанными электронами (валентными или локализованными на примесях и дефектах) с появлением свободных носителей заряда.

<u>Рис. 3.1</u>

Первые два процесса могут быть рассмотрены в рамках классических моделей Друде-Лоренца (см. Раздел 2). В тоже время, корректное рассмотрение процесса (3) возможно только В рамках квантовомеханического подхода. Данный подход целиком основан на зонной теории, в которой полагается, что разрешенные электронные зоны возникают из атомных орбиталей при учете трансляционной симметрии потенциальной энергии. При этом «наследуются» правила отбора, связанные с симметрией атомных волновых функций. Так, в частности, если разрешенные зоны сформированы из s- и p-орбиталей, то между ними возможен оптический переход (в дипольном приближении). Однако, такой переход запрещен

между зонами, возникшими из *s*- и *d*-орбиталей. Все эти особенности оптического поглощения полупроводников удается правильно описать в рамках квантово-механического подхода.

§ 3.2. Межзонное поглощение в прямозонных полупроводниках.

Как известно, в прямозонных полупроводниках абсолютные экстремумы валентной зоны и зоны проводимости расположены при одном и том же значении волнового вектора \bar{k} . Примерный вид электронных дисперсионных зависимостей $E(\bar{k})$ для типичного прямозонного полупроводника GaAs приведен на рис. 3.2.



Для расчета спектра поглощения $\alpha(hv)$ необходимо учитывать конкретный вид зависимости $E(\vec{k})$, который может быть, вообще говоря, достаточно сложным. Однако, при определении функции $\alpha(hv)$ вблизи края поглощения можно принять упрощенную зонную модель, в которой законы дисперсии и для валентной зоны и для зоны проводимости являются квадратичными функциями \vec{k} (*параболический закон дисперсии*), как показано на рис. 3.3. Предполагается, что экстремумы зон располагаются в точке $\vec{k} = 0$, а потолок валентной зоны обычно принимается за нулевое
значение энергии. При этом, значения энергии в дырочной и электронных зонах задаются соответственно выражениями $E_V(\vec{k}) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*}$ и

$$\mathbf{E}_C(\vec{k}) = \mathbf{E}_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*}.$$

При оптических переходах с поглощением фотона с энергией *hv* выполняются законы сохранения энергии:

$$hv = E_f - E_i \tag{3-1a}$$

и квазиимпульса:

$$\vec{k}_f - \vec{k}_i - \vec{k}_{phot} = 2\pi \vec{G}.$$
(3-1b)

где E_f и E_i – энергии соответствующих конечного и начального электронных состояний, \vec{k}_f и \vec{k}_i – волновые вектора для конечного и начального состояний, \vec{k}_{phot} -волновой вектор фотона, \vec{G} – вектор обратной решетки.

По порядку величины $k_f, k_i \propto \pi/a_0 \sim 10^8$ см⁻¹, где a_0 – постоянная решетки, в то время как, $k_{phot} = 2\pi/\lambda \leq 10^6$ см⁻¹ вплоть до УФ спектральной области ($\lambda \geq 100$ нм). Следовательно, $k_{phot} << k_f, k_i$ и с точностью до вектора обратной решетки получим из (3.1b) следующий закон сохранения квазиимпульса:

$$\vec{k}_f - \vec{k}_i \approx 0 \implies \vec{k}_f \approx \vec{k}_i \equiv \vec{k}$$
 (3-1c)

Другими словами, при поглощении фотона волновой вектор и квазиимпульс $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ носителей заряда практически не изменяются, т.е. происходит *прямой (вертикальный) оптический переход* (см. рис. 3.3). Тогда из закона сохранения энергии (3-1а) и параболичности дисперсионных зависимостей с учетом того, что $E_i = E_V(\vec{k})$ и $E_f = E_C(\vec{k})$, получим:

$$h\nu = \mathbf{E}_{f} - \mathbf{E}_{i} = \mathbf{E}_{g} + \frac{\hbar^{2}k^{2}}{2m_{e}^{*}} + \frac{\hbar^{2}k^{2}}{2m_{h}^{*}} = \mathbf{E}_{g} + \frac{\hbar^{2}k^{2}}{2m_{r}}, \qquad (3-2)$$

где m_r – приведенная масса, определяемая соотношением: $\frac{1}{m_r} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$.

Коэффициент поглощения фотона с энергией *hv* является суммой (интегралом) по всем парам состояний, удовлетворяющих условию (3-2):

$$\alpha(h\nu) = A \sum_{i,f} w_{if} n_i n_f$$
(3-3)

где w_{if} – вероятность оптического перехода, n_i и n_f – число исходных и конечных состояний, соответственно, A – нормировочный коэффициент.

В интегральном представлении соотношение (3-3) имеет вид:

$$\alpha(h\nu) = A \int_{\mathbf{E}_i \mathbf{E}_f} \int w(\mathbf{E}_i, \mathbf{E}_f) n(\mathbf{E}_i) n(\mathbf{E}_f) d\mathbf{E}_i d\mathbf{E}_f , \qquad (3-3a)$$

где $n(E_i), n(E_f)$ имеют смысл плотностей исходных и конечных состояний, участвующих в переходе.

Величины $n(E_i), n(E_f)$ определяются плотностью состояний N(E) в соответствующих зонах, а также функцией заполнения Ферми-Дирака f(E):

$$n(E_i) = N_V(E_i)f(E_i);$$
 $n(E_f) = N_C(E_f)(1 - f(E_f))$

(3-4)

Для нахождения вида функции N(E) в 3-х мерном случае рассмотрим, следуя известному из статистической физики подходу, сферическую изоэнергетическую поверхность в \vec{k} -пространстве. Элементарное приращение объема такого пространства равно $dV_{\vec{k}} = 4\pi k^2 dk$, а на одно состояние приходится объем $8\pi^3/V$, V – объем кристалла. Число состояний, приходящихся на интервал dk, равно:

$$dN_{k} = 2\frac{dV_{\vec{k}}}{8\pi^{3}/V} = V\frac{k^{2}dk}{\pi^{2}},$$
(3-5)

где коэффициент 2 перед дробью возникает вследствие спинового вырождения. Тогда получим для количества состояний на единицу объема вещества:

$$N(k)dk = \frac{dN_k}{V} = \frac{k^2 dk}{\pi^2}$$
, (3-5a)

где N(k) – функция плотности состояний, зависящая от модуля \vec{k} .

Так как для сферической изоэнергетической поверхности $k = \frac{\sqrt{2m^* E}}{\hbar}$, следовательно

 $dk = \frac{\sqrt{m^*}}{\hbar_2 \sqrt{2E}} dE, \qquad (3-6)$



где m^* – эффективная масса. Отметим, что если изоэнергетические поверхности несферические, то вводят эффективную массу плотности состояний $m^* = (m_l^* m_{t1}^* m_{t2}^*)^{1/3}$, где m_l^* и m_{t1}^*, m_{t2}^* – продольная и поперечные массы, соответственно.

Из формул (3-5а) и (3-6) следует выражение для плотности состояний в *k*-пространстве:

$$N(k)dk = \frac{2m^{*}E}{\pi^{2}\hbar^{2}} \frac{\sqrt{m^{*}}}{\hbar\sqrt{2E}} dE = \frac{(2m^{*})^{3/2}}{2\pi^{2}\hbar^{3}} \sqrt{E} dE$$
(3-7)

Так как число состояний в фиксированном интервале k или E постоянно, то:

$$N(k)dk = N(E)dE \tag{3-8}$$

Согласно (3-7) и (3-8) получим:

$$N(E) = \frac{\left(2m^*\right)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \sqrt{E}$$
(3-9)

Следовательно, для объемных фаз полупроводников (т.е. для размерности 3D) имеет место *корневая зависимость для плотности состояний от энергии* вблизи краев разрешенных зон, как схематично показано на рис. 3.4.

Важным параметром, определяющим число состояний, участвующих в оптическом поглощении, является их степень заполнения, которая дается функцией распределения Ферми-Дирака (см. рис. 3.5):

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) + 1}$$
(3-10)

Будем считать полупроводник невырожденным:

$$f(\mathbf{E}_i) \approx 1$$

$$f(\mathbf{E}_f) \approx 0 \implies 1 - f(\mathbf{E}_f) \approx 1$$
(3-10a)

Тогда из выражений (3-4), (3-9) и (3-10а) получим для плотности участвующих в оптических переходах состояний:

$$n(E_i) = N_V(E_i) f(E_i) \approx N_V(E_i) = \frac{\left(2m_h^*\right)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{-E_i}$$
(3-11a)

$$n(E_f) = N_C(E_f) \left(1 - f(E_f) \right) \approx N_C(E_f) = \frac{\left(2m_e^* \right)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E_f - E_C}$$
(3-11b)

Так как состояния E_f и E_i не являются независимыми, а связаны законом сохранения энергии (3-1а), то можно ввести так называемую комбинированную плотность состояний

$$N(h\nu) = \frac{\left(2m_r^*\right)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \sqrt{h\nu - E_g},$$
(3-12)

которая связана с плотностями состояний в зонах следующим образом:

$$\int_{\mathbf{E}_{i}} \int_{\mathbf{E}_{f}} n(\mathbf{E}_{i}) n(\mathbf{E}_{f}) d\mathbf{E}_{i} d\mathbf{E}_{f} \Leftrightarrow \int_{h\nu - \mathbf{E}g} N(h\nu) d(h\nu - \mathbf{E}_{g})$$
(3-12a)

Вероятность переходов *w_{if}* можно найти по теории возмущений 1-го порядка для 2-х уровневой системы:

$$w_{if} = \left| H_{if} \right|^2 \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2} \left(\omega - \omega_{if} \right) t \right]}{\hbar^2 \left(\omega - \omega_{if} \right)^2}, \tag{3-13}$$

где $\omega_{if} = \frac{\mathbf{E}_f - \mathbf{E}_i}{\hbar}$, $|H_{if}|$ – матричный элемент оператора возмущения

$$\hat{H} = \frac{e}{m_0 c} (\vec{A} \cdot \vec{p}), \ \vec{A}$$
 – векторный потенциал, $\vec{p} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}$ – оператор импульса.

Из квантовой электродинамики известно, что для дипольноразрешенного перехода квадрат модуля гамильтониана возмущения дается выражением:

$$\left|H_{if}\right|^{2} = \frac{2e^{2}I(\omega)}{3m_{0}n(\omega)\varepsilon_{0}c\,\omega^{2}}\left|p_{if}\right|^{2},\tag{3-14}$$

где $I(\omega)$ – поток фотонов с частотой ω , а квадрат матричного элемента оператора импульса $\left| \vec{p}_{if} \right|^2$ можно выразить через силу осциллятора перехода f_{if} следующим образом:

$$\left|\vec{p}_{if}\right|^2 = \frac{1}{2}m_0h\,\nu \cdot f_{if} \tag{3-15}$$

Анализ параметра \vec{p}_{if} позволяет судить о том, насколько возможен оптический переход, а также записать правильную асимптотику для $\alpha(hv)$ вблизи E_g . Действительно, рассмотрим *x*-компоненту оператора \vec{p}_{if} , т.е. $p_{X_{if}} = -i\hbar \int \psi_f \frac{\partial \psi_i}{\partial X} dX$. Для того чтобы интеграл $P_{X_{if}}$ отличался от 0, функции ψ_f и ψ_i должны иметь разные четности. Аналогичные рассуждения справедливы и для других компонент матричного элемента оператора импульса, квадрат которого $|\vec{p}_{if}|^2 = |p_{X_{if}}|^2 + |p_{Y_{if}}|^2 + |p_{Z_{if}}|^2$. Если начальное *i*-состояние соответствует атомной *s*-функции, а конечное *f*состояние – *p*-функции, то $|\vec{p}_{if}|^2 \neq 0$, а переход называется *дипольно*- *разрешенным*. Для дипольно-разрешенных переходов $\left| \vec{p}_{if} \right|^2$ слабо зависит от волнового вектора \vec{k} , и поэтому $\left| \vec{p}_{if} \left(\vec{k} \right) \right|^2 \approx \left| \vec{p}_{if} \left(0 \right) \right|^2 \equiv \left| p_0 \right|^2$.

Таким образом, при прямых дипольно-разрешенных переходах имеем следующее выражение для коэффициента поглощения света:

$$\alpha(h\nu) = A_1 \sqrt{h\nu - E_g} \tag{3-16}$$

где $A_1 = \frac{2\pi e^2 (2m_r)^{3/2} |p_0|^2}{3m_0^2 n(hv) \varepsilon_0 ch^3 v}$ слабо зависит от частоты вблизи E_g .

Действительно, используя соотношение (3-15), можно записать: $A_1 = \frac{\pi e^2 (2m_r)^{3/2} f_{if}}{3m_0 n(h\nu) \varepsilon_0 ch^2} \propto \frac{f_{if}}{n(h\nu)}$. Обычно в полупроводниках показатель

преломления является слабо изменяющейся функцией *hv* вблизи E_g, поскольку в основном определяется поляризацией решетки и вкладом валентных электронов. Поэтому соотношение (3-16) хорошо описывает край поглощения прямозонных полупроводников при дипольно-разрешенных переходах.

В случае *дипольно-запрещенного перехода*, которым, например, является переход из *s*-состояния в *d*-состояние, имеем: $\left| \vec{p}_{if}(0) \right| \approx 0$, где

$$\left|\vec{p}_{if}(\vec{k} \approx 0)\right|^2 \approx k^2 p_1^2 \propto (h\nu - E_g)$$
, a $p_1^2 = \left|\frac{\partial^2 \vec{p}_{if}}{\partial \vec{k}^2}\right|_{\vec{k}=0}^2$. Отсюда получим

приближенное выражение для коэффициента поглощения света при прямых дипольно-запрещенных переходах:

$$\alpha(h\nu) = A_2 (h\nu - E_g)^{3/2}$$
(3-17)

где $A_2 \propto \frac{p_1^2}{v}$. Поэтому более точная спектральная зависимость коэффициента поглощения для запрещенных переходов в прямозонных полупроводниках имеет вид:

$$\alpha(h\nu) \propto \frac{\left(h\nu - E_g\right)^{3/2}}{\nu} \quad . \tag{3-17a}$$

§ 3.3. Поглощение света при непрямых переходах.

В некоторых полупроводниках, например, в Si, Ge, GaP и др., потолок валентной зоны и дно зоны проводимости расположены в различных точках \vec{k} -пространства, как схематично показано на рис. 3.6. Такие полупроводники называются *непрямозонными*. Запрещенная зона (непрямая) E_g , как и в



прямозонных материалах, соответствует минимальному зазору между С- и И-зонами. Однако, В непрямозонных полупроводниках при поглощении фотона с $h\nu \cong E_{o}$ энергией невозможен вертикальный переход (рассмотренный в п.3.1), но возможен непрямой

оптический переход $i \to f$, изображаемый наклонной стрелкой на упрощенной схеме E(k) (см. рис. 3.6). Для его описания используется теория возмущения 2-го порядка. Рассматривается переход в 2 этапа, включая промежуточное виртуальное состояние, а именно, процесс I: $i \to i' \to f$ или II $i \to f' \to f$. Виртуальные состояния i', f' характеризуются тем, что время их жизни τ достаточно мало, что может быть оценено, используя соотношение неопределенности Гейзенберга: $\tau \approx h/\Delta E$, где $\Delta E = E_{ii'} - hv \approx E_{g1} - hv$ имеет смысл разности от энергии реального перехода.

Рассмотрим подробнее процесс I (см. рис. 3.6). Переход $i \rightarrow i'$ является вертикальным, и его вероятность пропорциональна $|H_{ii'}|^2$ (см. § 3.2). Для фотонов с энергией $h\nu \leq E_{g1}$ такой переход, вообще говоря, запрещен из-за несохранения энергии. Однако, если состояние i' виртуальное, то переход возможен на временах $\tau \approx h/\Delta E$, где $\Delta E = E_{g1} - h\nu$. В целом, в процессе $i \rightarrow i' \rightarrow f$ энергия сохраняется, но для сохранения квазиимпульса необходимо участие фонона. При этом законы сохранения энергии и квазиимпульса имеют вид:

$$\mathbf{E}_f = h\mathbf{v} + \mathbf{E}_i \pm \mathbf{E}_{phon} \tag{3-18a}$$

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{k}_{phon} , \qquad (3-18b)$$

где E_{phon} и \vec{k}_{phon} – энергия и волновой вектор фонона. Отметим, что соотношение (3-18b) записано с точностью до вектора обратной решетки и в пренебрежении волновым вектором фотона, значение которого, как уже обсуждалось в п.3.1, $k_{phot} = 2\pi/\lambda \le 10^6$ см⁻¹ вплоть до УФ спектральной области, тогда как $k_{phon} \sim k_f, k_i \propto \pi/a_0 \sim 10^8$ см⁻¹.

Вероятность в единицу времени для перехода I может быть найдена по теории возмущения 2-го порядка и выражена следующим образом:

$$w_{if} \propto |H_{ii'}|^2 \cdot |H_{i'f}|^2 \frac{1}{(\omega - \omega_{ii'})^2},$$
 (3-19)

где $\omega_{ii'} = \frac{E_{i'} - E_i}{\hbar}$, $|H_{ii'}|$ – матричный элемент гамильтониана для вертикального оптического перехода $i \to i'$, рассчитываемого как в п.3.1, $|H_{i'f}|$ – матричный элемент гамильтониана электрон-фононного взаимодействия для перехода $i' \to f$.

Для процесса $i' \to f$ необходимо рассматривать возможность и поглощения ($\hat{H}_{i'f}^-$), и испускания ($\hat{H}_{i'f}^+$) фононов. Соответствующие матричные элементы переходов имеют вид:

$$\left|H_{i'f}^{-}\right|^{2} = BN_{phon}; \qquad \left|H_{i'f}^{+}\right|^{2} = B(N_{phon} + 1),$$
(3-20)

где В – константа, а $N_{phon} = \left(\exp\left(\frac{E_{phon}}{k_BT}\right) - 1\right)^{-1}$ – функция распределения

Бозе-Эйнштейна, описывающая заполнение фононных мод. Тогда из (3-20) получим:

$$\left|H_{i'f}^{-}\right|^{2} = \frac{B}{\exp\left(\frac{\mathbf{E}_{phon}}{k_{B}T}\right) - 1}; \qquad \left|H_{i'f}^{+}\right|^{2} = \frac{B}{1 - \exp\left(-\frac{\mathbf{E}_{phon}}{k_{B}T}\right)}$$
(3-20a)

Коэффициент поглощения $\alpha(hv)$ является суммой (интегралом) по всем парам состояний, удовлетворяющих условиям (3-18), и также как в случае прямых переходов (см. §3.1) может быть рассчитан с использованием соотношений (3-3) или (3-3а). Используя интегральное представление (3-3а), учитывая 2-х ступенчатость процесса (3-19) и возможности поглощения (α^{-}) или испускания (α^{+}) фононов, описываемые формулой (3-20), можно записать:

$$\alpha^{\pm}(h\nu) \propto \frac{\left|H_{ii'}\right|^2 \cdot \left|H_{i'f}^{\pm}\right|^2}{\left(\mathbf{E}_g - h\nu\right)^2} \int_{0}^{-(h\nu - \mathbf{E}g \pm \mathbf{E}phon)} \int_{0}^{n(\mathbf{E}_i)n(\mathbf{E}_f)d\mathbf{E}_i}, \quad (3-21)$$

где $\mathbf{E}_f = \mathbf{E}_i + h \mathbf{v} \pm \mathbf{E}_{phon}.$

Предполагая невырожденность полупроводника (соотношения (3-10а)), а также параболичность закона дисперсии (соотношение (3-11)), получим для плотностей исходных и конечных состояний:

$$n(\mathbf{E}_{i}) = N_{V}(\mathbf{E}_{i})f(\mathbf{E}_{i}) \approx N_{V}(\mathbf{E}_{i}) = \frac{1}{2\pi^{2}\hbar^{3}} \left(2m_{h}^{*}\right)^{3/2} \sqrt{-\mathbf{E}_{i}}$$
(3-22)

$$n(\mathbf{E}_{f}) = N_{C}(\mathbf{E}_{f}) \left(1 - f(\mathbf{E}_{f})\right) \approx N_{C}(\mathbf{E}_{f}) = \frac{1}{2\pi^{2}\hbar^{3}} \left(2m_{e}^{*}\right)^{3/2} \sqrt{\mathbf{E}_{i} - \mathbf{E}_{g} + h\nu \pm \mathbf{E}_{phon}}$$
(3-22a)

С учетом (3-22) можно взять интеграл в выражении (3-21):

$$\int_{0}^{-(h\nu - E_g \pm E_{phon})} \sqrt{E_i} \sqrt{E_i - E_g + h\nu \pm E_{phon}} dE_i = \frac{\pi}{8} (h\nu - E_g \pm E_{phon})^2$$
(3-22b)

Тогда получим для коэффициента поглощения света при поглощении фонона ($hv \ge E_g - E_{phon}$):

$$\alpha^{-}(h\nu) \propto B_{1} \frac{\left(h\nu - E_{g} + E_{phon}\right)^{2}}{\exp\left(\frac{E_{phon}}{k_{B}T}\right) - 1}$$
(3-23a)

и при испускании фонона ($h\nu \ge E_g + E_{phon}$):

$$\alpha^{+}(h\nu) \propto B_{1} \frac{\left(h\nu - E_{g} - E_{phon}\right)^{2}}{1 - \exp\left(-\frac{E_{phon}}{k_{B}T}\right)}$$
(3-23b)

Коэффициент *B*₁, рассчитанный с учетом путей поглощения I и II (см. рис.3.6), имеет вид:

$$B_{1} = \frac{e^{2} \left(m_{e}^{*} m_{h}^{*}\right)^{3/2}}{12\pi^{3} \hbar^{7} m_{0}^{2} n(h\nu) \varepsilon_{0} c \nu} \left[B_{C} \frac{\left|p_{ii'}\right|^{2}}{\left(E_{g1} - h\nu\right)^{2}} + B_{V} \frac{\left|p_{if'}\right|^{2}}{\left(E_{g2} - h\nu\right)^{2}}\right], \quad (3-23c)$$

где константы B_C и B_V определяются электрон-фононным взаимодействием в *C*-и *V*-зонах, соответственно. Обычно $E_{g2} - hv >> E_{g1} - hv$ и второе слагаемое в выражении (3-23с) будет много меньше первого, т.е. переход $i \to f' \to f$, дает малый вклад в полный коэффициент поглощения.

Следует подчеркнуть, что в диапазоне $E_g + E_{phon} > hv \ge E_g - E_{phon}$ коэффициент поглощения соответствует только процессам с поглощением фононов: $\alpha(hv) = \alpha^{-}(hv)$. Тогда как, для фотонов с $hv \ge E_g + E_{phon}$ данная величина есть сумма вкладов процессов с поглощением и испусканием фононов: $\alpha(hv) = \alpha^{-}(hv) + \alpha^{+}(hv)$. Вблизи непрямой запрещенной зоны спектральная зависимость коэффициента поглощения при непрямых переходах спрямляется в координатах $\sqrt{\alpha}$ и $h\nu$, как схематично показано на рис. 3.7.



Ввиду того, что вероятность поглощения фононов, пропорциональная их концентрации (см. формулу (3-20)), уменьшается с понижением температуры, коэффициент поглощения света с энергией фотонов $E_g + E_{phon} > hv \ge E_g - E_{phon}$ проявляет сильную температурную

зависимость, а именно: $\alpha^{-}(h\nu) \propto \left(\exp\left(\frac{E_{phon}}{k_{B}T}\right) - 1\right)^{-1}$. В частности, угол наклона зависимости $\sqrt{\alpha^{-}}(h\nu)$ уменьшается с понижением температуры, как

наклона зависимости $\sqrt{\alpha^{-}(h\nu)}$ уменьшается с понижением температуры, как показано на рис. 3.8.

§ 3.4. Особенности поглощения света в вырожденных полупроводниках; эффект Бурштейна-Мосса.

В предыдущих параграфах рассматривалось поглощение света в невырожденных полупроводниках, когда для всех фотонов с энергией $hv \ge E_g$ найдется пара электронных состояний, для которых исходное состояние всегда заполнено, а конечное всегда свободно, т.е. $f(E_i) \approx 1$, $f(E_f) \approx 0$.

В настоящем параграфе будет рассмотрен случай сильно вырожденного полупроводника, когда уровень Ферми располагается в разрешенной зоне.

Такой случай реализуется при сильном легировании или электронном возбуждении, например, оптическом, когда концентрация носителей заряда начинает превышать уровень ~10¹⁹ см⁻³.



Рассмотрим вырожденный прямозонный полупроводник *n*-типа, для которого учтем также вырождение его валентной зоны, т.е. ee расщепление на подзоны легких и тяжелых рис. 3.9). дырок (см. Очевидно, условие что $f(\mathbf{E}_f) \approx 0$ выполняется лишь для энергий фотонов hv, превышающих

некоторое пороговое значение $hv_1 > E_g$. Вообще говоря, существует два пороговых значения hv_1 и hv_2 , которые соответствуют переходам из подзон тяжелых и легких дырок, соответственно. Но ввиду того, что $hv_1 < hv_2$, а коэффициент поглощения возрастает с ростом hv, то обычно в эксперименте наблюдается порог hv_1 . Необходимо подчеркнуть, что в вырожденных полупроводниках оптический переход всегда происходит в точке $\vec{k} \neq 0$. В приближении параболичности зон можно записать для пороговой энергии фотона:

$$hv_1 = E_g + \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_r}$$
, (3-24)

где $k_F^2 = \frac{2m_e^*}{\hbar^2} (E_F - E_C) > 0$ в случае вырождения в **С**-зоне.

Тогда коэффициент поглощения может быть выражен следующим образом:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0(h\nu) \left(1 - f(\mathbf{E}_f) \right) \approx \alpha_0(h\nu) \left[\exp\left(-\frac{h\nu - \mathbf{E}_g + \mathbf{E}_C - \mathbf{E}_F}{k_B T} \right) + 1 \right]^{-1}, \quad (3-25)$$

где $\alpha_0(hv)$ – коэффициент поглощения света в невырожденном полупроводнике.

Таким образом, спектр поглощения вырожденного полупроводника подобен спектру поглощения в невырожденном полупроводнике, но его край сдвинут в область больших энергий. Сдвиг края поглощения в вырожденных полупроводниках в высокочастотную область спектра называется эффектом Бурштейна-Мосса

вырожденного полупроводника р-типа наряду с эффектом Для Бурштейна-Мосса возможны также внутризонные переходы между подзонами легких и тяжелых дырок, как показано на рис. 3.10. Поэтому наблюдается несколько порогов в спектре коэффициента поглощения. Переходы с порогами hv_3 и hv_4 являются внутризонными. Обычно $hv_4 > hv_3 << hv_2, hv_1 \approx E_g$, и $\alpha(hv) \neq 0$ при $hv_1 < E_g$, но край межзонного поглощения по-прежнему сдвинут в область больших энергий вследствие



эффекта Бурштейна-Мосса.

При непрямых переходах в полупроводниках вырожденных также имеет место эффект Бурштейна-Мосса. Однако вследствие вкладов различных процессов поглощения И испускания фононов сдвиг края выражен нен поглощения так явно, как при прямых переходах.

В непрямозонном полупроводнике *n*-типа край межзонного поглощения может быть рассчитан по следующей формуле:

$$\alpha(h\nu) \propto \int_{0}^{-(h\nu - \mathrm{E}g \pm \mathrm{E}phon)} \int_{0}^{(h\nu - \mathrm{E}g \pm \mathrm{E}phon)} \int_{0} \sqrt{\mathrm{E}_{i}(\mathrm{E}_{i} - \mathrm{E}_{g} + h\nu \pm \mathrm{E}_{phon})} d\mathrm{E}_{i}$$
(3-26)

Аналогично может быть рассчитан коэффициент поглощения при непрямых переходах в вырожденном полупроводнике *p*-типа. Однако, также как и при прямых переходах, дополнительный вклад дают внутризонные переходы между подзонами легких и тяжелых дырок.

Необходимо отметить, что наряду с эффектом Бурштейна-Мосса и внутризонными переходами коэффициент поглощения сильно вырожденного полупроводника может изменяться за счет уменьшения E_g , что вызвано, так называемой перенормировкой запрещенной зоны вследствие экранировки периодического потенциала кристаллической решетки плазмой носителей заряда. Данный эффект, как правило, наблюдается при очень больших концентрациях носителей заряда, превышающих уровень ~ 10^{20} см⁻³.

§ 3.5. Особенности Ван-Хова; понятие о модуляционной спектроскопии.

Полученные в предыдущих параграфах формулы для спектров поглощения были основаны на выражениях (3-5) и (3-9) для плотности состояний вблизи краев разрешенных зон, для которых предполагался параболический закон дисперсии $E(\vec{k}) \propto k^2$. При этом для вертикальных удается ввести оптических переходов комбинированную плотность состояний $N(h\nu)$ (3-12) и получить выражения для коэффициента поглощения $\alpha(h\nu)$ при разрешенных (3-16) и запрещенных (3-17) переходах. Эти выражения, строго говоря, справедливы лишь вблизи края поглощения, т.е. для $h\nu \cong E_g$. В общем случае спектры $N(h\nu)$ и, следовательно, $\alpha(h\nu)$ могут быть более сложными и даже немонотонными функциями $h\nu$, что зависит от вида законов дисперсии $E_V(\vec{k})$ и $E_C(\vec{k})$. Последние могут иметь точки симметрии, которые называются особыми (критическими) точками или особенностями Ван-Хова.

Выделяют два основных вида особенностей Ван-Хова, а именно:

• критические точки I-го рода, для которых $\vec{\nabla}_{\vec{k}} E_C(\vec{k}) = \vec{\nabla}_{\vec{k}} E_V(\vec{k}) = 0;$

• критические точки II -го рода, для которых $\vec{\nabla}_{\vec{k}} E_C(\vec{k}) = \vec{\nabla}_{\vec{k}} E_V(\vec{k}) \neq 0$.

Критические точки І-го рода отвечают экстремумам и седловым точкам зависимостей $E_V(\vec{k})$ и $E_C(\vec{k})$, тогда как критические точки ІІ-го рода соответствуют одинаковым градиентам энергетических зависимостей в \vec{k} - пространстве.

Для более детальной классификации критических точек обоих видов можно ввести функцию $E(\vec{k}) = E_C(\vec{k}) - E_V(\vec{k})$. Тогда вблизи критической точки можно записать:

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k}_c) + \sum_{j=1,2,3} \frac{\hbar^2 \Delta k_j^2}{2m_j} , \qquad (3-27)$$

где $\Delta \vec{k} = \vec{k} - \vec{k}_c$, а коэффициенты m_j могут иметь различные знаки. А именно возможны следующие случаи:

1) если $m_{1,2,3} > 0$, то точка называется M_0 , или *минимум*;

2) если $m_{1,2} > 0$, а $m_3 < 0$ то точка называется M_1 , или седловая;

3) если $m_{1,2} < 0$, а $m_3 > 0$ то точка называется M_2 , или седловая;

4) если $m_{1,2,3} < 0$, то точка называется M_3 , или максимум.

Наличие критической точки приводит к появлению особенностей в спектре комбинированной плотности состояний N(hv) и соответственно в спектре $\alpha(hv)$, т.к. $\alpha(hv) \propto N(hv)$. В частности, для точки M_0 имеет место расходимость производной N(hv):

$$\frac{dN(h\nu)}{d(h\nu)} \propto \frac{1}{\sqrt{h\nu - E_g}} \xrightarrow{h\nu \to E_g} \infty$$
(3-28)

Графики $N(h\nu)$ для критических точек различного типа схематично изображены на рис. 3.11.



При наличии 2-х близкорасположенных критических точек зависимости $N(h\nu)$ и $\alpha(h\nu)$ могут быть немонотонны, как показано на рис. 3.12.



Исследование особенностей Ван-Хова представляет значительный интерес, поскольку дает возможность сопоставить выводы зонной модели твердого тела и данные эксперимента. Прямое экспериментальное

обнаружение критических точек по спектрам поглощения или отражения полупроводника проблематично, поскольку последние, как правило, зависят от различных процессов взаимодействия света с веществом и представляют собой плавно меняющиеся функции. Для экспериментального исследования особых точек используют методы *модуляционной спектроскопии*, которые основаны на модуляции некоторым внешним воздействием диэлектрической проницаемости вещества, а, следовательно, и спектров $\alpha(hv)$ или R(hv). При этом обычно измеряется *разностный* или *дифференциальный спектр* (т.е. разность между модулированной и исходной величиной), что позволяет более отчетливо выявить особенности Ван-Хова.

Используются следующие основные способы модуляции оптических характеристик полупроводника: 1) электрическим полем, 2) светом, 3) теплом, 4) деформацией.

- 51 -

В зависимости от того, какая величина является непосредственно измеряемой, говорят 0 модуляционной спектроскопии отражения, некоторые пропускания, или поглощения. Рассмотрим наиболее распространенные методы модуляционной спектроскопии.

Спектроскопия электроотражения основана на модуляции коэффициента отражения полупроводника приложенным электрическим полем. Схематически данный метод изображен на рис. 3.13. Свет с интенсивностью $I_0(hv)$ отражается от поверхности образца, к которому через



прозрачный или полупрозрачный контакт (например, сетчатый электрод, электролит и т.п.) и обратный контакт приложено переменное (как правило, периодическое с некоторой частотой $\omega_{\rm m}$) напряжение

Рис.3.13

 $U_m(t)$. Приложенное напряжение изменяет (модулирует) поверхностное электрическое поле, что вследствие эффекта Франца-Келдыша приводит к модуляции оптических характеристик вещества, в частности, его коэффициентов отражения и поглощения (см. §4.3). В $I = I_0 + \Delta I (U(t)) \quad .$ интенсивность отраженный свет имеет результате Нормированный разностный сигнал $\Delta I / I_0$, детектируемый на частоте является сигналом электроотражения. Спектральная модуляции $\omega_{\rm m}$, зависимость $\Delta I / I_0(h\nu)$ дает возможность найти положение критических точек, поскольку в окрестности последних происходит наиболее сильная модуляция коэффициента отражения.

Другим весьма распространенным методом модуляционной спектроскопии является фотоотражение. Данный метод основан на модуляции коэффициента отражения полупроводника при интенсивном фотовозбуждении (см. рис. 3.14).

- 52 -



В методе фотоотражения для модуляции используется сильно поглощаемый свет, интенсивность которого $I_m(t)$ достаточна для изменения поверхностного электрическое поле вследствие экранирования возникающими при освещении неравновесными носителями заряда. Это приводит, как и в методе электротражения, к модуляции оптических характеристик приповерхностной области образца, что детектируется с использованием слабого пробного излучения с интенсивностью $I_0(hv)$. Типичный спектр электро- или фотоотражения схематически показан на рис. 3.15.

Наряду с перечисленными 2-мя методами существует также много других методов и разновидностей модуляционной спектроскопии, чему посвящено много специальной литературы (см. список рекомендованной литературы). Все они основаны на влиянии определенных периодических возмущений на оптические характеристики полупроводника. В частности, в методе *термоотражения* модуляция коэффициента отражения происходит вследствие нагрева (см. §4.2). В то же время, одними из самых распространенных методов являются электро- и, особенно, фотоотражение. Отметим, что преимуществом метода фотоотражения является то, что не требуются электрические контакты. Поэтому данный метод может быть использован при исследовании широкого класса материалов, в том числе атомарно-чистых поверхностей, тонких слоев и других низкоразмерных структур.

- 53 -

§ 3.6. Влияние примесей на энергетический спектр полупроводника.

Наличие примесей или дефектов структуры изменяет энергетический спектр полупроводника. Функция плотности состояний для образцов с различной концентрацией примеси N_t имеет вид, как схематично показано на рис. 3.16.



В отсутствие примесей и дефектов, т.е. при $N_t = 0$, плотность состояний в запрещенной зоне N(E) = 0, а вблизи края зоны следует корневому закону $N(E) \propto \sqrt{E}$ (см. §3.1).

При малой концентрации примеси и дефектов, когда $N_t << \left(\frac{1}{r_0}\right)^3, \left(\frac{1}{a_B^*}\right)^3$, где r_0 и a_B^* – радиус экранирования и боровский радиус примеси в полупроводнике, соответственно, в запрещенной зоне может появиться узкий, подобный δ-функции, уровень энергии.

Если $N_t \cong \left(\frac{1}{r_0}\right)^3$, то вследствие кулоновского взаимодействия между

примесями происходит, так называемое, классическое уширение примесного

уровня. Если же $N_t \cong \left(\frac{1}{a_B^*}\right)^3$, то вследствие туннелирования носителей

заряда между примесными состояниями происходит квантовое уширение последних, и образуется примесная зона. Квантовое уширение не всегда соответствует очень большим N_t , так как его условия зависят от величины

 $a_B^* = \frac{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon \hbar^2}{m^* e^2}$, а, следовательно, от значений диэлектрической проницаемости и эффективной массы носителей заряда в соответствующей зоне. Так, например, для Ge квантовое уширение уже заметно для $N_t \ge 10^{15} \, {\rm cm}^{-3}$.

При очень высоких уровнях легирования, когда $N_t > \left(\frac{1}{a_B^*}\right)^3$, происходит объединение примесной зоны и зон собственных состояний, а на краях последних образуются *хвосты плотности состояний*. В результате полупроводниковый кристалл начинает походить на неупорядоченный или аморфный полупроводниковый материал. Это происходит при

концентрациях примеси или дефектов $N_t > N_t^* = 3 \cdot 10^{10} \left(\frac{m^*}{m_0 \varepsilon} \right)^3 \text{ см}^{-3}$. Для

донорных примесей, имеющих, как правило, меньшие m^* , значения N_t^* меньше, чем для акцепторов. Так, например, для n-GaAs : $N_t^* = 5 \cdot 10^{16}$ см⁻³.

§ 3.7. Поглощение света в сильно легированных и неупорядоченных полупроводниках; правило Урбаха.

Рассмотрим особенности поглощения света в сильно легированных или дефектных полупроводниковых кристаллах, когда $N_t > N_t^*$. Плотность состояний в этом случае, как уже отмечалось выше, аналогична таковой для неупорядоченных, например, аморфных полупроводников. Основным отличием таких материалов от идеального полупроводникового кристалла является отсутствие запрещенной зоны энергий в строгом смысле этого понятия, в частности, наличие *хвостов плотности состояний* на краях валентной зоны и зоны проводимости.

Экспериментально была установлена следующая зависимость для хвостов плотности состояний :

$$N(E) \propto \exp\left(\frac{E}{E_0}\right)$$
 , (3-29)

где E₀ – характерная энергия, величина которой ~10 мэВ для многих материалов. При этом, для коэффициента поглощения имеет место следующая эмпирическая формула, которая носит название *правила Урбаха*:

$$\frac{d\ln(\alpha(h\nu))}{d(h\nu)} = \frac{1}{k_B T}$$
(3-30)

Другими словами, с понижением температуры возрастает угол наклона спектра поглощения в полулогарифмической шкале, как показано на рис. 3.17. Причина такой зависимости может быть связана с различными факторами, такими, как изменение заселенности хвостов плотности состояний и влияние тепловых

флуктуаций на их энергетический спектр. Экспоненциально зависимые от энергии хвосты спектра коэффициента поглощения вблизи края запрещенной зоны



- 56 -

часто называются урбаховскими хвостами.

Наличие урбаховских хвостов приводит к экспоненциальной зависимости края спектра поглощения:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu - E_g}{k_B T}\right) \quad , \tag{3-31}$$

где α_0 – некоторая константа размерности коэффициента поглощения.

Необходимо подчеркнуть, что выражения (3-30) и (3-31) являются следствием соотношения (3-29), то есть экспоненциального характера зависимости *N*(E) в области хвостов плотности состояний.

В сильнолегированных полупроводниках экспериментальное наблюдение урбаховских хвостов коэффициента поглощения затруднено



Рис. 3.18

вследствие их заполнения, т.е. не выполняется условия $f(E_i) \approx 1$, $f(E_f) \approx 0$, в результате чего оптический переход между хвостами зон невозможен (см. рис. 3.18 (а)). Кроме того, в этом случае наблюдение поглощения при $hv < E_g$ затруднено вследствие сдвига края поглощения в высокоэнергетичную область (эффект Бурштейна-Мосса, §3.4). Поэтому для экспериментального наблюдения хвостов спектра $\alpha(hv)$ в легированный полупроводник необходимо добавить компенсирующую примесь (см. рис. 3.18 (b)).

§ 3.8. Примесное поглощение в полупроводниках при малых концентрациях примеси.

Поглощение света с $hv < E_g$ в полупроводнике, легированном примесью с малой концентрацией $N_t << r_0^{-3}, (a_B^*)^{-3}$, хорошо описывается в предположении, что атомы примеси не взаимодействуют друг с другом и образуют узкие уровни в запрещенной зоне. Рассмотрим возможные оптические переходы в полупроводнике, содержащем донорные и акцепторные примеси с уровнями энергии E_D и E_A , соответственно (см. рис. 3.19).



Рис. 3.19

Если уровень Ферми расположен так, что акцепторные состояния заполнены электронами (или донорные – свободны), то возможны переходы *зонапримесь* с пороговой энергией $hv^* = E_g - E_A$ (или $E_g - E_D$), как показано на рис. 3.19(а). Условно указанные переходы будем обозначать как $E_A \to E_C$ (или $E_V \to E_D$).

Переходы зона-примесь с пороговыми энергиями $hv^* = E_A$ (или E_D) возможны при противоположном факторе заполнения примесных состояний (см. рис. 3.19(b)).

Так как примесь может образовывать состояния с набором уровней, включая основное и возбужденные состояния, то возможны внутрицентровые переходы, как показано на рис. 3.19(с). В этом случае в спектре поглощения обычно наблюдается система узких линий, переходящих в более широкую полосу поглощения.

Рассмотрим, чем определяется положение энергетических уровней примеси. Для *мелких примесей*, т.е. когда $E_t << E_g / 2$, обычно справедлива модель водородоподобного центра. В решении уравнения Шредингера для атома водорода делают замену $m_0 \rightarrow m^*$ и вводят диэлектрическую проницаемость \mathcal{E} . Это приводит к следующим собственным значениям для энергетических уровней примеси (система единиц СИ):

$$\mathbf{E}_{t}^{(l)} = \frac{e^{2}}{8\pi\varepsilon_{0}\varepsilon a_{B}^{*}} \frac{1}{l^{2}},$$
(3-32)

где l = 1,2,3,...- главное квантовое число, $a_B^* = \frac{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon \hbar^2}{m^* e^2} = a_B \varepsilon \frac{m_0}{m^*} -$ боровский радиус примеси в полупроводнике, $a_B = 0.053$ нм - боровский радиус в атоме водорода.

Для большинства полупроводников: $\varepsilon = 12 - 16$ (Si, Ge), $m^* \approx 0.2m_0$, следовательно: $a_B^* = 6 - 8$ нм, что намного больше постоянной решетки $a_0 \approx 0.5$ нм. Значение $E_t^{(l)}$ при l = 1, т.е. энергия основного состояния или потенциал ионизации примеси, часто называют энергией связи носителя заряда на примеси: $E_b = E_t^{(1)} = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 \varepsilon a_B^*}$. Для большинства полупроводников

 $E_b \cong 0.01 - 0.1 \ \text{B}.$

Волновая функция основного состояния носителя заряда, связанного на водородоподобной примеси, может быть представлена в виде:

$$\varphi_t(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi} \left(a_B^*\right)^{3/2}} \exp\left(-\frac{r}{a_B^*}\right)$$
(3-33)

или может быть разложена по блоховским функциям носителей заряда соответствующей зоны:

$$\psi_t(\vec{r},\vec{k}) = \sum_{\vec{k}} A(\vec{k}) u(\vec{r},\vec{k}) \exp\left(i\vec{r}\vec{k}\right), \qquad (3-34)$$



где функция $u(\vec{r}, \vec{k})$ периодична с периодом a_0 , а коэффициенты

$$A(\vec{k}) = \frac{8\sqrt{\pi}}{\sqrt{V}(a_B^*)^{5/2}} \left[k^2 + (a_B^*)^{-2}\right]^{-2} \text{ оп}$$

ределяются условием нормировки.

Из формулы (3-34) видно, что волновая функция ограничена по \vec{k} , а именно, основной вклад приходится на значения $k < (a_B^*)^{-1}$.

представление (3-

Используя

34) можно рассчитать вероятность оптического перехода примесь-зона (см. рис. 3.19(а)). Для этого запишем матричный элемент оператора возмущения:

$$\mathbf{H}_{tf}\Big|^{2} = \left| \langle \psi_{f}^{*} | \mathbf{H}_{tf} | \psi_{t} \rangle \right|^{2} = \left| \mathbf{H}_{if} \right|^{2} \frac{64\pi}{V(a_{B}^{*})^{5}} \left[k^{2} + (a_{B}^{*})^{-2} \right]^{-4}, \quad (3-35)$$

где $|H_{if}|^2$ дается выражением (3-14).

Хля переходов с акцепторного уровня в зону проводимости (переход $E_A \rightarrow E_C$ на рис. 3.19(а)) волновой вектор фотовозбужденного электрона будет определяться энергией фотона (см. рис. 3.20):

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} = h \nu - E_g + E_A \qquad (3-36)$$

Для вычисления коэффициента поглощения необходимо использовать соответствующую комбинированную плотность состояний:

$$N(h\nu) = N_t \frac{8\pi \left(2m_r^*\right)^{3/2}}{\hbar^3} \sqrt{h\nu - E_g + E_A}$$
(3-37)

Используя формулы (3-35) и (3-37), получим:

$$\alpha_{t}(h\nu) = \frac{N_{t}A_{t}\sqrt{h\nu - E_{g} + E_{A}}}{\left[1 + 2m_{e}^{*}(a_{B}^{*}\hbar)^{2}(h\nu - E_{g} + E_{A})\right]^{4}} , \qquad (3-38)$$

где $A_{t} = \frac{256\pi e^{2}(a_{B}^{*})^{3}(2m_{e}^{*})^{3/2}|p_{0}|^{2}}{3m_{0}^{2}n(h\nu)\varepsilon_{0}ch^{3}\nu}.$

Обычно знаменатель в выражении (3-38) близок к 1. Тогда можно записать:

$$\alpha_t(h\nu) \propto N_t \sqrt{h\nu - E_g + E_A} \quad , \qquad (3-38a)$$

то есть спектр примесного поглощения подобен краю межзонного поглощения, но сдвинут в низкоэнергетичную область на величину энергии



ионизации примеси.

Так концентрация как примеси обычно меньше, чем плотность состояний в зоне, абсолютные то значения $\alpha_t(hv)$ меньше, чем ДЛЯ В межзонных переходов. качестве примера на рис. 3.21 (в показан полу-

логарифмической шкале) спектр поглощения содержащего акцепторную примесь (N_A =4*10¹⁵ см⁻³) антимонида индия (*p*-InSb) при T=80 К. Видно, что примесное поглощение напоминает по форме спектра край межзонного поглощения, однако его абсолютная величина намного меньше.

Помимо рассмотренного примесного поглощения через мелкие уровни полупроводниках также возможно поглощение света на глубоких В примесных состояниях. Такие состояния уже нельзя описать водородоподобной моделью. Носители заряда глубоких уровнях на оказываются сильно локализованными. Величина a_B^* для таких состояний существенно меньше, чем для мелких уровней, а волновая функция носителей заряда строится из блоховских функций со значениями \vec{k} принадлежащим почти всей зоне Бриллюэна. Глубокие уровни имеют большое значение для процессов рекомбинации и излучения света в полупроводниках.

В полупроводниках и диэлектриках также могут существовать изолированные примесные состояния, для которых энергетический спектр лишь слабо зависит от свойств твердотельной матрицы. Указанные состояния, например, появляются при введении ионов редкоземельных и переходных металлов, таких, как Er, Eu, Yb, Cr, Nd и т.п. В частности, примеси Cr и Nd в прозрачных диэлектрических матрицах (гранат, стекло) используются в лазерах на рубине, аллюмо-итриевом гранате и стекле с неодимом, которые имеют большое практическое значение.

Другой практически важной примесью являются ионы эрбия, которые в твердотельной матрице характеризуются внутрицентровыми оптическими переходами в области 1.5 мкм, что соответствует области минимальных потерь оптоволоконных линий связи. Известно, ЧТО В прозрачных диэлектрических матрицах, например, в стекле, Er³⁺ возбуждается и излучает вследствие внутрицентровых переходов, параметры которых практически не зависит от свойств матрицы. На основе таких систем сконструированы лазеры и оптические усилители. Несколько иная ситуация реализуется для ионов Er³⁺, внедренных в полупроводниковую матрицу, например, в Si. В этом случае оптическое возбуждение происходит вследствие передачи энергии от электронного возбуждения матрицы посредством кулоновского взаимодействия. Это открывает широкие возможности интеграции таких систем в приборы и устройства, основанные на кремниевой электронике.

§ 3.9. Экситонное поглощение света в полупроводниках.

В полупроводниках и диэлектриках возможно поглощение света с энергией фотонов $hv < E_g$, которое не сопровождается появлением

- 62 -

Возникающее возбуждение свободных носителей заряда. является электрически нейтральным и может быть рассмотрено как квазичастица, экситоном (от английского слова "excitation"). Понятие называемая Я.И.Френкелем 1931 было впервые введено Г. В «экситон» В полупроводниках экситон был обнаружен в 1951 г. Е.Ф.Гроссом с сотрудниками.

В настоящее время различают 2 вида экситонов, которые могут существовать в объемных фазах полупроводников и диэлектриков, а именно:

– экситоны Френкеля, или экситоны малого радиуса r_{ex} ≤ a₀, где a₀ – постоянная решетки кристалла;

– экситоны Ванье-Мотта, или экситоны большого радиуса $r_{ex} >> a_0$.

Экситоны Френкеля – это сильно связанные экситоны, локализованные вблизи отдельных атомов. Такие экситоны наблюдаются в щеличногаллоидных кристаллах, в антрацене, твердом бензоле, молекулярных кристаллах.

Экситоны Ванье-Мотта – это слабо связанные экситоны, которые являются коллективными возбуждениями всего кристалла. Наблюдаются они, как правило, в полупроводниках. В дальнейшем мы будем рассматривать экситоны именно такого вида.

Для описания свойств экситона Ванье-Мотта рассмотрим задачу о поведении электрона и дырки, взаимодействующих кулоновскими силами. Тогда можно записать уравнение Шредингера:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h}\nabla_h^2 - \frac{e^2}{\eta\varepsilon|\vec{r}_e - \vec{r}_h|}\right] \Phi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = \mathrm{E}\Phi(\vec{r}_e, \vec{r}_h), \qquad (3-39)$$

где e – заряд электрона; m_e и m_h – эффективные массы электрона и дырки; \vec{r}_e , \vec{r}_h и ∇_e^2 , ∇_h^2 – соответствующие радиус-векторы и операторы Лапласа для электрона и дырки; $\Phi(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$ и G – волновая функция и полная энергия системы; ε – диэлектрическая проницаемость системы (на частотах ~ G/\hbar) и η – коэффициент, зависящий от системы единиц (СИ: $\eta = 4\pi\varepsilon_0$, СГС: $\eta = 1$). Введем радиус-вектора относительного положения электрона и дырки

 $\vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_h$ и их центра масс $\vec{R} = \frac{m_e \vec{r}_e + m_h \vec{r}_h}{m_e + m_h}$. Тогда уравнение (3-39) можно

переписать в виде:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2m_r}\nabla_r^2 - \frac{e^2}{\eta\varepsilon r}\right]\Phi(\vec{R},\vec{r}) = G\Phi(\vec{R},\vec{r}), \qquad (3-39a)$$

где $M = m_e + m_h$ - полная и m_r – приведенная ($m_r^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}$) эффективные массы экситона.

Последнее уравнение решается разделением переменных. Для этого представим волновую функцию в виде $\Phi(\vec{R}, \vec{r}) = \varphi(\vec{R}) \cdot \psi(\vec{r})$ и, подставляя его в (3-39а), получим:

$$-\frac{1}{\varphi(\vec{R})}\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2\varphi(\vec{R}) - \frac{1}{\psi(\vec{r})}\left[\frac{\hbar^2}{2m_r}\nabla_r^2 + \frac{e^2}{\eta\varepsilon r}\right]\psi(\vec{r}) = G , \qquad (3-39b)$$

где G = W + E - полная энергия.

Отсюда получим уравнения для соответствующих переменных:

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2\varphi(\vec{R}) = W\varphi(\vec{R})$$
(3-40)

$$-\frac{\hbar^2}{2m_r}\nabla_r^2\psi(\vec{r}) - \frac{e^2}{\eta\varepsilon r}\psi(\vec{r}) = \mathbf{E}\psi(\vec{r})$$
(3-41)

Отметим, что (3-40) – это уравнение для свободного движения частицы, решением которого является плоская волна $\varphi(\vec{R}) = A \exp(i\vec{k}_{ex}\vec{R})$, где волновой вектор центра масс экситона $k_{ex} = \sqrt{2MW} / \hbar$.

Уравнение (3-41) решается аналогично задаче об атоме водорода. Собственные значения (э*нергии экситонных уровней*) даются выражением:

$$E_n = \frac{e^2}{2\eta \epsilon r_{ex}} \frac{1}{n^2} = \frac{E_{ex}}{n^2} , \qquad (3-42)$$

где *n*=1,2,3,..., а *радиус* экситона равен:

$$r_{ex} = \frac{\eta \varepsilon \hbar^2}{m_r e^2} = a_B \varepsilon \frac{m_0}{m_r}$$
(3-43)

где *а*_{*B*} =0.053 нм – это боровский радиус в атоме водорода.

Используя *r*_{ex}, можно выразить энергию первого экситонного уровня, которая называется энергией связи экситона или экситонным ридбергом :

$$E_{ex} = \frac{e^2}{2\eta \varepsilon r_{ex}} \,. \tag{3-44}$$

Для большинства полупроводников (Si, Ge, GaAs,...) значение диэлектрической проницаемости достаточно велико: ε =11-16; приведенная эффективная масса мала: $m_r \approx 0.1 m_0$. Тогда, как следует из (3.43), r_{ex} =6-10 нм, т.е. $r_{ex} >> a_0$ (для с-Si: $a_0 = 0.5$ нм). Другими словами, экситон делокализован в пределах многих постоянных решетки кристалла.

Как следует из (3-44), энергия связи экситона зависит от эффективной массы и диэлектрической проницаемости полупроводника и лежит в диапазоне E_{ex}=2-15 мэВ, что меньше, чем энергия теплового движения при комнатной температуре (26 мэВ), и меньше энергий ионизации большинства донорных и акцепторных примесей. Это означает, что экситон в объеме слабосвязанным полупроводникового кристалла является достаточно образованием и должен эффективно диссоциировать при комнатной температуре. Однако, для многих полупроводников энергия связи экситонов может быть порядка 10 мэВ, например, в с-Si: E_{ex}=14 мэВ. Поэтому даже при комнатной температуре край собственного поглощения c-Si в значительной степени определяется экситонными эффектами. Но особенно заметно проявление последних при пониженных температурах, где они могут целиком определять оптические свойства полупроводников вблизи края запрещенной зоны. Роль экситонных эффектов возрастает в низкоразмерных полупроводниковых структурах, где Е_{ех} могут достигать значений порядка 100 мэВ и более, что будет обсуждаться в последующих разделах.

Приняв нулевое значение энергии вблизи потолка валентной зоны, получим выражение для полной энергии экситона:

$$G_n(\vec{k}_{ex}) = W(\vec{k}_{ex}) + E_n = E_g + \frac{\hbar^2 k_{ex}^2}{2M} - \frac{E_{ex}}{n^2}$$
(3-45)

Экситон, как 2-х частичное образование, является поправкой к одноэлектронному приближению при описании твердых тел. Поэтому закон дисперсии экситона (3-45) не может быть однозначно изображен на рассчитанной в одноэлектронном приближении зонной диаграмме. Тем не менее, для удобства, экситонную дисперсионную зависимость изображают



вблизи края зоны проводимости, как показано на рис. 3.22. Поглощение света очевидно начинается с энергий фотонов $hv_1 = E_g - E_{ex}$.

В прямозонных полупроводниках при достаточно низких температурах область экситонного поглощения может иметь вид серии линий (полос), соответствующих значениям *n*=1,2,3,.... Вследствие

теплового

движения электронов и дырок, что приводит к появлению экситонов с $k_{ex} \neq 0$, происходит уширение экситоных линий поглощения. В большинстве прямозонных полупроводников, например, в GaAs, ZnSe, обычно виден только первый соответствующий n=1(см. рис. 3.23). пик, Для непрямозонных полупроводников область экситонного поглощения еще более «размыта» вследствие вовлечения различных фононов, и наблюдается набор широких полос или ступеней для энергий фотонов $h\nu = E_g - E_{ex} \pm E_p$, где Е_{*p*} – энергия фонона (см. рис. 3.24).



Появление экситонов возможно также для дипольно-запрещенных переходов, которые становятся частично разрешенными для n=2,3,..., как, например, в закиси меди Cu₂O. Именно в этом материале впервые



наблюдались экситоны (Е.П.Гросс и др., 1952 г.). Дело в том, что в Cu_2O пик с n=1 отсутствует, что облегчает наблюдение линий с более высокими значениями n, имеющих вид, подобный атомной серии

(см. рис. 3.25).

Отметим, что выше были проанализированы лишь основные спектральные проявления экситонных процессов без учета их влияния на абсолютное значение коэффициента поглощения. Точный расчет последнего достаточно сложен. В то же время отметим, что вклад экситонных процессов приводит не только к появлению поглощения в области $hv < E_g$, но и к росту α для $hv \ge E_g$, поскольку учет кулоновского взаимодействия

фотовозбужденных носителей заряда приводит к усилению силы осциллятора соответствующего оптического перехода по сравнению со случаем чисто межзонных переходов.

§ 3.10. Экситонные комплексы и коллективные эффекты; фазовый переход Мотта в системе экситонов.

Кулоновское взаимодействие между фотовозбужденными электронами и дырками может приводить к возникновению не только изолированных свободных экситонов, но и их комплексов, некоторые их которых схематично показаны на рис. 3.26.



экситон



биэкситон (экситонная молекула)



трион (экситонный ион)



(на доноре)

ион

Рис. 3.26

Энергия связи биэкситона обычно меньше или порядка $E_{ex}/2$, тогда как энергия связи связанного экситона может намного превышать E_{ex} .

Рассмотрим теперь случай, когда концентрация экситонов N_{ex} достаточно велика, так что необходимо учитывать взаимодействие между ними. Тогда, помимо экситонных молекул, возможны коллективные виды возбуждения. Если $N_{ex} \ge r_{ex}^3$, что с учетом $r_{ex} \sim 10$ нм соответствует $N_{ex} \ge 10^{18}$ см⁻³, то происходит экранирование электрического поля в каждом экситоне окружающими экситонами. В результате возникает *неидеальный газ экситонов*. Рассматривая коллективные эффекты в неидеальном газе экситонов, следует принять во внимание, что изначально каждый экситон представляет собой связанное состояние 2-х фермионов (электрона и дырки) и поэтому может быть рассмотрен как бозе-частица. Поэтому принцип



запрета Паули не применим, и при увеличении N_{ex} , в принципе, возможна *бозе-эйнштейновская конденсация* в газе экситонов. Однако с ростом N_{ex} возрастает роль эффектов диэлектрического экранирования кулоновского

взаимодействия в экситоне. В результате при достаточно большой N_{ex} возможно разрушение связанного состояния электрона и дырки и образование электронно-дырочной жидкости (ЭДЖ), частицы в которой подчиняются статистике Ферми-Дирака. Переход от бозе-газа экситонов к фермиевской ЭДЖ – фазовый переход Мотта. Это фазовый переход 1-го рода, который возможен лишь при температурах ниже некоторой критической температуры $T_{\rm kp}$, что иллюстрирует фазовая диаграмма в координатах T и $N_{ex}^{-1/3}$ на рис. 3.27.

В диапазоне N_{ex} , промежуточном между бозе-газом экситонов и ЭДЖ возможно появление особого вида коллективных нефермиевских возбуждений – электронно-дырочных капель (ЭДК), которые были предсказаны Л.В.Келдышем в 70-х годах 20-го века. Возможность образования ЭДК может быть понята из рассмотрения зависимости полной энергии системы экситонов, нормированной на N_{ex} и E_{ex} , от среднего расстояния между экситонами, т.е. $N_{ex}^{-1/3}$, выраженного в единицах r_{ex} , а именно :

$$\mathbf{E} = \frac{1}{N_{ex}} \sum_{i=1}^{N_{ex}} \mathbf{E}_i \tag{3-46}$$

Последняя величина может быть представлена в виде суммы энергий кулоновского взаимодействия фермионов, обменного и корреляционных взаимодействий :

- 69 -

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{\phi e p M} + \mathbf{E}_{o \delta M} + \mathbf{E}_{\kappa o p p e \pi} \approx -\frac{B}{r} + \frac{A}{r^2} - C \quad , \tag{3-47}$$

где А, В и С – положительные константы.

Зависимость E(r), описываемая формулой (3-47), имеет вид, изображенный на рис. 3.28. При высоких концентрациях экситонов, когда $r/r_{ex} < 1$, образуется фермиевская ЭДЖ с положительной удельной энергией







§ 3.11. Взаимодействие света со свободными носителями заряда в полупроводниках.

В предыдущих параграфах рассматривались различные механизмы полупроводниках, поглощения света которые основывались В на квантовой зонной модели представлениях С учетом кулоновского взаимодействия между фотовозбужденными электронами и дырками. В тоже время, наличие достаточно большого числа свободных носителей заряда в сильно легированных или фотофозбужденных полупроводниках может приводить к процессам поглощения, которые характерны для металлов и хорошо описываются классической моделью Друде (см. §2.1). С точки зрения зонной теории твердого тела взаимодействие свободных носителей заряда со светом может быть представлено как внутризонный оптический переход (см. рис. 3.29). В этом случае при поглощении кванта света с энергией hv



носитель заряда переходит в более высокоэнергетичное состояние, обладающее, к тому же, иным значением квазиимпульса *ħk*.

Так как квазиимпульс фотона $p_{phot} = \frac{\hbar}{\lambda}$, где $\lambda \sim 10^{-4} \cdot 10^{-3}$ см, обычно намного меньше типичных значений для электронов и дырок ($p_e, p_h \propto \frac{\hbar}{a_0}$,

где $a_0 \sim 10^{-7}$ см), то для выполнения закона сохранения квазиимпульса необходимо участие третьей частицы. Такой частицей может быть фонон или атом примеси. В первом случае $\Delta \vec{k} = \vec{k}_{phon}$. Процесс взаимодействия фотона и носителя заряда при участии третьей частицы описываются теорией возмущения 2-го порядка, и поэтому обычно достаточно слабы по сравнению с прямыми межзонными переходами, описываемыми теорией возмущений 1го порядка. Однако в сильно легированных полупроводниках или в условиях значительной неравновесных носителей плотности плазмы заряда поглощение света на свободных носителях заряда может достигать значений ~10³-10⁴ см⁻¹. Поскольку квантово-механическое описание обсуждаемого поглощения является достаточно сложным и громоздким и, кроме того, зависит от механизма рассеяния фотовозбужденных носителей, то ниже будет приведен вывод выражения для коэффициента поглощения в рамках модели Друде. Для последней вид механизма рассеяния не важен, а получаемый вид спектра $\alpha(h\nu)$ хорошо согласуются С данными эксперимента, а также совпадает с квантово-механическими расчетами в области $hv \ll kT$, где энергия фотона много меньше энергии теплового возбуждения.

В рамках модели Друде (см. §2.1 и рис.2.2) рассмотрим движение свободного носителя с зарядом *q* в электрическом поле световой волны,

- 71 -
распространяющейся по оси *z* и имеющей вектор напряженности электрического поля вдоль оси *x*: $E_x = E_0 \exp(-i\omega t)$. Тогда уравнение движения имеет вид:

$$m^* \ddot{x} + \frac{m^*}{\tau} \dot{x} = qE_0 \exp(-i\omega t), \qquad (3-48)$$

где *m*^{*} и *q* – эффективная масса и заряд, *т* – время затухания (релаксации) импульса.

Решение уравнения (3-48) ищем в виде $x(t) = x_0 \exp(-i\omega t)$ и получим:

$$-m^{*}\omega^{2}x_{0} - i\omega\frac{m^{*}}{\tau}x_{0} = qE_{0}$$
(3-48a)

Из (3-48a) следует, что $x_0 = -\frac{qE_0}{m^*\omega(\omega + i\tau^{-1})}$.

Для связанного со смещением свободных носителей заряда дипольного момента единицы объёма получим:

$$P_{c 6 o \delta} = q N_q x_0 = -\frac{q^2 N_q E_0}{m^* \omega (\omega + i\tau^{-1})},$$
(3-49)

где N_q – концентрация носителей заряда.

Полная поляризации единицы объема содержит также вклад связанных (валентных) электронов P_{gan} и колебаний ионных остовов решетки P_{peu} :

$$P = P_{c \theta o \delta} + P_{\theta a \pi} + P_{p e u t}$$
(3-50)

Проанализируем диапазон частот $\omega >> \omega_{TO}, \omega_{LO}$, тогда можно пренебречь P_{peut} . Если, кроме того $\omega < E_g / \hbar$, то вклад валентных электронов может быть описан механизмом упругой поляризации, т.е. $P_{6an} = P_{ynp}$. Диэлектрическая проницаемость, соответствующая последнему механизму обычно обозначается $\varepsilon_{\infty} = 1 + \frac{P_{ynp}}{\varepsilon_0 E_0}$ и для большинства полупроводником является действительной величиной порядка 10-16, т.е. $\mathrm{Im}\varepsilon_{\infty} = 0$, $\mathrm{Re} \, \varepsilon_{\infty} >> 1$.

Тогда для полной комплексной диэлектрической проницаемости получим:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\infty} + \frac{P_{c \omega \delta}}{\mathcal{E}_0 E_0} = \mathcal{E}_{\infty} - \frac{q^2 N_q}{m^* \omega \mathcal{E}_0(\omega + i\tau^{-1})} = \mathcal{E}_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\tau^{-1})}, \qquad (3-51)$$

где плазменная частота $\omega_p^2 = \frac{q^2 N_q}{m^* \varepsilon_0}$

Разделяя действительную и мнимую части $\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 + i\mathcal{E}_2$, получим:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \tau^{-2}} = n^2 - \kappa^2 \quad , \tag{3-52}$$

$$\varepsilon_2 = \frac{\omega_p^2 \tau^{-1}}{\omega(\omega^2 + \tau^{-2})} = 2n\kappa, \qquad (3-53)$$

где $n + i\kappa = \tilde{n}$ – комплексный показатель преломления (см. § 1.2).

Для частот $\omega >> \tau^{-1}$ получим:

$$\varepsilon_1 = n^2 - \kappa^2 \approx \varepsilon_\infty - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2$$
 (3-54a)

$$\varepsilon_2 = 2n\kappa \approx \frac{\omega_p^2}{\omega^3 \tau}$$
 (3-54b)

Из последнего выражения найдем коэффициент экстинкции

$$\kappa = \frac{\varepsilon_2}{2n} \approx \frac{\omega_p^2}{2n\omega^3 \tau}$$
(3-55)

При условии $\omega > \omega_p$, т.е. вдали от плазменной частоты, из (3-54a) и (3-54b) следует, что действительная часть диэлектрической проницаемости много больше мнимой части: $\varepsilon_1 \approx \varepsilon_\infty >> 1 >> \varepsilon_2$. Поэтому показатель преломления

$$n = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \right)} \approx \sqrt{\varepsilon_{\infty}} \quad (\text{cm. §1.2}).$$

В результате из (3-55) получим:

$$\kappa \approx \frac{\omega_p^2}{2\sqrt{\varepsilon_\infty}\omega^3 \tau} \tag{3-56}$$

Тогда коэффициент поглощения (см. §1.2) равен:

$$\alpha = \frac{2\kappa\omega}{c} \approx \frac{\omega_p^2}{\sqrt{\varepsilon_{\infty}c\,\tau}} \frac{1}{\omega^2} \propto \frac{N_q}{\omega^2} \propto N_q \lambda^2 \tag{3-57}$$

Выражение (3-57) отражает характерную для Друде-модели спектральную зависимость поглощения на свободных носителях, а именно, возрастание поглощения с уменьшением частоты (ростом длины волны) света. Очевидно, что поглощение пропорционально концентрации носителей N_q .

Отметим, что квантово-механическое описание дает следующую частотную зависимость коэффициента поглощения для диапазона hv >> kT: $\alpha \propto N_q \lambda^{\beta}$, где $\beta > 1$ зависит от механизма рассеяния:

- $\beta = 1.5$ (рассеяние на *акустических фононах*);
- $\beta = 2.5$ (рассеяние на *оптических фононах*);

 $\beta = 3 \div 3.5$ (рассеяние на ионизованных примесях).

Видно, что вне зависимости от механизма рассеяния имеет место рост поглощения с длиной волны, что обусловлено уменьшением величин энергии и квазиимпульса, которые необходимо диссипировать при рассеянии. Как уже отмечалось, при $hv \ll kT$ квантово-механическое описание приводит к значениям $\beta \approx 2$, т.е. спектральная зависимость совпадает с выводом модели Друде.

Полученное приближенное соотношение (3-57) справедливо в области частот, удовлетворяющих условию: $\tau^{-1} << \omega_p < \omega << kT/\hbar$. Для частот, не ограниченных снизу значениями τ^{-1}, ω_p , но при условии $\omega_{TO}, \omega_{LO} < \omega$, очевидно, справедливо более общее выражение:

$$\alpha = \frac{2\kappa\omega}{c} = \frac{\omega}{cn(\omega)} \frac{\omega_p^2}{\omega} \frac{\tau^{-1}}{\omega^2 + \tau^{-2}} = \frac{\omega_p^2 \tau^{-1}}{cn(\omega)(\omega^2 + \tau^{-2})} = \frac{q^2 N_q \tau^{-1}}{c\varepsilon_0 m^* n(\omega)(\omega^2 + \tau^{-2})}, \quad (3-58)$$

где $n(\omega)$ - показатель преломления, зависящий, вообще говоря, от частоты. Если пренебречь данной зависимостью, то в области низких частот $\omega << \tau^{-1}$ коэффициент поглощения приблизительно является константой: $\alpha \approx \frac{q^2 N_q \tau}{c \varepsilon_0 m^* n}$

Для описания поглощения света на свободных носителях заряда в полупроводниках во всем спектральном диапазоне необходим точный учет вкладов поляризации решетки, а также процессов межзонного поглощения. Отметим также, что классическая модель Друде в принципе не позволяет получить выражение для оптических констант в полном спектральном диапазоне, поскольку данная модель и, в частности, формула (3-50), не удовлетворяет соотношениям Крамерса-Кронига (1-10), а значит, принципу причинности (см. §1.2). В тоже время, не смотря на свою приближенность, модель Друде имеет ясный физический смысл и позволяет легко получить выражения, хорошо согласующиеся с данными эксперимента по поглощению инфракрасного излучения во многих полупроводниках.

Модель Друде также успешно описывает коэффициент отражения полупроводников в ИК области спектра, что проанализируем подробнее. Напомним, что в случае нормального падения коэффициент отражения

дается формулой (см. §1.3):
$$R = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2}$$
.

В области низких частот $\omega << \tau^{-1}, \omega_p$ можно получить следующие выражения для действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости: $\varepsilon_1 \approx \varepsilon_{\infty} - \omega_p^2 \tau^2 = const$, $\varepsilon_2 \approx \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega} >> 1$. Для компонент комплексного показателя преломления $n = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}\right)}$ и

$$\kappa = \sqrt{\frac{1}{2} \left(-\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \right)}$$
 (см. §1.2) имеем: $\kappa, n \gg 1$, а значит

 $R \approx \frac{n^2 + \kappa^2}{n^2 + \kappa^2} = 1$. Это, так называемая, область *плазменного отражения*,

хорошо известная для металлов (см. §1.2).

Для частот $\omega \ge \omega_p >> \tau^{-1}$ можно получить следующие выражения для действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon_1 \approx \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \ge \varepsilon_\infty - 1 >> 1, \ \varepsilon_2 \approx \frac{\omega_p^2}{\omega^3 \tau} << 1.$$
 Тогда $\kappa = \sqrt{\frac{1}{2} \left(-\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \right)} \approx 0,$

а значит $R \approx \frac{\left(n-1\right)^2}{\left(n+1\right)^2}$. Если $n \to 1$, то $R \to 0$, т.е. наблюдается *минимум*

отражения. Это происходит при частотах, для которых справедливо выражение: $n^2 = \varepsilon_1 + \kappa^2 \approx \varepsilon_1 \approx \varepsilon_\infty - \left(\frac{\omega_p}{\omega_{\min}}\right)^2 = 1$, а значит значение

частоты минимума поглощения

$$\omega_{\min} \approx \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_{\infty} - 1}} \tag{3-59}$$

Соотношение (3-59) позволяет легко определить ω_p , а стало быть, и концентрацию носителей заряда, зная спектральное положение минимума в спектре коэффициента отражения. В качестве примера на рис. 3.30 приведены спектры $R(\lambda)$ для легированного акцепторной примесью кремния.



Отметим, что т.к. $\varepsilon_{\infty} = 10 \div 16$, то согласно соотношению (3-59) должно выполняться соотношение $\omega_{\min} < \omega_p$. Наличие плазменного минимума в отражении является характерной особенностью полупроводников, что связанно с достаточно большими значениями ε_{∞} вследствие вклада упругой поляризуемости материала.

§ 3.12. Взаимодействие света с фононами в полупроводниках.

При обсуждении взаимодействия света с колебаниями решетки в ионных кристаллах (§ 2.4) было получено выражение для диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) \left[1 + \frac{\omega_{TO}^2 - \omega_{LO}^2}{\omega^2 - \omega_{TO}^2 + i\omega\gamma} \right],$$

где ω_{TO} – частота поперечных оптических фононов, $\omega_{LO} \equiv \omega_{TO} \sqrt{\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)}}$ частота продольных оптических фононов, даваемая соотношением $\varepsilon(0) \equiv \varepsilon(\omega = 0)$ Лиддейна-Сакса-Теллера, И $\mathcal{E}(\infty) \equiv \mathcal{E}(\omega \to \infty)$ (статическая) низкочастотная И высокочастотная (оптическая) диэлектрические проницаемости. Данные соотношения также справедливы для полупроводников с ионностью связи, таких как соединения классов AIIIBV и AIIBVI, например, GaAs, GaP, InP, CdTe и др. Однако для большинства полупроводников различие $\varepsilon(0)$ и $\varepsilon(\infty)$ не столь значительно, как для диэлектриков с высокой ионностью связи, например, щелочногаллоидных кристаллов (KBr, LiF,...). Так, в частности, значение отношения $\sqrt{\varepsilon(0)/\varepsilon(\infty)}$ для GaAs и KBr составляет примерно 1.08 и 1.4, соответственно.

Для полупроводников, как и для диэлектриков, наблюдаются особенности в отражении и поглощении света с частотой близкой к ω_{TO} . Наиболее сильно отражение возрастает в области полосы остаточных лучей,

т.е. в диапазоне $\omega_{TO} < \omega < \omega_{LO}$. Указанные особенности хорошо объясняются классической моделью Лоренца (§ 2.4).

В рамках квантово-механического описания взаимодействия света с колебаниями решетки вводится понятие фононов как квантов колебания квазичастиц, обладающих решетки особого вида определенной дисперсионной зависимостью $\omega(\vec{k})$ (см. рис. 2.27). Область полосы остаточных лучей носит также название однофононного резонанса, поскольку может быть представлена как взаимодействие фотона и одного поперечного оптического фонона. При этом должны выполняться законы энергии $\omega_{phot} = \omega_{phon}$ и квазиимпульса $\vec{k}_{phot} = \vec{k}_{phon} \approx 0$. сохранения Последнее соотношение отражает факт малости волнового вектора фотона по сравнению с типичными значениями для фононов (§ 3.3).

Помимо однофононного резонанса возможно также взаимодействие света одновременно с несколькими фононами. Так, например, одновременное поглощение одного поперечного и одного продольного фононов описывается соотношениями: $\omega_{phot} = \omega_{TO} + \omega_{LO}$, $\vec{k}_{TO} + \vec{k}_{LO} \approx 0$. В материалах с высокой ионностью связи такие *многофононные процессы* менее вероятны по сравнению с однофононными. Однако в моноатомных полупроводниковых кристаллах, таких как с-Si и с-Ge, однофононный резонанс не наблюдается, и поэтому многофононные процессы определяют характер взаимодействия света с решеткой. В качестве примера на рис. 3.31 схематично изображен спектр решеточного поглощения монокристаллов кремния.

Помимо поглощения света на колебаниях регулярных атомов кристаллической решетки также возможен процесс поглощения на локальных колебаниях, связанных с дефектами и примесями. В объемных фазах чистых поглощение невозможно. Однако кристаллов такое В дефектных, сильнолегированных аморфных полупроводниках, или а также В низкоразмерных полупроводниковых структурах, например, в пористых полупроводниках, оно может являться доминирующим процессом в определенных спектральных областях, в частности, для частот $\omega < E_g / \hbar$.





На рис. 3.32 в качестве примера поглощения на локальных колебаниях показан спектр ИК-поглощения пористого кремния. Данный материал формируется электрохимическим травлением пластин с-Si в растворах плавиковой кислоты. При определенных режимах формирования пористый кремний представляет собой набор кремниевых остатков (нанокристалов), разделенных пустотами (порами), и характеризуется огромной удельной площадью поверхности до ~ 10^4 см²/г. Локальные колебания атомов H, O, C и др. на поверхности кремниевых нанокристаллов в данном материале дают

интенсивное полосы поглощение в диапазоне 0.01-0.5 эВ (указаны стрелками на рис. 3.32).

§ 3.12. Понятие о поляритонах и поляронах.

Поляритон – это квазичастица, представляющая собой связанное возбуждение, возникающее при взаимодействии света (фотонов) и колебаний решетки (фононов), экситонов или плазмонов.

Процесс возбуждения *поляритона фононного типа* может быть представлен как возникновение связанных колебаний электромагнитного поля световой волны и колебаний решетки. Поляритонная мода образуется на пересечении дисперсионных зависимостей для фотонов и фононов, т.е. колебаний с $k \approx k_{pl} = \omega_{TO} \sqrt{\varepsilon_{\infty}} / c$. При $k << k_{pl}$ и $k >> k_{pl}$ присутствуют раздельные фононы и фотоны. Поскольку в полярных диэлектриках и полупроводниках существуют как поперечные, так и продольные оптические фононы, то поляритонные дисперсионные зависимости имеют вид, как схематично показано на рис. 3.33.



Дисперсионные зависимости для поляритонов фононного типа получаются решением системы связанных уравнений для колебаний решетки и электрического поля в световой волне, что дает следующее выражение:

$$\omega^{2}(k) = \frac{1}{2} \left[\frac{c^{2}k^{2}}{\varepsilon_{\infty}} + \omega_{TO}^{2} + \omega_{pl}^{2} \pm \sqrt{\left(\frac{c^{2}k^{2}}{\varepsilon_{\infty}} - \omega_{TO}^{2} - \omega_{pl}^{2}\right)^{2} + \frac{4c^{2}k^{2}\omega_{pl}^{2}}{\varepsilon_{\infty}}} \right], \quad (3-60)$$

где частота поляритонной моды $\omega_{pl} = \omega_{TO} \sqrt{\varepsilon(0) - \varepsilon_{\infty}}$. Из последнего выражения видно, что в случае $\varepsilon(0) = \varepsilon_{\infty}$ поляритонная мода не возникает.

Поляритоны, связанные с *LO* и *TO* фононами, проявляются в процессах поглощения и рассеяния света и наблюдаются в полупроводниковых соединениях, например, в GaP, InP, CdS и др.

Поляритоны экситонного типа возможны в области частот и волновых векторов, близких к точке пересечения дисперсионных зависимостей для фотонов и экситонов, как показано на рис. 3.34. Такие поляритоны проявляются в виде поглощения и излучения света с энергией $\hbar \omega < E_g - E_{ex}$ и наблюдаются, например, в CdS при T=12 К.

Аналогично поляритонам фононного и экситонного типов можно построить дисперсионные зависимости для поляритонов, связанных с плазмонами и другими квазичастицами.



Рассмотренные выше поляритоны не следует путать с другими квазичастицами – *поляронами*, которые представляют собой свободные электроны с эффективной массой, увеличенной за счет поляризации среды. Для так называемых *малых поляронов* эффективная масса дается выражением:

$$m_{pol}^* = m_0 \left(1 + \frac{a_{pol}}{6} \right),$$
 (3-61)

где $a_{pol} = \frac{2eU_{pol}}{\hbar\omega_{LO}}$ - параметр, равный удвоенному числу продольных оптических фононов, приходящихся на энергию поляризационной потенциальной ямы U_{pol} . Для такого полупроводника, как с-Si известно, что $a_{pol} = 0$. В то же время, в GaAs $- a_{pol} = 0.6$, а в щелочно-галлоидных кристаллах $- a_{pol} = 2 \div 4$. Поляроны, как правило, не дают заметного вклада в оптические свойства твердых тел. В то же время, они определяют электропроводность многих ионных полупроводников и диэлектриков. В некотором смысле понятие полярона является поправкой к зонной теории твердого тела, необходимой при рассмотрении электрических свойств кристаллов со значительной степенью ионности химической связи.

Раздел 4. Изменение оптических свойств полупроводников при различных воздействиях

§ 4.1. Влияние давления

Кристаллическая решетка многих полупроводников обладает кубической симметрией. При произвольной деформации симметрия кубической решетки понижается, что приводит к смещению энергетических зон носителей заряда, и перераспределению последних между различными долинами. Это влияет оптические электронные свойства на И



полупроводниковых кристаллов.

Возможны два основных способа деформации кристалла:

(1) всестороннее

(гидростатическое) сжатие;(2) одноосное сжатие или растяжение.

Данные способы могут быть реализованы, как схематично показано на рис. 4.1. Смещение *i* – го экстремума энергетических зон при деформации в первом приближении может быть описано следующим выражением:

$$\Delta \mathbf{E}_i = C_i P \,, \tag{4-1}$$

где C_i – значение деформационного потенциала для i – го экстремума, P – механическое напряжение.

Рассмотрим вначале случай *гидростатического сжатия*. Изменение запрещенной зоны E_g зависит от того, в какой точке зоны Бриллюэна имеет место минимальный зазор между дисперсионными кривыми для дырок и электронов. Оказывается, что для полупроводников с кубической решеткой величины α_i близки для различных материалов и определяются лишь тем, для какой *i*-й точки они рассматриваются. Типичные значения для некоторых основных точек зоны Бриллюэна приведены в таблице:

Точка	Значение вектора <i>к</i>	$C_i = \frac{\partial E_g}{\partial P}, \ 10^{-11} \text{ sB/Ha}$
Г	<000>	12
X	<100>	-1.5
L	<111>	5

Для прямозонных полупроводников, например, GaAs, InP, CdTe и др., запрещенная зона соответствует Г-точке. Для непрямозонных Si и GaP – точке X, а для Ge – L-точке, как схематично изображено на рис. 4.2.



<u>Рис. 4.2</u>

При достаточно больших давлениях точка X может опуститься ниже точки Г. Так, например, в InP положение экстре-мумов зоны прово-димости в точках X и Г уравнивается при $P_{\text{крит}} = 40$ кбар = $4 \cdot 10^4$ атм = $4 \cdot 10^9$ Па. При $P > P_{\text{крит}}$ прямозонный (в нормальных условиях) полупроводник становится непрямозонным.

Для с-Si при $P > P = \frac{E_{g0}}{\alpha_x} = \frac{1}{1.5 \cdot 10^{-11}} \approx 6 \cdot 10^9 \ \Pi a \approx 60 \ \kappa \delta a p$ энергетический

зазор между валентной зоной и зоной проводимости исчезает и данный *полупроводник становится металлом*, что означает наступление фазового перехода Мотта. Микроскопической причиной такого фазового перехода является уменьшение расстояния между атомами в решетке кристалла. Заметим, что в случае фазового перехода Мотта в системе экситонов также определяющим является зависимость от расстояния между частицами.

Давление, изменяющее дисперсионные зависимости для электронов и дырок, меняет также абсолютные энергии мелких примесей и экситонов, связанных с соответствующими зонами и долинами. При этом, поскольку данные энергетические уровни смещаются вместе с краями соответствующей зоны, то существенного изменения энергии ионизации экситонов и примесей не происходит. С другой стороны, при смене точки абсолютного минимума с Х на Г изменение энергий ионизации будет происходить вследствие изменения эффективной массы носителей заряда.

В случае <u>одноосного сжатия (растяжения)</u> могут возникать более существенные изменения симметрии кристалла, чем при гидростатическом сжатии. В результате, при одноосной дефор-мации происходит расщепление электрон-ных и дырочных уровней энергии.

Рассмотрим в качестве примера с-Si, зона проводимости которого имеет **6** эквивалентных долин. При одноосном сжатии вдоль направления [001] соответствующий минимум зоны проводимости E_3 смещается вниз, а E_1 и E_2 – вверх по шкале энергий, ибо вдоль направлений [100] и [010] имеет место растяжение (см. рис. 4.3).



<u>Рис. 4.3</u>

Следовательно, с-Si при любом для деформации виде значение Eg уменьшается, И при достаточно больших Р фазовый возможен Мотта. переход Очевидно, ЧТО при переходе вещества из полупроводниковой в

металлическую фазу кардинальным образом изменяются оптические свойства. Так, для с-Si коэффициент отражения в видимой и ИК области возрастает с 30-35% до 80-90%, а коэффициент поглощения в широком спектральном интервале проявляет зависимость, характерную для модели Друде.

§4.2. Зависимость ширины запрещенной зоны от температуры

Увеличение температуры кристалла ведёт к его расширению и, следовательно, к смещению краёв энергетических зон. У большинства полупроводников ширина запрещённой зоны E_g уменьшается с ростом **T**, причём при **T**>**T**_D, где **T**_D – температура Дебая, эта зависимость – линейная. Существует следующая эмпирическая формула, описывающая зависимость E_g (**T**) в широком интервале температур:

$$Eg(T) = E_g(0) - \frac{AT^2}{T+B},$$
(4-2)

где E_g(0) – это величина E_g при T=0, а *A* и *B* – константы. Для наиболее распространённых полупроводников эти параметры приведены в Таблице:

Полупроводник	Е _g (0), эВ	$A \cdot 10^4, \ \frac{3B}{K}$	<i>B</i> , <i>K</i>
Ge	0.7412	4.56	210
Si	1.1557	7.02	1108
GaAs	1.5216	8.81	572



Зависимость, описываемую формулой (4-2), имеют большинство полупроводников вида AIV, AIIIBV, а также ряд полупроводников групп AIIBVI, например, CdTe, ZnS, ZnO, CdS. В частности, для монокристалла германия (c-Ge) зависимость $E_g(T)$ имеет вид, как показано на рис. 4.4.

Аномальную температурную зависимость имеют некоторые полупроводники из группы халькогенидов свинца: PbS, PbSe, PbTe. Эти полупроводники являются прямозонными с минимальным зазором в точке $L(\vec{k} = <111>)$ зоны Бриллюэна. Для этих полупроводников E_g возрастает с Т. Так, например, у PbS: $E_g(290K) = 0.41$ эB, $E_g(77K) = 0.31$ эB и $E_g(4K) = 0.29$ эB. Это свойство PbS используется в фотодетекторах на его основе.

Вследствие зависимости ширины запрещенной зоны при изменении температуры происходит изменение края оптического поглощения. Так, например, для прямых разрешённых переходов $\alpha(hv) \sim \sqrt{hv - E_g(T)}$ и,

следовательно, с понижением температуры происходит заметный сдвиг края α в сторону больших $h\nu$.

Для непрямозонных полупроводников температурная зависимость $\alpha(hv) \sim (hv - E_g(T) \pm hv_{phon})^2$ ещё более чувствительна к изменению температуры вследствие участия процессов с поглощением фононов (см. Раздел 3).

§ 4.3. Влияние электрического поля на поглощение света в полупроводниках; эффект Франца-Келдыша

Электрическое поле влияет на энергетический спектр носителей заряда в полупроводнике, что сказывается на вероятности и спектре оптического поглощения. Пусть тонкий с толщиной $d << L_{_{3\kappa p}}$ образец полупроводникового кристалла находится в однородном электрическом поле с напряжённостью \vec{E} . Потенциальная энергия носителя заряда (электрона или дырки) будет изменяться по закону

$$U(\vec{r}) = U_0(\vec{r}) + q\vec{E}\vec{r}, \qquad (4-3)$$

где $U_0(\vec{r})$ - периодическая с периодом решетки функция, соответствующая потенциальной энергии в случае $\vec{E} = 0$.

Если второе слагаемое в выражении (4-3) изменяется с координатой значительно медленнее, чем $U_0(\vec{r})$, то собственные значения энергии носителя имеют вид:

$$E(\vec{k}) = E_0(\vec{k}) + q\vec{E}\vec{r} , \qquad (4-4)$$

где $E_0(\vec{k})$ - зависимость энергии носителя заряда от волнового вектора (дисперсионная кривая) в отсутствие электрического поля.

Таким образом, в электрическом поле дисперсионные кривые зависят также от координаты. Пусть электрическое поле направлено по z. Тогда для электронов (q=-e) потенциальная энергия имеет вид:

$$E$$

 E_v
 E_g
 1
 z

Рис. 4.5

$$E(\vec{k}) = E_0(\vec{k}) - eEz$$
 (4-5)

То есть энергетические зоны не \vec{k} -пространстве, меняются В но происходит их наклон вдоль координаты z, как показано на рис. 4.5. Видно, что для полупроводника в электрическом отсутствует запрещённая зона поле энергий в привычном смысле этого

понятия, поскольку носитель заряда может туннелировать из валентной зоны в зону проводимости.

Вероятность туннелирования 1 \rightarrow 2 (см. рис. 4.5) зависит от ширины $\Delta z = \frac{E_g}{eE}$ и высоты E_g треугольного потенциального барьера и определяется выражением:

$$W = W_0 \exp(-\frac{E_0}{E})$$
 , (4-6)

где $E_0 = \frac{(8m_r^*)^{\frac{1}{2}} E_g^{\frac{3}{2}}}{3e\hbar}$ и m_r^* - приведенная эффективная масса.

Если $\mathbf{E}_{g} = 1 \, \Im B$, $m_{r}^{*} = 0.1 m_{0}$, то $E_{0} = 10^{7} B / cm$.

В полях $E \ge 0.1E_0 = 10^6 B / cm$ вероятность образования свободных электронов становится заметной. Данный эффект наблюдается экспериментально и называется эффектом Зинера.

Ширина барьера уменьшается при поглощении кванта с энергией hv и становится равной $\Delta z' = \frac{E_g - hv}{eE}$ (см. рис. 4.6).



Изменение коэффициента поглощения света в полупроводниках во внешнем электрическом поле вследствие туннелирования электронов при поглощении фотонов называется эффектом Франца-Келдыша.

В случае $h\nu \to E_g$ вероятность туннелирования может сильно

возрастать. Для $hv \le E_g$ справедливо следующее выражение:

$$W \sim \exp\left[-\frac{(8m_r^*)^{\frac{1}{2}}(E_g - hv)^{\frac{3}{2}}}{3e\hbar E}\right]$$
(4-7)

Расчёт коэффициента поглощения для прямых переходов при $hv < E_g$ даёт:

$$\alpha \approx \frac{AE_r^{\frac{3}{2}}}{\nu(E_g - h\nu)} \exp\left[-\frac{3}{4} \left(\frac{E_g - h\nu}{E_r}\right)^{\frac{3}{2}}\right],$$
(4-8)

где $E_r = \left(\frac{e^2 E^2 \hbar^2}{2m_r^*}\right)^{\frac{1}{3}}.$

Формула (4-8) справедлива для относительно слабых полей, для которых $E_r << E_g - hv$. Формулы (4-7)-(4-8) описывают эффект Франца-Келдыша, который обычно наблюдается, как изменение края поглощения $\alpha(hv)$, $\Delta R = \frac{\Delta R}{R}$



полупроводников в полях $E \ge 1 \kappa B / c_M$. Для прямых переходов этот эффект проявляется, как схематично показано на рис. 4.7. Видно, что для $hv > E_g$ величина $\alpha(h\nu)$ осциллирует. Это – так называемые осцилляции Франца-Келдыша, которые обычно наблюдаются В спектрах электро-И фотоотражения (рис.4.8). Напомним (см. Раздел 1), что при возникновении фотоотражения модулируется поверхностное электрическое поле. Так как коэффициент отражения R есть функция $\tilde{n} = n + i\kappa$, a $\alpha = 2\omega\kappa/c$, то модуляция α сопровождается модуляцией коэффициента отражения: $\Delta \alpha \propto \Delta \kappa \propto \Delta R$.

Следует подчеркнуть, что эффект Франца-Келдыша имеет важное значение при изучения оптических свойств полупроводников методами модуляционной спектроскопии электро- и фотоотражения. Используя теорию, описывающую данный эффект, по данным эксперимента можно находить не только значения энергии запрещенной зоны и других критических точек в зоне Бриллюэна, но и величину напряженности электрического поля в приповерхностной области полупроводника.

§ 4.4. Влияние магнитного поля на поглощение и преломление света в полупроводниках.

4.4.1. Изменение энергетического спектра и коэффициента поглощения

Квантово-механическое решение задачи о движении электрона в полупроводниках во внешнем магнитном поле \vec{B} , направленном вдоль оси \vec{z} , приводит к следующему виду дисперсионной зависимости:

$$\mathbf{E}_{n}^{\pm} = \mathbf{E}_{c} + \frac{\hbar^{2}k_{z}^{2}}{2m_{e}^{*}} \pm \frac{1}{2}\beta gB + \hbar\omega_{ce}(n + \frac{1}{2}) \quad , \tag{4-9}$$

где k_z – проекция волнового вектора электрона на направление магнитного поля, $\beta = \frac{e\hbar}{2m_0}$ - магнетон Бора, g – фактор Ланде, $\omega_{ce} = \frac{Be}{m_e^*}$ - циклотронная

частота для электрона. Отметим, что аналогичное выражение справедливо для *дырок*, в частности, их циклотронная частота равна $\omega_{ch} = \frac{Be}{m_{\star}^*}$.

Последнее слагаемое в соотношении (4-9) описывает квантование энергии носителя заряда при движении в плоскости, перпендикулярной направлению поля, а предпоследнее – энергию спинового магнитного момента. Следовательно, происходит перестройка энергетического спектра полупроводника в систему уровней Ландау. Если не учитывать движение носителя заряда в направлении оси z, то энергетический спектр превращается в, так называемую, «лестницу Ландау»:



<u>Рис. 4.9</u>

Отметим, что квантово-механическое рассмотрение значительно отличается от классического решения движения носителя заряда под действием силы Лоренца. В частности, в классическом решении: а) отсутствует нулевая энергия, б) движение по циклотронной орбите должно сопровождаться потерей энергии (излучением), в) отсутствует спиновое расщепление уровней энергии. Квантово-механическое рассмотрение является более полным и правильным, чем классическое, т.к. хорошо согласуется с экспериментом.

При учете свободного движения носителя заряда по направлению магнитного поля, пренебрегая спиновым расщеплением, картина

- 92 -

дисперсионных зависимостей выглядит, как показано на рис. 4.10. Правила отбора для переходов между электронными или дырочными уровнями Ландау задаются условием:

$$\Delta n = \pm 1, \tag{4-10}$$

которое соответствует так называемому *циклотронному резонансу*, хорошо известному в классической физике.



<u>Рис. 4.10</u>

Отметим, что в обычно достигаемых постоянных магнитных полях с индукцией B < 10 Тл циклотронный резонанс соответствует поглощению электромагнитного излучения СВЧ диапазона. В магнитных полях с В ~ 100 Тл, которые могут создаваться при использовании импульсных источников, циклотронный резонанс приводит к поглощению излучения в ИК области спектра.

Подчеркнем, что одним из главных эффектов при действии магнитного поля на полупроводник, является увеличение ширины его запрещенной зоны,

что проявляется в сдвиге края межзонного поглощения в сторону больших энергий на величину

$$\Delta E_g = \frac{1}{2}\hbar\omega_{ce} + \frac{1}{2}\hbar\omega_{ch} = \frac{1}{2}\hbar Be(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_n^*}) = \frac{Be\hbar}{2m_r^*} \quad , \tag{4-11}$$

где $m_r^{*-1} = m_e^{*-1} + m_n^{*-1}$ - приведенная эффективная масса.

Следовательно, увеличение E_g пропорционально *B* и обратно пропорционально m_r^* . Для энергий фотонов $hv \ge E_g + \Delta E_g$ спектр поглощения представляет собой «размытый» линейчатый спектр, как показано на рис.4.11.



Это – эффект магнитопоглощения или магнитоосцилляционный эффект, для наблюдения которого необходимо условие $h\omega_c >> kT$, то есть нужны низкие температуры T или высокие поля B.

Эффект магнито-поглощения легче наблюдать для прямых переходов. По зависимости положения *n*-го максимума от *B* можно с высокой точностью определять ширину запрещенной зоны для многих полупроводников. Например, для GaAs измерения дают зависимости, которые схематично показаны на рис. 4.12. Существенным достоинством обсуждаемого метода определения E_g является то, что в сильных полях точные измерения возможны даже при повышенных температурах. Так, при T=300 K были получены следующие значения, которые приведены в таблице ниже.



Полупроводник	Е _g (эВ)
	T=300 K
GaAs	1.43
Si	1.12
Ge	0.803

Таким образом, магнитное поле приводит к сдвигу края поглощения в высокоэнергетическую *сторону* (из-за увеличения E_g) и появлению осцилляций в области $hv \ge E_g$. Оба этих эффекта являются результатом квантования уровней энергии носителя заряда при движении в плоскости, перпендикулярной вектору \vec{B} , что означает изменение плотности состояний. Последняя для электрона в магнитном поле принимает следующий вид (без учёта спина):

$$N(E) = \frac{eB(2m_e^*)^{\frac{1}{2}}V}{4\bar{u}^2\hbar^2} \sum_n \left[E - (n + \frac{1}{2})h\omega_c\right]^{-\frac{1}{2}}$$
(4-12)

Видно, что N(E) сильно изменилась. Вместо характерной в отсутствие поля



<u>Рис. 4.13</u> - 95 - зависимости типа \sqrt{E} появилась зависимость вида $N \sim \frac{1}{\sqrt{E}}$.

Такое изменение *N*(E) свидетельствует о *понижении размерности* электронной подсистемы полупроводника в магнитном поле с 3D к 1D. Понять данный эффект можно, если учесть, что для носителей заряда свободное движение возможно только в направлении магнитного поля, тогда как в перпендикулярной ему плоскости оно квантовано.

4.4.2. Внутризонное поглощение и вращение плоскости поляризации.

Влияние магнитного поля на внутризонные оптические переходы удобно рассматривать, используя *квазиклассичекий подход (модель Друде-Лоренца*).

Пусть магнитное поле с индукцией *В* направлено по оси *z*, а падающая на полупроводник в направлении оси Ζ. электромагнитная плоская волна, поляризована ПО кругу. Представим напряженность электрического поля *Ё* световой волны в виде:

$$E_{\pm} = E_0 \exp\left[\pm i\omega \left(t - \frac{\tilde{n}_{\pm}z}{c}\right)\right],$$
(4-13)



где $\tilde{n}_{\pm} = n_{\pm} + i\kappa_{\pm}$ и знаки "+" и "-" соответствуют правой и левой поляризации света (см. рис. 4.14).

Уравнения движения носителя с зарядом q ($q=\pm e$) и массой m в электрическом поле с напряженностью \vec{E} и магнитном с индукцией \vec{B} могут быть записаны в виде:

$$\begin{cases} m^* \frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{m^*}{\tau} \frac{dx}{dt} = qE_0 \exp\left(-\frac{\omega\kappa_{\pm}}{c}z\right) \cos\left[\omega\left(t - \frac{n_{\pm}}{c}z\right)\right] + qB\frac{dy}{dt} \\ m^* \frac{d^2 y}{dt^2} + \frac{m^*}{\tau} \frac{dy}{dt} = \pm qE_0 \exp\left(-\frac{\omega\kappa_{\pm}}{c}z\right) \sin\left[\omega\left(t - \frac{n_{\pm}}{c}z\right)\right] - qB\frac{dx}{dt} \end{cases}$$
(4-14)

Умножим второе уравнение системы на мнимую единицу и введем комплексную амплитуду $\widetilde{S} = x + iy$. Тогда получим:

$$\widetilde{S} = \frac{qE_0}{m^*} \frac{exp\left[\pm i\omega(t - \frac{z\widetilde{n}_{\pm}}{c})\right]}{\omega^2 \pm i\frac{\omega}{\tau} \pm \omega\omega_c} \quad , \tag{4-15}$$

где $\omega_c = \frac{eB}{m^*}$ – циклотронная частота.

Далее, введём комплексную поляризацию среды $\tilde{P} = -qN\tilde{S}$, где N – концентрация носителей заряда, и получим:

$$\tilde{n}^2 = \mathcal{E} \approx \varepsilon(0) + \frac{\tilde{P}}{\varepsilon_0 E_0}, \qquad (4-16)$$

где первое слагаемое $\varepsilon(0) \equiv \varepsilon(B = 0)$ учитывает прочие механизмы поляризуемости среды, отличные от взаимодействия магнитного поля со свободными носителями заряда. Отметим, что $\varepsilon(0) = 1$ в отсутствие какихлибо процессов поляризуемости. Из соотношений (4-14)-(4.-16) получим:

$$\tilde{n}_{\pm}^{2} = \varepsilon(0) - \frac{Nq^{2}}{\varepsilon_{0}\omega \cdot m^{*}(\omega \pm i/\tau \pm \omega_{c})}, \qquad (4-17)$$

где $\tilde{n}_{\pm}^2 = n_{\pm}^2 - \kappa_{\pm}^2 + 2in_{\pm}\kappa_{\pm}$. Следовательно, комплексная диэлектрическая проницаемость $\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ имеет следующие компоненты:

$$\varepsilon_{1} = n_{\pm}^{2} - \kappa_{\pm}^{2} = \varepsilon_{1}(0) - \frac{Nq^{2}(\omega \pm \omega_{c})}{\varepsilon_{0}m^{*}\omega[(\omega \mp \omega_{c})^{2} + \tau^{-2}]}$$

$$\varepsilon_{2} = 2n_{\pm}\kappa_{\pm} = \varepsilon_{2}(0) \pm \frac{Nq^{2}}{\varepsilon_{0}m^{*}\omega\tau[(\omega \mp \omega_{c})^{2} + \tau^{-2}]}$$
(4-18)

Если n_{\pm} изменяется с ω слабо, $\varepsilon_2(0) \approx 0$, то κ_{\pm} имеет резонансную особенность при $\omega = \omega_c$. Это – *циклотронный резонанс*, уже обсуждавшийся выше. Отметим дополнительно, что резонансное возрастание поглощения электромагнитного излучения с $\omega \approx \omega_c$ наблюдается, если мало затухание: $\omega_c \tau >> 1$. Поэтому необходимо проводить эксперимент на образцах, содержащих минимальное число примесей и дефектов, при низких Т. Измерения циклотронной частоты позволяют определить эффективную массу:

$$m^* = \frac{eB}{\omega_c},\tag{4-19}$$

которая часто называется циклотронной массой.

Как следует из формул (4-17) и (4-18), в магнитном поле показатель преломления различается для право- и лево- циркулярно-поляризованного света. Из-за такого различия n_+ и n_- будет происходить поворот плоскости поляризации линейно-поляризованного света при распространении в веществе в магнитном поле – эффект Фарадея.

Величина угла поворота плоскости поляризации *θ* для образца толщиной *d* дается следующим выражением:

$$\theta = \Delta n d \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega d}{c} (n_- - n_+) = \frac{N e^3 B \lambda_0^2 d}{8\pi^2 c^3 \varepsilon_0 n(\lambda_0) m^*} \sim B \cdot N \cdot \lambda_0^2 \cdot d \quad .$$
(4-20)

Из последнего соотношения видно, что величина угла поворота плоскости поляризации пропорциональна индукции магнитного поля, концентрации носителей заряда, толщине образца и квадрату длины волны света. Квадратичная зависимость от λ_0 имеет то же происхождение, что и аналогичная зависимость для коэффициента поглощения на свободных носителях заряда (см. Раздел 2).

Раздел 5. Фотоэлектрические явления в полупроводниках § 5.1. Фотоэффект, максвелловское время релаксации, классификация фотоэлектрических явлений

Фотоэлектрическими называются явления, которые заключаются в изменении электрических свойств полупроводников под действием что большинстве случаев освещения, В вызвано появлением фотовозбужденных носителей заряда. Изучение этого класса явлений необходимо для понимания принципов работы приемников оптического излучения.

В основе большинства фотоэлектрических явлений лежит фотоэффект – появление свободных носителей заряда при освещении тел. Различают фотоэффект внутренний, когда свободные носители не покидают твердое тело, и внешний, при котором происходит вылет носителей заряда (электронов) из твердого тела. Мы будем главным образом рассматривать внутренний фотоэффект. При этом возможны два случая фотогенерации (фотовозбуждения) свободных носителей заряда, а именно, биполярная, когда появляются носители обоих знаков (т.е. и электроны и дырки), и монополярная, при которой появляются либо электроны, либо дырки. Схематически данные случаи показаны на рис. 5.1.



<u>Рис. 5.1</u>

Рассмотрим однородный полупроводник, в котором вдоль направления z падает световой поток с интенсивностью I_0 при z=0. При поглощении света его интенсивность на интервале dz изменяется на величину

$$dI = -\alpha I_0 \exp(-\alpha \cdot z) dz = -\alpha I dz$$
(5-1)

Произведение αI задает скорость убыли светового потока, а значит и темп генерации носителей заряда. Если размерность светового потока $[I_0]=cm^{-2}c^{-1}$, а коэффициента поглощения $[\alpha]=cm^{-1}$, то их произведение $[\alpha I]=cm^{-3}c^{-1}$ имеет размерность темпа генерации. Последний также зависит от квантового выхода фотоэффекта γ . В результате темп фотогенерации может быть записан в виде:

$$g \equiv \gamma \alpha I . \tag{5-2}$$

Величина $\gamma \ll 1$ при поглощении света в чистом собственном полупроводнике при $h\nu \ll E_g$. Однако, $\gamma \approx 1$ в случае $h\nu \ge E_g$ и $\gamma \gg 1$ в случае $h\nu \gg E_g$. В Случае мономолярной фотогенерации вводят, вообще говоря, различные квантовые выходы γ_n и γ_p для электронов и дырок, соответственно.

В дальнейшем будем полагать, что фотовозбужденные носители существуют в соответствующих зонах на временах, значительно превышающих времена их *термализации* (т.е. установления единой температуры в электронной и фононной подсистемах), которые составляют ~10⁻¹² с. Термализованные носители заряда ничем не отличаются от равновесных носителей.

В случае биполярной фотогенерации концентрации электронов и дырок в каждой точке полупроводника равны соответственно $n = n_0 + \Delta n$ и $p = p_0 + \Delta p$, где n_0 и p_0 – равновесные значения. Неравновесные носители заряда рекомбинируют со своими временами жизни. В стационарных условиях процесс генерации находится в равновесии с процессом рекомбинации, что в результате определяет стационарные значения Δn и Δp , которые, вообще говоря, могут быть не равны. Однако равными оказываются их скорости изменения во времени:

$$\frac{d\Delta n}{dt} = \frac{dn}{dt} = \frac{dp}{dt} = \frac{d\Delta p}{dt}.$$
(5-3)

После выключения возбуждения (*g* =0) указанные скорости определяются разностью скоростей (*темпов*) рекомбинации и тепловой генерации:

$$-\frac{dn}{dt} = B(np - n_0 p_0) = B(n_0 + p_0 + \Delta n)\Delta n, \qquad (5-4)$$

где В – некоторая константа.

При малом уровне возбуждения, когда $\Delta n \ll n_0$ из (5.4) получим:

$$\frac{dn}{dt} \approx -B(n_0 + p_0)\Delta n = -\frac{\Delta n}{\tau}, \qquad (5-4a)$$

где $\tau \equiv \frac{1}{B(n_0 + p_0)}$ – время жизни неравновесных носителей заряда.

Решением уравнения (5-4а), как известно, является экспоненциальная функция:

$$\Delta n = \Delta n(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \tag{5-5}$$

Таким образом, при малом уровне возбуждения избыточная концентрация носителей заряда уменьшается по экспоненциальному закону. Однако при высоком уровне возбуждения время жизни уже не является константой, и наблюдается более сложная зависимость $\Delta n(t)$ (см. §6.3).

Проанализируем случай монополярной генерации. Ее следствием является возникновение избыточной над равновесной концентрации носителей заряда одного знака. При пространственно неоднородном возбуждении избыточные носители будут диффундировать в области, где их концентрация ниже, что вызовет локальное нарушение электронейтральности образца, т.е. образование области объемного заряда с некоторой плотностью ρ . Возникшее в результате появления объемного заряда электрическое поле \vec{E} приведет к протеканию тока, плотность которого \vec{j} удовлетворяет уравнению непрерывности:

$$div\vec{j} = div(\sigma\vec{E}) = -\frac{\partial\rho}{\partial t}$$
(5-6)

где *о* – удельная электропроводность.

Электрическое поле и объемный заряд связаны между собой одним из уравнений Максвелла, а именно, уравнением Пуассона:

$$div\vec{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_0\varepsilon} \tag{5-7}$$

В случае $\sigma = const$ из уравнений (5-6) и (5-7) следует:

$$\sigma \frac{\rho}{\varepsilon_0 \varepsilon} = -\frac{\partial \rho}{\partial t} \tag{5-8}$$

Решением уравнения (5.8) является

$$\rho = \rho(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_M}\right) \tag{5-9}$$

где $\tau_M \equiv \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{\sigma}$ – диэлектрическое или максвелловское время релаксации. За данное время в среднем исчезает объемный заряд, вызванный избыточной концентрацией носителей. Величина τ_M обычно достаточно мала. Так, например, в с-Si, имеющем $\sigma = 1 \text{ Om}^{-1}\text{cm}^{-1}=100 \text{ Cm/m}$ (слаболегированный полупроводник) и $\varepsilon = 12$, величина $\tau_M = 10^{-12}$ с.

В дальнейшем, если специально не оговорено иначе, мы будем рассматривать фотоэлектрические явления на временах $t >> \tau_M$.

При любом фотогенерации виде конкретная реализация фотоэлектрических явлений зависит от степени однородности среды и фотовозбуждения, а также от наличия внешних возмущений, таких как электрические или магнитные поля. В этой связи перечислим некоторые наиболее важные частные случаи фотоэлектрических явлений В полупроводниках.

- 1. Фотовозбуждение в однородном материале в присутствии электрического поля это случай *фотопроводимости*.
- 2. Материал однороден, поля отсутствуют, но фотовозбуждение пространственно неоднородно, например, вследствие сильного

поглощения, тогда наблюдается диффузионная фото-ЭДС или ЭДС Дембера.

- 3. Материал неоднороден, например, присутствует граница раздела или поверхность, а фотовозбуждение однородно, тогда могут реализовываться как *фото-ЭДС (барьерная, вентильная, поверхностная*), так и фотогенерация тока.
- 4. Материал однороден, фотовозбуждение неоднородно, приложено магнитное поле, тогда наблюдается фотоэлектромагнитный (ΦЭМ) эффект.

Рассмотрим подробнее перечисленные виды фотоэлектрических явлений.

§ 5.2. Фотопроводимость

Фотопроводимостью (ФП) называется изменение проводимости полупроводника вследствие наличия фотовозбужденных носителей заряда. Величина ФП может быть записана в виде:

$$\Delta \sigma = e \left(\mu_n \Delta n + \mu_p \Delta p \right), \tag{5-10}$$

где e – заряд электрона, μ_n и μ_p – подвижности электронов и дырок, соответственно.

В любой точке полупроводника справедливы *уравнения непрерывности*, выражающие законы изменения заряда:

$$\begin{cases} \frac{dn}{dt} = g_n + \frac{1}{e} div \vec{j}_n - \frac{\Delta n}{\tau_n} \\ \frac{dp}{dt} = g_p - \frac{1}{e} div \vec{j}_p - \frac{\Delta p}{\tau_p}, \end{cases}$$
(5-11)

где g_n и g_p – темпы генерации , \vec{j}_n и \vec{j}_p – плотности токов, τ_n и τ_p – времена жизни для электронов и дырок, соответственно.

Совместно решая уравнения (5-10) и (5-11), можно рассчитать величины и времена жизни ФП для различных частных случаев.

5.2.1. Собственная фотопроводимость при однородном возбуждении.

ФП называется *собственной*, когда фотогенерация носителей заряда биполярна, то есть когда $g_n = g_n = g$. Пусть полупроводник однороден, и реализуется случай слабого поглощения: $\alpha z \ll 1$. Следовательно, происходит *однородная фотогенерация* носителей заряда, для которой можно принять: $div j_n = div j_p = 0$.

Тогда из (5-11) получим:

$$\begin{cases} \frac{dn}{dt} = g - \frac{\Delta n}{\tau_n} \\ \frac{dp}{dt} = g - \frac{\Delta p}{\tau_p} \end{cases}$$
(5-12)

Помножив первое уравнение на $e\mu_n$, а второе – на $e\mu_p$, и сложив их, получим:

$$\frac{d\Delta\sigma}{dt} = eg(\mu_n + \mu_p) - e\left(\frac{\Delta n\mu_n}{\tau_n} + \frac{\Delta p\mu_p}{\tau_p}\right)$$
(5-13)

Введем время релаксации фотопроводимости:

$$\tau_{PC} = \frac{\Delta \sigma / e}{\Delta n \mu_n / \tau_n + \Delta p \mu_p / \tau_p} = \frac{\Delta n \mu_n + \Delta p \mu_p}{\Delta n \mu_n / \tau_n + \Delta p \mu_p / \tau_p}$$
(5-14)

Тогда из (5.13) и (5.14) получим дифференциальное уравнение фотопроводимости:

$$\frac{d\Delta\sigma}{dt} = eg(\mu_n + \mu_p) - \frac{\Delta\sigma}{\tau_{PC}}$$
(5-15)

В стационарном случае, когда $\frac{d\Delta\sigma}{dt} = 0$ и $\tau_{PC} = const$, имеем:

$$\Delta \sigma^{st} = eg(\mu_n + \mu_p)\tau_{PC}$$
(5-16)

Так как, в стационарном случае: $\frac{dn}{dt} = \frac{dp}{dt} = 0$, то из (5-12) следует, что

 $\Delta n^{st} = g \tau_n$ и $\Delta p^{st} = g \tau_p$, а значит, согласно (5-14) получим:

$$\tau_{PC} = \frac{\tau_n \mu_n + \tau_p \mu_p}{\mu_n + \mu_p} = const$$
(5-17)

Приближенно можно полагать $\tau_{PC} = const$ и в нестационарных условиях, если $\Delta n \approx \Delta p$. Тогда на начальном участке возникновения ФП после начала действия прямоугольного светового импульса имеем:

$$\Delta\sigma(t) \approx \Delta\sigma^{st} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{PC}}\right) \right]$$
(5-18)

Тогда релаксация ФП после окончания действия достаточно длительного фотовозбуждения будет описываться экспоненциальным законом:

$$\Delta\sigma(t) \approx \Delta\sigma^{st} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{PC}}\right)$$
(5-19)

Схематично кинетики нарастания и релаксации ФП показаны на рис. 5.2.



Из выражения (5-17) следует, что τ_{PC} определяется большим из времен τ_n и τ_p . Другими словами, время спада ФП зависит от самых долгоживущих носителей заряда. Однако время нарастания ФП не зависит от времен рекомбинации τ_n и τ_p . Действительно, на временах $t \ll \tau_{PC}$, как следует из формул (5-16) и (5-18), имеем:

$$\Delta\sigma(t) \approx \Delta\sigma^{st} \frac{t}{\tau_{PC}} = eg(\mu_n + \mu_p)\tau_{PC} \frac{t}{\tau_{PC}} = eg(\mu_n + \mu_p)\cdot t$$
(5-20)

Используя выражение (5-2) получим:

$$\Delta \sigma(t) \approx e \alpha \mathcal{A} \left(\mu_n + \mu_p \right) \cdot t \tag{5-20a}$$

Таким образом, скорость нарастания ФП на начальном участке определяется интенсивностью светового потока, коэффициентом поглощения и подвижностями носителей заряда. Поэтому из кинетики ФП, зная α , *I* и μ_n , μ_p можно найти γ . Это используется на практике при изучении новых полупроводниковых материалов.

5.2.2. Собственная фотопроводимость при поверхностном возбуждении

Для расчета ФП в условиях сильного поглощения, когда фотогенерация происходит в приповерхностной области образца, необходимо учитывать *диффузию* и *поверхностную рекомбинацию* фотовозбужденных носителей заряда. Можно показать, что вследствие *амбиполярной диффузии* носители диффундируют как единое целое с *коэффициентом диффузии* $D = \frac{n+p}{p/D_n + n/D_p}$, где D_n и D_p – коэффициенты диффузии электронов и

дырок, соответственно.

При слабом возбуждении: $n \approx n_0$ и $p \approx p_0$. Следовательно, в полупроводнике *n*-типа: $D \approx D_p$, в полупроводнике *p*-типа: $D \approx D_n$, а в

собственном полупроводнике: $D \approx \frac{2D_n D_p}{D_n + D_p}$.

Коэффициент диффузии определяет *длину диффузии* носителей заряда $L = \sqrt{D\tau}$, где τ – время жизни носителей заряда.

Задачу о ФП в условиях поверхностного возбуждения и рекомбинации обычно рассматривают в 2-х предельных случаях, а именно: 1) $\partial u \phi \phi y suonho$ *толстых* образцов, когда толщина образца d >> L; 2) $\partial u \phi \phi y suonho-monkux$ образцов, когда *d* << *L*. Схематично освещаемый образец и обсуждаемые длины показаны на рис.5.3.

Проанализируем вначале случай диффузионно-толстого образца полупроводника *n*-типа. Тогда $D \approx D_p$, $L \approx L_p$ и $d >> L_p$. Пусть, кроме того, $\gamma \approx 1$, длина области пространственного заряда $l_{O\Pi 3} \ll d$, образец имеет вид параллелепипеда с размерами a, b >> d и освещается светом, падающем в направлении z, с энергией квантов $h\nu \ge E_g$ и интенсивностью I_0 . наблюдения ΦП При этом предполагаем, что приложенное для электрическое поле мало И направлено вдоль одной ИХ сторон параллелепипеда а, перпендикулярно направлению z (см. рис. 5.3). Тогда уравнение диффузии для неравновесных носителей заряда может быть записано в одномерном приближении в виде:

$$D_p \frac{d^2 \Delta p}{dz^2} - \frac{\Delta p}{\tau_p} + \alpha I \exp(-\alpha z) = 0$$
(5-21)

В приближении эффективной скорости поверхностной рекомбинации *S* граничные условия имеют вид:

$$D_p \left[\frac{d\Delta p}{dz} \right]_{z=l_{OII3}} = g_s - S\Delta p; \quad [\Delta p]_{z \to \infty} = 0, \tag{5-22}$$

где $g_s = \gamma \alpha I_0 \int_0^{l_{O\Pi 3}} \exp(-\alpha z) dz \approx I_0 (1 - \exp(-\alpha z))$ – полный темп генерации



носителей заряда на поверхности и в ОПЗ.

Величина стационарной ФП может быть найдена из следующего выражения, являющегося обобщением формулы (5-10),

Рис. 5.3
$$\Delta \sigma^{st} = e \left(\mu_n + \mu_p \right) \frac{b}{a} \int_0^d \Delta p(z) dz$$
(5-23)

Подставляя решение уравнения диффузии (5-21) с граничными условиями (5-22) в выражение (5-23), получим:

$$\Delta \sigma^{st} = e \left(\mu_n + \mu_p \right) \frac{b}{a} I_0 \tau_p \left\{ \frac{1 - \alpha^2 L_p^2 - \left[1 - 2\alpha^2 L_p^2 + aS\tau_p \right] \exp(-\alpha I_{O\Pi 3})}{\left(1 - \alpha^2 L_p^2 \right) \left(SL_p / D_p - 1 \right) \exp(-\alpha I_{O\Pi 3})} + \frac{1}{1 - \alpha^2 L_p^2} \right\}$$
(5-24)

Формула (5-24) позволяет рассчитать $\Delta \sigma^{st}$ при различных значениях *S* и α , как схематично показано на рис. 5.4 и 5.5. Из рис. 5.4 видно, что с ростом α , т.е. при увеличении $h\nu$, величина ФП меняется





немонотонно, достигая максимума и затем уменьшаясь тем быстрее, чем больше значение параметра $\frac{SL_p}{D_p}$, т.е. чем выше скорость поверхностной



рекомбинации и больше длина диффузии носителей заряда.

Как видно из рис. 5.5, в случае S = 0 величина $\Delta \sigma^{st}$ монотонно возрастает с ростом коэффициента поглощения, достигая



некоторого максимального значения, соответствующего полному числу падающих фотонов I_0 . В то же время при конечном значении S наблюдается максимум с последующим выходом на некоторое постоянное значение, не равное 0. При бесконечно большом значении S значение $\Delta \sigma^{st}$ с ростом коэффициента поглощения демонстрирует максимум с дальнейшим падением до 0.

Рассмотрим теперь случай $\partial u \phi \phi y зионно-тонкой$ пластины *n*-типа ($d \ll L_p$), для которой будем полагать одинаковую скорость поверхностной рекомбинации на обеих сторонах. Тогда величина ФП может быть выражена формулой, аналогичной (5-10) и (5-23):

$$\Delta \sigma^{st} = e \left(\mu_n + \mu_p \right) \frac{b}{a} g_s \tau_{eff} \quad , \qquad (5-25)$$

где эффективное время жизни дается выражением

$$\tau_{eff}^{-1} = \tau_p^{-1} + \frac{2S}{d}$$
(5-26)

Коэффициент 2 в выражении (5-26) отражает вклад обеих сторон пластины в темп безызлучательной рекомбинации. Формулы (5-25) и (5-26) показывают, что значение $\Delta \sigma^{st}$ снижается с ростом *S* и уменьшением *d*. При достаточно высокой *S* получим согласно (5-19), что $\tau_{eff} \approx \frac{d}{2S}$, т.е. $\Delta \sigma^{st} \propto S^{-1}$.

Скорость поверхностной рекомбинации можно представить в виде $S = N_s \sigma V$, где $N_s, \sigma u V$ – поверхностная плотность центров безызлучательной рекомбинации, сечение захвата и тепловая скорость носителей заряда, соответственно. Поэтому при большой плотности поверхностных дефектов ФП диффузионно-тонких образцов $\Delta \sigma^{st} \propto N_s^{-1}$. Таким образом, измеряя время жизни и величину ФП можно судить о числе поверхностных дефектов.

5.2.3. Примесная фотопроводимость

Данный вид ФП возникает при монополярной фотогенерации носителей заряда в несобственных полупроводниках, т.е. когда энергия падающих на образец фотонов удовлетворяет условию: $E_{C}-E_{D} \le h\nu < E_{g}$ либо $E_{A}-E_{V} \le h\nu < E_{g}$ (см. рис. 5.1). Напомним, что энергии ионизации мелких примесных состояний могут быть рассчитаны по формуле $E_{t}=13.6 \cdot m^{*}/(m_{0}\epsilon^{2})$ (эВ) и составляют порядка 5-40 мэВ для большинства материалов. Поэтому примесная ФП обычно наблюдается при поглощении света ИК-диапазона.

Рассмотрим слабо легированный полупроводник *n*-типа, когда примеси $N_D \ll (r_0)^{-3}, (a_B^*)^{-3}$, где r_0 и a_B^* – радиус концентрация экранирования боровский радиус примеси в полупроводнике, И соответственно (см. §3.6). Внутренний фотоэффект очевидно возможен при взаимодействии света с неионизованными примесями. Так как сечение поглощения фотона примесным атомом обычно весьма мало, то хорошим является рассмотрение однородной фотогенерации приближением С коэффициентом поглощения в виде:

$$\alpha = \sigma_D (N_D - n_0 - \Delta n), \tag{5-27}$$

где σ_D – сечение поглощения фотона (обычно $\sigma_D \sim 10^{-15}$ см²).

С учетом (5.2) и (5.27) получим для темпа генерации:

$$g = \gamma I \sigma_D (N_D - n_0 - \Delta n) \tag{5-28}$$

Вероятность процесса рекомбинации пропорциональна концентрации носителей заряда $n = n_0 + \Delta n$ и ионизованных доноров, которая также равна *n*. Поэтому для темпа рекомбинации можно записать:

$$I_r = B\left(n^2 - n_0^2\right) = B\left(2n_0\Delta n + (\Delta n)^2\right),$$
(5-29)

где В – константа.

Введем время жизни фотовозбужденных носителей заряда (см. §6.4):

$$\tau \equiv \frac{\Delta n}{I_r} = \frac{1}{B(2n_0 + \Delta n)},\tag{5-30}$$

Обозначив $\tau_0 = \frac{1}{2n_0 B}$, перепишем формулу (5.30) в виде:

$$\tau = \tau_0 \frac{1}{1 + \Delta n / (2n_0)},\tag{5-30a}$$

и получим, используя соотношение (5-29), выражение для темпа рекомбинации в виде:

$$I_r = \frac{\Delta n}{\tau} = \tau_0^{-1} \Delta n \left(1 + \frac{\Delta n}{2n_0} \right), \tag{5-30b}$$

Поскольку в условиях равновесия: $I_r = g$, то из (5-28) и (5-30b) получим квадратное уравнение для определения концентрации фотовозбужденных носителей заряда:

$$\gamma I \sigma_D \left(N_D - n_0 - \Delta n \right) = \tau_0^{-1} \Delta n \left(1 + \frac{\Delta n}{2n_0} \right)$$
(5-31)

При малом уровне фотовозбуждения ($\Delta n << n_0$) выражение (5-31) сводится к виду:

$$\gamma I \sigma_D (N_D - n_0) \approx \tau_0^{-1} \Delta n \tag{5-31a}$$

Откуда получим:

$$\Delta n \approx \gamma I \sigma_D \tau_0 (N_D - n_0) \tag{5-31b}$$

Следовательно, ФП при монополярной генерации может быть записана в виде:

$$\Delta \sigma = e\mu_n \Delta n \approx e\gamma I \sigma_D \tau_0 (N_D - n_0)$$
(5-32)

Из последнего соотношения видно, что фиксированной концентрации примеси примесная ФП максимальна при минимальной равновесной концентрации носителей заряда, что очевидно возможно либо при низких температурах («вымораживание» примесных состояний) либо при введении компенсирующих примесей.

§ 5.3. Фотовольтаические эффекты

Фотовольтаические эффекты заключаются в появлении фото-ЭДС при освещении полупроводника. Подобные эффекты реализуются при наличии неоднородности материала или фотовозбуждения. Рассмотрим некоторые наиболее важные фотовольтаические эффекты.

5.3.1. Фото-ЭДС Дембера

Данный вид фото-ЭДС возникает при биполярной фотогенерации носителей заряда ($hv > E_g$) в условиях сильного поглощения, когда выполнено условие $\alpha^{-1} \ll d$. Причиной появления фото-ЭДС Дембера является различие коэффициентов диффузии (подвижностей) фотовозбужденных электронов и дырок. Отметим, что данная фото-ЭДС появляется после освещения на временах порядка максвелловского времени релаксации и является основной причиной явления *амбиполярной диффузии*. Действительно, электрическое поле разделившихся зарядов вызывает протекание дрейфового электрического тока, в результате чего потоки электронов и дырок выравниваются, и фотовозбужденные носители обоих



знаков движутся как единое целое вглубь образца на расстояние порядка длины амбиполярной диффузии L (см. п.5.2.2). Рассмотрим образец толщиной d >> L, на который падает сильно поглощаемый свет ($hv > E_g$). Возникающий градиент концентрации носителей заряда инициирует процесс диффузии. Обычно

в полупроводниках $D_n > D_p$, поэтому

диффузионный поток электронов опережает поток дырок, и, как следствие, возникает разделение зарядов (см. рис. 5.6).

Уравнения для плотностей токов носителей можно записать в виде:

$$\begin{cases} j_p = \sigma_p E_C - eD_p \frac{dp}{dz} \\ j_n = \sigma_n E_C + eD_n \frac{dn}{dz} \end{cases},$$
(5-33)

где $\sigma_p = en\mu_n$ и $\sigma_n = ep\mu_p$ – удельные проводимости для электронного и дырочного токов, E_C – кулоновское поле разделившихся вследствие диффузии электронов и дырок. Складывая уравнения в системе (5.33), получим плотность полного тока:

$$j = j_p + j_n = \sigma \left[E_C + \frac{e}{\sigma} \left(D_n \frac{dn}{dz} - D_p \frac{dp}{dz} \right) \right],$$
(5-33a)

где $\sigma = \sigma_p + \sigma_n = p\mu_p + n\mu_n$. Второе слагаемое в квадратных скобках выражения (5-33a) имеет смысл напряженности электрического поля сторонних сил диффузионного происхождения:

$$E_D \equiv \frac{e}{\sigma} \left(D_n \frac{dn}{dz} - D_p \frac{dp}{dz} \right)$$
(5-34)

Фото-ЭДС Дембера равна интегралу от поля сторонних сил:

$$V_{D} \equiv \int_{0}^{d} E_{D}(z) dz = \int_{0}^{d} \frac{D_{n} \frac{dn}{dz} - D_{p} \frac{dp}{dz}}{n\mu_{n} + p\mu_{p}} dz$$
(5-35)

Далее будем предполагать достаточно высокий уровень возбуждения и отсутствие преимущественного захвата носителей какого-либо типа. Кроме того, будем пренебрегать изгибом зон в приповерхностной области. Тогда можно полагать, что $dn \approx dp$, и, используя соотношение Эйнштейна $(D = \frac{k_B T}{e} \mu)$, преобразуем формулу (5-28) к виду:

$$V_D \approx \int_0^d \frac{D_n - D_p}{n\mu_n + p\mu_p} \frac{dp}{dz} dz = \frac{k_B T}{e} \frac{\mu_n - \mu_p}{\mu_p} \int_p^{p_0} \frac{dp}{n\mu_n / \mu_p + p}$$
(5-36)

В выражении (5-29) учтено, что на вследствие условия *d* >> *L* на обратной стороне пластины концентрация носителей заряда равна равновесной.

Введем новую переменную $\eta = p + nb$, где $b = \mu_n / \mu_p$. Очевидно, что $d\eta = dp + dnb = dp(1+b)$. Тогда из (5-36) получим:

$$V_D \approx \frac{k_B T}{e} \frac{b-1}{b+1} \int_{p+nb}^{p_0+n_0 b} \frac{d\eta}{\eta} = \frac{k_B T}{e} \frac{b-1}{b+1} \ln\left(\frac{p_0+n_0 b}{p+n b}\right)$$
(5-37)

Можно также представить фото-ЭДС Дембера как функцию уровня возбуждения в приповерхностной области:

$$V_D \approx -\frac{k_B T}{e} \frac{b-1}{b+1} \ln \left(1 + \Delta p \frac{1+b}{p_0 + n_0 b} \right)$$
 (5-37a)

Из выражения (5-30а) видно, что при высоких уровнях возбуждения имеет место логарифмическая зависимость V_D от уровня возбуждения (см. рис. 5.7). Знак «минус» в выражении (5-37а) отражает полярность фото-ЭДС Дембера, которая отрицательна относительно освещаемой поверхности.



Величина фото-ЭДС Дембера в большинстве полупроводников обычно достаточно мала при непрерывном освещении. Так, при T=300 K, $\frac{k_BT}{e}=0.026$ B, а значит $V_D \sim 10^{-2}$ B. Однако при интенсивном фотовозбуждении μ_p величина V_D может достигать

материалов с большим различием μ_n и μ_p величина V_D может достигать 0.1-0.5 В. Так, например, в *c-Si* : *b*≈3 и при наносекундном лазерном облучении могут достигаться уровни возбуждения $\Delta p \sim 10^{19}$ см⁻³, а значит для собственного или слаболегированного материала ($p_0, n_0 \sim 10^{13} \cdot 10^{14}$ см⁻³): $V_D =$ 0.2-0.3 В при комнатной температуре. Как видно из формулы (5-37а), с ростом температуры величина V_D линейно возрастает. Однако параметр *b* также зависит от температуры, что определяет более сложную температурную зависимость фото-ЭДС Дембера.



что на поверхности полупроводников присутствуют заряженные поверхностные состояния, что причиной изгиба является энергетических 30H В приповерхностной области и связанного с ним встроенного электрического Ha поля. рис. 5.8 в качестве примера изображена схематично поверхностного картина изгиба зон и напряженности

встроенного электрического поля E_i (сплошные жирные линии) в невырожденном полупроводнике *n*-типа. В равновесии заряд поверхностных состояний компенсирован зарядом области пространственного заряда (ОПЗ). При поглощении света в ОПЗ возникающие носители заряда разделяются в поле E_i , что приводит к экранированию данного поля и уменьшению изгиба зон.

Поверхностной называется ϕ ото-ЭДС, возникающая при разделении фотовозбужденных носителей заряда в электрическом поле приповерхностной области полупроводника. Величина поверхностной фото-ЭДС V_S , очевидно, зависит от концентрации фотовозбужденных носителей заряда, но не может превышать исходный изгиб зон $e \varphi_0$.

Для количественного определения поверхностной фото-ЭДС удобно ввести безразмерный поверхностный потенциал $Y = \varphi \frac{e}{k_B T}$. Интегрируя равнение Пуассона (5-7), получим:

$$\frac{dY}{dz} = \frac{2}{L_i} F(Y, \zeta, \delta), \qquad (5-38)$$

где $L_i = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon k_B T}{e^2 n_i}}$ – дебаевская длина экранирования в собственном полупроводнике, n_i – концентрация носителей заряда в собственном полупроводнике, $\zeta \equiv \frac{p_0}{n_i} = \frac{n_i}{n_0}$ – степень несобственности полупроводника, $\delta = \frac{\Delta n}{n_i} = \frac{\Delta p}{n_i}$ – уровень фотовозбуждения (инжекции), а функция $F(Y, \zeta, \delta)$ пропорциональна величине заряда в ОПЗ ($F = \frac{Q}{n_i L_i}$) и равна

$$F(Y,\zeta,\delta) = \sqrt{\zeta(e^{-Y}-1) + \zeta^{-1}(e^{Y}-1) + (\zeta-\zeta^{-1})Y + \delta(e^{-Y}+e^{Y}-2)}$$
(5-39)

Если $\delta = 0$, то $Y = Y_0$ и $F = F_0 = \sqrt{\zeta \left(e^{-Y_0} - 1\right) + \zeta^{-1} \left(e^{Y_0} - 1\right) + \left(\zeta - \zeta^{-1}\right) Y_0}$. Следовательно, получим:

$$F^{2} - F_{0}^{2} = \delta\left(e^{-Y} + e^{Y} - 2\right)$$
(5-40)

Выражение (5-40а) часто записывают в виде так называемой формулы Джонсона:

$$\frac{\Delta n}{n_i} = \frac{F^2 - F_0^2}{e^{-Y} + e^Y - 2}$$
(5-40a)

Если известны Δn и Y_0 , то формулы (5-40) или (5-40а) позволяют рассчитать значение Y, а значит и определить величину поверхностной фото-ЭДС:

$$V_S = \left(Y_0 - Y\right) \frac{k_B T}{e} \tag{5-41}$$

Максимальное значение $V_S \approx \varphi_0$ достигается при достаточно высоких уровнях инжекции, которые для невырожденных полупроводников составляют $\Delta n/n_i = 10^3 \cdot 10^4$, а для сильнолегированных материалов даже превышают указанные значения. Схематично зависимость величины поверхностной фото-ЭДС от уровня инжекции представлена на рис. 5.8.



5.3.3. Барьерная (вентильная) фото-ЭДС в р-п-переходе

Данный вид фото-ЭДС наблюдается при разделении фотовозбужденных носителей заряда в электрическом поле *p*-*n*-перехода. Возникающая при разделении заряда разность потенциалов V уменьшает высоту барьера до уровня $\Phi_B - eV$ (см. рис. 5.9). Вольт-амперная характеристика *p*-*n*-перехода описывается уравнением:



$$I = I_0 \left[1 - \exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) \right] \quad ,$$

(5-42)

где I_0 – ток насыщения, обусловленный тепловой генерацией носителей, а положительные значения V соответствуют прямому смещению.

Пусть имеет место однородная фотогенерация носителей заряда. В этом случае избыточные электроны и дырки «втягиваются» в область p-n-перехода с расстояний порядка длин диффузии L_n и L_p . В результате, *ток короткого замыкания* равен:



$$I_{K3} = Aeg_s \left(L_n + L_p \right), \qquad (5-43)$$

где А – площадь *p-n*-перехода, *g_s* – темп поверхностной генерации (см. п.5.2.2).

Если *p-n*-переход замкнут на некоторую нагрузку, то протекает ток:

$$I = I_{K3} + I_0 \left[1 - \exp\left(\frac{eV}{k_BT}\right) \right]$$
(5-44)

С учетом (5-43) получим различные зависимости I(V) в темновых условиях и при фотовозбуждении (рис. 5.10).

При разомкнутой внешней цепи получим *напряжение холостого хода*, являющееся количественной мерой барьерной фото-ЭДС:

$$V_{0} = \frac{k_{B}T}{e} \ln\left(\frac{I_{K3}}{I_{0}} + 1\right) = \frac{k_{B}T}{e} \ln\left(g_{s} \frac{Ae(L_{n} + L_{p})}{I_{0}} + 1\right)$$
(5-45)

Зависимости I_{K3} и V_0 от g_s имеют вид, как показано на рис. 5.11. Видно,



что фототок в *p-n*-переходе зависит линейно интенсивности освещения (в OT пренебрежении нелинейными механизмами рекомбинации), а напряжение холостого И фото-ЭДС хода демонстрируют сублинейную зависимость с выходом на некоторые стационарные значения, ограниченные, очевидно, величиной барьера.



Спектральные характеристики барьерной фото-ЭДС для каждого конкретного полупроводника определяются спектром коэффициента поглощения $\alpha(hv)$, величиной скорости поверхностной рекомбинации и эффектом Франца-Келдыша, изменяющем спектр $\alpha(hv)$ в электрическом

поле. Для уменьшения потерь вследствие поверхностной рекомбинации используют гетеро-*p*-*n*-переходы (см. рис. 5.12).

В гетеропереходе свет с энергией $h\nu < E_{g1}$ не поглощается В широкозонной приповерхностной области. Следовательно, отсутствует поверхностная рекомбинация на освещенной поверхности. В такой структуре наиболее эффективно используются фотоны $E_{g2} < hv < E_{g1}$ С Гетеропереходы используются для уменьшения потерь на поверхностную рекомбинацию В некоторых видах E_{g2} солнечных Помимо элементов. $E_{\rm F}$ солнечных элементов барьерная фото-

ЭДС является основой функционирования фотодиодов, применяемых для детектирования оптического излучения.



5.3.4. Фото-ЭДС на барьере Шоттки

На контакте полупроводника с металлом может образовываться любо



Рис. 5.13

омический контакт (когда носители могут беспрепятственно заряда проникать из одной области в другую), либо барьер Шоттки. В случае существует последнем барьер потенциальный $\Phi_{\rm R}$ ДЛЯ электронов (см. рис. 5.13). При фотовозбужденных разделении носителей заряда в электрическом поле барьера Шоттки возникает барьерная (вентильная) фото-ЭДС.

Для описания вольт-амперной характеристики барьера Шоттки в полупроводниках с высокой подвижностью (например, в GaAs, Ge, Si) применима термоэлектронная теория, согласно которой справедлива следующая зависимость для плотности тока:

$$j = j_0 \left[1 - \exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) \right] \quad , \tag{5-46}$$

где



 $j_0 = A^* T^2 \exp\left(-\frac{e\Phi_B}{k_B T}\right)$

и *А^{*}* – эффективная постоянная Ричардсона.

Для наблюдения фото-ЭДС на барьере Шоттки металлический контакт должен быть полупрозрачным. При этом возможны два пути фотогенерации

носителей заряда, а именно: процесс (1), для которого энергия поглощаемых фотонов $h\nu > E_g$, и процесс (2), при котором $e\Phi_B < h\nu < E_g$ (см. рис. 5.13). Механизм (1) аналогичен рассмотренному выше для барьерной фото-ЭДС на (2) *р-п*-переходе (см. п.5.3.2). Процесс имеет обычно меньшую эффективность, чем (1), поскольку при фотовозбуждении носителей заряда в металле весьма значительны конкурирующие процессы безызлучательной рекомбинации, а также захват носителей на локализованные состояния на границе раздела металл/полупроводник. Типичная спектральная зависимость фототока при освещении барьера Шоттки представлена на рис. 5.14.

фоточувствительности при $hv >> E_g$ Снижение вызвано влиянием поверхностной рекомбинации.

Использование барьеров Шоттки позволяет существенно расширить диапазон фоточувствительности фотодиодов и фотоэлементов в ИК-область спектра. Кроме того, такие фотодетекторы могут быть выполнены в виде приборов большой площади и поэтому могут быть использованы при регистрации слабых потоков оптического, рентгеновского и у-излучений.

5.3.5. Фотоэлектромагнитный эффект

Фотоэлектромагнитный (ФЭМ) эффект заключается в появлении фото-ЭДС при освещении полупроводника сильно поглощаемым светом в





присутствии магнитного поля. Сторонними силами при этом являются силы Лоренца, действующие на диффундирующие вглубь образца неравновесные носители заряда. Схематично возникновение ФЭМ эффекта можно представить, как изображено на рис. 5.15.

Действие силы Лоренца на диффундирующие электроны и дырки приводит к появлению проекций их потоков \vec{j}_n и \vec{j}_p на направление у. Данные проекции для электронного и дырочного токов складываются. Это обуславливает большую величину ЭДС при ФЭМ эффекте.

Введем холловские углы для электронов и дырок: $tg \theta_p = \mu_p B$ и $tg\theta_n = \mu_n B$, где μ_p и μ_p – соответствующие холловские подвижности. Проекция плотности тока на направление у равна:

$$j_y = \sigma E_y + j_y^{K3} , \qquad (5-47)$$

где $j_y^{K3} = j_p^{K3} + j_n^{K3} - диффузионный ток короткого замыкания (<math>E_y$ =0).

В слабых магнитных полях, когда выполнено условие $|tg \theta_{p,n}| \approx \theta_{n,p} \ll 1$, а также в отсутствие прилипания ($\Delta n = \Delta p$) и малом уровне возбуждения (величины *D* и τ не зависят от *x*) можно получить:

$$j_{y}^{K3} \approx eL \frac{g_{s}}{1 + SL/D} \theta = eL \frac{g_{s}}{1 + SL/D} (\mu_{n} + \mu_{n})B$$
, (5-48)

где $\theta = \theta_n + \theta_p$.

Величина возникающей на боковых поверхностях полупроводниковой пластины разности потенциалов зависит от величины тока короткого замыкания и сопротивления нагрузки *R*₀:

$$V_0 = i_y^{K3} R_0 = A j_y^{K3} R_0 , \qquad (5-49)$$

где А – площадь боковой поверхности.

Спектральная зависимость ФЭМ эффекта имеет некоторое отличие от спектра фотопроводимости, выражающееся, в частности, в том, что величина фотоотклика (фото-ЭДС и фототок) в ФЭМ эффекте спадает более резко при уменьшении энергии фотонов (уменьшении α), как показано на рис. 5.16. Это связано с тем, что для ФЭМ эффекта важен градиент концентрации фотовозбужденных носителей заряда.



Рис. 5.16

Оценки величины ФЭМ эффекта, например, для Ge при T=300 K дают: $V_0 \sim 1$ B в полях B=1 Tл. Отметим, что в больших полях необходимо учитывать зависимость коэффициента и длины диффузии от *B*.

Раздел 6. Эмиссия излучения из твёрдых тел § 6.1. Тепловое излучение

Тепловое излучение возбуждается тепловым движением атомов и молекул. Спектральная плотность энергии излучения абсолютно черного тела в состоянии термодинамического равновесия даётся формулой Планка:

$$\rho_E(\lambda) = \frac{2\pi c^2 h}{\lambda^5} \cdot \left[\exp\left(\frac{hc}{k_B T \lambda}\right) - 1 \right]^{-1}, \tag{6-1}$$

где размерность $[\rho_E(\lambda)] = Bm/M^3$. На рис. 6.1 в логарифмическом масштабе



показаны спектры $\rho_E(\lambda)$ при разных температурах. Видно, Т=300К при что тепловое излучение ИК приходится на диапазон $\lambda \approx 10$ ÷30 µm. Спектральную плотность энергии можно также

представить в зависимости от частоты, для чего учтем сохранение энергии в каждом спектральном интервале:

$$\rho_E(\lambda)d\lambda = \rho_E(\nu)d\nu \implies \rho_E(\nu) = \rho_E(\lambda)\frac{d\lambda}{d\nu} \quad , \tag{6-2}$$

где $\left[\rho_E(\nu)\right] = \mathcal{A}\mathcal{H}^2$. Так как $\lambda = c/\nu$, то получим:

$$\frac{d\lambda}{d\nu} = -\frac{c}{\nu^2} \Longrightarrow \rho_E(\nu) = \rho_E(\lambda) \frac{c}{\nu^2}$$
(6-3)

Таким образом, приходим к частотной зависимости спектральной плотности теплового излучения:

$$\rho_E(v) = \frac{2\pi c^2 h}{(c/v)^5} \frac{c}{v^2} \left[\exp\left(\frac{hv}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} = \frac{2\pi hv^3}{c^2} \left[\exp\left(\frac{hv}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1}$$
(6-4)

Как видно из формул (6-1)-(6-4), спектр равновесного теплового излучения зависит только от одной характеристики твердого тела – температуры. В последующих параграфах будет рассмотрено неравновесное излучение, свойства которого определяются особенностями электронного и фононного спектров твердого тела.

§ 6.2. Неравновесное излучение, понятие о люминесценции

Вещество, выведенное из состояния термодинамического равновесия, путем сообщения ему избыточной энергии посредством оптического, электронного или иного возбуждений способно выделять избыточную энергию (полностью или частично) в результате испускания неравновесного оптического излучения. Самым распространенным видом такого излучения является *люминесценция*, которая, согласно определению С.И.Вавилова, является избыточным над тепловым излучением, продолжающимся на временах, много больше периода оптических колебаний $T \sim 10^{-14} \div 10^{-15}$ сек. Среди твердых тел свойством люминесцировать обладают полупроводники и диэлектрики. В то же время, в металлах энергия электронного возбуждения быстро переходит в тепло, и люминесценция не возникает.

Люминесценция может различаться по типу ее возбуждения, а именно, известны :

- фотолюминесценция (при освещении);

- катодолюминесценция (после облучения пучком электронов);

-электролюминесценция (при протекании электрического тока);

- хемолюминесценция (при химических реакциях) и др.

Люминесценция происходит в процессе рекомбинации неравновесных носителей заряда (электронов и дырок), а также при внутрицентровых переходах. Мы будем в основном рассматривать рекомбинационную люминесценцию. Основными характеристиками люминесценции являются: *спектр,* интенсивность, квантовая эффективность и время жизни. Внутренняя квантовая эффективность люминесценции дается выражением:

$$\eta = \frac{w_r}{w_r + w_{nr}} = \frac{\tau_r^{-1}}{\tau_r^{-1} + \tau_{nr}^{-1}} = \frac{\tau_{nr}}{\tau_r + \tau_{nr}}$$
(6-5)

где w_r и w_{nr} – вероятности излучательной и безызлучательной рекомбинации, соответственно, а $\tau_r \equiv 1/w_r$ и $\tau_{nr} \equiv 1/w_{nr}$ – соответствующие времена жизни.

§ 6.3. Межзонная излучательная рекомбинация, формула Шокли-Ван-Русбрека

Рассмотрим закономерности межзонной люминесценции, т.е. эмиссии света с $hv \ge E_g$, вызванной межзонной излучательной рекомбинацией неравновесных носителей заряда.

Для полупроводников в состоянии термодинамического равновесия темп межзонной излучательной рекомбинации определяется равновесием с процессом поглощения теплового излучения (см. § 6.1) и дается формулой Шокли-Ван-Русбрека:

$$I_{r0} = \int_{0}^{\infty} \frac{8\pi n_0^2 v \alpha_g (hv) dv}{c^2 \left[\exp\left(\frac{hv}{k_B T}\right) - 1 \right]}$$
(6-6)

где $\alpha_g(hv)$ – коэффициент межзонного поглощения, n_0 – показатель преломления. Из формулы (6-6) следует, что темп рекомбинации будет тем больше, чем выше температура и значение $\alpha_g(hv)$. Следовательно, I_{r0} будет больше для прямых оптических переходов, чем для непрямых. Важность формулы (6-6) состоит в том, что она устанавливает связь между процессами эмиссии и поглощения света. Зная спектр коэффициента поглощения можно рассчитать темп

рекомбинации, а затем (см. ниже), интенсивность и время жизни люминесценции.

При отклонении от состояния равновесия вследствие возбуждения электронной подсистемы полупроводника темп межзонной излучательной рекомбинации очевидно можно представить в виде:

$$I_r = \frac{np}{n_0 p_0} I_{r0} = \frac{(n_0 + \Delta n)(p_0 + \Delta p)}{n_0 p_0} I_{r0},$$
(6-7)

где n_0, p_0 – равновесные и n_0, p_0 – неравновесные концентрации электронов и дырок, соответственно, и $\Delta n, \Delta p$ – их изменения вследствие возбуждения.

Введем время жизни по отношению к межзонным излучательным переходам:

$$\frac{\Delta n}{\tau_r} = \frac{\Delta p}{\tau_r} \equiv I_r - I_{r0}, \tag{6-8}$$

где предполагается равенство приращений концентраций электронов и дырок: $\Delta n = \Delta p$.

В случае $\Delta n \ll n_0, p_0$ получим:

$$\frac{\Delta n}{\tau_r} = I_r - I_{r0} = I_{r0} \left[\frac{(n_0 + \Delta n)(p_0 + \Delta p)}{n_0 p_0} - 1 \right] \approx I_{r0} \frac{\Delta n(n_0 + p_0)}{n_0 p_0}, \quad (6-9)$$

а следовательно

$$\tau_r \approx \frac{n_0 p_0}{I_{r0}(n_0 + p_0)} = \frac{n_i^2}{I_{r0}(n_0 + p_0)},$$
(6-9a)

где $n_i^2 = n_0 p_0$.

В собственном полупроводнике $n_0 = p_0 = n_i$, поэтому время излучательной рекомбинации максимально и равно

$$\tau_r^{\max} = \frac{n_i}{2I_{r0}} \tag{6-9b}$$

С учетом последнего выражения соотношение (6.9а) можно переписать в виде:

$$\tau_r \approx \frac{n_i}{2I_{r0}} \frac{2n_i}{n_0 + n_i^2 / n_0} = \tau_r^{\max} \frac{2n_i / n_0}{1 + (n_i / n_0)^2}$$
(6-9c)

Зависимость τ_r от параметра несобственности полупроводника n_i / n_0 показана на рис. 6.2. Видно, что с ростом уровня легирования полупроводника время межзонной излучательной рекомбинации укорачивается.

Величина τ_r укорачивается с ростом уровня возбуждения. Действительно, запишем формулу (6-8) в виде:

$$\tau_{r} = \frac{\Delta n}{I_{r} - I_{r0}} = \frac{\Delta n}{I_{r0}} \cdot \frac{n_{0} p_{0}}{\Delta n (n_{0} + p_{0}) + (\Delta n)^{2}} = \frac{n_{0} p_{0}}{I_{r0}} \cdot \frac{1}{n_{0} + p_{0} + \Delta n}, \quad (6-10)$$

Если $\Delta n = \Delta p >> n_0, p_0$, то

$$\tau_r \approx \frac{n_0 p_0}{I_{r0} \Delta n} = \frac{n_i^2}{I_{r0} \Delta n} = \tau_r^{\max} \frac{2n_i}{\Delta n}, \qquad (6-10a)$$

Следовательно, при достаточно высоком уровне возбуждения время жизни относительно межзонной излучательной рекомбинации уменьшается обратно пропорционально



концентрации неравновесных носителей заряда (уровню инжекции).

Люминесценция при межзонной излучательной рекомбинации не является процессом просто обратным поглощению. Действительно,

в то время как при поглощении кванта света участвуют все пары электронных состояний, разделенных интервалом энергии $hv \ge E_g$, в процессе люминесценции рекомбинируют только термализованные в экстремумах зон носители. В результате спектр люминесценции представляет собой полосу с энергией $hv_L \approx E_g$, которая может быть очень

узкой при низких температурах. При повышенных температурах ширина спектра межзонной люминесценции составляет порядка нескольких kT_B . На рис. 6.3 и 6.4 схематично показаны процессы, ответственные за люминесценцию, и спектры межзонной люминесценции и поглощения.



§ 6.4. Излучательная рекомбинация на мелких уровнях

Рассмотрим возможные оптические переходы между состояниями в разрешенных зонах и мелкими уровнями локализованных состояний дефектов и примесей в запрещенной зоне. В этом случае излучается фотон с энергией $hv_L < E_g$ (см. рис. 6.5), а переходы с энергией E_A или E_D являются



<u>Рис. 6.5</u>

безызлучательными (эмиссия фононов) сопровождаются или эмиссий света в далекой ИК-области. термодинамического В состоянии равновесия темп излучательной рекомбинации может быть рассчитан формуле Шокли-Ван-Русбрека. по Для этого формулу (6-6)В необходимо подставить выражение

(3-31) для коэффициента поглощения, соответствующего переходам $E_C \rightarrow E_A$ или $E_D \rightarrow E_V$ (см. §3.8).

В результате получим темп равновесной излучательной рекомбинации для процесса $E_C \rightarrow E_A$:

$$I_{r0} = \frac{512N_A^I \pi^{5/2} n_0^2 a_B^{*3} (h\nu)^2 (m_e^*/m_r^*)^{3/2} (kT_B/h)^{3/2} A_t G(\xi)}{c^2 \exp\left(\frac{E_g - E_A}{k_B T}\right)} \propto N_A^I \propto p_0$$
(6-11)

где
$$N_A^I$$
 – концентрация ионизованных акцепторов,

$$A_t = \frac{256\pi e^2 \left(a_B^*\right)^3 \left(2m_e^*\right)^{3/2} |p_0|^2}{3m_0^2 n \varepsilon_0 ch^3 v}$$
(см. §3.8), $G(\xi) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \xi^{3/2} \int_0^\infty \frac{\exp(-\xi y) y^{1/2} dy}{(1+y)^4},$

$$\xi = \frac{\hbar^2}{2k_B T m_e^* a_B^{*2}}, \quad y = m_e^* a_B^{*2} \hbar^{-2} \left(hv - E_g + E_A\right).$$

Функция $G(\xi)$ затабулирована, что позволяет, используя формулу (6-11), рассчитать значения I_{r0} для различных температур, концентраций и энергий ионизации примеси.

Для полупроводника *p*-типа в условиях низкого уровня возбуждения, когда выполняется условие $p_0 >> n_0, \Delta n$, используя формулу (6-10), получим:

$$\tau_r = \frac{n_0 p_0}{I_{r0}} \cdot \frac{1}{n_0 + p_0 + \Delta n} \approx \frac{n_0}{I_{r0}} = \frac{n_i^2}{I_{r0}} \cdot \frac{1}{p_0} \propto \frac{1}{p_0^2}$$
(6-12)

Аналогичное выражение может быть получено для полупроводника *n*-типа, а именно: $\tau_r \propto n_0^{-2}$. Другими словами время жизни относительно рекомбинации на мелких донорах и акцепторах укорачивается обратно пропорционально квадрату равновесной концентрации основных носителей заряда.

§ 6.5. Излучательная рекомбинация на донорно-акцепторных парах, изоэлектронных ловушках и примесях

Данный механизм может быть весьма эффективным в непрямозонных полупроводниках, особенно в GaP, который и будет рассматриваться ниже в

качестве основного примера.



Итак, пусть в полупроводнике присутствуют в значительной концентрации донорные (D) и акцепторные (A) примеси с энергией ионизации E_D и E_A, соответственно (см. рис. 6.6).

Кулоновское взаимодействие между донорными и акцепторными примесными центрами приводит к уменьшению их энергии связи на величину ΔΕ . Поэтому при рекомбинации носителей, захваченных на D-A парах, испускается

<u>Рис. 6.6</u>

квант света с энергией

$$h\nu_L = E_g - E_D - E_A + \Delta E \tag{6-13}$$

Поскольку примеси могут занимать дискретные положения в решетке кристалла, например, узлы решетки, то значение r принимает, вообще говоря, дискретные значения. Это приводит к появлению в спектре люминесценции дискретных линии. При меньших энергиях свечения (больших r, обычно r>4 hm) линии перекрываются, образуя более широкую полосу (см. рис. 6.7).



Для далеких D-A пар, а именно, находящихся на расстояниях $r >> a_0$ энергия их кулоновского взаимодействия может быть выражена простой формулой:

$$\Delta \mathbf{E} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r} \qquad , \tag{6-14}$$

где r – расстояние между донорной и акцепторной примесью в D-A паре.

Для близких D-A пар, находящихся на расстояниях $r \approx (2-3)a_0$, следует учитывать диполь-дипольное взаимодействие (ван-дер-ваальсовы силы), что приводит к следующему выражению для энергии квантов люминесценции:

$$hv_L = E_g - E_D - E_A + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r} + \frac{e^2b}{\varepsilon r^6},$$
(6-15)

где *b* – константа.

В случае, когда примеси занимают соседние узлы в решетке излучательный процесс можно представить как радиационный распад экситона, связанного на D-A паре. Последняя в этом случае может быть рассмотрена как изоэлектронная ловушка, то есть центр, обладающий примерно равными сечениями захвата для электрона И дырки. Полупроводники с изоэлектронными ловушками представляют собой компенсированные материалы и, как правило, не имеют высоких уровней концентраций равновесных носителей заряда.

Примером изоэлектронной ловушки является пары Zn-O в GaP. Энергии ионизации примесей Zn и O составляют соответственно $E_A \approx 0.01$ эB (Zn – мелкий акцептор) и $E_D \approx 0.89$ эB (O – глубокий донор), средняя энергия их кулоновского взаимодействия $\Delta E \approx 0.3$ эB, а ширина запрещенной зоны GaP $E_g=2.25$ эB (T=300 K). Тогда согласно формуле (6-13) получим, что при люминесценции испускаются фотоны с энергией $hv_L = E_g - E_D - E_A + \Delta E \approx 1.65$ эB. Такая «красная» полоса люминесценция наблюдается в GaP:Zn,O в широком интервале температур, включая комнатные, и поэтому данный материал используется при создании *светодиодов* – устройств обладающих эффективной электролюминесценцией. При низких температурах полоса остается уширенной вследствие электронфононного взаимодействия, которое подробнее будет рассмотрено ниже на примере другой примеси.

Важным частным случаем, имеющем практическое значение при создании светоизлучающих полупроводниковых устройств (светодиодов и лазеров), является изоэлектронная примесь азота (N) в GaP. Данная примесь, как и изоэлектронные ловушки из D-A пар, не дает роста концентраций ни дырок, однако дает исключительно высокий выход электронов НИ люминесценции. Напомним, что элементы N и P принадлежат к одной (V) группе периодической системы элементов. Однако из-за различия радиусов при замещении в решетке GaP атома Р на N возникает дефект с короткодействующим потенциалом и мелкими уровнями вблизи зон валентной проводимости. Этот дефект захватывает электрон, а затем и дырку, в результате образуется связанный экситон. При аннигиляции последнего испускается фотон с энергией $hv_L \approx E_g - E_{ex}$, где E_{ex} –энергия связи экситона, и образуется, так называемая, А-полоса люминесценции (см. рис.6.8). Помимо данной полосы возникают также полосы свечения, обусловленные аннигиляцией экситонов, связанных с парами атомов азота, расположенными на 1-м, 2-м и др. межатомных расстояниях: полосы NN₁, NN₂ и др. Вследствие электрон-фононного взаимодействия аннигиляции экситонов сопровождается эмиссией фононов, что приводит к появлению,



так называемых, фононных повторений обсуждавшихся выше полос, а именно линий: NN₁-TO, NN₁-LO, NN₂-TO и др. Все эти полосы хорошо разрешаются лишь при низких температурах (см. рис.6.8).

§ 6.5. Экситонная люминесценция

Напомним, что экситон – это квазичастица, образующаяся вследствие кулоновского взаимодействия электрона и дырки (см. § 3.9). В случае, если оба носителя заряда – свободные то, говорят о свободном экситоне, если же хотя бы один из носителей локализован на примеси или дефекте, то возникает связанный экситон (см. § 6.4). Экситоны проявляются как в процессах поглощения света, так и в люминесценции.

В случае излучательной аннигиляции экситона в прямозонном полупроводнике испускается фотон с энергией

$$hv_L = E_g - \frac{E_{ex}}{n^2} \quad , \tag{6-16}$$

где Е_{*ex*} – энергия связи, *n*=1,2,3....

В спектрах экситонной люминесценции большинства полупроводников обычно доминирует пик n=1, поскольку более высокие экситонные состояния быстро релаксируют до 1-го. Однако для материалов, где межзонный переход запрещен в дипольном приближении (например, в Cu₂O) в спектрах люминесценции наблюдаются экситонные пики только с n=2,3,4.

Обсудим спектр экситонной фотолюминесценции типичного прямозонного полупроводника арсенида галлия (GaAs). На рис.6.9 показан



спектр экситонной люминесценции монокристалла нелегированного GaAs при T = 2 K(E_g≈1.52 эB), где X_1, X_2 символами И X_3 обозначены линии свободных n=1.2.3.экситонов С более соответственно, а низкоэнергетичные линии соответствуют экситонам, связанным на мелких донорах и акцепторах. Для свободного экситона в GaAs $E_{ex} \approx 4$ мэB, что меньше энергий связанных экситонов в данном полупроводнике.



Для непрямозонных полупроводников излучательная аннигиляция свободного экситона возможно только с одновременным испусканием ИЛИ поглощением фонона, что обусловлено законом сохранения квазиимпульса. При низких температурах в экситонной люминесценции доминируют процессы, связанные с эмиссией

фононов, и энергия квантов свечения дается выражением:

$$hv_L = \mathcal{E}_g - \frac{\mathcal{E}_{ex}}{n^2} - hv_{phon}, \qquad (6-16)$$

где hv_{phon} – энергия испускаемого фонона, квазиимпульс которого равен разнице квазиимпульсов электрона и дырки: $\hbar \vec{k}_{phon} = \hbar \Delta \vec{k}$. Последнее условие может выполняться сразу для нескольких типов фононов. Например, в с-Si возможно участие TA, LA, TO и LO фононов (см. рис.6.10). При этом оптические фононы с волновым вектором $\vec{k}_{phon} = \Delta \vec{k}$ имеют энергию примерно 56 мэB, а акустические – 25 мэB.

Спектр экситонной фотолюминесценции чистого с-Si при T=20 К представлен на рис. 6.11, где линия Е – результат аннигиляции свободного экситона с эмиссией ТА-фонона, наиболее интенсивная линия D – TO-фонона, а



<u>Рис. 6.11</u>

линии A и B – с эмиссией сразу двух фононов. Слабый пик C обусловлен экситонами, связанными с атомами фосфора (мелкими донорами), концентрация которых в исследованных образцах ~2·10¹⁴ см⁻³.

При больших уровнях возбуждения следует учитывать взаимодействие экситонов, которое может привести к образованию экситонных молекул, комплексов, а также ЭДК и ЭДЖ (см. § 3.10). Типичный спектр низкотемпературной фотолюминесценции с-Si при интенсивной оптической накачке показан на рис. 6.12. Из рисунка видно, что в соответствии с обсуждавшимся в § 3.10 полоса ЭДК лежит ниже по энергии (примерно на 15 мэВ), линия рекомбинации свободного экситона (линия E_x). чем Рекомбинационной свечение ЭДК, также как и изолированных экситонов, требует эмиссии фононов для выполнения закона сохранения квазиимпульса. Отметим, что с ростом уровня возбуждения происходит преимущественный рост интенсивности полосы ЭДК по сравнению с линией *E*_x.

Свечение ЭДК отличается от люминесценции газа свободных экситонов также тем, что имеет более быстрые и неэкспоненциальные кинетики релаксации. Это связано с интенсивными многочастичными взаимодействиями в ЭДК.



Рис. 6.12



<u>Рис. 6.13</u>

На рис. 6.13 показаны кинетики фотолюминесценции с-Si при различных температурах, отмеченных цифрами у соответствующих кривых (сплошные линии – полоса E_x , пунктирные – ЭДК). В данном полупроводнике при $T \le 4.2$ К экситонный газ имеет времена жизни порядка 1 мкс, тогда как ЭДК – порядка 0.1-0.2 мкс. Укорочение времен жизни в ЭДК связано с возрастанием темпа рекомбинации вследствие процессов межчастичного взаимодействия.

Таким образом, измеряя спектры и времена жизни экситонной фотолюминесценции можно определить механизмы процессов ее определяющих.

Раздел 7. Элементы оптики неоднородных и низкоразмерных твердотельных систем

§ 7.1. Рассеяние света в твердых телах

В предыдущих разделах для описания оптических свойств твердых тел (TT) вводилась комплексная диэлектрическая проницаемость $\tilde{\varepsilon}$, зная было найти комплексный можно показатель которую преломления $\tilde{n} = n + i\kappa \equiv \sqrt{\tilde{\varepsilon}}$ и другие оптические характеристики (см. §1.2). Значения последних зависели, вообще говоря, от частоты электромагнитной волны, а также могли быть функциями пространственных координат. Однако реальные значения оптических величин даже для химически и структурно однородных ТТ могут флуктуировать во времени и в пространстве. В первую это вызвано наличием тепловых флуктуаций и связано с очередь квазичастицами, такими как фононы, поляритоны, экситоны и др. В конечном счете, флуктуации обусловлены статистической природой ТТ и его на воздействие электромагнитного излучения. Рассмотрим отклика подробнее одно из проявлений флуктуации оптических свойств вещества, которое приводит к явлению рассеяния света.

Пусть комплексный показатель преломления является флуктуирующей величиной в пространстве и может быть представлен в виде:

$$\widetilde{n}(\vec{r}) = \widetilde{n}_0 + \delta \widetilde{n}(\vec{r}) , \qquad (7-1)$$

где \tilde{n}_0 – среднее значение, а $\delta \tilde{n}(\vec{r}) - \phi$ луктуация ($\langle \delta \tilde{n}(\vec{r}) \rangle = 0$).

В общем случае флуктуации диэлектрической проницаемости могут быть вызваны неоднородностями 2-х видов:

- динамические неоднородности, например, колебания решетки (фононы), поляритоны, плазмоны, экситоны и др.;
- 2) *статические неоднородности*, например, неднородности плотности, химического состава, температуры и т.п.

Наличие $\delta \tilde{n} \neq 0$ приводит к случайным отклонениям световых лучей при распространении в TT и, в конечном счете, выражается в рассеянии света. Рассмотрим вначале явление рассеяния для случая динамических

неоднородностей в статически (в среднем) однородной оптической среде. Это случай рассеяния Мандельштама-Бриллюэна и комбинационного (рамановского) рассеяния света. Затем проанализируем рассеяние Рэлея, которое может наблюдаться как в статически однородных, так и неоднородных средах. Остановимся также на рассеяниях Тиндаля и Ми. Обсудим особенности рассеяния в поглощающих оптически неоднородных средах.

7.1.1. Рассеяние Мандельштама-Бриллюэна

Данный вид рассеяния возникает при взаимодействии света с акустическими колебаниями решетки (фононами). На рис. 7.1. схематично показано, как после взаимодействия световой волны с частотой ω и



<u>Рис. 7.1</u>

волновым вектором \vec{k} с акустическими фононами (частота Ω , волновой вектор \vec{q}) появляется рассеянная световая волна с частотой ω' и волновым вектором \vec{k}' . Поскольку $\omega' \neq \omega$, то данное рассеяние является *неупругим*.

При рассеянии должны выполняться законы сохранения энергии и квазиимпульса:

$$\omega' = \omega \pm \Omega \tag{7-2}$$

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{q} \tag{7-2a}$$

В соотношении (7-2) знак «±» отображает возможность испускания (-) или поглощения (+) фонона при рассеянии. В результате различают *стоксову* ($\omega'_{S} = \omega - \Omega$) и антистоксову ($\omega'_{A} = \omega + \Omega$) компоненты рассеяния.

Появление компонент рассеяния с частотами $\omega' = \omega \pm \Omega$ может быть также хорошо понято в рамках классического рассмотрения поляризации среды, которая подвергается модуляции на частотах ω и Ω .

Поскольку для акустических фононов всегда выполнено условие $\Omega << \omega$, то изменение частоты фотона при рассеянии Мандельштама-Бриллюэна весьма мало: $\frac{\Delta \omega}{\omega} = \frac{|\omega' - \omega|}{\omega} = \frac{\Omega}{\omega} \le 10^{-4}$. Поэтому данный вид рассеяния часто проявляется либо как тонкая структура, либо как «хвосты» линий упругого рэлеевского рассеяния. На практике рассеяние Мандельштама-Бриллюэна можно использовать для анализа акустических свойств TT.

7.1.2. Комбинационное (рамановское) рассеяние

Комбинационное рассеяние света (КРС) возникает при взаимодействии света с оптическими фононами. Напомним, что для кристаллов, содержащих *s*-атомов в элементарной ячейке, имеется (*3s-3*) оптических фононов (см. § 2.4). Большинство полупроводников имеет 2 атома в элементарной ячейке, а значит 3 оптических фононных моды, каждая из которых характеризуется, вообще говоря, своей дисперсионной зависимостью $\Omega(\vec{k})$. При этом, одна из данных мод является продольной (Ω_{LO}), а две другие поперечными (Ω_{TO}). Для кристаллов с кубической решеткой поперечные моды вырождены. Для материалов с чисто ковалентной связью (Si, Ge) выполняется равенство: $\Omega_{LO} = \Omega_{TO}$ при $\vec{q} = 0$, а в кристаллах с долей ионной связи в решетке: $\Omega_{LO} > \Omega_{TO}$.

При КРС выполняются такие же законы сохранения энергии и квазиимпульса (7-2), как и для рассеяния на акустических фононах. Так как для фононов $q_{\text{max}} = \pi/a_0 \sim 10^8 \text{ см}^{-1}$, где a_0 - постоянная решетки, а для фотонов $k = 2\pi/\lambda \le 10^6 \text{ см}^{-1}$ вплоть до УФ спектральной области, то рассеяние происходит на фононах в центре зоны Бриллюэна.

Так же, как и при рассеянии на акустических фононах, при КРС наблюдаются стоксова (ω_s , испускание фонона) и антистоксова (ω_A , поглощение фонона) компоненты. Их интенсивности подчиняются условию $I_s > I_A$. Действительно, фононы подчиняются статистике Бозе-Эйнштейна, которая задает фактор заполнения фононных состояний: $N_{\Omega} = \left(\exp\left(\frac{\Omega}{k_BT}\right) - 1\right)^{-1}$. Интенсивность процесса рассеяния

пропорциональна числу взаимодействующих частиц:

$$I_{A} = BI_{0}N_{\Omega}; \qquad I_{S} = BI_{0}(N_{\Omega}+1),$$
(7-3)

где I₀ – интенсивность падающей световой волны, *В* – некоторая постоянная. Следовательно:

$$\frac{I_{S}}{I_{A}} = \frac{N_{\Omega} + 1}{N_{\Omega}} = N_{\Omega}^{-1} + 1 = \exp\left(\frac{\Omega}{k_{B}T}\right) > 1$$
(7-4)

Оценим отношение I_s/I_A для одного из основных полупроводниковых материалов, с-Si, для которого частота рамановского фонона (т.е. при $\vec{q} = 0$) $\Omega_{LO} = \Omega_{TO} = \Omega = 64$ мэВ (520 см⁻¹). На рис. 7.2 показан типичный спектр КРС



для монокристалла кремния. Тогда при Т=300 К (k_BT=26 мэВ) получим, согласно (7-4): $I_s/I_A \approx \exp(2.5) \approx 12$. C ростом температуры I_{s}/I_{A} отношение уменьшается. Указанная температурная зависимость компонент КРС используется бесконтактном при измерении локальной

температуры в TT.

Отметим, что КРС, очевидно, является неупругим рассеянием. Эффективность данного процесса, описываемого теорией возмущений 3-го порядка, определяется соответствующим тензором 3-го ранга. КРС – нелинейно-оптическое взаимодействие, интенсивность вырожденное линейно зависит от интенсивности падающего В которого света. большинстве случаев интенсивность линий I_s и I_A на много порядков меньше, чем I₀. Однако эффективность КРС может возрастать в условиях резонанса, когда частоты ω_S или ω_A близки к частотам электронных переходов в веществе, а также вследствие эффектов локального поля в низкоразмерных структурах и неоднородных средах. В этом случае соотношение (7-4) между интенсивностями компонент рассеяния уже не выполняется.

7.1.3. Рэлеевское рассеяние

Рэлеевское рассеяние света является упругим рассеянием и наблюдается в случае, когда размеры оптических неоднородностей d (масштабы флуктуаций) много меньше длины волны света: $d \le 0.1\lambda$. Данный вид рассеяния возникает как при динамических (например, флуктуации плотности жидкости или газа), так и при статических неоднородностях (например, в неоднородных TT). Аналогичное явление наблюдается для взвешенных частиц в жидкостях и газах и называется *рассеянием Тиндаля*. Схематично появление Рэлеевского рассеяния можно представить, как показано на рис. 7.3.

Интенсивность рассеянного света в зависимости от угла рассеяния (диаграмма направленности) может быть рассчитана и имеет вид:

$$I(\theta) = A \frac{NV^2}{r^2 \lambda^4} I_0 \left(1 + \cos^2 \theta\right), \qquad (7-5)$$



Рис. 7.3

где θ – угол рассеяния, N и V – концентрация рассеивающих объектов и средний объем одного объекта ($V \approx d^3$), r – расстояние от рассеивающих объектов до точки наблюдения, а $A = A(n, n_0)$ – некоторая функция отклонения показателя преломления рассеивающих объектов (n) от среднего показателя преломления (n_0). Очевидно, что A = 0, если $n = n_0$.

Как следует из формулы (7-5), рэлеевское рассеяние вперед и назад в 2 раза более интенсивно, чем в перпендикулярном направлении: $I(0) = I(\pi) = 2I(\pm \pi/2)$. Видно также, что $I(\theta) \sim \lambda^{-4} \sim \omega^{4}$, т.е. что эффективность рассеяния сильно возрастает с уменьшением длины волны (ростом частоты) света. Отметим, что близкая частотная зависимость наблюдается также для рассеяний Мандельштама-Бриллюэна и КРС. Рэлеевское рассеяние является причиной голубого цвета неба, т.к. будучи более коротковолновым голубой свет сильнее, чем красный, рассеивается на флуктуациях плотности воздуха.

7.1.4. Рассеяние Ми

Рассеяние Mu наблюдается в случае, когда размеры оптических неоднородностей d сопоставимы с длиной волны света: $d \sim \lambda$. В этом случае диаграмма направленности имеет более сложный вид и характеризуется
наличием многочисленных экстремумов, интенсивность и угловое положение которых зависит от отношения d/λ . Аналитического выражения для интенсивности рассеяния при произвольном значении d/λ не существует, но для всех случаев с ростом d увеличивается рассеяние назад.

Для рассеяния Ми характерна более слабая частотная зависимость: $I(\theta) \sim \lambda^{-\beta} \sim \omega^{\beta}$, где $\beta < 4$. При рассеянии Ми частота света не изменяется, т.е. рассеяние является упругим.

7.1.5. Рассеяние света в поглощающих средах

Для всех видов рассеяния учет поглощения приводит к уменьшению интенсивности рассеянного света в направлении его падения на рассеивающую среду, что описывается экспоненциальным законом:

$$I(z) = I_0 \exp\left[-\left(h + \alpha\right)z\right], \qquad (7-6)$$

где h – коэффициент экстинкции рассеяния и α – коэффициент поглощения.

§ 7.2. Распространение света в периодических средах; фотонные кристаллы

В предыдущем параграфе рассматривались последствия случайных вариаций показателя преломления. Однако в специально сформированных TT, а также в некоторых природных объектах, величина *ñ* может изменяться регулярным образом, например, периодически. Такие оптические среды будем называть *периодическими*, или *фотонными кристаллами*. Последнее название связано с тем, что существует аналогия при описании законов распространения света в таких средах и поведения электронов (блоховских волн) в периодическом потенциале кристаллической решетки.

В зависимости от того, по скольким координатам имеет место периодичность *ñ*, различают следующие случаи:

1D (одномерная периодичность): $\tilde{n}(z+L) = \tilde{n}(z)$, где L- период;

2D:
$$\widetilde{n}(z+L_x, y+L_y) = \widetilde{n}(x, y)$$
, где L_x, L_y – периоды;

3D:
$$\tilde{n}(\vec{r}+\vec{L})=\tilde{n}(\vec{r})$$
, где $\vec{L}=\{L_x,L_y,L_z\}$ – период.

В случае, если указанные выше условия периодичности выполняются приближенно или в ограниченной области пространства, то говорят о *квазипериодических средах*.

Рассмотрим круг явлений, возникающих в прозрачных периодических средах ($\text{Im}\tilde{n} = \kappa = 0$).

7.2.1. Одномерные периодические среды

Такие среды, часто называемые 1D фотонными кристаллами, образуются чередованием слоев с определенными значениями показателей преломления и толщины, как схематично показано на рис. 7.4. Тогда периодом является величина $L = d_1 + d_2$.

Пусть в такой среде по нормали к границам раздела слоев распространяется свет с длиной волн λ . Примем для определенности, что $n_1 > n_2$, тогда для луча, отраженного от границ слоев 2 и 1' при его распространении до границы со слоем 1, возникает разность хода $\Delta = 2n_2d_2 - \lambda/2$. В случае $\Delta = 0$ ($n_2d_2 = \lambda/4$) происходит конструктивная интерференция отраженной и падающей волн. Интерференция волн, отраженных от пары слоев, будет конструктивной при выполнении условия:

$$2n_1d_1 + 2n_2d_2 = m\lambda, (7-6)$$

где порядок интерференции m = 1, 2, 3, ...



Выражение (7-6) часто называют *условием Брэгга* и записываю в виде:

$$n_1 d_1 + n_2 d_2 = m \frac{\lambda}{2}$$
 (7-6a)

Соотношения (7-6) и (7-6а) аналогичны условию Брэгга появления минимумов интенсивности при дифракции рентгеновских лучей в кристалле. В случае периодических

Рис. 7.4

оптических сред *m* имеет смысл *порядка фотонной запрещенной зоны*. Действительно, при выполнении условия (7-6а) падающий на среду свет должен полностью отражаться, в результате чего коэффициент пропускания стремится к нулю. Это явление аналогично образованию запрещенной зоны для электронов в кристалле. Поскольку приближенно соотношение (7-6а) может выполняться для целого интервала длин волн вблизи значения $\lambda_m = \frac{2}{m}(n_1d_1 + n_2d_2)$, то каждая фотонная запрещенная зона имеет определенную спектральную ширину. На рис. 7.5 показаны примерные спектры отражения *R* и пропускания *T* одномерного фотонного кристалла.

Заметим, что условие $n_1d_1 = n_2d_2 = \lambda/4$ не является абсолютно необходимым для появления фотонной запрещенной однако оно облегчает зоны. ee образование при конечном числе слоев, а также при приближенном выполнении соотношения (7-6а). В квазипериодических реальных средах наиболее четко проявляется фотонная зона 1-го порядка, тогда как более высокие порядки обладают выраженные менее



экстремумы коэффициентов отражения и пропускания.

Следует сказать, что обсуждаемые *1D* периодические среды известны достаточно давно. Они используются как основа интерференционных оптических фильтров. Для этого наносят достаточное число периодов слоев веществ с различными показателями преломления. Для формирования *1D* фотонных кристаллов применяют термическое или лазерное распыление, молекулярную эпитаксию, электрохимическое травление.

7.2.2. Двумерные периодические среды

Такие среды, называемые 2D фотонными кристаллами, получаются при чередовании в пространстве в 2-х направлениях областей с различными показателями преломления. Фотонно-кристаллические свойства проявляются



Рис. 7.6

для света, распространяющегося хотя бы в одном из направлений периодичности при выполнении условия: nd ~λ. В качестве примера рассмотрим набор бесконечных цилиндрических стержней, имеющих отличный преломления показатель OT значения для окружающей их среды. В данном случае присутствует два периода Фотонные запрещенные L_x, L_y . зоны присутствуют при распространение света с волновым вектором в плоскости (x, y), тогда падении светового пучка как при В

направлении осей цилиндра (ось *z*) фотонно-кристаллические свойства не проявляются.

Двумерные периодические среды могут формироваться на основе полупроводников (Si, GaP, InP) методами фотолитографии в сочетании с электрохимическим травлением. Такие среды также могут быть изготовлены из пористого анодного оксида алюминия, для чего используется процесс анодного окисления алюминия в кислотном электролите.

7.2.3. Трехмерные периодические среды

Для формирования трехмерной периодической среды, называемой часто просто *фотонным кристаллом*, требуется периодичность изменения показателя преломления в направлениях 3-х пространственных координат. На рис.7.7 показан один из вариантов реализации такой структуры. Хорошим

примером *3D* фотонного кристалла является опал, представляющий собой набор плотно упакованных шариков SiO₂ ($n\approx1.5$) с диаметром $d \sim100$ -300 нм. В такой структуре фотонная зона 1-го порядка наблюдается для длин волн $\lambda_1 \approx 2nd \approx 300$ -900 нм, что определяет непрозрачность опала в видимом диапазоне спектра.



В 3D фотонных кристаллах возможно пленение излучения с длиной волны λ_1 , соответствующих фотонной центру запрещенной Так, например, возбудив в 30ны. такой структуре светом с длиной $\lambda \neq \lambda_1$ люминесценцию на волны длине волны λ_1 , можно замедлить ее время жизни. Это представляет интерес при создании лазеров со сверхнизкими порогами генерации.

Другое потенциальное применение фотонных кристаллов связано с использованием новых законов дисперсии для света вблизи края фотонной зоны, что дает возможность реализовать условия фазового синхронизма для волновых нелинейно-оптических взаимодействий в средах с нормальной материальной дисперсией.

§ 7.3. Оптическая анизотропия периодических сред, двулучепреломление формы

Проанализируем оптические свойства периодических сред для достаточно больших длин волн $\lambda >> nd$, т.е. вдали от фотонной запрещенной зоны. Условие $\lambda >> nd$, которое часто называется электростатическим приближением, означает, что электрическое поле световой волны практически постоянно на масштабе характерных размеров неоднородностей

среды. В таких условиях можно ввести эффективную диэлектрическую проницаемость среды, которая, как будет показано ниже, вообще говоря, различна для различных поляризаций света, т.е. обладает анизотропией, даже в случае, если показатели преломления (и диэлектрические проницаемости) сред из которых состоит периодическая среда, изотропны. В подобной периодической среде для света с $\lambda >> nd$ наблюдается двулучепреломление, которое носит название двулучепреломления формы.



Рис. 7.8

Рассмотрим в качестве примера
 ε_1 ε_2 ε_1 ε_2 периодическую среду в виде чередующихся тонких слоев с диэлектрическими проницаемостями $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ и толщинами d_1, d_2 , как показано на рис. 7.8. Если электрическое поле приложено в направлении

 периодическую среду в виде чередующихся перпендикулярном слоям, то вектор напряженности поля Е претерпевает разрыв на границе слоев, а вектор электрической

индукции *D* непрерывен. Тогда можно записать:

$$E_{1\perp} = \frac{D_{\perp}}{\varepsilon_1}, \qquad E_{2\perp} = \frac{D_{\perp}}{\varepsilon_2}$$
 (7-7)

Среднее значение напряженности электрического поля равно:

$$\left\langle E_{\perp}\right\rangle = \frac{E_{1\perp}d_1 + E_{2\perp}d_2}{d_1 + d_2} = f_1 \frac{D_{\perp}}{\varepsilon_1} + f_2 \frac{D_{\perp}}{\varepsilon_2}, \tag{7-8}$$

где $f_{1,2} = \frac{d_{1,2}}{d_1 + d_2}$ – фактор заполнения для соответствующей среды.

Тогда можно ввести перпендикулярную компоненту эффективной диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon_{\perp} \equiv \frac{D_{\perp}}{\langle E_{\perp} \rangle} = \frac{1}{f_1 / \varepsilon_1 + f_2 / \varepsilon_2} = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{f_1 \varepsilon_2 + f_2 \varepsilon_1}$$
(7-9)

Для электрического поля, параллельного слоям, вектор \vec{E} непрерывен, а электрическое смещение имеет следующие компоненты в каждом из слоев:

$$D_{1\parallel} = \varepsilon_1 E_{\parallel} , \quad D_{2\parallel} = \varepsilon_2 E_{\parallel}$$
 (7-10)

Тогда усредненное по многим слоям электрическое смещение равно:

$$\left\langle D_{\parallel} \right\rangle = \frac{D_{1\parallel} d_1 + D_{2\parallel} d_2}{d_1 + d_2} = f_1 \varepsilon_1 E_{\parallel} + f_2 \varepsilon_2 E_{\parallel}$$
 (7-10a)

Из последнего соотношения получим для параллельной компоненты эффективной диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon_{\parallel} \equiv \frac{\left\langle D_{\parallel} \right\rangle}{E_{\parallel}} = f_1 \varepsilon_1 + f_2 \varepsilon_2 \tag{7-11}$$

Таким образом, найдены значения эффективной диэлектрической проницаемости ε_{eff} рассматриваемой периодической среды. Легко видеть, что для любых $\varepsilon_1 \neq \varepsilon_2$ выполняется неравенство:

$$\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp} = f_1 \varepsilon_1 + f_2 \varepsilon_2 - \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{f_1 \varepsilon_2 + f_2 \varepsilon_1} = \frac{f_1 f_2 (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2}{f_1 \varepsilon_2 + f_2 \varepsilon_1} > 0 \quad (7-12)$$

Соотношение (7-12) можно переписать в виде выражения для показателей преломления:

$$n_{\parallel}^{2} - n_{\perp}^{2} = \frac{f_{1}f_{2}(n_{1}^{2} - n_{2}^{2})^{2}}{f_{1}n_{2}^{2} + f_{2}n_{1}^{2}} > 0$$
 (7-12a)

Следует принять во внимание, что для структуры, показанной на рис. 7.8, существует два взаимо-перпендикулярных направления поляризации падающего света, для которых вектор \vec{E} лежит в плоскости слоев, т.е. $E = E_{\parallel}$. Соответствующий показатель преломления соответствует обыкновенному лучу в двулучепреломляющем кристалле, и его можно обозначить как $n_o \equiv n_{\parallel}$. Показатель преломления, соответствующий направлению \vec{E}_{\perp} , очевидно, относится к необыкновенному лучу: $n_e \equiv n_{\perp}$. В соответствии с соотношением (7-12a): $n_o > n_e$, т.е. рассматриваемая периодическая среда ведет себя как *отрицательный одноосный* кристалл с оптической осью, лежащей в направлении нормали к слоям. Подчеркнем, что

данный результат не зависит от абсолютных значений показателей преломления каждого слоя (при условии $n_1 \neq n_2$), а также соответствующих факторов заполнения.

Выполнив аналогичный, хотя и более трудоемкий, анализ для системы параллельных цилиндров (см. рис. 7.6) при условии $f_1 \ll 1$ можно получить:

$$n_{\parallel}^{2} - n_{\perp}^{2} = \frac{f_{1}f_{2}\left(n_{1}^{2} - n_{2}^{2}\right)^{2}}{(1 + f_{1})n_{2}^{2} + f_{2}n_{1}^{2}} > 0$$
(7-13)

Из соображений симметрии для цилиндра: $n_{\parallel} \equiv n_e$, $n_{\perp} \equiv n_o$. Следовательно, имеем *положительный одноосный кристалл* $(n_o < n_e)$ с оптической осью, направленной по оси цилиндров.

Рассмотренные выше случаи возникновения двулучепреломления в периодических средах являются частными случаями, так называемого, двулучепреломления формы (или оптической анизотропии формы). Данный вид оптической анизотропии возникает, когда среда состоит из анизотропных по форме элементов с показателем преломления, отличным от значения для окружающей их среды. При этом важно, чтобы характерные поперечные размеры неоднородностей показателя преломления были бы много меньше, чем длина волны света. Общий случай двулучепреломления формы, когда областей форма с ИНЫМ показателем преломления быть может аппроксимирована эллипсоидами с произвольным соотношением осей, будет рассмотрен в следующих параграфах.

§ 7.4. Эффективная диэлектрическая проницаемость твердотельной гетеросистемы

7.4.1. Основные положения теории эффективной среды

Рассмотренные выше периодические среды являются частными случаями, так называемых, *твердотельных гетеросистем* (ГС). Последние представляют собой системы, состоящие из 2-х или более сред с различными диэлектрическими проницаемостями и формами структурных элементов.

Если характерные размеры структурных элементов каждой из сред *d* много меньше длины световой волны λ, то ГС может быть рассмотрена как однородная оптическая среда, а ее свойства могут быть описаны эффективной диэлектрической проницаемостью ε_{eff} , которая, вообще говоря, комплексна. Зная ε_{eff} можно рассчитать эффективный показатель ΓC $n_{eff} = \sqrt{\varepsilon_{eff}}$. Условие $d \ll \lambda$ часто называют преломления электростатическим приближением, имея в виду, что электрическое поле световой волны на маштабах отдельной неоднородности диэлектрической проницаемости можно рассматривать постоянное, среды как т.е. использовать методы решения задач электростатики. Для более компактной записи формул будем использовать гауссову систему единиц и опустим знак комплексности (~) у используемых величин.

Рассмотрим вначале 2-х компонентную ГС, состоящую из сред с диэлектрическими проницаемостями ε_1 и ε_2 . Пусть среды состоят из структурных элементов произвольной формы и расположения в пространстве, занимающих объемы V_1 и V_2 , соответственно. Тогда для полного объема ГС имеем:

$$V = V_1 + V_2 \tag{7-14}$$

ИЛИ

$$\frac{V_1}{V} + \frac{V_2}{V} = f_1 + f_2 = 1, (7-14a)$$

где $f_{1,2} \equiv \frac{V_{1,2}}{V}$ – соответствующие факторы заполнения.

Средние по объему значения векторов напряженности электрического поля и электрической индукции могут быть записаны в виде:

$$\left\langle \vec{E} \right\rangle = \frac{1}{V} \int_{V} \vec{E} dV = \frac{1}{V} \int_{V_1} \vec{E} dV + \frac{1}{V} \int_{V_2} \vec{E} dV = f_1 \left\langle \vec{E}_1 \right\rangle + f_2 \left\langle \vec{E}_2 \right\rangle \tag{7-15}$$

$$\left\langle \vec{D} \right\rangle = \frac{1}{V} \int_{V_1} \varepsilon_1 \vec{E} dV + \frac{1}{V} \int_{V_2} \varepsilon_2 \vec{E} dV = f_1 \varepsilon_1 \left\langle \vec{E}_1 \right\rangle + f_2 \varepsilon_2 \left\langle \vec{E}_2 \right\rangle$$
(7-15a)

Введем величину эффективной диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon_{eff} \equiv \frac{\left\langle \vec{D} \right\rangle}{\left\langle \vec{E} \right\rangle}$$
(7-16)

и, так называемых, факторов поля, описывающих во сколько раз среднее поле в каждой из компонент среды отличается от среднего поля во всей ГС:

$$\theta_{1,2} \equiv \frac{\left\langle \vec{E}_{1,2} \right\rangle}{\left\langle \vec{E} \right\rangle} \tag{7-16a}$$

Тогда выражения (7-15) и (7-15а) можно переписать в следующем виде:

$$1 = f_1 \theta_1 + f_2 \theta_2 \tag{7-17}$$

$$\varepsilon_{eff} = f_1 \varepsilon_1 \theta_1 + f_2 \varepsilon_2 \theta_2 \tag{7-17a}$$

Подставив (7-17) в (7-17а), получим:

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_1 + f_2 \theta_2 (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \tag{7-18}$$

Из последнего выражения имеем:

$$\varepsilon_{eff} - \varepsilon_1 = f_2 \theta_2 (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)$$
 (7-18a)

Аналогично получим:

$$\varepsilon_{eff} - \varepsilon_2 = f_1 \theta_1 (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$$
 (7-18b)

Из соотношений (7-18а) и (7-18b) получим следующее равенство:

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_1}{f_2 \theta_2} + \frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_2}{f_1 \theta_1} = 0, \qquad (7-19)$$

которое после преобразования к виду

$$f_1 \theta_1 \left(\varepsilon_{eff} - \varepsilon_1 \right) + f_2 \theta_2 \left(\varepsilon_{eff} - \varepsilon_2 \right) = 0, \qquad (7-19a)$$

легко может быть обобщено на случай многокомпонентной ГС:

$$\sum_{j=1}^{N} f_{j} \theta_{j} \left(\varepsilon_{eff} - \varepsilon_{j} \right) = 0, \qquad (7-20)$$



где *N* – количество компонент ГС. При этом, очевидно, должно выполняться условие нормировки:

$$\sum_{j=1}^{N} f_j = 1.$$
 (7-20a)

Уравнение (7-20) совместно с условием (7-Рис. 7.9 20a) является базовым в рамках концепции эффективной диэлектрической проницаемости ГС. Различные модели будут рассмотрены эффективной среды, которые ниже, наряду С уравнениями (7-20), используют также дополнительные предположения и приближения относительно величин f_i и θ_i . Это позволяет найти значения величины $\varepsilon_{e\!f\!f}$, которая может быть тензором вследствие тензорной природы θ_{j} даже в случае, если ε_{j} – скалярные величины.

7.4.2. Матричные и статистические гетеросистемы; формулы Максвелла и Максвелла-Гарнетта; приближение эффективной среды Бруггемана

В качестве основных модельных приближений в теории эффективной среды рассматриваются два типа ГС, а именно, 1) *матричные* ГС, в которых каждый элемент среды-включения окружен со всех сторон некоторой средой-матрицей, и взаимодействием элементов включения можно пренебречь, и 2) *статистические* ГС, для которых все компоненты среды равноправны.

Проанализируем в качестве примера случай 2-х компонентной матричной ГС со сферическими включениями, причем фактор заполнения включений $f_2 \ll 1$. Тогда для расчета ε_{eff} удобно использовать выражение (7-18), и задача сводится к нахождению фактора поля θ_2 . Для этого решим задачу электростатики о диэлектрическом шаре.

Пусть, как изображено на рис. 7.9, шар с диэлектрической проницаемостью ε_2 и радиусом R окружен средой с диэлектрической проницаемостью ε_1 и находится во внешнем поле с напряженностью \vec{E} . Поля вне и внутри шара обозначим как \vec{E}_1 и \vec{E}_2 , соответственно.

Потенциал электрического поля вне и внутри шара ищем в виде: $\varphi_1 = -\vec{E}\vec{r} + A\frac{\vec{E}\vec{r}}{r^3}$ и $\varphi_2 = -B\vec{E}\vec{r}$, где *B* и *A* – некоторые постоянные. Тогда для напряженности поля внутри шара имеем: $\vec{E}_2 \equiv -\vec{\nabla}\varphi_2 = B\vec{E}$.

Из условия непрерывности потенциала на поверхности

$$\varphi_2(R) = \varphi_1(R)$$
 получим: $-BER = -ER + A \frac{E}{R^2} \Rightarrow$ $BE = E - A \frac{E}{R^3} \Rightarrow$
 $\Rightarrow E_2 = E \left(1 - \frac{A}{R^3} \right) \Rightarrow \frac{A}{R^3} = 1 - \frac{E_2}{E}.$

Из условия непрерывности вектора индукции $D_2(R) = D_1(R)$ имеем:

$$\begin{split} \varepsilon_{2}E_{2} &= \varepsilon_{1}E + \frac{2AE\varepsilon_{1}}{R^{3}} \quad \Rightarrow \quad \varepsilon_{2}E_{2} = \varepsilon_{1}E\left(1 + \frac{2A}{R^{3}}\right) \quad \Rightarrow \quad \frac{\varepsilon_{2}E_{2}}{\varepsilon_{1}E} = 1 + \frac{2A}{R^{3}} \Rightarrow \\ \Rightarrow \frac{\varepsilon_{2}E_{2}}{\varepsilon_{1}E} &= 1 + 2\left(1 - \frac{E_{2}}{E}\right) \quad \Rightarrow \quad \frac{\varepsilon_{2}E_{2}}{\varepsilon_{1}E} = 1 + 2 - 2\frac{E_{2}}{E} \quad \Rightarrow \quad \frac{E_{2}}{E}\left(\frac{\varepsilon_{2}}{\varepsilon_{1}} + 2\right) = 3 \Rightarrow \\ \Rightarrow \frac{E_{2}}{E} &= \frac{3\varepsilon_{1}}{\varepsilon_{2} + 2\varepsilon_{1}}. \end{split}$$

Таким образом, искомый фактор поля для диэлектрического шара имеет вид:

$$\theta_2 = \frac{3\varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1} \tag{7-21}$$

шара

Подставляя формулу (7-21) в выражение (7-18), получим, так называемую, *формулу Максвелла*, известную также как *приближение слабого рассеяния* в теории эффективной среды:

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_1 + \frac{3f_2\varepsilon_1(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1} = \varepsilon_1 \left(1 + 3f_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1} \right)$$
(7-22)

Данная формула описывает эффективную диэлектрическую проницаемость матричной ГС без учета возможного взаимодействия (взаимной поляризации) включений. Учет данного фактора приводит к более точной *формуле Максвелла-Гарнета*, которая имеет вид:

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_1}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_1} = f_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1}$$
(7-23)

Отметим, что последняя формула, по-существу, является разновидностью известного уравнения Клаузиуса-Моссоти, имеющего в гауссовой системе единиц вид: $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi N \chi}{3}$, где $\varepsilon_1 = 1$ и безразмерная поляризуемость диэлектрического шара в вакууме $\chi = \frac{3}{4\pi} \frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2}$.

Для описания эффективной диэлектрической проницаемости статистической ГС со сферическими включениями необходимо использовать факторы поля каждой из фаз в виде, подобном (7-21), а именно:

$$\theta_j = \frac{3\varepsilon_{eff}}{\varepsilon_j + 2\varepsilon_{eff}} \tag{7-24}$$

Далее, используя общую формулу (7-20) получим, так называемую, *формулу Бруггемана*, известную также как *приближение* эффективной среды:

$$\sum_{j=1}^{N} f_j \frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_j}{\varepsilon_j + 2\varepsilon_{eff}} = 0$$
(7-25)

Последняя формула может быть обобщена на случай эллипсоидальной формы включений, что дает, так называемую, *обобщенную формулу Бруггемана*:

$$\sum_{j=1}^{N} f_j \frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_j}{\varepsilon_{eff} + L_j(\varepsilon_j - \varepsilon_{eff})} = 0, \qquad (7-25a)$$

где L_j – фактор деполяризации, представляющий собой коэффициент, а точнее говоря, набор коэффициентов, в выражении для локального

электрического поля в области диэлектрического включения произвольной формы:

$$\vec{E}_j = \vec{E} - \hat{L}_j P, \qquad (7-26)$$

где Р – вектор поляризации единицы объема среды включения.

Величина L_j есть тензор, чьи компоненты определяются формой включения. Так, для сферы: $L_x = L_y = L_z = \frac{1}{3}$ ($L_x + L_y + L_z = 1$); для цилиндра: $L_{\parallel} = 0$, $L_{\perp} = \frac{1}{2}$ ($L_{\parallel} + 2L_{\perp} = 4\pi$); для плоскости: $L_{\parallel} = 0$, $L_{\perp} = 1$ ($2L_{\parallel} + L_{\perp} = 1$).

Отметим, что для случая сферических включений формула (7-25а) переходит в (7-25).

Для другого частного случая, а именно, системы чередующихся слоев с различными диэлектрическими проницаемостями, формула (7-25а) приводит к соотношениям:

$$\begin{split} f_1 \frac{\varepsilon_{eff \perp} - \varepsilon_1}{\varepsilon_1} + f_2 \, \frac{\varepsilon_{eff \perp} - \varepsilon_2}{\varepsilon_2} &= 0, \\ f_1 \frac{\varepsilon_{eff \parallel} - \varepsilon_1}{\varepsilon_{eff \parallel}} + f_2 \, \frac{\varepsilon_{eff \parallel} - \varepsilon_2}{\varepsilon_{eff \parallel}} &= 0. \end{split}$$

Из последних соотношений, используя условие нормировки $f_1 + f_2 = 1$, легко получить выражения для ε_{eff} при направлении поля, перпендикулярном слоям:

$$\varepsilon_{eff\perp} \left(\frac{f_1}{\varepsilon_1} + \frac{f_2}{\varepsilon_2} \right) = 0 \quad \Rightarrow \quad \varepsilon_{eff\perp} = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{f_1 \varepsilon_2 + f_2 \varepsilon_1}$$

или параллельном слоям:

$$f_1(\varepsilon_{eff\parallel} - \varepsilon_1) + f_2(\varepsilon_{eff\parallel} - \varepsilon_2) = 0 \implies \varepsilon_{eff\parallel} = f_1\varepsilon_1 + f_2\varepsilon_2.$$

Последние соотношения совпадают с формулами (7-9) и (7-11), полученными в § 7.3.

7.4.3. Статистическая гетеросистема со свободными носителями заряда; оптический дихроизм

Представляет интерес проанализировать случай статистической ГС, в которой хотя бы одна из фаз является полупроводником, т.е. может содержать свободные носители заряда. Последние, как известно, могут взаимодействовать со светом, что приводит, в частности, к поглощению на свободных носителях заряда (см. § 3.11). Как будет видно из последующего анализа, спектральная зависимость поглощения на свободных носителях заряда для ГС существенно изменяется, а также зависит от поляризации света.

Рассмотрим частный случай слоистой (ламинарной) структуры, состоящей из чередующихся слоев непроводящего вещества с ε_1 (Im $\varepsilon_1 = 0$) и полупроводника с диэлектрической проницаемостью, описываемой классической моделью Друде (см. § 3.11): $\varepsilon_2 = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\omega\tau^{-1}}$. Тогда для компонент эффективной диэлектрической проницаемости получим (см. формулы (7-9) и (7-11)):

$$\varepsilon_{\parallel} = f_1 \varepsilon_1 + f_2 \varepsilon_2 = f_1 \varepsilon_1 + f_2 \varepsilon_{\infty} - \frac{f_2 \omega_p^2}{\omega^2 - i\omega\tau^{-1}}$$
(7-27)

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{\varepsilon_{1}\varepsilon_{2}}{f_{1}\varepsilon_{2} + f_{2}\varepsilon_{1}} = \varepsilon_{1} \frac{\varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_{p}^{2}}{\omega^{2} - i\omega\tau^{-1}}}{f_{2}\varepsilon_{1} + f_{1}\varepsilon_{\infty} - \frac{f_{1}\omega_{p}^{2}}{\omega^{2} - i\omega\tau^{-1}}}$$
(7-27a)

Как видно из формулы (7-27), для компоненты эффективной диэлектрической проницаемости в направлении параллельном слоям имеет место похожая на случай однородного полупроводника зависимость, но с измененными значениями высокочастотной диэлектрической проницаемости ($\varepsilon'_{\infty} = f_1\varepsilon_1 + f_2\varepsilon_{\infty}$) и плазменной частоты ($\omega'_P = \omega_P \sqrt{f_2}$). При этом коэффициент поглощения на свободных носителях заряда будет иметь вид, даваемый формулой (3-44), из которой следует, что в низкочастотной

области $\omega << \tau^{-1}$: $\alpha_{\parallel} \approx \frac{\omega_p'^2 \tau}{cn_{\parallel}}$, где n_{\parallel} – показатель преломления для света,

поляризованного в плоскости слоев. Для высоких частот $\omega >> \tau^{-1}$ получим: $\alpha_{\parallel} \approx \frac{\omega_p'^2}{cn_{\parallel} \tau \omega^2} \propto \omega^{-2}$.

В то же время, для перпендикулярной слоям компоненты эффективной диэлектрической проницаемости в низкочастотной области характерна отличная от объемного случая спектральная зависимость коэффициента поглощения на свободных носителях заряда. Действительно, из (7-27а) следует, что при $\omega \ll \tau^{-1}$:

$$\varepsilon_{\perp} \approx \varepsilon_{1} \frac{\varepsilon_{\infty} - i\omega_{p}^{2}\omega^{-1}\tau}{f_{2}\varepsilon_{1} + f_{1}\varepsilon_{\infty} - if_{1}\omega_{p}^{2}\omega^{-1}\tau} = \varepsilon_{1} \frac{\varepsilon_{\infty}\omega - i\omega_{p}^{2}\tau}{\varepsilon_{\infty}'\omega - i\omega_{p}'^{2}\tau}$$
(7-27b)

Мнимая часть ε_{\perp} дается выражением:

$$\operatorname{Im}(\varepsilon_{\perp}) \approx \varepsilon_1 \omega \tau \left(\omega_p'^2 \varepsilon_{\infty} - \omega_p^2 \varepsilon_{\infty}' \right)$$
(7-27c)

Так как согласно формуле (1.9b): $\alpha = \frac{2\omega\kappa}{c} = \frac{\omega \operatorname{Im} \varepsilon}{cn}$, то получим для коэффициента поглощения при поляризации света, перпендикулярной слоям:

$$\alpha_{\perp} = \frac{\omega \operatorname{Im}(\varepsilon_{\perp})}{cn_{\perp}} \approx \varepsilon_{1} \omega^{2} \tau \frac{\omega_{p}^{\prime 2} \varepsilon_{\infty} - \omega_{p}^{2} \varepsilon_{\infty}^{\prime}}{cn_{\perp}} \propto \omega^{2}.$$
 (7-28)

Следовательно, в области низких частот имеет место квадратичный по частоте рост коэффициента поглощения, что кардинально отличается от случая однородного полупроводника, где поглощение на свободных носителях заряда практически слабо зависит от частоты в данной спектральной области. С другой стороны, отметим, что в области высоких частот для ГС, как и для однородного полупроводника, наблюдается асимптотика $\alpha_{\perp} \propto \omega^{-2}$, т.е. имеет место типичная для Друде-поглощения частотная зависимость (см. рис. 7.10).

Таким образом, в ламинарной ГС имеет место соотношение $\alpha_{\parallel} \neq \alpha_{\perp}$, другими словами, имеет место анизотропия коэффициента поглощения, называемая *дихроизмом*. Для рассматриваемой системы $\alpha_{\parallel} > \alpha_{\perp}$, ЧТО согласуется с хорошо известным случаем прохождения поляризованного дифракционную через металлическую решетку, света, когда свет, поляризованный вдоль направления штрихов, поглощается значительно перпендикулярного чем для направления. Дихроизм сильнее, В полупроводниковой ΓС может проявлять сильную спектральную зависимость (дисперсию), что вызвано различием частотных зависимостей и α_{\parallel} . Кроме того, показатель преломления такой системы также $lpha_{\parallel}$ анизотропен вследствие эффекта двулучепреломления формы (см. § 7.4).

Рассмотренная анизотропия коэффициента поглощения и показателя преломления ламинарной ГС является частным случаем оптической анизотропии ε_{eff} произвольной ГС, содержащей анизотропные по форме

различных компонент. Оптические характеристики ΓС статистической могут быть рассчитаны на основе обобщенной формулы (7-25)Бруггемана С значений использованием деполяризации, тензора определяемого формой геометрической включений.

включения



§ 7.4. Влияние размеров тел на их оптические свойства; квантовый размерный эффект

Используемые в предыдущих разделах значения диэлектрической проницаемости, дисперсионные зависимости $E(\vec{k})$ и другие электронные и были оптические характеристики получены В предположении неограниченных размеров ТТ. В то же время, когда размеры ТТ уменьшаются до величины сравнимой с длиной волны де-Бройля носителей заряда (электронов и дырок) $\lambda_{e,h}$, то необходимо учитывать влияние ограничения (конфаймента) движения последних на электронные И оптические свойства ТТ. Данный размерный эффект носит названия квантового размерного эффекта (КРЭ), поскольку изменение свойств ТТ имеет сугубо квантово-механическую природу. Очевидно, что уменьшая размеры ТТ можно в пределе перейти к отдельным молекулам и атомам, обладающими дискретным спектром.

Понять суть КРЭ легко, если обратиться к основам квантовой механики, а именно, к положению о корпускулярно-волновом дуализме. В соответствии с ним любая движущаяся частица, в частности, электрон в кристалле, является одновременно волной, называемой часто волной де-Бройля, длина которой дается выражением:

$$\lambda_e = \frac{h}{p_e} \quad , \tag{7-14}$$

где *h*=6.67*10⁻³⁴ Дж/с – постоянная Планка, *p*_e – импульс (или квазиимпульс) частицы (электрона в кристалле).

Для большинства TT величина λ_e лежит в диапазоне 10^{-7} - 10^{-5} см. В полупроводниках и полуметаллах значение λ_e минимально (~ 10^{-5} см) вследствие малой эффективной массы носителей заряда m^* . Если размеры TT составляют порядка λ_e , то из-за отражения волны де-Бройля от границ TT

возникает стоячая волна, и, следовательно, появляется добавочная энергия. В ее появлении и состоит КРЭ в узком смысле этого понятия.

В зависимости от того насколько ограничено распространение волны де-Бройля различают следующие случаи:

- *3D* объекты, в которых нет ограничений? и нет КРЭ. Это объем ТТ.
- 2D объекты, или, так называемые, *квантовые ямы*, в которых ограничение есть по 1-му направлению. Это тонкие слои и пластины.
- 1D объекты, или, так называемые, квантовые нити и проволоки. Для них движение носителей ограничено по 2-м направлениям. Это нитевидные кристаллы, атомные цепочки и ступени на поверхностях TT.
- ОД объекты, или, так называемые, квантовые точки. Для них движение носителей ограничено по всем 3-м направлениям. Это нанокристаллы, малые частицы и атомные кластеры.

Рассмотрим КРЭ для 2D объекта. Пусть электрон с изотропной эффективной массой m_e^* помещен в квантовую яму шириной d с бесконечно высокими стенками, так что его движение ограничено по одной из координат,



которую для определенности обозначим как *z* (см. рис. 7.9). Частица в такой яме ведет себя как фотон в резонаторе Фабри-Перо. Условия для мод в резонаторе имеют вид:

$$\frac{1}{2}n\lambda_e = d, \qquad (7-15)$$

где n = 1, 2, 3, ... В этом случае величина квазиимпульса в направлении *z* квантуется (так называемое, *вторичное квантование*):

$$p_{ez} = \frac{h}{\lambda_e} = \frac{h}{2d}n \tag{7-16}$$



Так как кинетическая энергия частицы $E = \frac{p^2}{2m}$, то получим выражение для квантово-размерной добавки:

$$\Delta E_e = \frac{p_{ez}^2}{2m_e^*} = \frac{h^2}{8m_e^* d^2} n^2 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e^* d^2} n^2$$
(7-17)

В выражениях (7-16) и (7-17) натуральное число n соответствует номеру *уровня размерного квантования*, а величина ΔE часто называется энергией размерного квантования.

 k_x, k_y Поскольку в одномерной квантовой яме движение электрона по двум другим координатам (x,y) не ограничено, то квантово-размерная добавка, описываемая выражением (7-17), складывается с квази-непрерывными дисперсионными зависимостями $E(k_x, k_y)$:

$$E_{V}(\vec{k}) = E(k_{x}, k_{y}) + \Delta E_{e} = \frac{\hbar^{2}(k_{x}^{2} + k_{x}^{2})}{2m_{e}^{*}} + \frac{\pi^{2}\hbar^{2}}{2m_{e}^{*}d^{2}}n^{2}$$
(7-17a)

Аналогично рассматривается появление квантово-размерной добавки к энергии дырки. В этом случае необходимо учитывать, что эффективная масса дырки отрицательна и поэтому $\Delta E_{h_m} < 0$. В результате происходит рост ширины запрещенной зоны рассматриваемого 2D объекта на величину:

$$\Delta E_g = E_C - E_V = \Delta E_{e1} + \Delta E_{h1} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2d^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)$$
(7-18)

Если ввести приведенную массу, определяемую как $m_r^{-1} \equiv \left(m_e^*\right)^{-1} + \left(m_h^*\right)^{-1}$, то выражение (7-18) будет иметь вид:

$$\Delta E_g = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_r d^2} \tag{7-18a}$$

Примерный вид дисперсионных зависимостей для носителей заряда в квантовой яме показан на рис. 7.10, где пунктирные линии – те же зависимости для объема TT, т.е. для случая $d \to \infty$. Очевидно, что $\Delta E_g = E_g - E_{g0}$.

Таким образом, при уменьшении размеров ТТ энергия носителей заряда и ширина запрещенной зоны в нем возрастают как $\frac{1}{d^2}$. К прийти, аналогичному выводу можно используя соотношение неопределенностей Гейзенберга. Действительно, вследствие пространственного ограничения координата электрона известна с точностью $\Delta z \approx d$, тогда неопределенность соответствующей компоненты квазиимпульса Δp_7 удовлетворяет условию:

$$\Delta z \Delta p_z \ge \frac{\hbar}{2} \Longrightarrow \Delta p_z \ge \frac{\hbar}{2\Delta z} = \frac{\hbar}{2d}$$
(7-19)

Тогда получим для величины неопределенности энергии:

$$\Delta \mathbf{E} = \frac{(\Delta p_z)^2}{2m_e^*} \ge \frac{\hbar^2}{8m_e^* d^2} \propto \frac{1}{d^2}$$
(7-19a)

Если КРЭ возникает вследствие ограничения в нескольких направлениях, то, очевидно, энергии размерного квантования в различных направлениях складываются. Для *ОD*-объектов (квантовых точек) сферической формы эти энергии могут быть рассчитаны аналитически и составляют:

$$\Delta E_{n,l} = \frac{\hbar^2 \varphi_{n,l}^2}{2m^* R^2} , \qquad (7-20)$$

где R – радиус сферы, $\varphi_{n,l}$ – n-й корень функции Бесселя полуцелого порядка l+1/2 ($\varphi_n = \pi n, n = 1, 2, 3, ...$).

В выражении (7-20) параметр l=0,1,2... имеет смысл орбитального квантового числа. Пара чисел (n, l) целиком задает электронный спектр квантовой точки. Для обозначения его уровней часто используют символы,

применяемые для атомного спектра, например, 1S (n=1, l=0), 2S (n=2, l=0), 1P (n=1, l=1) и т.д. Поэтому 0D-объекты иногда называют искусственными атомами. С другой стороны, сохраняется также полупроводниковая терминология, и энергетический промежуток между первыми уровнями размерного квантования для электронов и дырок называется запрещенной зоной, величина которой равна:

$$E_{g} = E_{g0} + \Delta E_{1,0} = E_{g0} + \frac{\hbar^{2} \varphi_{1,0}^{2}}{2m_{r}R^{2}} = E_{g0} + \frac{\hbar^{2} \pi^{2}}{2m_{r}R^{2}} = E_{g0} + \frac{2\hbar^{2} \pi^{2}}{m_{r}d^{2}}$$
(7-21)

где d = 2R – диаметр квантовой точки.

Изложенный выше подход к расчету КРЭ носит название *метода* эффективной массы. Действительно, предполагалось, что частица имеет постоянную эффективную массу, что, вообще говоря, не справедливо для объектов очень малых размеров, т.е. когда имеет место сильный КРЭ. Второе предположение, сделанное нами при расчетах, состояло в использовании ямы бесконечной глубины (бесконечно высокого барьера). Данное предположение, очевидно, не справедливо для реальных наноструктур.

В общем случае расчет энергий размерного квантования для реальных объектов произвольной размерности и формы возможен в рамках иных подходов и требуют использования численных методов. Так, например, для нанокристаллов Si с d < 1 нм используют метод функционала плотности, а также метод линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО). Некоторые результаты расчетов ширины запрещенной зоны кремниевых нанокристаллов различной размерности в зависимости от величины обратного размера 1/d показаны на рис. 7.11, где точками нанесены данные, полученные методами ЛКАО и функционала плотности, а линиями зависимости – методом эффективной массы в предположении бесконечной глубины потенциальной ямы. Последняя для кремниевых нанокристаллов в вакууме или SiO₂ ограничена разностью значений электронного сродства вещества Si и окружения и составляет ~4 эВ.

Как видно из рис. 7.11, результаты, полученные методом эффективной массы, практически совпадают с данными методов ЛКАО для 2D и 1D



Рис. 7.11

объектов с размерами *d>1* нм. Однако в случае *ОD* систем метод эффективной массы предсказывает величины КРЭ. Расчеты большие методом эффективной массы для конечной глубины ямы дают зависимость $\Delta E_g \propto d^{-p}$, где p < 2. В частности, для квантовых точек Si, внедренных в SiO₂, имеет место значение *р* ≈1.6.

§ 7.5. Экситонные эффекты в нанокристаллах, обменное взаимодействие, стоксов сдвиг, фактор Хуанг-Риса

Наряду с изменением ширины запрещенной зоны в низкоразмерных структурах возрастает роль экситонных эффектов. В частности, в полупроводниковых нанокристаллах может существенно увеличиться энергия связи экситонов E_{exc}. Так, для кремниевых квантовых нитей в вакууме значения E_{exc} могут достигать 100-300 мэВ. На рис. 7.12 приведены результаты расчета энергии связи экситонов в кремниевых квантовых нитях $(\varepsilon_i = 12)$ различного диаметра d, помещенных в среду с диэлектрической проницаемостью ε_e . Напомним, что в объеме с-Si величина энергии связи экситонов $E_{exc} \approx 14$ мэВ. Рост E_{exc} в низкоразмерных структурах обусловлен так называемым диэлектрическим конфайментом.



Данный эффект приводит к усилению кулоновского взаимодействия электрона и дырки в низкоразмерном объекте, помещенном в среду с меньшей диэлектрической проницаемостью. Действительно, электрический потенциал, в котором находятся носители заряда в таких структурах,

определяется также поляризацией среды. Последняя будет усиливать электрическое поле для нанокристаллов в среде с меньшей диэлектрической проницаемостью, в частности, в вакууме. Однако электрическое поле будет уменьшаться, если диэлектрическая проницаемость окружения будет больше, чем в нанокристалле, что приведет к уменьшению энергии связи экситона (см. рис. 7.12). С уменьшением характерного размера нанокристаллов, роль эффекта диэлектрического конфаймента возрастает, как показано на рис. 7.13 для случая квантовых нитей при различном контрасте диэлектрических проницаемости вещества нити и окружающего пространства.



Другим важным размерным эффектом является зависимость энергии обменного взаимодействия (синглет-триплетного расщепления) ΔE_{S-T} В экситоне размера OT Данное нанокристалла. взаимодействие связано с наличием спиновых магнитных моментов y электрона и дырки. Спины последних быть могут сонаправлены ИЛИ В противоположно направлены. первом случае суммарный спин

экситона равен **1** и может иметь три значения проекции, и поэтому состояние называется *триплетным* (T). Во втором случае спин экситона равен **0** и состояние называется *синглетным* (S), как схематично показано на вставке рис. 7.14.

Различие между энергиями синглетного И триплетного состояний ΔЕ_{S-T} (мэВ) обусловлено относительно слабым магнито-дипольным взаимодействием И поэтому (доли мэВ) для весьма мало объемных экситонов В полупроводниках, где



расстояние между электроном и дыркой (радиус экситона) составляет несколько постоянных решетки. Однако в малых нанокристаллах обменное взаимодействие, очевидно, усиливается из-за сближения электрона и дырки и может достигать единиц и даже десятков мэВ. На рис. 7.14 показана примерная зависимость ΔE_{S-T} для экситонов в кремниевых квантовых точках от их диаметра d. Отметим, что для таких структур энергия триплетного состояния меньше, чем синглетного. Поэтому при низких температурах экситоны будут находиться преимущественно в триплетном состоянии, излучательный переход с которого на основное синглетное состояние запрещен правилами отбора по спину. Поэтому триплетное состояние является метастабильным, т.е. долгоживущим. Триплетные времена жизни для экситонов в кремниевых квантовых точках составляют 1-10 мс, тогда как синглетные времена на 1-2 порядка короче. Различие синглетных и триплетных времен жизни экситонов, а также значительная величина энергии обменного взаимодействия, определяют многие важные свойства полупроводниковых нанокристаллов. В частности, с этим связана высокая эффективность передачи энергии от экситонов в кремниевых

нанокристаллах к окружающим молекулам, атомам и ионам, что можно использовать для фотосенсибилизации последних.

Другим проявлением экситонных эффектов в низкоразмерных полупроводниковых системах *hv* является наличие в них заметного





стоксового сдвига Δ_s , определяемого как разность энергий максимумов спектров поглощения α и испускания I_L (см. рис. 7.15). Обычно такой сдвиг присущ молекулам, и вызван релаксацией возбуждения по их колебательновращательным уровням, вследствие чего

энергия испускаемого кванта света меньше, чем поглощаемого. В то же время, для полупроводниковых нанокристаллов появление стоксова сдвига вызвано иными факторами, а именно, 1) синглет-триплетным расщеплением экситонного уровня и 2) экситон-фононным взаимодействием. Полная величина стоксова сдвига может быть записана в виде:

$$\Delta_S = \Delta \mathcal{E}_{S-T} + 2f_{HR}\hbar\omega, \qquad (7-22)$$

где $0 \le f_{HR} \le 1$ – так называемый фактор Хуанг-Риса, а $\hbar \omega \approx \hbar \omega_{LO}$.

Различие в спектрах поглощения и испускания полупроводниковых нанокристаллов, связанное со синглет-триплетным расщеплением экситонного уровня, очевидно, обусловлено тем, что поглощение фотона происходит при хорошо разрешенном переходе на синглетное состояние экситона, тогда как эмиссия света реализуется через более низко расположенное триплетное состояние.

Фактор Хуанг-Риса пропорционален числу фононов, которые могут испускаться в ходе релаксации электронного возбуждения при экситонфононном взаимодействии. Данный фактор возрастает в назкоразмерных полупроводниковых структурах. Так, например, в нанокристаллах CdSe c d = 4 нм величина $f_{HR} \approx 0.25$, тогда как для d = 1 нм: $f_{HR} \approx 1$.

§ 7.6. Примеры полупроводниковых систем пониженной размерности

Очевидным примером 2D системы является поверхность кристалла. Методы получения, диагностика и свойства атомарно-чистых поверхностей изучаются в физике поверхности TT. Атомарно-чистые поверхности обладают, как правило, своей собственной структурой расположения атомов и как следствие этого двумерными электронными дисперсионными зависимостями. В нашем курсе мы практически не касались особенностей таких 2D систем. Однако стоит отметить, что электронные свойства атомарно-чистых поверхностей можно исследовать, использую метод фотоэлектронной ультрафиолетовой спектроскопии, который основан на внешнем фотоэффекте, в результате чего опустошаются заполненные поверхностные электронные состояния.

Для оптики значительно больший интерес представляют квази-2D системы, такие как тонкие слои, пленки и различные структуры на их основе. В предыдущих параграфах упоминались свойства квантовых ям, где реализуется квантовый размерный эффект. Примерами таких квантовых ям являются инверсионные слои (каналы), а также полупроводниковые слоями. Инверсионные гетероструктуры с тонкими каналы обычно реализуются в структурах металл-диэлектрик-полупроводник при подаче соответствующего потенциала. Так, например, если взять кремний р-типа, на поверхности которого находится слой SiO₂, а на нем – слой металла, то при электроду большого приложении к металлическому положительного потенциала относительно объема полупроводника, в последнем на границе с диэлектриком образуется слой, обогащенный неосновными носителями заряда (электронами). Толщина такого инверсионного слоя составляет примерно 3-5 нм. Образующаяся квантовая яма зависит от приложенного потенциала и имеет приблизительно треугольную форму. Характерной особенностью инверсионного слоя, полученного на высококачественной границе Si/SiO₂ является большая величина подвижности носителей заряда (до 5 м²/Bc).

Квантовая яма в гетероструктуре получается в результате различия энергий электронного сродства различных полупроводников. Скачек энергии электроны и дырки формирует барьер для последних. Большое число последовательно расположенных квантовых ям, в которых возможно туннелирование носителей между ямами, образует, так называемую, сверхрешетку. Вследствие периодичности потенциала в сверхрешетке образуются новые дисперсионные зависимости для носителей заряда (минизоны). Изолированные квантовые ямы и сверхрешетки обычно формируются на базе полупроводников AIIIBV, AIIBVI и AIV с использованием методов (МЛЭ). Наиболее молекулярно-лучевой эпитаксии распространены структуры на основе GaAs, AlGaAs и более сложных полупроводниковых соединений, поскольку для них возможно согласование параметров решеток, что необходимо для минимизации напряжений в структуре. Управляя составом и размерами квантовых ям можно пламно перестраивать спектр их оптического поглощения или люминесценции. Структуры с квантовыми ямами на основе материалов AIIIBV обладают высокой эффективностью эмиссии света используются И при создании компактных полупроводниковых лазеров. За вклад в разработку физических принципов



Рис. 7.16

таких устройств российскому ученому Ж.И.Алферову в 2000 г. была присуждена Нобелевская премия.

Идеальной 1D системой является цепочка атомов одного вида, по которой могут двигаться носители заряда. В настоящее время активно изучаются квази-1D полупроводниковые системы в виде имеющих нанометровые размеры поперечного сечения нитевидных



<u>Рис. 7.17</u>

кристаллов или ступенек на поверхности полупроводника. Поперечный размер таких структур сопоставим с длиной волны де-Бройля носителей заряда, т.е. они собой представляют квантовые Существует нити. несколько способов формирования квантовых нитей. среди которых следует выделить методы профилирования

И сегрегации на вицинальных (слабо разориентированных) полупроводниковых поверхностях. Кроме того, квантовые нити можно получать кристаллизацией полупроводников в нанометрических каналах трубок хризотил-асбестов и треков от ускоренных массивных частиц; молекулярной эпитаксией в сочетании с фотолитографией и ионным травлением; выращиванием нитевидных кристаллов из газовой фазы или расплава; электрохимическим травлением полупроводников. Последний метод позволяет довольно просто формировать пористые которые представляют собой полупроводниковые слои, систему пересекающихся квантовых нитей. При достаточно высокой пористости (>80%), пористый полупроводник может также содержать квази-0D объекты, или квантовые точки.

В настоящее время наиболее хорошо отработана технология электрохимического получения так называемого пористого кремния (ПК). При определенной степени пористости ПК состоит из квантовых нитей кремния с диаметром сечения от 1 до 5 нм (см. рис. 7.16). Стандартный способ формирования ПК заключается в электрохимической анодной обработке пластины монокристаллического кремния (с-Si) в электролитах на основе плавиковой кислоты. Обычно используют кремний *p*-типа, а в качестве электролита – водно-спиртовые смеси на основе плавиковой

- 172 -

кислоты (HF). Схематическое изображение ячейки для электрохимического формирования ПК приведено на рис. 7.17. Под действием положительного потенциала на кремниевом электроде на границе кремний/электролит протекают электрохимические реакции, приводящие к появлению пористого Поскольку размеры элементов структуры (пор и кремниевых слоя. нанокристаллов) в ПК обычно много меньше длины световой волны, то данный материал может рассматриваться некоторая как однородная оптическая среда с эффективной диэлектрической проницаемостью, зависящей от степени пористости, размеров и формы нанокристаллов. Чередование слоев ПК с различной пористостью, а стало быть различным показателем преломления, позволяет формировать периодические оптические среды, в том числе одномерные фотонные кристаллы.

качестве 0D и квази-0D объектов обычно рассматриваются В нанокристаллы, для которых пространственное ограничение для носителей заряда выполняется для всех трех направлений. Такие нанокристаллы, называемые квантовыми точками, могут быть получены различными методами, среди которых следует отметить кристаллизацию избыточного количества полупроводниковых веществ в инертной стеклообразной матрице; растворов химически реагирующих осаждение ИЗ веществ или ИЗ переохлажденных паров; молекулярную эпитаксию. В последнем случае используют либо явление самоорганизации, или электронную литографию для преобразования плоского слоя в систему квантовых точек.

Наряду выше С перечисленными достаточно сложными И дорогостоящими методами получения квантовых точек, возможно их упомянутым методом электрохимического получение уже травления мнокристаллических полупроводников. В случае слоев ПК квантовые точки могут быть сформированы при неоднородном утончении квантовых нитей, приводящем к образовании изолированных нанокристаллов. Дополнительная изоляция кремниевого нанокристалла может быть достигнута также

- 173 -

последующей выдержкой (травлением) образца ПК в НF или термическим окислением.

Геометрические размеры и форма квантовых точек зависят от условий формирования и химической природы полупроводника. Так, например, самоорганизующиеся квантовые точки на основе материалов A³B⁵, активно исследуемые в последнее время как перспективные лазерные среды, имеют пирамидальную форму. Квантовые точки Si, полученные кристаллизацией в аморфной оксидной матрице, характеризуются сферической формой. Наноструктуры окисленного ПК содержат Si квантовые точки, форма которых близка к элипсоидальной.

Характерной особенностью квантовых точек является повышение вероятности излучательной рекомбинации в них носителей заряда, что является следствием сильной локализации последних, а также возрастанием роли экситонных эффектов. Для отдельных квантовых точек спектр эмиссии света становится дискретным, подобно атомарному спектру. В тоже время ансамбли квантовых точек обычно излучают свет с достаточно широкой полосой, что связано с вариациями размеров и формы последних. В качестве примера на рис. 7.18 показаны спектры фотолюминесценции ансамблей кремниевых квантовых точек,

получаемых кристаллизацией слоев нестехиометричного оксида кремния SiOx (1 < x < 2). Вставка на рисунке демонстрирует электронномикроскопический снимок поперечного сечения такой структуры с средним диаметром нанокристаллов кремния d=3.5 нм.



<u>Рис. 7.18</u>

Раздел 8. Нелинейно-оптические явления в твердых телах

§ 8.1. Линейная и нелинейная поляризуемости среды.

В предыдущих разделах предполагалось, что отклик среды на воздействие световой волны является линейным. В этом случае поляризация единицы объема вещества пропорциональна напряженности действующего электрического поля в световой волне, что можно записать в виде :

$$\vec{P}^{(1)} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E}$$
, (8-1)

где $\chi^{(1)}$ – линейная оптическая восприимчивость, которая для изотропных сред является скаляром. В общем случае $\chi^{(1)}$ – *тензор 2-го ранга*, а компоненты вектора поляризации имеют вид:

$$P_{x}^{(1)} = \varepsilon_{0} \left(\chi_{xx}^{(1)} E_{x} + \chi_{xy}^{(1)} E_{y} + \chi_{xz}^{(1)} E_{z} \right) P_{y}^{(1)} = \varepsilon_{0} \left(\chi_{yx}^{(1)} E_{x} + \chi_{yy}^{(1)} E_{y} + \chi_{yz}^{(1)} E_{z} \right),$$

$$P_{x}^{(1)} = \varepsilon_{0} \left(\chi_{zx}^{(1)} E_{x} + \chi_{zx}^{(1)} E_{y} + \chi_{zz}^{(1)} E_{z} \right)$$
(8-1a)

или в компактной форме

$$P_i^{(1)} = \varepsilon_0 \chi_{ij}^{(1)} E_j , \qquad (8-1b)$$

где суммирование, как обычно, проводится по повторяющимся индексам. Отметим, что при описании только линейного по полю отклика среды верхний индекс, в выражениях для поляризации единицы объема среды и линейной оптической восприимчивости обычно не указывается (см. Разделы 1-3).

Рассмотрим уровне на качественном причину возникновения нелинейности отклика среды. В общем случае он обусловлен тем, что при большой интенсивности света величина \vec{P} уже не пропорциональна напряженности электрического поля \vec{E} . Поэтому даже для гармонической световой волны поляризация среды будет содержать различные гармоники. В полупроводниках диэлектриках поляризация среды И связана с ориентированных диполей, таких, возникновением например, как электроны-ядро (для видимого и ближнего ИК диапазонов) или ион-ион (для

полярных кристаллах в ИК диапазоне). Напряженность электрического поля внутри атома составляет $E_a \sim 10^9$ В/см. Поэтому, когда внешнее поле имеет

большее значение \vec{E} , то поляризуемость насыщается. Если вещество уже имеет определенную степень ионности связей между атомами (например, полупроводниковые соединения $A^{3}B^{5}$. A²B⁶ и др.), то поляризация под внешним воздействием насыщается при меньших значениях \vec{E} в направлении уже имеющейся естественной поляризации. Схематично такой случай показан на рис. 8.1(а), где видно, что искажения гармонического отклика соответствуют преимущественно постоянной составляющей появлению







(оптическое выпрямление) и генерации второй гармоники (ГВГ). Для ковалентных кристаллов (Ge, Si и др.) зависимость \vec{P} от времени остается симметричной (см. рис. 8.1(b)), что соответствует генерации нечетных гармоник.

После такого качественного введения перейдем к количественному анализу оптических нелинейностей. Для простоты не будем пока учитывать в явном виде тензорный характер оптических восприимчивостей. Тогда для проекции вектора \vec{P} на направление действия внешнего поля можно записать разложение в ряд:

$$P = P^{(1)} + P^{(2)} + P^{(3)} + \dots = \varepsilon_0 \left(\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots \right), \tag{8-2}$$

где $\chi^{(2)}, \chi^{(3)}$ и т.д. – нелинейные (квадратичная, кубичная и т.д.) оптические восприимчивости. Отметим, что $\left| \frac{P^{(n+1)}}{P^{(n)}} \right| \propto \left| \frac{E}{E_a} \right|$, т.е. отношение

 $E_{E_a}^{E_a}$ выступает в качестве параметра разложения поляризации по степеням напряженности электрического поля.

Величины $\chi^{(n)}$ отражают свойства симметрии кристалла. Так в центросимметричных кристаллах (т.е. где существует центр инверсии) квадратичная восприимчивость $\chi^{(2)} = 0$. Действительно, в такой среде операция инверсии будет менять знаки и \vec{P} и \vec{E} , что с учетом соотношения (8-2) возможно только в случае, если $\chi^{(2)}, \chi^{(4)}$ и другие «четные» нелинейные восприимчивости равны 0. К аналогичному выводу приводит также простейший анализ, проведенный выше (см. рис. 8.1).

Необходимо отметить, что все сказанное выше справедливо лишь тогда, когда поляризация среды может быть представлена как разложение (8-2), т.е. в так называемом дипольном приближении. Более общее мультипольное разложение приводит к отличным от 0 значениям «четных» нелинейных восприимчивостей. В то же время, квадратичная восприимчивость центросимметричной среды в квадрупольном приближении $\chi^{(2)Q}$ по порядку величины обычно соответствует $\chi^{(3)}$ для той же среды в дипольном приближении.

В дипольном приближении вектор поляризации может быть представлен в виде суммы компонент:

$$\vec{P} = \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(2)} + \vec{P}^{(3)} + \dots,$$
(8-2a)

где

$$P_i^{(2)} = \varepsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k , \qquad (8-2b)$$

$$P_i^{(3)} = \varepsilon_0 \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l , \qquad (8-2c)$$

где $\chi_{ijk}^{(2)}$ и $\chi_{ijkl}^{(3)}$ – *тензоры 3-го и 4-го рангов*, соответственно, а индексы *i*, *j*,*k*,*l* принимают значения *x*, *y*,*z*. Чтобы представить, какие оптические эффекты возможны в нелинейной среде, рассмотрим в качестве примера случай, когда в кристалле в направлении *z* распространяются две волны с разными частотами и взаимоперпендикулярными направлениями поляризации:

$$E_{x} = E_{1} \cos \left[\omega_{1} \left(t - \frac{\tilde{n}_{1}}{c} z \right) \right]$$

$$E_{y} = E_{2} \cos \left[\omega_{2} \left(t - \frac{\tilde{n}_{2}}{c} z \right) \right],$$
(8-3)

Тогда для *х*-компоненты вектора поляризации среды получим:

$$P_x^{(2)} = \varepsilon_0 \left(\chi_{xxy}^{(2)} E_x E_y + \chi_{xxx}^{(2)} E_x^2 + \chi_{xyy}^{(2)} E_y^2 + \chi_{xyx}^{(2)} E_y E_x \right),$$
(8-4)

В выражении (8-4) 1-й и 4-й члены содержат гармоники на частотах $\omega = \omega_1 \pm \omega_2$, 2-й – $\omega = 2\omega_1$ и $\omega = 0$, 3-й – $\omega = 2\omega_2$ и $\omega = 0$. Очевидно аналогичный набор гармоник содержится также в компоненте $P_y^{(2)}$. Рис. 8.2 иллюстрирует обсуждаемое появление новых частот, а на рис. 8.3 показан частный случай $\omega_1 = \omega_2 = \omega$. Рассмотренные компоненты поляризации среды



описывают генерацию волн суммарной и разностной частот, а также обсуждавшиеся выше процессы ГВГ и оптического выпрямления. В случае, если одна из компонент нелинейно взаимодействующих полей имеет

нулевую частоту, то наблюдается линейный электрооптический эффект (эффект Поккельса)

Итак, в случае квадратичной нелинейности возможны следующие нелинейно-оптические эффекты:

1) ΓBΓ;

2) оптическое выпрямление;

3) параметрическое смешение частот;

4) эффект Поккельса.

Аналогично можно показать, что наличие кубичной по полю нелинейной поляризации приводит к появлению поляризации среды на некоторой частоте ω , являющейся комбинацией исходных частот $\omega_1, \omega_2, \omega_3$. Важными частными случаем нелинейно-оптического отклика 3-го порядка являются:

1) генерация третьей гармоники ($\omega = 3\omega$);

2) самовоздействие, например, самофокусировка ($\omega = \omega - \omega + \omega$);

3) двухфотонное поглощение;

4) комбинационное (Рамановское) рассеяние света;

5) квадратичный электрооптический эффект (эффект Керра).

Эффективность некоторых нелинейно-оптических процессов 3-го порядка, например, генерации гармоник и смешения частот, определяется не только величинами соответствующих компонент тензора $\chi_{ijkl}^{(3)}$, но также и фазовыми соотношения между между волнами накачки и возникающим нелинейно-оптическим откликом. В других явлениях, таких как, многофотонное поглощение, Рамановское рассеяние, эти соотношения несущественны.

Компоненты тензоров $\chi_{ijk}^{(2)}$ и $\chi_{ijkl}^{(3)}$ обладают определенной взаимосвязью, следующей как из их определения, так и из симметрии среды, что задается так называемыми *правилами Клеймана*. Приведем без
доказательства некоторые из них. Так, всегда справедливо перестановочное соотношение:

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega,\omega_1,\omega_2) = \chi_{ikj}^{(2)}(\omega,\omega_2,\omega_1) , \qquad (8-5)$$

Все три индекса в тензоре $\chi_{ijk}^{(2)}$ можно переставлять, если среда прозрачна на всех частотах.

§ 8.2. Генерация оптических гармоник и смешение частот.

Из широкого спектра нелинейно-оптических явлений рассмотрим подробно лишь генерацию гармоник и смешение частот, что связано как с относительной простотой получения основных соотношений, так и с большими возможностями применений данных эффектов для анализа свойств твердых тел.

Как и при анализе линейного оптического отклика среды (см. § 1.2) основопологающими в анализе нелинейно-оптического оклика являются уравнения Максвелла (1-1). Для простоты будем полагать, что среда является немагнитной, непроводящей и объемный заряд отсутствует, т.е. что $\mu = 1, \sigma = 0, \rho = 0$. Выражение для вектора электрической индукции можно представить в виде:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(2)} + \vec{P}^{(3)} + \dots = \varepsilon_0 \varepsilon \vec{E} + \vec{P}^{NL}, \qquad (8-6)$$

где $\varepsilon = 1 + \frac{\vec{P}^{(1)}}{\varepsilon_0 \vec{E}}$ и $\vec{P}^{NL} = \vec{P}^{(2)} + \vec{P}^{(3)} + \dots$

Из уравнений Максвелла с учетом условия $\sigma = 0$ и соотношения (8-6) следует:

$$rot \ rot \vec{E} = -\frac{\partial}{\partial t} rot \vec{B} = -\mu_0 \mu \frac{\partial}{\partial t} rot \vec{H} = -\mu_0 \mu \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{j} \right) =$$

$$= -\mu_0 \mu \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2} = -\mu_0 \varepsilon_0 \mu \varepsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} - \mu_0 \mu \frac{\partial^2 \vec{P}^{NL}}{\partial t^2}.$$
(8-7)

Последнее выражение, учитывая, что $\mu_0 \varepsilon_0 \mu \varepsilon = \frac{\hbar^2}{c^2} = \frac{1}{v^2}$ и в нашем случае $\mu = 1$, можно переписать в виде:

$$\Delta \vec{E} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}^{NL}}{\partial t^2}$$
(8-8)

являющимся, по существу, волновым уравнением с источником $\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}^{NL}}{\partial t^2}$. Отсюда следует возможность генерации волн с удвоенными, утроенными и

другими комбинированными частотами.

Проведем количественный анализ процесса ГВГ в изотропной среде. Для этого рассмотрим падающую в направлении *z* поляризованную плоскую световую волну накачки $\vec{E}(t,z) = E_0 \vec{e}_x \exp(-i\omega t + ikz) + \text{к.с.}$, а решение уравнения (8-8) для волны на удвоенной частоте $\omega_s = 2\omega$ будем искать в виде:

$$\vec{E}_{s}(t,z) = E_{s}(z)\vec{e}_{x}\exp(-i\omega_{s}t + ik_{s}z) + \text{K.c.}, \qquad (8-9)$$

В последнем выражении $k_s = \frac{\omega_s}{c} n(\omega_s) = \frac{2\omega}{c} n(2\omega)$. Таким образом, будем предполагать, что волна накачки имеет постоянную амплитуду *E*, тогда как амплитуда волны гармоники *E_s* может изменяться вдоль направления *z*.

Согласно формуле (8-2b), опустив для простоты нижние индексы, запишем выражение для нелинейной поляризации среды на частоте ω_s :

$$P^{NL} = P^{(2)}(t,z) \equiv P_0^{(2)} \exp(-i\omega_s t + ik_p z) + \text{K.c.}, \qquad (8-10)$$

где $P_0^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_0^2$ и $k_p = 2k = \frac{2\omega}{c} n(\omega) = \frac{\omega_s}{c} n(\omega).$

Подставляя выражения (8-9) и (8-10) в уравнение (8-8) и пренебрегая членом, пропорциональным $\frac{\partial^2 E_s}{\partial z^2}$ (метод укороченных уравнений), получим:

$$\frac{\partial E_s}{\partial z} \approx i \frac{\mu_0 \omega_s^2 P_0^{(2)}}{2k_s} \exp\left[i\left(k_p - k_s\right)z\right] = \frac{2i\omega^2 \chi^{(2)} E_0^2}{c^2 k_s} \exp\left[i\Delta kz\right], \quad (8-11)$$

где принято во внимание соотношение $\mu_0 \varepsilon_0 = \frac{1}{c^2}$, а разность волновых векторов поляризации среды (накачки) и второй гармоники, определяющая *фазовую расстройку* взаимодействия волн накачки и гармоники может быть записана в виде:

$$\Delta k = k_p - k_s = \frac{\omega_s}{c} [n(\omega) - n(\omega_s)] = \frac{2\omega}{c} [n(\omega) - n(2\omega)].$$
(8-12)

Интегрируя выражение (8-11), получим для напряженности поля:

$$E_{s}(z) \approx \frac{2i\omega^{2}\chi^{(2)}E_{0}^{2}}{c^{2}k_{s}} \int_{0}^{z} \exp(i\Delta kz)dz = \frac{2\omega^{2}\chi^{(2)}E_{0}^{2}}{c^{2}k_{s}} \frac{\exp(i\Delta kz) - 1}{\Delta k}$$
(8-13a)

и для интенсивности гармоники:

$$I_{s} \propto \left|E_{s}\right|^{2} \approx \frac{4\omega^{4} \left(\chi^{(2)}\right)^{2} E_{0}^{4}}{c^{4} k_{s}^{2}} \frac{\sin^{2} \left(\frac{1}{2} \Delta kz\right)}{\left(\frac{1}{2} \Delta k\right)^{2}} = \frac{4\omega^{4} \left(\chi^{(2)}\right)^{2} E_{0}^{4}}{c^{4} k_{s}^{2}} \cdot z^{2} \cdot \operatorname{sinc}^{2} \left(\frac{1}{2} \Delta kz\right).$$
(8-13b)

Последнее соотношение можно переписать в виде:

$$I_s \propto I_0^2 \left(\chi^{(2)}\right)^2 \cdot z^2 \cdot \operatorname{sinc}^2 \left(\frac{1}{2}\Delta kz\right), \tag{8-13c}$$

второй

из которого видно, что в случае $\Delta k = 0$ (*фазовый синхронизм*) интенсивность





гармоники

 $sinc^2(\frac{1}{2}\Delta kz)$ в (8-13с) задает немонотонный характер зависимости интенсивности гармоники от расстояния, как показано на рис. 8.4.

При фазовом синхронизме интенсивность гармоники максимальна. Физическая причина этого заключается в том, что волны накачки и связанной



ней поляризации С среды распространяются co скоростью равной скорости волны гармоники. Для этого, как следует из выражения (8-12), показатель преломления среды должен удовлетворять $n(\omega) = n(2\omega)$ условию: В изотропных средах ЭТО

возможно только в спектральной области аномальной дисперсии, как схематично показано на рис.8.5. В то же время, для прозрачной среды характерна нормальная дисперсия, т.е. $n(\omega) < n(2\omega)$. В таком случае фазовый синхронизм возможен, если среда обладает анизотропией показателя преломления. Тогда условие $\Delta k = 0$ может быть достижимо для различных поляризаций волн накачки и гармоники. При этом существенным является тензорный характер величины $\chi^{(2)}$. В самом общем случае следует также учитывать векторный характер волнового взаимодействия, и условие фазового синхронизма имеет вид $\Delta \vec{k} = 0$.

Отметим, что при выводе соотношений (8-13) предполагалось постоянство амплитуды волны накачки. В то же время в условиях фазового синхронизма может возникать ситуация, когда в гармонику преобразуется существенная часть падающей волны основной частоты и, как следствие, возникает так называемое обеднение накачки. Тогда формулы (8-13) очевидно не справедливы, а зависимости напряженности полей от координаты распространения могут иметь вид, как схематично представлено на рис.8.6. При этом квадратичная от координаты зависимость имеет место при малых значениях z, когда $E(z) \approx const$, а при достаточно больших z в гармонику может преобразовываться большая часть волны накачки.



Помимо условия фазового согласования волн гармоники и накачки для достижения высокой эффективности нелинейнооптических взаимодействий очевидно необходимо

большое значение нелинейной оптической восприимчивости. В нерезонансном случае обычно максимальные значения $\chi^{(2)}$ не превышают $(0.3-6)\cdot 10^{-10}$ м/В = $\frac{3}{4\pi}10^4\cdot (0.3-6)\cdot 10^{-10}$ ед. СГС = $(0.1-1.5)\cdot 10^{-6}$ ед. СГС. Величина $\chi^{(2)}$ может возрастать на много порядков в условиях резонанса. Однако при этом также усиливается поглощение на основной и удвоенной частотах, что снижает эффективность ГВГ.

Аналогично рассмотренному выше случаю ГВГ можно также проанализировать случаи генерации более высоких гармоник и смешения частот и показать, что условие $\Delta \vec{k} = 0$ является необходимым для максимальной эффективности таких нелинейно-оптических процессов.

§ 8.3. Применение методов нелинейной оптики для анализа поверхности твердых тел.

Методы нелинейной оптики обладают рядом достоинств для анализа структурных и электронных свойств твердых тел по сравнению со многими другими, в том числе линейными оптическими методиками. В частности, в нелинейно-оптическом отклике могут ярче проявляться спектральные особенности и резонансы в свойствах среды. Мы же обсудим возможности нелинейно-оптической диагностики поверхности, основанные на зависимости величины $\chi^{(2)}$ от симметрии элементарной ячейки вещества. Это позволяет с высоким быстродействием и точностью фиксировать

поверхности приповерхностных структурные изменения И слоев полупроводникового кристалла при термических или лазерных воздействиях. Таким образом удается наблюдать процессы, протекающие при так называемом лазерном отжиге полупроводников. Последний используется для восстановления структуры поверхности, разупорядоченной ионной имлантацией, и может сопровождаться плавлением поверхностных слоев. Для in situ диагностики данного фазового перехода V многих полупроводниковых соединений (GaAs, InP, GaP, CdTe и др.) крайне удобным оказывается метод ГВГ. Данный метод также весьма информативен при исследовании поверхностных напряжений в центросимметричных (Si,Ge) кристаллах, поскольку вызванные полупроводниковых напряжениями искажения элементарных ячеек приводят к росту эффективности ГВГ и модификации ее ориентационных и поляризационных зависимостей.

Рассмотрим применение метода ГВГ для исследования динамики лазерного отжига поверхности кристалла GaAs. Данный полупроводник не обладает центром инверсии, и, следовательно, для него $\chi^{(2)} \neq 0$. В расплаве среда становится изотропной, а значит в дипольном приближении $\chi^{(2)} = 0$ (см. § 8.1). Следовательно, плавление полупроводника должно сопровождаться падением сигнала второй гармоники от его поверхности, что и было зафиксировано в эксперименте (С.А.Ахманов, Н.И.Коротеев, И.Л.Шумай и др., 1984). Схема эксперимента показана на рис.8.7. Использовалась геометрия ГВГ «на отражение». Накачкой являлось излучение пикосекундного лазера на кристалле YAG:Nd³⁺ ($\lambda_1 = 1064$ нм, $\tau_1 = 100$ nc), а импульсный лазерный отжиг (ИЛО) выполнялся наносекундным импульсом рубинового лазера ($\lambda_{\rm ИЛO}$ =694 нм, $\tau_{\rm ИЛO}$ =30 нс). В момент плавления поверхности полупроводника, начала которое происходило в процессе воздействия наносекундного импульса ИЛО, фиксировалось резкое уменьшение сигнала второй гармоники на длине волны $\lambda_2 = 532$ нм (см. рис.8.8). Для контроля процесса плавления также измерялся линейный коэффициент отражения, который при плавлении такого полупроводника как GaAs. возрастает примерно в 2 раза ввиду того, что расплав имеет металлические свойства. Как показал эксперимент, линейный коэффициент отражения менялся в противофазе с сигналом второй гармоники, что подтверждает трактовку результатов нелинейно-оптического метода. Отметим, что последний имеет на порядки больший динамический диапазон изменения сигнала и поэтому является более чувствительным при наблюдении плавления полупроводников. Как показали эксперименты (Л.А.Головань, П.К.Кашкаров, В.Ю.Тимошенко, 1996), метод ГВГ является особенно эффективным для исследования динамики фазовых переходов при ИЛО полупроводников класса A²B⁶, которые не являются металлами в расплавленном состоянии.





<u>Рис. 8.8</u>

Поскольку для центросимметричных полупроводников (Si,Ge) в приближении $\chi^{(2)} = 0$, то процесс ГВГ дипольном определяется компонентой $\chi^{(2)Q}$. Последняя имеет различные значения компонентов и свойства симметрии для полупроводникового кристалла и для расплава, поскольку последний является изотропной средой. Данный факт был использован для измерения времени термализации фотовозбужденных носителей заряда при ИЛО с-Si. В эксперименте (Н.И.Коротеев, И.Л.Шумай и др., 1988) измерялись ориентационные угловые зависимости ГВГ от образцов с-Si с ориентацией поверхности (111) при ИЛО излучением

фемтосекундного лазера ($\lambda = 620$ нм, $\tau = 90$ фс) с плотностью энергии больше порога плавления поверхности. Сигнал второй гармоники фиксировался в геометрии «на отражение» от тех же импульсов, но с существенно меньшей энергией и задержанных на различный промежуток времени относительно «плавящего» импульса. Для (111) с-Si симметрия $\gamma^{(2)Q}$ приводит следующей угловой тензора к зависимости Dвторой (при возбуждении поляризованного сигнала гармоники *p*поляризованным излучением основной частоты):

$$I_{2\omega}^{pp}(\psi) \propto \left(1 + \cos(3\psi)\right)^2, \qquad (8-14)$$

где угол ψ измеряется между направлением поляризации излучения накачки и кристаллографическим направлением в образце. В изотропной среде угловая зависимость ГВГ также становится изотропной. В эксперименте изотропная угловая зависимость наблюдалась при задержках $\Delta t \sim 1$ пс относительно «плавящего» импульса (см. рис.8.9), что свидетельствует о процесса плавления в течении данного промежутка времени. Указанное

существу,

временем термализации фотовозбужденных при ИЛО носителей заряда и находится в согласии с теоретическими оценками времени электрон-фононного взаимодействия в полупроводниках.

ПО

является,

время





Метод ГВГ также может быть успешно использован при исследовании границы раздела двух твердых тел, одно из которых – тонкая прозрачная пленка. Примером такой системы, имеющим важное практическое значение, является структура Si/SiO₂. Как уже отмечалось, для объема с-Si в дипольном приближении $\chi^{(2)} = 0$, и процесс ГВГ определяется слабой квадрупольной

нелинейностью. Однако вблизи поверхности центральная симметрия элементарных ячеек нарушается, и появляется поверхностная дипольная составляющая $\chi^{(2)DS} \neq 0$, которая особенно значительна при наличии неоднородной деформации. Для поверхностей с-Si (111) без оксида или с тонким естественным окислом поверхностная деформация минимальна и угловая зависимость ГВГ хорошо описывается соотношением (8-14). B приготовленных структурах Si/SiO₂, методом высокотемпературного окисления пластин с-Si, деформация является следствием различия коэффициентов термического расширения с-Si и SiO₂, и для достаточно толстых слоев SiO₂ возникающие напряжения достигают 10 кбар. Согласно данным эксперимента для структур (111)Si/SiO₂ с толщиной оксидного слоя 50 нм сигнал ВГ возрастал более чем в 10 раз, а угловая зависимость ГВГ имела вид:

$$I_{2\omega}^{pp}(\psi) \propto \left(A + B\cos(3\psi)\right)^2, \qquad (8-15)$$

где A и B некоторые константы. Теоретический анализ процесса ГВГ, основанный на учете вклада $\chi^{(2)DS}$, находится в согласии с результатами эксперимента.

Рекомендуемая литература

- 1. Ч. Китель. Введение в физику твердого тела. М., Наука, 1978.
- 2. К. В. Шалимова Физика полупроводников. М., Энергоатомиздат, 1985.
- 3. В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. *Физика полупроводников*. М., Наука, 1990.
- 4. Ж. Панков. Оптические процессы в полупроводниках. М., Мир, 1973.
- 5. Т. Мосс, Г. Баррел, Б. Эллис. *Полупроводниковая оптоэлектроника*. М., Мир, 1976.
- 6. Ю. И. Уханов. Оптические свойства полупроводников. М., Наука, 1977.
- 7. Е. Ф. Венгер, А. В. Гончаренко, М. Л. Дмитрук. Оптика малых частиц и дисперсных сред. Киев, Наукова Думка, 1999.
- 8. А. Берг, П. Дин. Светодиоды. М., Мир, 1979.
- 9. М. Борн, Э. Вольф. Основы оптики. М., Наука, 1970.
- 10. S. V. Gaponenko. *Optical properties of semiconductor nanocrystals*. Cambridge, 1998.
- 11. С. В. Гапоненко, Н.Н. Розанов, Е.Л.Ивченко, А. Ф. Федоров и др. Оптика наноструктур. Под ред. А. Ф. Федорова. СПб. «Недра», 2005.
- 12. Н. И. Коротеев, И. Л. Шумай. *Физика мощного лазерного излучения*. М., Наука, 1991.