

М. Кардова



МОДУЛЯЦИОННАЯ
СПЕКТРОСКОПИЯ

MODULATION SPECTROSCOPY

by

MANUEL CARDONA

Physics Department,
Brown University
Providence,
Rhode Island

Academic Press
New York
and
London
1969

М. Кардона

МОДУЛЯЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Перевод с английского
канд. физ.-мат. наук
М. Л. БЕЛЛЕ

Под редакцией
доктора физ.-мат. наук
А. А. КАПЛЯНСКОГО

Издательство «Мир»

Москва 1972

Монография американского физика М. Кардони, одного из ведущих специалистов в области оптических исследований, посвящена новейшим методам изучения оптических спектров твердых тел, основанным на снятии дифференциальных кривых путем модуляции какого-либо параметра (внешнего электрического поля, длины волны, давления, температуры и т. д.). Применение модуляционной техники, подробно описанной автором, позволяет на несколько порядков увеличить чувствительность и точность измерений по сравнению с обычными методами. Много места уделяется также сопоставлению приведенных экспериментальных данных с результатами теоретических расчетов.

Книга представляет интерес для специалистов, работающих в области спектроскопии твердого тела и в других областях физики твердого тела.

Редакция литературы по физике

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Роль оптических и спектроскопических методов исследования в физике твердого тела непрерывно возрастает и уже сегодня вполне может сравниться с ролью этих методов в атомной физике. Одному из недавно возникших и чрезвычайно действенных спектроскопических методов исследования твердого тела — модуляционной спектроскопии — посвящена настоящая книга. Помимо собственно монографии М. Кардони, опубликованной в 1969 г. в виде приложения к известной серии «Solid State Physics», в русское издание включена более поздняя обзорная статья того же автора из сборника «Festkörperprobleme». Книга М. Кардони — первая монография, обобщающая достижения модуляционной спектроскопии. Ее автор — в настоящее время профессор института им. Макса Планка в Штутгарте — является одним из наиболее активных (если не самым активным) исследователем в этой области, внесшим в ее развитие очень большой личный вклад.

Основное значение модуляционной спектроскопии для физики твердого тела состоит в том, что с ее помощью можно эффективно изучать сплошные (с весьма слабо выраженной структурой) спектры поглощения и отражения твердых тел в области фундаментальной полосы. Эта полоса обусловлена электронными переходами между квазинепрерывными энергетическими состояниями, в основном зонными состояниями; при этом структура полосы непосредственно связана с критическими точками (особенностями Ван Хова) электронных зон в симметричных точках зоны Бриллюэна. Таким образом, знание точного положения и характера структурных особенностей спектра чрезвычайно важно для интерпретации зонной структуры кристалла. Наличие сильного сплошного фона, однако, длительное время создавало серьезное и, казалось, непреодолимое препятствие для четкого выявления и исследования слабо выраженной структуры в глубине фундаментальной полосы. Методы модуляционной спектроскопии позволяют обойти это препятствие, поскольку регистрируется не сам спектр, а его производная по какому-либо параметру, влияющему на оптические переходы. В результате «постоянная» составляющая спектра — фон — практически исключается,

а особенности спектра, приобретая другую внешнюю форму, становятся резкими и выразительными. Подобное «дифференцирование» спектра может производиться как путем модуляции во времени длины волны света, отраженного или пропущенного через кристалл («внешняя» модуляция), так и путем модуляции какого-либо воздействия на кристалл (температура, упругое или электрическое поле), влияющего на энергетические и спектроскопические характеристики материала («внутренняя» модуляция). Применение техники синхронного детектирования обеспечивает надежную регистрацию, а тем самым и уверенное наблюдение дифференциального сигнала в области особенностей спектра.

Книга М. Кардоны открывается кратким историческим обзором, отмечающим основные вехи в развитии спектроскопических исследований зонной структуры и экситонных состояний кристаллов. Далее сжато изложены главные выводы теории оптических электронных свойств полупроводников. Основная часть книги содержит общие принципы модуляционной спектроскопии и — по главам — детальное описание (теоретические основы и экспериментальная техника) отдельных методик, использующих модуляцию частоты света, термо-, пьезо- и электромодуляцию, а также обзор физических результатов, полученных с помощью этих методик. В заключение рассматривается применение модуляционных методик к изучению влияния на спектры полупроводников статических внешних воздействий — одноосной деформации и сильного магнитного поля. Автор сознательно ограничил изложение вопросами использования модуляционной спектроскопии для исследования собственных электронных спектров кристаллов. Можно отметить, что модуляционная спектроскопия используется сейчас и для исследования других оптических спектров кристаллов. В частности, имеются попытки использовать модуляцию длины волны света для изучения слабых особенностей спектров комбинационного рассеяния. Широко применяются модуляционные методы при спектроскопическом изучении примесных центров и центров окраски ионных кристаллов. Здесь эти методы оказываются весьма эффективными при выяснении влияния соответствующих (модулируемых) внешних физических полей, например электрического поля, на спектры центров.

К достоинствам книги М. Кардоны следует отнести ее автономность; это достигнуто благодаря тому, что автор включил в монографию необходимые сведения из теории оптических свойств полупроводников и осветил вопросы влияния на эти свойства внешних возмущений. Обзор литературы вместе с материалами статьи М. Кардоны, а также дополнениями, сделанными в русском переводе, представительно отражает состояние исследований по модуляционной спектроскопии полупроводников на конец 1971 г. В целом книга дает полное представление о совре-

менном состоянии модуляционной спектроскопии полупроводников, о перспективах ее использования и развития. Книга представляет собой как бы моментальный снимок быстро развивающейся области, в которой еще много нерешенных проблем и неустоявшихся понятий; она написана по самым свежим следам потока оригинальных работ. При подобных обстоятельствах, вообще говоря, естественны некоторые недостатки, которых не избежал и автор этой книги. К ним относятся некоторая фрагментарность изложения оригинальных работ, а порой и недостаточно критическое отношение к их результатам, отсутствие в ряде вопросов обобщающих положений, повторения. Конечно, указанные недостатки не влияют на высокую оценку этой весьма актуальной и нужной книги.

Книга М. Кардоны, безусловно, заинтересует различных читателей. Она будет полезна всем исследователям, работающим в области физики полупроводников, и незаменима для тех из них, кто занимается изучением оптических свойств полупроводников. Книга будет также полезна всем, кто интересуется новыми методами исследования в физике твердого тела.

Издание на русском языке книги М. Кардоны предпринято по инициативе чл.-корр. АН СССР Е. Ф. Гросса, труды которого по экситонам сыграли весьма важную роль в становлении тонких спектроскопических исследований полупроводников. Е. Ф. Гросс придавал большое значение изданию этой книги, посвященной новым методам оптической спектроскопии кристаллов, и собирался лично редактировать ее. Безвременная кончина помешала ему выполнить эту работу.

А. Каплянский

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРОВ СЕРИИ

Резкая структура зависимости оптических параметров полупроводников от энергии фотона в области энергий выше края собственного поглощения была обнаружена немногим более десяти лет назад. Требования интерпретации этой структуры привели к развитию новых важных экспериментальных средств для получения детальной информации о зонной структуре полупроводников, а также металлов и изоляторов. Ввиду того что экспериментальные результаты позволяли проводить сравнение с расчетами зонной структуры многих соединений в достаточно широкой области энергий, достоверность расчетов получила более надежные критерии проверки, чем это было раньше. В настоящей книге Кардона, один из выдающихся исследователей в этой области, дает обзор идей и методов в процессе их развития, рассматривает экспериментальные результаты и проводит сравнение их с теорией. Автор обращает особое внимание на появившиеся недавно модуляционные методики, в которых измеряется не само отражение, а изменение его по отношению к меняющемуся во времени внешнему возмущению, такому, например, как электрическое поле, температура или напряжение. Получаемые таким способом спектры производных от отражения обладают очень резкой структурой и, как следствие этого, дают более точную теоретическую информацию.

Кардона дополняет эти более специальные вопросы сжатым, но достаточно общим обзором теоретических положений, лежащих в основе описания оптических свойств твердых тел. Таким образом, эта книга является дополнением к более ранним работам Штерна и Филлипа, которые вышли в 15-м и 18-м томах этой серии.

*Ф. Зейтц
Д. Тернболл
Х. Эренрайх*

ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ АВТОРА

Изучение электронных оптических свойств твердых тел, в частности полупроводников и изоляторов, в пятидесятые годы нашего столетия привлекло к себе существенное внимание. Причина этого заключается отчасти в успехах технологии приготовления кристаллов, связанных с изобретением транзисторов, а также в дальнейшем развитии теоретических исследований, которые дали детальные сведения о зонной структуре германия и родственных ему материалов. В середине пятидесятых годов оптические исследования обычно ограничивались областью вблизи наименьшего (фундаментального) края поглощения. В конце пятидесятых — начале шестидесятых годов область этих исследований была расширена за счет энергий фотонов выше фундаментального края поглощения путем измерения отражения при нормальном падении света на кристалл. К середине шестидесятых годов структура в спектрах оптических параметров большого числа кристаллов была исследована и получила предварительную интерпретацию. Активность в этой области стала снижаться, по-видимому, по той причине, что существующие экспериментальные методы достигли границ своих возможностей; положение, однако, резко изменилось с появлением методики измерения электроотражения Серафина и Хесса (1965 г.). С этого момента активное развитие электроотражения и других модуляционных методов влило новые силы в исследования электронных оптических свойств твердых тел. Появился ряд весьма остроумных экспериментальных методик, применение которых вышло за рамки спектроскопии твердого тела.

В этой книге рассматриваются теоретические положения, необходимые для понимания электронных оптических свойств твердых тел и их зависимости от внешних возмущений, обсуждаются основные методики, применяющиеся в модуляционной спектроскопии, приводятся и анализируются типичные экспериментальные результаты.

Мануэль Кардона

ВВЕДЕНИЕ
И
ИСТОРИЧЕСКИЙ
ОБЗОР

В спектрах поглощения и излучения почти изолированных атомов и ионов наблюдаются очень резкие линии, длины волн которых можно определить с высокой точностью. Большое количество чрезвычайно точных спектроскопических данных для атомов и ионов, накопленных в течение прошлого и в начале нашего столетия, послужило основой для начального развития и многих последующих усовершенствований квантовой теории. Молекулярные спектры также достаточно резки, хотя и в меньшей степени, чем атомные. Положения спектральных линий могут быть определены с точностью, достаточной для проверки квантовомеханических расчетов электронной структуры молекул. На том же основании можно считать, что исследование оптических свойств твердых тел должно способствовать пониманию их электронной структуры. Экспериментальная информация о такой структуре представляет особый интерес, так как при этом рассматривается взаимодействие многих тел с участием большего числа частиц, чем в случае атомов или молекул.

Однако высокая плотность частиц в твердых телах приводит к тому, что их оптические спектры имеют размытую структуру, что делает их часто неинтересными с экспериментальной точки зрения.

Вырожденные атомные уровни расщепляются вследствие межатомного взаимодействия в квазинепрерывные зоны. В результате этого расщепления, а также высокой плотности электронов в твердых телах глубина проникновения электромагнитного излучения в кристалл имеет величину порядка 500 Å в большей части оптического спектра. Из-за такой малой глубины проникновения исследование спектров поглощения массивных монокристаллов оказывается очень трудным; исключение составляет область энергий в непосредственной близости от края поглощения (для полупроводников и изоляторов).

С точки зрения теоретического объяснения спектров твердых тел разумно начать с таких соединений, спектры которых обнаруживают наибольшее сходство со спектрами изолированных атомов, ионов или молекул. Для соединений с ковалентной, металлической или до некоторой степени ионной связью такое

сходство неочевидно. Поэтому интерпретация оптических свойств этих твердых тел была невозможна до появления (в конце пятидесятых годов) сведений об их зонной структуре. Электронные спектры молекулярных кристаллов, напротив, должны быть весьма похожи на спектры изолированных молекул. Для этих кристаллов возможна интерпретация, базирующаяся на спектрах изолированных молекул, возмущенных сравнительно слабыми межмолекулярными взаимодействиями.

Результаты ранних исследований поглощения молекулярных кристаллов были описаны Беккерелем [1], который отметил его сходство с поглощением изолированных молекул. В тридцатых годах в связи с успехами развития квантовой теории наблюдалась активизация изучения оптических свойств молекулярных кристаллов в Германии [2] и в Советском Союзе [3]. В дальнейшем мы не будем касаться этого вопроса, так как модуляционные методики пока еще не применены к изучению молекулярных кристаллов. Читатели, интересующиеся оптическими свойствами молекулярных кристаллов, могут обратиться к обзорным статьям Мак-Клюра [4] и Вольфа [5].

Ввиду малой глубины проникновения света, о чем упомянуто выше, необходимость в образцах, достаточно тонких для измерения пропускания, стимулировала применение тонких сублимированных пленок. Ионные кристаллы обычно хорошо испаряются в виде молекул в противоположность ковалентным соединениям, которые трудно получить вакуумным напылением. Это дало возможность Хильшу и Полю в конце 20-х годов [6] получить спектры поглощения сублимированных пленок щелочногалогенидных соединений, которые мало отличались от полученных тремя десятилетиями позже спектров отражения массивных монокристаллов [7]. Они приписали пики, наблюдаемые у края поглощения, возбуждению электронов, которые переходят от иона галогена на соседние ионы щелочных металлов. Это объяснение с небольшими изменениями до сих пор остается общепринятым. Хильш и Поль заметили, что во многих щелочногалогенидных кристаллах вблизи края поглощения наблюдаются два пика; энергетический интервал между ними определяется главным образом ионом галогена. Франк с сотрудниками [8] отметил, что расщепление упомянутого выше дублета по существу такое же, как расщепление $P_1 - P_2$ спектральных термов атомов галогенов. В то время было уже известно, что это атомное расщепление возникает благодаря спин-орбитальному взаимодействию. Наблюдение спин-орбитального расщепления в оптических спектрах твердых тел остается и по сей день одним из наиболее мощных критериев идентификации оптических переходов.

Квантовая теория поглощения света была развита в 30-х годах. Френкель [9] и Пайерлс [10] описывали возбужденное экс-

тонное состояние кристалла как особым образом симметризованную комбинацию сильно локализованных атомных и квази-молекулярных возбуждений. Эта картина соответствовала, по крайней мере качественно, щелочногалогенидным кристаллам. Ванье [11] для описания возбужденного состояния использовал одноэлектронную зонную модель. Возбужденный электрон должен быть связан с оставшейся дыркой силами кулоновского притяжения. Такая картина экситона, верная в случае слабого кулоновского взаимодействия, т. е. при большой диэлектрической постоянной и малой эффективной массе, приводит к появлению в спектре серии резких водородоподобных линий, расположенных в энергетической области ниже края непрерывного поглощения. Пики, измеренные Хильшем и Полем [6] в спектрах щелочногалогенидных кристаллов, были широкими в противоположность предсказанным экситонной теорией. Хаяси и Кацуки [12], вероятно, впервые наблюдали очень резкие экситонные линии в спектре Cu_2O при низких температурах. Затем последовала работа Гросса и Каррьева [13]¹⁾ и Никитина и др. [14]. В работе Эби с сотрудниками [15] на щелочногалогенидных кристаллах при низкой температуре были получены более резкие экситонные линии и обнаружена новая структура, которая не наблюдалась в экспериментах Хильша и Поля, проведенных при комнатной температуре.

Бардин с сотрудниками в 1954 г. предложил теорию формы линий, соответствующих прямым и непрямым переходам зона—зона вблизи края поглощения [16]. Они получили хорошо известные сейчас зависимости коэффициента поглощения $(\omega - \bar{\omega}_g)^{1/2}$ и $(\omega - \bar{\omega}_g)^2$, описывающие формы линий для прямых и не прямых переходов соответственно. В 1957 г. Эллиот [17] провел расчеты влияния экситонов Ванье на линии междузонных переходов, имеющие форму, рассчитанную Бардином и др. [16]. Он показал, что зависимость $(\omega - \bar{\omega}_g)^2$ для не прямых переходов зона—зона должна перейти в зависимость $(\omega - \bar{\omega}_g)^{1/2}$ при наличии экситонного взаимодействия.

Хотя работы Блоха, Бриллюэна, Слэтера, Вигнера и Вильсона [18] заложили фундамент теории одноэлектронных зон

¹⁾ В работе Гросса и Каррьева [13] наблюдалась водородоподобная «желтая» серия узких линий на краю поглощения Cu_2O , что было интерпретировано [13] как обнаружение оптического спектра экситона в полупроводниках. Эта работа оказала очень большое влияние на развитие исследований по низкотемпературной спектроскопии края поглощения и экситонов в полупроводниках. В первой из цитируемых работ Хаяси и Кацуки [12] (1950 г.) вообще не упоминается об узких линиях в спектре Cu_2O , а во второй из них (1952 г.), опубликованной после выхода работы [13], желтая серия спектра Cu_2O неправильно приписана полярону. — *Прим. ред.*

твердых тел, до середины 50-х годов было очень мало данных о связи зонной структуры кристаллов с их оптическими свойствами. Расчеты Германа [19] вместе с результатами измерений, проведенных методом циклотронного резонанса, позволили сделать вывод о том, что наинижнему краю поглощения германия и кремния соответствуют не прямые переходы [21]: зависимость коэффициента поглощения от энергии фотонов имела вид $(\omega - \bar{\omega}_g)^2$, как и предсказывалось Бардином и др. [16]. Позднее путем тщательного исследования края поглощения германия на приборе с высоким разрешением Макфарлан и др. [22] нашли отклонения от зависимости $(\omega - \bar{\omega}_g)^2$ и отнесли их к образованию не прямых экситонов [17].

С этого момента оптические эксперименты и расчеты зонной структуры для германия и аналогичных соединений, например соединений со структурой цинковой обманки и вюрцита, шли рука об руку, в то время как изучение оптических спектров других групп материалов отставало вследствие недостаточности сведений об их зонной структуре.

До середины 50-х годов большинство оптических измерений на монокристаллах было ограничено областью длин волн вблизи и ниже наинижнего края поглощения; измерения на тонких сублимированных пленках плохо воспроизводились и поэтому считались ненадежными. В это время ряд авторов начали измерять оптические параметры монокристаллов выше края поглощения методом отражения. Этот метод, т. е. измерение отражения поляризованного света при наклонном падении [23], эллипсометрические методы [24] и измерение отражения при нормальном падении света на кристалл сопровождалось использованием дисперсионных соотношений [25, 26]. Последний из вышеперечисленных методов из-за его простоты остается наиболее продуктивным до настоящего времени. Недавние достижения в выращивании кристаллов эпитаксиальным методом сделали возможными также исследования пропускания на высококачественных тонких монокристаллических пленках [27].

В 1959 г. теоретические работы Филлипса [28] и Рот и Лэкса [29] совершили прорыв в интерпретации оптических спектров твердых тел выше края фундаментального поглощения. На основе известной зонной структуры германия эти авторы приписали пик, наблюдавшийся Филиппом и Тафтом [26] и Арчером [24] в спектре этого кристалла вблизи 2 эВ, прямым переходам в критических точках в направлении [111] и в эквивалентных направлениях в k -пространстве. Такое объяснение максимума у 2 эВ в спектре германия остается общепринятым до настоя-

щего времени¹⁾, в то время как идентификация значительной части структуры оптических спектров кристаллов была изменена в результате последующих работ. Прекрасное подтверждение такой интерпретации было получено Тауцем и Антончиком [31], когда они обнаружили спин-орбитальное расщепление пика германия вблизи 2 эВ. Этот дублет будет обозначаться в дальнейшем как $E_1, E_1 + \Delta_1$. Вскоре стало очевидным [32, 33] замечательное сходство оптических спектров всех соединений типа германия и цинковой обманки. В обзорных работах Филлипса [34] и Кардоны [35] собраны данные о большом количестве экспериментов, проведенных методом отражения при нормальном падении света.

Мы должны также упомянуть здесь о параллельных успехах в исследовании оптических свойств металлов. Щелочные металлы — наиболее простые для теоретических расчетов по сравнению с другими металлами — оказываются чрезвычайно трудными для экспериментальных исследований. Большинство ранних работ касалось определения их плазменных частот [36], в основном не зависящих от деталей зонной структуры. Основываясь на расчетах зон, проведенных Сигаллом [37] для меди, Эренрайх и Филипп [38] измерили оптические параметры Cu, Ag и Au методом отражения при нормальном падении и получили приемлемую картину переходов, определяющих структуру их оптических спектров. Однако большая часть наблюдаемой структуры была слишком широкой, и провести такой же детальный анализ, как для кристаллов группы германия и цинковой обманки, было невозможно. Большим сюрпризом явилась работа Майера и Эл Нэби [39] для щелочных металлов: были найдены пики, которые нельзя было объяснить в рамках одноэлектронного представления. Эта работа привела к различным теоретическим предположениям [40, 41]; полученная структура, однако, должна еще быть подтверждена другими экспериментами [42].

В результате накопления оптических данных стало ясно, что расчеты энергетических зон, основанные на общих принципах, без привлечения эмпирически подобранных параметров, недостаточно точны для количественной интерпретации этих данных. Поэтому вскоре стали довольно популярными и результативными расчеты, в которых ряд параметров подбирался так, чтобы они совпадали с соответствующими значениями, полученными экспериментально. Среди этих расчетов мы упомянем метод псевдопотенциала Филлипса и Клеймана [30, 43] и метод ортогонализированных плоских волн (ОПВ), предложенный Германом

¹⁾ Однако критические точки, которые, по данным Филлипса [28] и Рот и Лэкса [29], находились на границе зоны Бриллюэна, сместились внутрь зоны.

[44], в котором ряд коэффициентов в разложении потенциала в ряд Фурье являются подгоночными параметрами. Расчеты псевдопотенциала с применением высокоскоростных счетно-решающих машин позволяют провести вычисление зонной структуры по большому количеству точек. С помощью такого моделирования Брастом и др. [30, 45] были впервые проведены расчеты оптических параметров твердых тел. Эти расчеты позволили произвести довольно определенную идентификацию наблюдаемой оптической структуры. В качестве примера отметим определение Брастом и др. [30] типа критических точек (M_1 — седловая точка), соответствующих максимуму около 2 эВ в спектре германия.

В результате упомянутых выше работ стало ясно, что выделяющиеся особенности в оптических спектрах ряда твердых тел выше края фундаментального поглощения могут быть объяснены с точки зрения одноэлектронной зонной схемы (за возможным исключением структуры Майера—Эл Нэби для щелочных металлов). Естественно возникает вопрос: проявляются ли в оптических спектрах выше основного края поглощения эффекты, связанные со взаимодействием многих частиц, такие, например, как экситонный. Кардона и Харбеке [46] предположили, что экситонные эффекты необходимы для объяснения остроты пиков E_1 , $E_1 + \Delta_1$ в спектрах кристаллов типа цинковой обманки при низких температурах. Филлипс [47] рассмотрел теоретическую модель для таких экситонов, которая подчеркивала гиперболическую природу соответственных критических точек M_1 . Интерес к этому вопросу проявился в работах Велицкого и Зака [48], Дьюка и Сигалла [49], Тоёзавы с сотрудниками [50] и Германсона [51].

Значительный прогресс в понимании зонной структуры был достигнут благодаря проведенным гарвардской группой исследованиям влияния гидростатического давления на оптические свойства [52, 53]. Важным методом в измерении параметров зонной структуры, в частности эффективных масс и g -факторов, были исследования оптических спектров в присутствии сильных магнитных полей. Особого внимания заслуживает здесь работа Гросса и Захарчени [54] по эффекту Зеемана на экситонах в магнитном поле для Cu_2O , а также работы Хопфилда и Томаса [55] и Диммока и Уилера [56] для кристаллов со структурой типа вюрцита. Следует также упомянуть об оригинальных работах Бурштейна с сотрудниками [57] и Лэкса с сотрудниками (см. Звердлинг и др. [58]) по магнитооптическим эффектам на междузонных переходах. Измерения фотоэмиссии, выполненные главным образом Слайсером [59] и исследовательской группой фирмы «Белл» [60], также способствовали пониманию оптических переходов в твердых телах; измерения распределения элек-

тронов фотоэмиссии по энергии дают, в частности, значения энергии конечных состояний относительно вакуумного уровня.

Несмотря на значительный прогресс, достигнутый в изучении переходов в области энергий, больших наименьшего края поглощения, при измерении отражения, возможности этих измерений ограничены. Наблюдаемая структура широка и обычно накладывается на бесструктурный фон. Точные измерения отражения затруднительны, особенно при низких температурах. Новое широкое поле возможностей для изучения оптической структуры открыла оригинальная работа Серафина и Гесса по электроотражению германия [61]. Стало ясно, что очень резкая структура может быть получена путем измерения вместо простого отражения производной от R по некоторому внешнему параметру, например электрическому полю. Простота и чувствительность таких измерений могут быть сильно повышены при использовании всех преимуществ фазочувствительного детектирования. Методы пьезоотражения [62, 63] и термоотражения [64] быстро достигли большого успеха. Модуляционные методы оказались также полезны для измерений пропускания [65, 67]. Большое число возможных вариаций и модификаций этих модуляционных методов является основным предметом обсуждения в настоящей книге. Следует также специально упомянуть о применимости этих методов для изучения деформационных потенциалов под действием статического одноосного напряжения [67, 68] и магнитооптических явлений [69, 70].

Модуляция электрическим полем (электроотражение) является, возможно, наиболее популярной из всех модуляционных методик, главным образом благодаря простоте электролитического метода [71]. Теоретический фундамент для этого типа модуляции заложили Франц [72] и Келдыш [73] (отсюда название эффекта Франца—Келдыша), расширили и развили Каллуэй [74], Тармалингам [75] и Аспнес [76]. В ранних экспериментальных работах использовался метод пропускания, поэтому они были ограничены областью энергий ниже или вблизи наименьшего энергетического зазора [77, 78]. В теоретических работах по влиянию электрического поля на оптические параметры экситонное взаимодействие между электроном и дыркой не учитывалось. Электрооптический эффект водородоподобных экситонов был исследован Дьюком и Алферьевым [79].

Цель настоящей книги — дать обзор модуляционных методик в применении к исследованию оптических спектров твердых тел и обсудить эти методики и полученные с их помощью результаты с точки зрения содержащейся в них информации о структуре энергетических зон. В гл. II мы обсудим теорию электронных оптических свойств твердых тел, иллюстрируя ее лишь некоторыми типичными экспериментальными результатами. Изложение

этих вопросов не является исчерпывающим, его задачей является только познакомить читателя с основными принципами и фактами. Многие выводы были уплотнены до минимума так, чтобы выразить только основную идею метода. В соответствующих местах приводятся ссылки на оригинальные и обзорные работы. В гл. III обсуждаются основные принципы модуляционной спектроскопии и общие для всех методик детали. В гл. IV разбирается методика, использующая модуляцию длины волны света, иногда называемая методом внешней модуляции в противоположность методам внутренней модуляции, в которых модулируются параметры, описывающие свойства самого образца. Несмотря на теоретическую простоту методики модуляции длины волны, малое количество полученных с ее помощью результатов говорит о присущих ей экспериментальных трудностях. В гл. V описывается методика термомодуляции, которая со многих точек зрения эквивалентна методам, использующим модуляцию длины волны. В гл. VI описывается модуляция, создаваемая одноосным давлением, а в гл. VII — модуляция электрическим полем. Методики, описанные в гл. VI и VII, обладают той общей чертой, что модуляция понижает симметрию кристалла, позволяя тем самым исследовать симметрию оптических переходов. Глава VIII рассматривает вопросы применения модуляционных методик в присутствии постоянного возмущения, такого, как одноосное напряжение или сильное магнитное поле.

За время написания этой книги скорость, с которой публиковались работы по рассматриваемым здесь вопросам, не уменьшилась. Мы выбрали декабрь 1967 г. как предельную дату для ссылок на соответствующую литературу (исключение составляли работы, полученные нами в виде препринтов). Даже при этом ряд ссылок пришлось пропустить ввиду огромного потока публикаций, возникшего в данной области.

Мы хотели бы привлечь внимание читателей к ряду прекрасных обзорных статей и книг по электронным оптическим свойствам твердых тел, таких, как недавно вышедшая книга «Оптические свойства соединений $A^{III}B^V$ » [80], статья Филлипса [34] и Тауца [81], труды летней школы 1966 г. в Варенне [53], труды парижской конференции 1965 г. по электронной структуре металлов и сплавов [42], труды конференции 1962 г. в Сент-Эндрысе по поляронам и экситонам [82], книги по экситонам Нокса [83] и Декстера и Нокса [84], недавно вышедшую книгу Гринуэя и Харбеке [85], книгу Мосса [86]. Мы рекомендуем также труды последней, восьмой конференции по физике полупроводников, конференции в Скенектеди по полупроводниковым соединениям [87] и конференции в Провиденсе по соединениям $A^{III}B^VI$ [88].

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОНОВ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

Линейный отклик немагнитной среды на действие поперечного электромагнитного излучения ($\nabla \cdot \mathbf{D} = 0$, $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$) полностью описывается тензором диэлектрической проницаемости ϵ , зависящей от частоты и волнового вектора, или тензором проводимости $\sigma = -(i\omega/4\pi)(\epsilon - 1)$, где ω — угловая частота. Эти тензоры в общем зависят от частоты и волнового вектора излучения. Для обсуждаемых здесь явлений поле излучения мало меняется на расстояниях, сравнимых с межатомными, поэтому зависимостью ϵ и σ от волнового вектора (пространственной дисперсией) можно пренебречь. Из термодинамических соображений эти тензоры должны быть симметричными в отсутствие магнитного поля (соотношения Онзагера [89]). Между откликом и электромагнитным полем существует причинная связь: отклик не может возникнуть прежде, чем приложено поле [90—92]. Эта связь проявляется в виде соотношения между действительной и мнимой частями диэлектрической проницаемости ϵ , которое в отсутствие магнитного поля имеет вид

$$\epsilon_r(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_i(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (1.1)$$

и обратное предыдущему:

$$\epsilon_i(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_r(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega', \quad (1.2)$$

где $P \int$ — главная часть интеграла в смысле Коши. Соотношения (1.1) и (1.2) называются соотношениями Крамерса—Кронига.

В изотропных и кубических структурах ϵ и σ становятся скалярами. Распространение плоской электромагнитной волны изотропно и определяется скалярным комплексным коэффициентом преломления $n = n_r + in_i = \epsilon^{1/2}$.

Действительная и мнимая части n связаны с действительной и мнимой частями ϵ соотношениями

$$\begin{aligned} n_r^2 - n_i^2 &= \epsilon_r, \\ 2n_r n_i &= \epsilon_i. \end{aligned} \quad (1.3)$$

Электрическое поле E плоской волны, распространяющейся вдоль направления x , имеет вид

$$E = E_0 \exp \left[-i\omega \left(t - \frac{xn_r}{c} \right) \right] \cdot \exp \left(-\frac{1}{2} \alpha x \right), \quad (1.4)$$

где $\alpha = 2\omega n_i/c$ — коэффициент поглощения и c — скорость света в вакууме. Действительная и мнимая части n удовлетворяют дисперсионным соотношениям, аналогичным (1.1) и (1.2) для ϵ_r и ϵ_i . Эти соотношения могут рассматриваться как следствие принципа релятивистской причинности: никакой сигнал не может распространяться со скоростью, большей скорости света c .

§ 2. ОДНОЭЛЕКТРОННАЯ МОДЕЛЬ [93—96]

Будем рассматривать задачу об отклике электронов идеального кристалла на действие электромагнитного поля в приближении случайных фаз [95, 96]. В этом приближении действие внешнего поля на многоэлектронную систему описывают путем вычисления отклика одноэлектронных волновых функций в поле самосогласованного потенциала. Поправками на локальное поле [97], т. е. зависимостью самосогласованного потенциала от внешнего поля, пренебрегают. В настоящей работе употребляются атомные единицы ($\hbar = 1$, $e = 1$, $m = 1$), за исключением специально оговоренных случаев.

Мы полагаем, что действительная и мнимая части тензора диэлектрической проницаемости могут быть диагонализированы к одной и той же системе осей; будем пользоваться этой системой осей как основной координатной системой. Это возможно для всех типов кристаллов, за исключением моноклинных и триклинных. Рассчитаем линейный отклик блоховских электронов в твердом теле на электрическое поле $E_0 e^{-i\omega t} = (i\omega/c) A_0 e^{-i\omega t}$, где $A_0 e^{-i\omega t}$ есть вектор-потенциал (рассматриваем только электрические дипольные переходы). В уравнении Шредингера одноэлектронный гамильтониан (без учета спин-орбитального взаимодействия) имеет вид

$$H = H_0 + \left(\frac{1}{c} \right) \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}_0 e^{-i\omega t} = H_0 + H' \quad (2.1)$$

в линейном приближении по A_0 . H_0 — гамильтониан кристалла в отсутствие излучения. Влияние гамильтониана возмущения H' ,

являющегося результатом действия излучения на одноэлектронную волновую функцию, может быть легко учтено в представлении взаимодействия [94, 98]

$$\begin{aligned} \Psi_I(t) &= e^{iH_0(t-t_0)} \Psi(t), \\ H'_I(t) &= e^{iH_0(t-t_0)} H' e^{-iH_0(t-t_0)}. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Интегрируя уравнение движения для Ψ_I :

$$\frac{i\partial \Psi_I}{\partial t} = H'_I \Psi_I, \quad (2.3)$$

получаем в первом порядке по H'

$$\Psi_I(t) = \Psi(t_0) - i \int_{t_0}^t H'_I(t') \Psi(t_0) dt'. \quad (2.4a)$$

Волновая функция $\Psi(t)$ в представлении Шредингера получается из уравнения (2.4a):

$$\Psi(t) = e^{-iH_0(t-t_0)} \Psi_I(t). \quad (2.4b)$$

Рассматривая адиабатическое включение взаимодействия, описываемого гамильтонианом H' , заменим в выражении (2.1) ω на $\omega + i\delta$, где δ — бесконечно малое положительное число. При $t_0 \rightarrow -\infty$ функция $\Psi(t_0)$ в уравнении (2.4a) является не зависящей от времени блоховской функцией. Поэтому в уравнении (2.4a) в качестве нижнего предела интегрирования берем $-\infty$.

Для того чтобы определить диагональные компоненты тензора проводимости σ_{jj} , мы должны вычислить j -ю компоненту J_j плотности тока в точке \mathbf{r} :

$$J_j = -\frac{1}{2} \sum_{\text{занятые } k} \left[\Psi_k^*(t) p_j \Psi_k(t) - \Psi_k(t) p_j \Psi_k^*(t) + \left(\frac{2}{c} \right) A_j \Psi_k^* \Psi_k \right] \quad (2.5)$$

и найти ее среднее значение $\langle J_j \rangle$ в объеме V , достаточно большом по сравнению с межатомными расстояниями и малом по сравнению с длиной волны и глубиной проникновения света $1/\alpha$. Волновые функции Ψ_k нормируются на объем V . Тензор проводимости находится из полученного линейного соотношения между $\langle J \rangle$ и внешним электрическим полем \mathbf{E} : $\langle J_j \rangle = \sigma_{jj} E_j$.

При подстановке (2.4a), (2.4b) в (2.5) и усреднении тока невозмущенные волновые функции $\Psi_k(t_0)$ при $t_0 \rightarrow -\infty$ не входят в первые два члена в (2.5). Вклад каждой блоховской функции Ψ_k компенсируется вкладом обращенной по времени Ψ_{-k} . Невозмущенные волновые функции дают, однако, вклад первого

порядка в третий член в равенство (2.5). В первом порядке по E_j [95] j -я компонента среднего значения тока

$$\langle J_j \rangle = -\frac{E_j}{i\omega V} \left(\sum_{\text{занятые } k} \langle k | p_j | l \rangle \langle l | p_j | k \rangle \times \right. \\ \left. \times \left[\frac{1}{\omega_{lk} + \omega + i\eta} + \frac{1}{\omega_{lk} - \omega - i\eta} \right] \right) - \frac{1}{i\omega} E_j N, \quad (2.6)$$

где N — плотность электронов и $\omega_{lk} = \omega_l - \omega_k$. Равенство (2.6) получено путем подстановки (2.4а), (2.4б) в (2.5) и усреднения по объему с последующим учетом соотношения

$$\sum_l \Psi_l^*(r) \Psi_l(r') = \delta(r, r'). \quad (2.7)$$

Будем считать, что нормировочный объем $V=1$.

Из соотношения (2.6) получаем тензор диэлектрической проницаемости

$$\epsilon_{jj}(\omega) = 1 - \frac{4\pi}{\omega^2} \sum_{\text{занятые } k} \left(\langle k | p_j | l \rangle \langle l | p_j | k \rangle \times \right. \\ \left. \times \frac{2\omega_{lk}}{\omega_{lk}^2 - (\omega + i\eta)^2} \right) - \frac{4\pi}{\omega^2} N. \quad (2.8)$$

Равенство (2.8) с учетом правила $k \cdot p$ сумм [93, 95] может быть приведено к следующему виду:

$$-1 = -\frac{\partial^2 \omega_k}{(\partial k_j)^2} - \sum_{l \neq k} \frac{2 \langle k | p_j | l \rangle \langle l | p_j | k \rangle}{\omega_{lk}}, \quad \omega_{lk} = \omega_l - \omega_k. \quad (2.9)$$

Это выражение представляет собой разность между внутризонным и междузонным членами в ϵ_{jj} . Умножая равенство (2.9) на $4\pi/\omega^2$ и суммируя по всем занятым состояниям, получаем выражение для $(4\pi/\omega^2)N$. Путем последующей подстановки его в правую часть равенства (2.8) получаем

$$\epsilon_{jj}(\omega) = 1 + 4\pi \sum_{\substack{\text{занятые } k \\ \text{свободные } l}} \frac{F_{jj}^{lk}}{\omega_{lk}^2 - (\omega + i\eta)^2} - \frac{4\pi}{\omega^2} \sum_{\text{занятые } k} \frac{\partial^2 \omega_k}{\partial k_j^2}. \quad (2.10)$$

«Сила осциллятора» F_{jj}^{lk} равна $2 \langle k | p_j | l \rangle \langle l | p_j | k \rangle \cdot \omega_{lk}^{-1}$.

В выражении (2.10) суммирование ведется по таким парам состояний, когда k -состояние занято и l -состояние свободно, так как для случая, когда оба состояния являются занятыми, kl -члены сокращаются с lk -членами (что является проявлением принципа Паули). Последняя сумма в (2.10) представляет собой внутризонный вклад ϵ^l в диэлектрическую проницаемость (т. е.

вклад «свободных электронов»). Первая сумма ϵ^b включает в себя только переходы между двумя разными зонами (междузонный вклад).

Параметр η , обеспечивающий сходимость, в отсутствие рассеяния должен стремиться к нулю. Рассеяние может быть учтено феноменологически путем замены в равенстве (2.10) η на частоту столкновений $\omega_\tau \neq 0$. Аналогичным образом во внутризонных членах ω^2 может быть заменено на $\omega(\omega + i\omega'_\tau)^{-1}$.

Предположим, что $\omega_\tau = 0$. От сумм в (2.10) можно легко перейти к интегралам по k -пространству. В соотношении (2.10) мы предполагали, что имеем дело с идеальным твердым телом, и фоновыми эффектами пренебрегали (последние будут обсуждаться позднее); матричный элемент перехода p связывает только такие состояния, которые имеют одинаковые векторы k (в приведенной зонной схеме); следовательно, суммирование по l в (2.10) должно производиться только по таким конечным и начальным состояниям, для которых $k_l = k_k$. Таким образом, мы имеем дискретный ряд всех возможных переходов, для которых конечное состояние имеет тот же волновой вектор k , что и начальное состояние (прямые переходы). Объемные интегралы могут быть представлены как интегралы по поверхности постоянной энергии с последующим интегрированием по энергии ω :

$$\epsilon_{jj}(\omega) = 1 + \frac{1}{\pi^2} \int \int_{\omega_{lk} S_{lk}} \frac{F_{jj}^{lk}}{\omega_{lk}^2 - (\omega + i\eta)^2} f(\omega_k) [1 - f(\omega_l)] \times \\ \times \frac{dS_{lk} d\omega_{lk}}{|\nabla_{\mathbf{k}} \omega_{lk}|} - \frac{1}{\pi^2 \omega^2} \int \int_{\omega_k S_{\omega_k}} \frac{\partial^2 \omega_k}{(\partial k_j)^2} f(\omega_k) \frac{dS_{\omega_k} d\omega_k}{|\nabla_{\mathbf{k}} \omega_k|}. \quad (2.11)$$

Будем пользоваться статистикой полностью вырожденного электронного газа. В этом случае для интегралов по энергии в качестве пределов следует брать наименьшую энергию начального состояния ω_m и энергию Ферми ω_F . Действительная и мнимая части междузонного вклада в ϵ (2.11) могут быть разделены, если воспользоваться следующим соотношением:

$$\int_{\eta \rightarrow +0} \frac{F(x)}{x + i\eta} dx = P \int \frac{F(x)}{x} dx - i\pi \delta(x). \quad (2.12)$$

Получаем

$$\epsilon_{jj}^b = \frac{1}{\pi^2} P \int \int_{\omega_{lk} S_{lk}} \frac{F_{jj}^{lk}}{\omega_{lk}^2 - \omega^2} \frac{dS_{lk} d\omega_{lk}}{|\nabla_{\mathbf{k}} \omega_{lk}|} + \frac{i}{2\pi\omega} \int_{S_{\omega_{lk}=\omega}} \frac{F_{jj}^{lk}}{|\nabla_{\mathbf{k}} \omega_{lk}|} dS_{lk}, \quad (2.13)$$

¹⁾ Более детально влияние эффектов столкновения на оптические параметры рассматривается в работе Эренрайха [94].

где k и l означают заполненное и пустое состояния соответственно. Для кубических веществ ϵ превращается в скаляр. В этом случае тензор силы осциллятора F_{jj}^{lk} может быть заменен выражением для скалярной силы осциллятора в симметризованном виде:

$$F^{lk} = \frac{1}{3} \sum_j F_{jj}^{lk} = \frac{2 |\langle k | p | l \rangle|^2}{3 \omega_{lk}}. \quad (2.14)$$

§ 3. ВНУТРИЗОННЫЕ ЭФФЕКТЫ

Внутризонный вклад в ϵ может быть большим в области, где междузонный вклад не имеет дисперсии, т. е. для ω , значительно меньших, чем наименьшее значение ω_{lk} . Эти условия осуществляются для одновалентных металлов и сильно легированных полупроводников. В этих случаях в соотношении (2.11) удобно заменить междузонный член не зависящим от частоты действительным членом ϵ_0, jj :

$$\epsilon_{jj} = \epsilon_0, jj - \frac{1}{\pi^2 \omega^2} \int_{\omega_m}^{\omega_F} \int_{S_{\omega_k}} \frac{\partial^2 \omega_k}{\partial k_j^2} \frac{dS_k d\omega_k}{|\nabla_{\mathbf{k}} \omega_k|}; \quad (3.1)$$

здесь ω_m — дно зоны проводимости и ω_F — уровень Ферми. Для кубических веществ с единственным набором эквивалентных параболических зон проводимости (необязательно изотропных) соотношение (3.1) можно привести к упрощенному виду [99] (даже для конечных температур):

$$\epsilon = \epsilon_0 - \frac{4\pi N_c}{m_c^* \omega^2}, \quad (3.2)$$

где N_c — плотность электронов проводимости и m_c^* — так называемая эффективная масса проводимости или оптическая эффективная масса:

$$\frac{1}{m_c^*} = \frac{1}{3} \left[\frac{1}{m_x} + \frac{1}{m_y} + \frac{1}{m_z} \right]; \quad (3.3)$$

m_x, m_y, m_z — главные компоненты тензора эффективной массы. Уравнение (3.2) широко применяется для определения эффективной массы в полупроводниках [99] и металлах [36]. Определив ϵ из отражения вещества и N_c из эффекта Холла, можно из уравнения (3.2) получить ϵ_0 и m_c^* . Эффекты уширения за счет времени жизни¹⁾ могут быть введены в (3.2) феноменологически

¹⁾ См. примечание на стр. 23.

путем замены ω^2 на $\omega(\omega + i\omega'_r)$, где ω'_r (феноменологическая частота столкновений) в общем не является той же самой величиной, которая вводилась выше для междузонных переходов.

Получаем

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{4\pi N_c}{m_c^* \omega(\omega + i\omega'_r)}. \quad (3.4)$$

§ 4. КРИТИЧЕСКИЕ ТОЧКИ И ПРЯМЫЕ ПЕРЕХОДЫ [34, 100—102]

Как уже говорилось, междузонный вклад в ϵ возникает за счет прямых переходов, если не учитывать несовершенств решетки (фононы, дефекты и пр.). Сила осциллятора F^{lk} подчиняется правилам отбора для матричных элементов ρ [см. (2.14)]. Наиболее простыми и, вероятно, наиболее общими являются те правила отбора, которые основаны на четности. Если кристалл обладает симметрией инверсии, четность является хорошим квантовым числом для блоховских функций при $\mathbf{k} = 0$. Следовательно, в центре зоны Бриллюэна F^{lk} равно нулю, если состояния с номерами l и k имеют одну и ту же четность. Соображения четности не применимы для блоховских функций состояний с $\mathbf{k} \neq 0$ внутри зоны Бриллюэна, однако снова приобретают силу в некоторых точках высокой симметрии на поверхности зоны Бриллюэна. В любом случае F^{lk} представляет обычно плавную функцию от \mathbf{k} [103, 104], так что структура функции F^{lk} не является, по видимому, причиной возникновения структуры или резких особенностей в поведении оптических параметров¹⁾. Если для данной пары зон F^{lk} равно нулю в центре зоны Бриллюэна и в нескольких высокосимметричных точках на ее границе, то F^{lk} едва ли достигнет больших значений где-либо внутри зоны Бриллюэна, и переходы между этой парой зон везде почти запрещены. Очень часто энергетические зоны твердого тела получаются путем наложения малого возмущения на зоны свободных электронов в той же решетке [34]. Для переходов между состояниями, которые возникают из невырожденных состояний свободных электронов, матричные элементы ρ приблизительно равны нулю, так как соответствующие матричные элементы свободных электронов равны нулю. Если два состояния возникают из вырожденных состояний свободных электронов, оба они состоят из смеси одних и тех же плоских волн, и, если переход не запрещен вследствие симметрии, матричный элемент ρ по порядку величины близок к \mathbf{k} -вектору (в неприведенной зоне) соответствующих состояний

¹⁾ Структура в оптическом спектре, причиной которой является структура силы осциллятора, может иногда наблюдаться в кристаллах низкой симметрии [104].

свободного электрона. Эти выводы весьма полезны для оценки относительных интенсивностей междузонных переходов. Для данной пары зон величину F_{jj}^{lk} иногда можно вынести за знак интеграла в поверхностном интеграле в (2.13), так как она слабо меняется на поверхности постоянной энергии, по которой ведется интегрирование.

Из соотношения (2.13) видно, что особенности в поведении оптических параметров и, следовательно, резкая структура могут иметь место при $|\nabla_{\mathbf{k}} \omega_{lk}|_{\omega_{lk}=\omega} = 0$ [28], т. е. когда

$$[\nabla_{\mathbf{k}} \omega_l - \nabla_{\mathbf{k}} \omega_k]_{\omega_{lk}=\omega} = 0. \quad (4.1)$$

Точки в \mathbf{k} -пространстве, для которых выполняется равенство (4.1), называются критическими точками или особенностями Ван Хоа [101, 102]. Эти критические точки имеют место при $k=0$ или в точках высокой симметрии на границе зоны Бриллюэна; в этих случаях $\nabla_{\mathbf{k}} \omega_k = \nabla_{\mathbf{k}} \omega_l = 0$. Они могут наблюдаться также вдоль линий высокой симметрии — вдоль осей симметрии третьего или четвертого порядка. В этом случае компоненты градиентов $\nabla_{\mathbf{k}} \omega_k$ и $\nabla_{\mathbf{k}} \omega_l$, перпендикулярные осям симметрии, равны нулю. Градиенты вдоль осей симметрии не равны нулю, но может случиться, что в некоторой отдельной точке они равны, так что равенство (4.1) удовлетворяется для этой точки. Такого типа симметричные критические точки более вероятны, чем особенности в произвольных точках \mathbf{k} -пространства. Критические точки, расположенные на линиях симметрии, определяются компенсацией только одной компоненты равенства (4.1), так как компенсация двух других компонент обеспечивается симметрией; между тем появление критической точки в несимметричной точке \mathbf{k} -пространства требует одновременной компенсации трех компонент градиента в (4.1).

Разложение ω_{lk} в ряд по степеням k_x , k_y и k_z вблизи критической точки дает следующее выражение:

$$\omega_{lk} = \omega_g + \frac{k_x^2}{2m_x} + \frac{k_y^2}{2m_y} + \frac{k_z^2}{2m_z} + \dots \quad (4.2)$$

где компоненты вектора \mathbf{k} направлены по осям тензора эффективной массы. Равенство (4.2) позволяет классифицировать критические точки по четырем категориям в соответствии со знаками главных эффективных масс. В соответствии с этой классификацией критические точки обозначаются M_s , где s есть число отрицательных масс в равенстве (4.2) ($s=0, 1, 2, 3$). M_0 соответствует минимуму для ω_{lk} ; в свою очередь M_3 есть максимум, а M_1 и M_2 — седловые точки для ω_{lk} . Интересно также рассмот-

реть одно- и двумерные критические точки, которые возникают тогда, когда две или одна из эффективных масс в (4.2) очень велики. Одномерные критические точки важны при изучении междузонных переходов при наличии магнитного поля (гл. VIII). Можно выделить три типа двумерных критических точек (максимум, минимум и седловая точка) и два типа одномерных критических точек (максимум и минимум).

Поведение междузонной диэлектрической проницаемости вблизи критической точки может быть определено, если подставить выражение (4.2) в (2.13). Мнимая часть ϵ будет иметь вид (индекс b опустим)

$$\epsilon_i = \frac{F}{2\pi\omega} \int_{S_{\omega_{lk}=\omega}} \frac{dS_{\omega}}{|\nabla_{\mathbf{k}} \omega_{lk}|} = \frac{2\pi^2 F}{\omega} N_d(\omega_{lk}=\omega) + \text{гладкий фон}, \quad (4.3)$$

где N_d есть связанная (комбинированная) плотность состояний. Мы предположим, что сила осциллятора не зависит от \mathbf{k} . Такое предположение не влияет на особенности поведения ϵ_i , при условии что F не исчезает в критической точке (разрешенные переходы). Интегрирование выражения (4.3) легко выполняется для различных типов критических точек. В случаях трехмерного максимума (M_3) и минимума (M_0) получаются хорошо известные выражения для плотности состояний:

$$N_d(\omega) \sim \text{Re}(\omega - \omega_g)^{1/2} + C \quad \text{для критической точки } M_0, \quad (4.4)$$

$$N_d(\omega) \sim \text{Re}(\omega_g - \omega)^{1/2} + C \quad \text{для критической точки } M_3.$$

Для плотности состояний вблизи двух- и одномерных максимумов и минимумов получаем:

$$N_d(\omega) = C_1; \quad \omega < \omega_g; \quad C_1 > C_2 \quad \text{для двумерного максимума,} \quad (4.5)$$

$$N_d(\omega) = C_2; \quad \omega > \omega_g; \quad C_1 < C_2 \quad \text{для двумерного минимума,}$$

$$N_d(\omega) \sim \text{Re}(\omega - \omega_g)^{-1/2} + C \quad \text{для одномерного минимума,} \quad (4.6)$$

$$N_d(\omega) \sim \text{Re}(\omega_g - \omega)^{-1/2} + C \quad \text{для одномерного максимума.}$$

Поверхностями постоянной энергии вблизи трехмерных седловых точек M_1 и M_2 являются гиперболоиды, поэтому для этих точек поверхности интегрирования в (4.3) стремятся к бесконечности. Это явление возникает искусственным образом, причиной его является предположение о том, что зоны абсолютно квадратичны. В действительности должны иметь место отклонения от квадратичного закона при движении от критической точки к границам зоны Бриллюэна. Вводя обрыв в $|\mathbf{k}|$ порядка размеров зоны Бриллюэна [100, 101], мы моделируем существование границы зоны Бриллюэна, что устраняет дивергенцию плотности

состояний при стремлении к бесконечности гиперболических зон. Тогда для трехмерных седловых точек получаем:

$$\left. \begin{aligned} N_d \sim C - (\omega_g - \omega)^{1/2} & \text{ для } \omega < \omega_g \\ N_d \sim C & \text{ для } \omega > \omega_g \end{aligned} \right\} \text{вблизи критической точки } M_1, \quad (4.7)$$

$$\left. \begin{aligned} N_d \sim C & \text{ для } \omega < \omega_g \\ N_d \sim C - (\omega - \omega_g)^{1/2} & \text{ для } \omega > \omega_g \end{aligned} \right\} \text{вблизи критической точки } M_2.$$

Из соотношений (4.7) видно, что плотность состояний вблизи любой трехмерной критической точки можно записать в следующем виде:

$$N_d \sim C \pm \operatorname{Re} [\pm (\omega - \omega_g)]^{1/2}. \quad (4.8)$$

В соответствии с четырьмя возможными комбинациями знаков в (4.8) получаем четыре типа критических точек.

Плотность состояний вблизи двумерной седловой точки имеет вид

$$\left. \begin{aligned} N_d \sim -\ln(\omega_g - \omega) & \text{ для } \omega < \omega_g, \\ N_d \sim -\ln(\omega - \omega_g) & \text{ для } \omega > \omega_g. \end{aligned} \right\} \quad (4.9)$$

На фиг. 1 демонстрируется ход функции плотности состояний (или ϵ_i для разрешенных переходов) вблизи различных типов критических точек, описанных выше. Для того чтобы получить ϵ_i , следует функцию N_d умножить на $2\pi^2 F^{lk}/\omega = (4\pi^2/3) |\langle k|\mathbf{p}|l\rangle|^2 \times \omega^{-2}$, где член $|\langle k|\mathbf{p}|l\rangle|^2$ практически не зависит от частоты. Эффекты непараболическости должны быть включены, если область частот широка настолько, что возникает необходимость в выражении (4.3) для ϵ_i учитывать член с ω^{-2} . В этом случае следует также пересматривать предположение о постоянстве силы осциллятора. Эти эффекты, однако, не влияют на особенности поведения ϵ_i в непосредственной близости от критических точек.

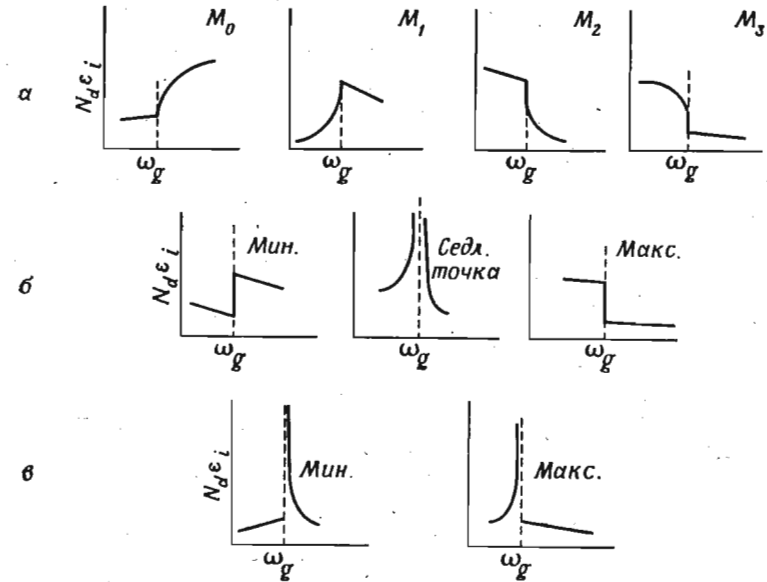
С помощью выражения (2.13) можно также вычислить действительную часть диэлектрической проницаемости вблизи критической точки. Предположим, что существуют совершенно параболические зоны, простирающиеся до бесконечных энергий, и M_0 — критическая точка. Получаем

$$[\epsilon_r(\omega) - 1] \sim \int_0^\infty \frac{(\omega' - \omega)^{1/2}}{\omega'^2 - \omega^2} F(\omega_{lk} = \omega') d\omega'. \quad (4.10a)$$

Хотя величина интеграла в (4.10a) явно определяется зависимостью F от ω , однако поведение ϵ_r вблизи особенностей не

связано с ней, если интеграл сходится. Предполагая, что матричный элемент p постоянен, т. е. $F \sim \omega^{-1}$, получаем

$$[\epsilon_r(\omega) - 1] \sim \int_0^\infty \frac{(\omega' - \omega)^{1/2}}{\omega'(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega'. \quad (4.10б)$$



Фиг. 1. Особенности поведения плотности состояний (или мнимой части ϵ_i диэлектрической проницаемости) для разрешенных переходов вблизи критических точек различного типа для а — трехмерного, б — двумерного и в — одномерного случаев.

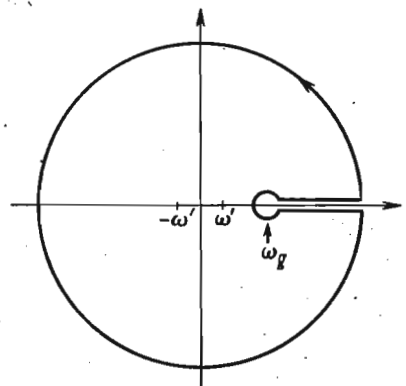
Интеграл в (4.10б) может быть вычислен по контуру, показанному на фиг. 2. Находим [92, 105]

$$[\epsilon_r(\omega) - 1] \sim \begin{cases} \omega^{-2} [2\omega_g^{1/2} - (\omega + \omega_g)^{1/2}] & \text{ для } \omega > \omega_g, \\ \omega^{-2} [2\omega_g^{1/2} - (\omega_g + \omega)^{1/2} - (\omega_g - \omega)^{1/2}] & \text{ для } \omega < \omega_g. \end{cases} \quad (4.11a)$$

Таким образом, мы видим, что член $(\omega - \omega_g)^{1/2}$, который для ϵ_i появлялся для энергий, больших ω_g , для ϵ_r появляется для энергий, меньших ω_g . Отклонения от параболическости и вклады других зон, не имеющих особенности при ω_g , не будут изменять общий характер ϵ_r вблизи критической точки. В качестве

иллюстрации на фиг. 3 приводится действительная часть диэлектрической проницаемости ϵ_r в области энергий, меньших края поглощения ω_g для теллурида кадмия (измерения Марпла [106] и Кардоны [107]). Сплошная кривая описывается следующим выражением:

$$\epsilon_r = 6,52 \left[1 + \left(\frac{\omega}{5,3} \right)^2 \right] + 5,9\omega^{-2}\omega_g^{1/2} \left[2 - \left(1 + \frac{\omega}{\omega_g} \right)^{1/2} - \left(1 - \frac{\omega}{\omega_g} \right)^{1/2} \right] \quad (4.116)$$

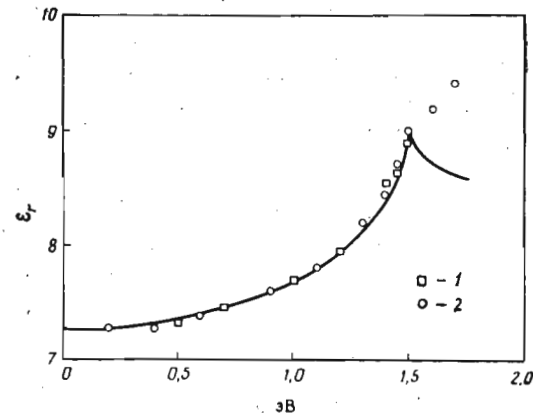


Фиг. 2. Контур интегрирования для вычисления интеграла в (4.106).

и представляет собой аппроксимацию экспериментальных данных в соответствии с соотношением (4.11а) с использованием коэффициента пропорциональности в качестве единственного подгоночного параметра. Было принято во внимание существование сильного края поглощения вблизи 5,3 эВ, благодаря которому остается некоторая дисперсия в области энергий, меньших ω_g . Предполагалось, что этот край ответственен за всю остаточную поляризуемость кроме той, которая обусловлена существованием точки M_0 при 1,49 эВ. Вклад в дисперсию этого края [107] был представлен членом с одной частотой:

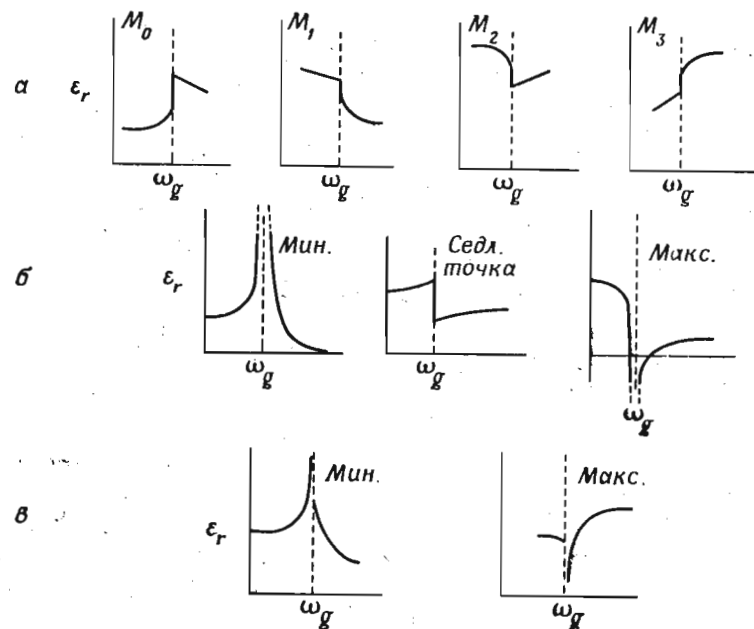
$$\Delta\epsilon \sim \frac{1}{1 - (\omega/5,3)^2} \approx 1 + \left(\frac{\omega}{5,3} \right)^2. \quad (4.11в)$$

Аналогичные результаты получены для точки M_3 . В этом случае два выражения в соотношениях (4.11а) для $\omega > \omega_g$ и $\omega < \omega_g$ меняются местами и изменение в знаке вводится переменной знака на обратный в знаменателе выражения (4.10). Вид особенностей для ϵ_r вблизи критических точек представлен на фиг. 4. Форма ϵ_r для критических точек M_1 и M_2 получена аналогичным путем. Во всех случаях имеет место особенность порядка квадратного корня (так как плотность состояний всегда имеет



Фиг. 3. Действительная часть междузонной диэлектрической проницаемости CdTe ниже края собственного поглощения (прямого) ω_g .

1 — измерения Марпла [106] и 2 — Кардоны [107]. Сплошной линией изображены расчетные результаты, полученные путем подгонки к экспериментальным данным [см. соотношение (4.11в)].



Фиг. 4. Действительная часть ϵ_r диэлектрической проницаемости вблизи особенностей Ван Хофа для а — трехмерного, б — двумерного и в — одномерного случаев.

такую особенность). Если особенность в ϵ_r имеет место ниже ω_g , то для ϵ_i она выше ω_g , и наоборот. В общем виде результат, полученный для той части диэлектрической проницаемости, которая имеет особенность вблизи любого типа разрешенной трехмерной критической точки, может быть представлен в виде

$$\epsilon \sim i^{r+1} (\omega - \omega_g)^{1/2}, \quad (4.11r)$$

где r обозначает индекс критической точки.

Форма ϵ_r вблизи двумерного минимума может быть получена из соотношения

$$[\epsilon_r(\omega) - 1] \sim \int_{\omega}^{\infty} \frac{d\omega'}{\omega'(\omega'^2 - \omega^2)} = -\frac{1}{\omega^2} \ln \left| 1 - \frac{\omega^2}{\omega_g^2} \right|. \quad (4.12)$$

На фиг. 4 представлена форма $\epsilon_r(\omega)$ для двух- и одномерных критических точек. Для одномерного минимума, например, мы имеем

$$[\epsilon_r(\omega) - 1] \sim \begin{cases} \omega^{-2} [2\omega_g^{-1/2} - (\omega + \omega_g)^{-1/2}] & \text{для } \omega > \omega_g, \\ \omega^{-2} [2\omega_g^{-1/2} - (\omega - \omega_g)^{-1/2} - (\omega + \omega_g)^{-1/2}] & \text{для } \omega < \omega_g. \end{cases} \quad (4.13)$$

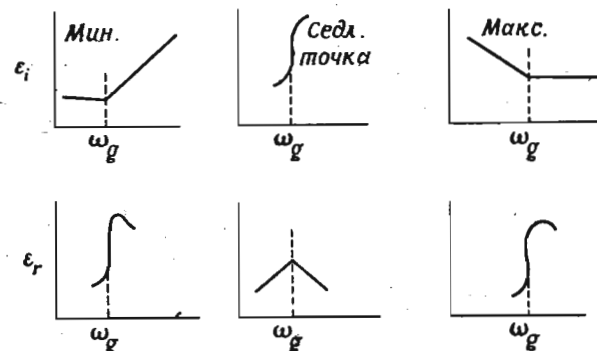
Интересно также рассмотреть поведение ϵ_r и ϵ_i вблизи критической точки для запрещенного перехода, который становится разрешенным по мере удаления от этой точки. В первом порядке матричные элементы p являются линейными функциями компонент k . В результате этого в уравнение (4.3) должен быть введен дополнительный множитель $|\omega - \omega_g|$. В выражениях (4.11a) степень $1/2$ должна быть заменена на $3/2$, следовательно, ϵ_i и ϵ_r уже не имеют бесконечной особенности в производной при ω_g для трехмерных критических точек; квадратные корни в (4.4) и в (4.7) должны быть заменены на $(\omega - \omega_g)^{3/2}$. Таким образом, запрещенные переходы в трехмерных критических точках в твердых телах наблюдать трудно, если при частотах, соответствующих этим точкам, имеют место другие сильные переходы. Особенность типа $(\omega - \omega_g)^{3/2}$ очень трудно обнаружить, если она перекрывается с фоном, зависящим от частоты.

Особенности порядка квадратного корня также имеют место для запрещенных переходов вблизи одномерных критических точек. Соотношения (4.4) и (4.11a) остаются верными для запрещенных переходов в одном измерении.

На фиг. 5 представлены некоторые интересные зависимости для двумерного случая. Характер зависимости ϵ_i от частоты вблизи двумерных максимума и минимума может быть легко

проанализирован. Особенности его объясняются появлением множителя $\omega - \omega_g$ в (4.5). Аналогичным способом для ϵ_i в седловой точке получаются следующие соотношения [см. (4.9)]:

$$\begin{aligned} \epsilon_i &\sim (\omega - \omega_g) \ln(\omega_g - \omega) \text{ для } \omega < \omega_g, \\ \epsilon_i &\sim (\omega - \omega_g) \ln(\omega - \omega_g) \text{ для } \omega > \omega_g. \end{aligned} \quad (4.14)$$



Фиг. 5. Вид особенностей в ϵ_r и ϵ_i для запрещенных прямых переходов для двумерного случая.

Таким образом, в случае запрещенных переходов в двумерных седловых точках для ϵ_i имеется особенность логарифмического типа. Вид ϵ_r для запрещенных переходов вблизи двумерных критических точек также приводится на фиг. 5.

§ 5. НЕПРЯМЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Если рассматривать переходы второго порядка, учитывая не только электромагнитное поле, но также электрон-фононное взаимодействие, условия сохранения вектора k меняются. Переходы между начальным $|0\rangle$ и конечным $|f\rangle$ состояниями с различными значениями вектора k ($k_0 \neq k_f$) могут иметь место при условии, что фонон кристалла с $k = +(k_f - k_0) + \mathbf{V}_l$ разрушается (+) либо возникает (-). (\mathbf{V}_l — вектор обратной решетки.) Ослабление правил отбора по k происходит также из-за наличия дефектов (примесей, дислокаций, поверхностей и т. д.).

Выражение для мнимой части диэлектрической проницаемости [16], обусловленной непрямыми переходами с участием фононов, можно легко получить методом, использованным в § 2, сохранив члены второго порядка в уравнении (2.4). Вследствие электромагнитного взаимодействия электрон переходит из начального состояния в виртуальное промежуточное состояние

с тем же волновым вектором ($k_0 = k_i$), но с нарушением закона сохранения энергии; затем электрон переходит в конечное состояние в результате поглощения или испускания фонона. Закон сохранения энергии выполняется для процесса в целом, т. е. $\omega = \omega_f - \omega_0 \pm \omega_{\text{фон}}$, где плюс соответствует испусканию фонона и минус — поглощению. Для переходов из окрестности максимума валентной зоны в окрестность минимума зоны проводимости (рассматриваются трехмерные зоны) плотность состояний должна быть пропорциональна произведению плотностей начального и конечного состояний; распределение фононов предполагается сплошным. Следовательно, для этого случая мы имеем произведение двух особенностей порядка квадратного корня типа соотношений (4.4). Для данной энергии фотона ω существует более чем одно начальное состояние, так как k не сохраняется. Интегрируя плотность состояний ($\omega^{1/2} \cdot \omega^{1/2} \approx \omega$) по всем возможным начальным состояниям, получаем для ϵ_i зависимость от энергии следующего вида [16]:

$$\epsilon_i \sim |M|^2 \frac{(\omega - \omega_g \pm \omega_{\text{фон}})^2}{\omega^2 (\omega_f - \omega_l)^2} \quad \text{для } \omega > \omega_g \pm \omega_{\text{фон}}, \quad (5.1)$$

$$\epsilon_i = 0 \quad \text{для } \omega < \omega_g \pm \omega_{\text{фон}};$$

M — матричный элемент электрон-фононного взаимодействия, который содержит число заполнения фононов, зависящее от температуры. Следовательно, $|M|^2$ пропорционально функции Бозе—Эйнштейна $f_B(\omega_{\text{фон}}/T)$ для поглощения фононов и $f_B + 1$ для эмиссии фононов. Соотношения (5.1) дают плавное изменение ϵ_i вблизи ω_g ; особенность проявляется только во второй производной от ϵ_i по ω . Этот факт, а также то, что не прямые переходы есть слабые процессы второго порядка, делают наблюдение этих переходов затруднительным; не прямые переходы можно наблюдать только при таких частотах, где они не перекрываются с другими, более сильными, процессами (прямыми разрешенными переходами). Непрямые переходы с участием экситонов (§ 6, г) обнаружены и идентифицированы в ряде полупроводников, в которых наименьший энергетический зазор соответствует непрямым переходам (например, в Ge, GaP, Si). В этих веществах не прямые переходы с участием фононов наблюдаются в спектре поглощения при частотах, меньших края прямого поглощения. Вследствие слабости не прямых переходов их вклад в n_r очень мал, и соответствующий им коэффициент поглощения пропорционален $\omega \epsilon_i$ [см. уравнения (1.3) и (1.4)]. Если построить график зависимости $\alpha^{1/2}$ от ω , то должна получиться прямая линия согласно соотношению (5.1), и из такого графика можно определить $\omega_{\text{фон}}$ и ω_g [21]. При идентификации не прямых переходов с уча-

ствием фононов следует учитывать то, что интенсивность их меняется с температурой в соответствии с законами изменения числа заполнения фононов.

§ 6. ЭКСИТОНЫ [82, 84, 108]

а. Введение [17, 51]

В задаче взаимодействия многих частиц среди различных типов взаимодействия, которыми пренебрегали в § 2, кулоновское взаимодействие между возбужденным электроном и оставшейся в валентной зоне дыркой играет наиболее важную роль. Любые изменения в одноэлектронном спектре, производимые этим взаимодействием, мы будем называть экситонными эффектами.

Рассмотрим проявление этих эффектов в полупроводниках и изоляторах. Экситонные эффекты в металлах, рассмотренные недавно Маханом [109], здесь обсуждаться не будут. Равенство (2.13) можно легко обобщить для случая существования экситонного взаимодействия. Для оптически изотропных (кубических) структур при 0 К междузонный вклад в ϵ определяется следующим выражением:

$$\epsilon = 1 + 4\pi \sum_j \frac{F^j}{\omega_j^2 - (\omega + i\eta)^2}. \quad (6.1)$$

Здесь ω_j представляет собой энергию любой возбужденной электронно-дырочной пары по отношению к основному состоянию $|0\rangle$, суммирование проводится по всем возможным состояниям $|j\rangle$ возбужденных пар. Симметризованная сила осциллятора F^j для переходов из основного в возбужденное состояние пары имеет вид

$$F^j = \frac{2 \left| \langle j | \sum_i \mathbf{p}^i | 0 \rangle \right|^2}{3\omega_j}, \quad (6.2)$$

где \mathbf{p}^i есть линейный оператор импульса, который действует на i -й электрон. С учетом равенства (2.12) мнимая часть ϵ_i (6.1) может быть переписана [51] в более удобной форме. Получаем

$$\begin{aligned} \epsilon_i(\omega) &= \frac{4\pi^2}{3\omega^2} \sum_j \left| \langle j | \sum_i \mathbf{p}^i | 0 \rangle \right|^2 \delta(\omega - \omega_j) = \\ &= -\text{Im} \frac{4\pi}{3\omega^2} \sum_{j'j''} \langle 0 | \sum_i \mathbf{p}^i | j' \rangle \langle j' | \frac{1}{z - H} | j'' \rangle \langle j'' | \sum_i \mathbf{p}^i | 0 \rangle \\ &= -\text{Im} \frac{4\pi}{3\omega^2} \langle 0 | \sum_i \mathbf{p}^i G \sum_i \mathbf{p}^i | 0 \rangle, \end{aligned} \quad (6.3)$$

где

$$G = \frac{1}{z-H} \text{ и } z = \omega + i\eta \quad (\eta \rightarrow +0).$$

Собственные состояния экситона $|j\rangle$ должны быть собственными состояниями оператора трансляции, и, следовательно, они характеризуются импульсом центра масс \mathbf{K} . В дипольном приближении оптически активными для прямых переходов являются только состояния с $\mathbf{K}=0$. Ряд симметризованных электронно-дырочных функций с $\mathbf{K}=0$ может быть написан с помощью электронных функций Ванье, соответствующих зоне проводимости, $W_e^c(r_e)$ и дырочных функций Ванье, соответствующих валентной зоне, $W_h^v(r_h)$:

$$\Psi_R(r_e, r_h) = \frac{1}{N^{1/2}} \sum_{R_j} W_e^c(r_e - R_j - R) W_h^v(r_h - R_j), \quad (6.4)$$

где N есть число элементарных ячеек в единице объема. Электронная и дырочная функции Ванье имеют вид

$$W_{e(h)}^{c(v)} = \frac{1}{N^{1/2}} \sum_k u_{e(h)}^{c(v)}(r) e^{ik \cdot r}.$$

Символы $u_{e(h)}^{c(v)}$ определяют электронную и дырочную блоховские функции валентной зоны и зоны проводимости в соответствии с верхними и нижними индексами. Мы полагаем, что только одна валентная и одна зона проводимости участвуют в образовании электронно-дырочных пар. Экситонная волновая функция может быть записана в виде линейной комбинации функций

$$\Psi(r_e, r_h) = \frac{1}{N^{1/2}} \sum_R \varphi(R) \Psi_R(r_e, r_h). \quad (6.5)$$

Матричный элемент \mathbf{p} , появляющийся в (6.3), получается в представлении $\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_h$:

$$\langle \mathbf{k}_e^c, \mathbf{k}_h^v | \sum_i \mathbf{p}^i | 0 \rangle = \langle \mathbf{k}_e^c | \mathbf{p} | \mathbf{k}_e^v \rangle \cdot \delta(\mathbf{k}_e^c \cdot \mathbf{k}_e^v). \quad (6.6)$$

Матричный элемент $\langle \mathbf{k}_e^c | \mathbf{p} | \mathbf{k}_e^v \rangle$ не очень сильно зависит от \mathbf{k} (если он не равен нулю для любого \mathbf{k} данной пары зон), так что обычно для таких зон полагают $\langle \mathbf{k}_e^c | \mathbf{p} | \mathbf{k}_e^v \rangle = \text{const} = \langle c | \mathbf{p} | v \rangle$. При предположении оптический матричный элемент в представлении Ванье имеет вид

$$\langle \Psi_R | \sum_i \mathbf{p}^i | 0 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}_1} \langle c | \mathbf{p} | v \rangle e^{-i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{R}}, \quad (6.7)$$

и оптический матричный элемент перехода между основным состоянием и собственным состоянием пары $\langle \Psi |$

$$\langle \Psi | \sum_i \mathbf{p}^i | 0 \rangle = \varphi(0) \langle c | \mathbf{p} | v \rangle. \quad (6.8)$$

Согласно равенству (6.8), только четная компонента огибающей функции $\varphi(0)$ дает разрешенные переходы. Этот вывод верен только при условии, что матричный элемент \mathbf{p} между блоховскими состояниями можно считать не зависящим от \mathbf{k} .

б. Водородоподобные экситоны (Ванье) [11, 17]

Если потенциал экситонного взаимодействия $V(\mathbf{r})$ является медленно меняющейся функцией относительной координаты \mathbf{r} , то огибающие функции $\varphi(\mathbf{r})$ для $\mathbf{k}=0$ можно получить, решая уравнения с эффективными массами в особенностях Ван Хофа M_0 (минимум) и M_3 (максимум) для вертикальных переходов ($\Delta\mathbf{k}=0$) между валентной зоной и зоной проводимости (случай особенностей типа M_1 и M_2 будет рассматриваться позднее). Для невырожденных зон эти уравнения имеют вид

$$-\frac{1}{2} \frac{1}{\mathbf{m}} \cdot \nabla^2 \varphi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}) = W_{\text{экс}} \varphi(\mathbf{r}), \quad (6.9)$$

где $1/\mathbf{m}$ есть тензор обратной эффективной массы и $W_{\text{экс}}$ — энергия связи экситона. На больших расстояниях кулоновский потенциал $V(\mathbf{r})$ уменьшается за счет статической диэлектрической постоянной кристалла ϵ_0 [$V(\mathbf{r}) = -(1/\epsilon_0 r)$]. По мере уменьшения расстояния необходимо использовать различные значения диэлектрической проницаемости. На малых расстояниях ионный вклад затухает, основную роль начинает играть длинноволновая инфракрасная диэлектрическая проницаемость $\epsilon_{\text{ИК}}$. На еще более коротких расстояниях (порядка постоянной решетки) $\epsilon_{\text{ИК}}$ также затухает, и мы имеем незранированный кулоновский потенциал. Вблизи атомов остова решетки ортогонализационные поправки псевдопотенциала компенсируют кулоновский потенциал $V(\mathbf{r})$. Таким образом, использование диэлектрической проницаемости, не зависящей от \mathbf{r} , справедливо, если «боровский радиус» решения уравнения (6.9) значительно больше постоянной решетки.

Не теряя существенно общности решения, мы можем ограничиться анализом уравнения (6.9) для сферических поверхностей постоянной энергии (скалярная эффективная масса m^*). Тогда для $m^* > 0$ (критическая точка типа M_0) уравнение (6.9) имеет

решение в виде ряда водородоподобных связанных состояний ниже ω_g . Их энергии таковы [17]:

$$\omega_l = \omega_g + W_{\text{экс}, l} = \omega_g - \frac{1}{2} \left(\frac{m^*}{\epsilon_0^2 l^2} \right), \text{ где } l=1, 2, 3 \dots; \quad (6.10)$$

m^* есть приведенная¹⁾ электронно-дырочная масса [110]:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}. \quad (6.11)$$

Если положить $\langle \mathbf{k}_e^c | \mathbf{p} | \mathbf{k}_e^v \rangle = \text{const} \cdot \delta(\mathbf{k}_e^c, \mathbf{k}_h^v)$ [см. (6.8)], то вероятность переходов в эти связанные состояния будет пропорциональна выражению

$$|\varphi_l^s(0)|^2 = \frac{m^{*3}}{\pi l^3 \epsilon_0^3}, \quad (6.12)$$

где $\varphi_l^s(0)$ есть s -подобное решение уравнения (6.9). Спектр ϵ_i оказывается построенным из пиков, соответствующих δ -функциям, которые сбегаются вблизи ω_g . Интегральная интенсивность такого квазиконтинуума в области ниже ω_g определяется следующим выражением [17]:

$$\epsilon_i = \frac{2\pi}{\omega} F (2m^*)^{3/2} |W_{\text{экс}, 1}|^{1/2}, \quad (6.13)$$

где F — сила осциллятора для междузонных переходов. Действительная часть диэлектрической проницаемости ϵ_r имеет, подобно гармоническому осциллятору, дисперсионную форму вблизи каждого значения энергии, соответствующего связанному состоянию:

$$\epsilon_r \sim \frac{1}{\omega_l^2 - \omega^2}. \quad (6.14)$$

Непрерывный спектр междузонного поглощения (4.3) при $V(\mathbf{r})=0$ изменяется из-за наличия экситонного взаимодействия. Используя волновую функцию $\varphi^s(\mathbf{r})$, описывающую непрерывный спектр водородного атома, получаем [17]

$$|\varphi^s(0)|^2 = \frac{\gamma e^{\gamma}}{\text{sh } \gamma}, \text{ где } \gamma = \pi \left(\frac{|W_{\text{экс}, 1}|}{\omega - \omega_g} \right)^{1/2}; \quad (6.15)$$

¹⁾ Если валентная зона вырождена в рассматриваемой точке, что часто имеет место, то тогда есть среднее значение между массами тяжелой и легкой дырок. Точный расчет этого среднего значения не прост, так как уравнение (6.9) распадается на систему четырех дифференциальных уравнений.

$|W_{\text{экс}, 1}| = \frac{1}{2} (m^*/\epsilon_0^2)$ — энергия связи для основного состояния экситона [см. (6.10)]. Мнимая часть диэлектрической проницаемости ϵ_i для междузонного континуума имеет следующий вид:

$$\epsilon_i = \epsilon_i^0 |\varphi^s(0)|^2, \quad (6.16)$$

где ϵ_i^0 — диэлектрическая проницаемость в отсутствие экситонного взаимодействия. Для $\omega - \omega_g \gg |W_{\text{экс}, 1}|$ функция $\varphi(0)$ стремится к 1, так что ϵ_i становится равной ϵ_i^0 . Следовательно, экситонное взаимодействие изменяет оптические свойства только в окрестности критической точки ($\omega - \omega_g \ll |W_{\text{экс}, 1}|$). В непосредственной близости от критической точки

$$|\varphi^s(0)|^2 \approx 2\pi \left(\frac{|W_{\text{экс}, 1}|}{\omega - \omega_g} \right)^{1/2}$$

и

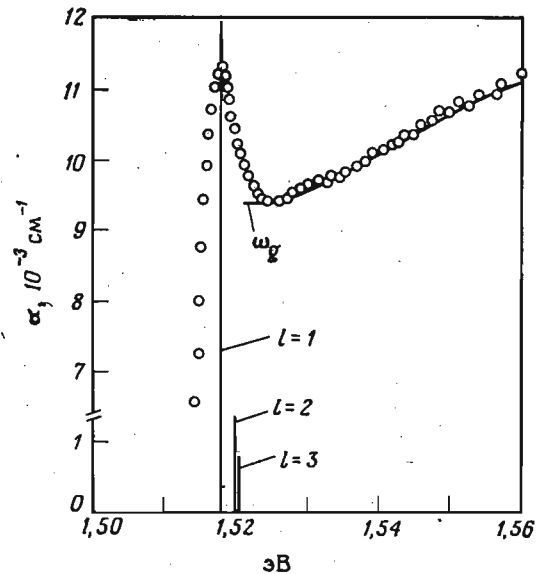
$$\epsilon_i = \frac{2\pi}{\omega_g} F (2m^*)^{3/2} |W_{\text{экс}, 1}|^{1/2}, \quad (6.17)$$

т. е. ϵ_i получается равной среднему ее значению для квазиконтинуума связанных состояний с энергией, меньшей энергетического зазора. Таким образом, если игнорировать существование дискретных состояний ниже ω_g , получаемый вид ступенчатой особенности аналогичен особенности в случае двумерного минимума [см. (4.5)]. Однако то обстоятельство, что квазиконтинуум ниже ω_g объединяется с континуумом выше ω_g , служит причиной изменения этой особенности и ее сдвига в сторону низких энергий. Поскольку квазиконтинуум вследствие уширения переходит в континуум, количественное исследование окончательной формы данной особенности требует анализа уширения экситонных линий. На фиг. 6 приводится ϵ_i для наименьшего прямого края в спектре GaAs, рассчитанное в соответствии с обсуждавшейся выше моделью. Расчеты проводились с использованием энергии связи экситона для основного состояния $|W_{\text{экс}, 1}|$ в качестве подгоночного параметра. Наилучшее совпадение с экспериментальными данными Стерджа [112] выше ω_g были получены для $|W_{\text{экс}, 1}| = 0,0034$ эВ, что соответствует $m^* = 0,031$ при $\epsilon_0 = 11$ [111]. Такое значение эффективной массы находится в разумном согласии с величиной, полученной из уравнения (6.11) с $m_e^* = 0,065$ и значением массы легкой дырки $m_h^* = 0,078$ [113].

Во многих веществах наблюдаются экситоны, связанные с экстремумами в валентной зоне и зоне проводимости, находящимися в точках высокой симметрии, где $\langle \mathbf{k}_e^c | \mathbf{p} | \mathbf{k}_e^v \rangle = 0$ (по пра-

вилам отбора по симметрии). Наиболее простым примером является Cu_2O , где наименьший прямой энергетический зазор имеет место при $\mathbf{k}=0$ между состояниями с одинаковой четностью [114]. В этом случае можно использовать разложение матричного элемента $\langle \mathbf{k}_e^c | \mathbf{p} | \mathbf{k}_v^v \rangle = \mathbf{A} \cdot \mathbf{k}$, где \mathbf{A} — не зависящий от \mathbf{k} тензор. Тем же путем, который привел нас к уравнению (6.8), мы приходим к выражению [17]

$$\langle \Psi | \sum \mathbf{p}^l | 0 \rangle = \mathbf{A} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \varphi(0), \quad (6.18)$$



Фиг. 6. Вид экспериментального и вычисленного экситонных спектров GaAs вблизи прямого края при 21 К.

По оси ординат отложен коэффициент поглощения α , который приблизительно пропорционален ϵ_i .

и, следовательно, разрешенные дипольные переходы возможны только в p -состояния φ_l^p экситона. Их интенсивности пропорциональны следующей величине [17]:

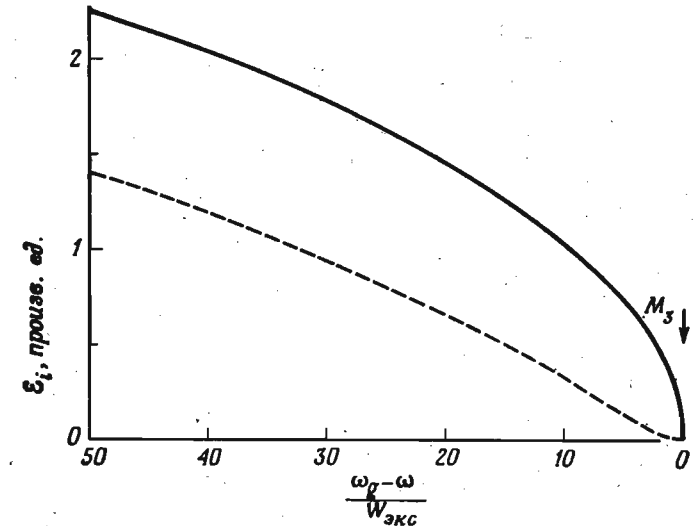
$$|\nabla_{\mathbf{r}} \varphi_l^p(0)|^2 \sim \frac{l^2 - 1}{l^5}. \quad (6.19)$$

В этом случае экситонное взаимодействие также изменяет сплошной спектр только вблизи ω_g . Выше ω_g ϵ_i для континуума равномерно сливается с ϵ_i для экситонного квазиконтинуума

ниже ω_g , что и следует ожидать для разрешенного экситона. Поведение ϵ_i вблизи ω_g описывается выражением

$$\epsilon_i \sim \left[1 + \frac{\omega - \omega_g}{W_{\text{экс}, l}} \right]. \quad (6.20)$$

Для оценки экситонных эффектов вблизи M_3 (максимум) также можно использовать приближение эффективной массы. В этом случае главная эффективная масса отрицательна, и куло-



Фиг. 7. Влияние экситонного взаимодействия на прямые разрешенные переходы вблизи критической точки M_3 (максимум) (по данным работы [48]).

Сплошная кривая — переходы зона — зона; пунктирная кривая — экситоны.

новское взаимодействие можно рассматривать как отталкивающее взаимодействие с положительной массой; связанные состояния не возникают. Однако вблизи критической точки диэлектрическая проницаемость меняется следующим образом [48]:

$$\epsilon_i = \epsilon_i^0 \frac{\gamma e^{\gamma}}{\text{sh } \gamma}, \quad \text{где } \gamma = -\pi \left(\frac{|W_{\text{экс}, l}|}{\omega_g - \omega} \right)^{1/2}. \quad (6.21)$$

Как и прежде, $\epsilon_i = \epsilon_i^0$ для $\omega_g - \omega \gg \omega_0$. В непосредственной близости к ω_g ($\gamma \rightarrow -\infty$) выражение для ϵ_i имеет вид [48]

$$\epsilon_i = \frac{2\pi}{\omega} (2m^*)^{3/2} F |W_{\text{экс}, l}|^{1/2} e^{2\gamma}. \quad (6.22)$$

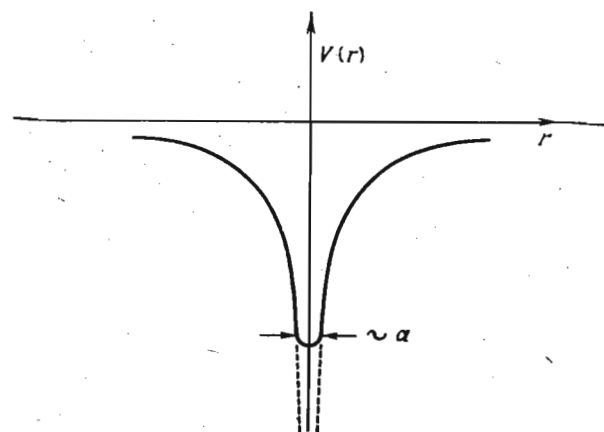
Получаемый в результате вид функции ϵ_i представлен на фиг. 7. В соответствии с (6.22) изменение особенности ϵ_i вблизи

критической точки M_3 из-за экситонного взаимодействия проявляется в виде изменения наклона. Вблизи критической точки M_3 все производные ϵ_i по ω равны нулю, поэтому функция приближается к точке M_3 очень плавно. По этой причине переходы вблизи M_3 вряд ли можно наблюдать; пока такие переходы нигде не были убедительно идентифицированы.

Использование приближения эффективной массы для оценки экситонных эффектов справедливо, если потенциал $V(\mathbf{r})$ не сильно меняется в пределах постоянной решетки. Очевидно, что для кулоновского потенциала вблизи $\mathbf{r}=0$ это не так. Как указывалось выше, ортогонализационные поправки псевдопотенциала и конечные размеры функций Ванье стремятся сдвинуть особенность $V(\mathbf{r})$ при $\mathbf{r} \rightarrow 0$. Если боровский радиус решения уравнения (6.9) велик ($\epsilon_0/m^* \gg a_0$, где a_0 — постоянная решетки) для критической точки M_0 , то область вблизи $\mathbf{r}=0$ дает малый вклад в собственные значения энергии и в собственные функции, и, следовательно, точного значения $V(\mathbf{r})$ вблизи $\mathbf{r}=0$ не требуется. Решение для чисто кулоновского потенциала будет хорошим приближением к решению для истинного потенциала. Тот же результат можно получить для области континуума критических точек M_0 и M_3 , при том же условии $\epsilon_0/m^* \gg a_0$. Это условие выполняется для большинства полупроводников и изоляторов с малой шириной запрещенной зоны, однако не удовлетворяется для изоляторов с большой шириной запрещенной зоны, таких, например, как щелочногалогидные кристаллы.

Обсудим теперь возможность применения приближения эффективной массы для оценки экситонных эффектов вблизи особенностей типа седловых точек (M_1, M_2) для полупроводников и изоляторов с малой шириной запрещенной зоны. Если мы предположим, как невольно подразумевается в приближении эффективной массы, что зоны простираются в \mathbf{k} -пространстве до бесконечности, то волновые функции могут резко локализоваться не за счет кинетической энергии, а вследствие того, что имеются состояния энергии ω_g с полным набором \mathbf{k} , простирающихся до бесконечности. В результате локализации экситона в области резкого изменения $V(\mathbf{r})$ (вблизи $\mathbf{r}=0$) для нахождения собственных величин становится необходимым знание точной формы $V(\mathbf{r})$ вблизи $\mathbf{r}=0$, а само приближение эффективной массы может стать неприменимым. Если пренебречь вопросом о применимости этого приближения и попытаться решить уравнение эффективных масс в форме (6.9) с отрицательной массой вдоль одного или двух направлений, то для чисто кулоновского потенциала мы не получим связанных состояний, так как любое состояние все больше и больше понижает свою потенциальную энергию по мере локализации вблизи $\mathbf{r}=0$ без потери кинетической энергии. Так как точно решить уравнение эффективных масс невозможно,

Дьюк и Сигалл [49] рассмотрели эту задачу для нескольких различных приближений к кулоновскому потенциалу и показали, что для этих приближений связанные состояния не образуются. Этот вывод, однако, не имеет большого физического значения, так как реальные поверхности постоянной энергии вблизи критических точек M_1 и M_2 в действительности не простираются до бесконечности: в квадратичную зависимость $\omega(\mathbf{k})$ должен быть введен разрыв $|\mathbf{k}|$ порядка размеров зоны Бриллюэна. Такой разрыв создает условия, не позволяющие экситону локализоваться в объеме меньшем, чем элементарная ячейка, в результате чего



Фиг. 8. Вид кулоновского потенциала для критической точки гиперболического типа, в котором особенность вблизи $\mathbf{r}=0$ ликвидирована.

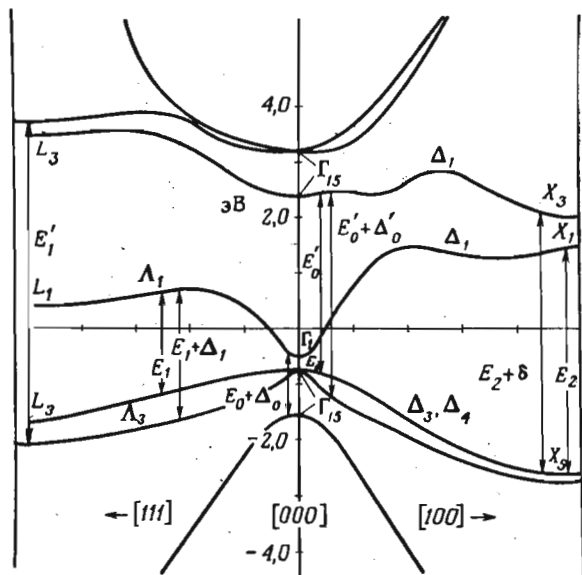
можно ожидать, что уравнение эффективных масс окажется приближенно справедливым при условии, что $V(\mathbf{r})$ постоянно для $\mathbf{r} < a_0$ (фиг. 8). В конечном итоге для критической точки M_1 могут возникнуть связанные состояния [49] как результат существования разрыва в $|\mathbf{k}|$.

Точное решение уравнения Шредингера с эффективными массами, имеющими различные знаки для разных главных направлений, не может быть получено даже в случае цилиндрической симметрии:

$$\left[-\frac{1}{2m_{\perp}} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) - \frac{1}{2m_{\parallel}} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V(\mathbf{r}) \right] \varphi(\mathbf{r}) = W\varphi(\mathbf{r}). \quad (6.23)$$

Для края M_1 эффективные массы $m_{\perp} > 0$, $m_{\parallel} < 0$; для края M_2 эффективные массы $m_{\perp} < 0$, $m_{\parallel} > 0$. Уравнение (6.23) может быть проанализировано для случаев, когда $|m_{\parallel}| \gg m_{\perp}$ с помощью адиабатического приближения [48]. Такие случаи действительно

имеют большое практическое значение, так как большинство соединений групп цинковой обманки и алмаза имеет критическую точку M_1 в направлении $[111]$ в k -пространстве (фиг. 9), которая приводит к характерной структуре в оптическом спектре этих веществ в области энергий выше нижнего края поглощения. В этих критических точках из-за правил отбора для матричного элемента p $|m_{\parallel}| \gg 10m_{\perp}$ [113]. На фиг. 9 приводится зонная схема



Фиг. 9. Зонная структура InSb с указанием критических точек типа $M_1(E_1, E_1+\Delta_1)$ в направлении $[111]$ (см. работу [113]).

Локализация критических точек $E_1, E_1+\Delta_1$ в направлении $[111]$ не может быть указана здесь точно, так как она существенно зависит от параметров расчета.

InSb, полученная $k \cdot p$ -методом [113], где критические точки M_1 помечены E_1 и $E_1+\Delta_1$ по общепринятым обозначениям.

Волновая функция системы в адиабатическом приближении имеет вид $\varphi(x, y; z) \times \Psi(z)$, где $\varphi(x, y; z)$ есть решение уравнения (6.23) с z , взятым как постоянный параметр ($m_{\parallel} = \infty$), и $\Psi(z)$ есть решение следующего уравнения:

$$\left[-\frac{1}{2m_{\parallel}} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + W_l(z) - W \right] \Psi(z) = 0, \quad (6.24)$$

где $W_l(z)$ есть собственное значение уравнения (6.23) с z , взятым как параметр. Мнимая часть ϵ пропорциональна выражению $|\varphi(0,0;0) \times \Psi(0)|^2$. Для $z=0$ уравнение (6.23) есть уравнение

для двумерного водородного атома, который имеет связанные состояния ниже ω_g при энергиях [48, 115]

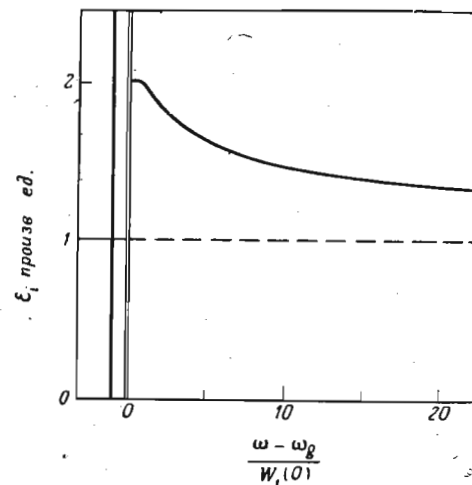
$$W_l(0) = -\frac{2m_{\perp}}{\epsilon_0^2 (2l-1)^2}, \quad l=1, 2, \dots \quad (6.25)$$

Величины $|\varphi_l^s(0)|^2$ для этих состояний имеют вид

$$|\varphi_l^s(0)|^2 = \frac{16m_{\perp}^3}{\pi \epsilon^3 (2l-1)^3} \quad (6.26)$$

и для континуума выше ω_g

$$|\varphi^s(0)|^2 = \frac{e^{-\gamma'}}{\text{ch } \gamma'}, \quad \text{где } \gamma' = -\frac{\pi |W_1(0)|^{1/2}}{2(\omega - \omega_g)^{1/2}}.$$



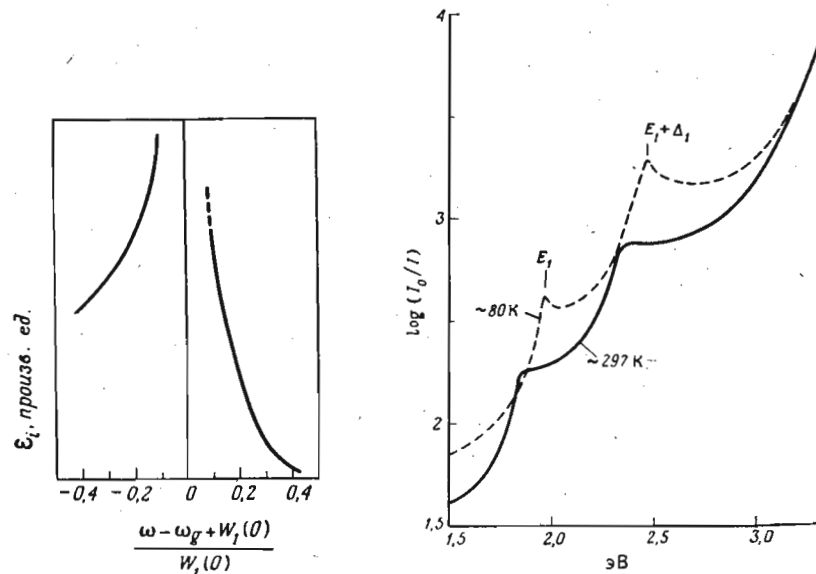
Фиг. 10. Мнимая часть ϵ_i диэлектрической проницаемости вблизи критической точки, соответствующей двумерному минимуму, с учетом экситонного взаимодействия [48].

Диэлектрическая проницаемость вблизи критической точки типа M_1 имеет аналогичный вид, если отрицательная масса по абсолютной величине значительно превышает положительные массы.

Заметим, что экситон с $l=1$ теперь является доминирующим (в 27 раз интенсивнее, чем экситон с $l=2$) в значительно большей степени, чем для трехмерного случая (в 8 раз интенсивнее, чем экситон с $l=2$). Величина $|\varphi(0)|^2$ для $\omega = \omega_g$ имеет величину в два раза большую, чем для $\omega \rightarrow \infty$. Ход ϵ_i для случая $m_{\parallel} = \infty$ приведен на фиг. 10.

Если m_{\parallel} конечна, но велика, изменения в фиг. 10 за счет $\Psi(z \neq 0)$ можно оценить, решив уравнение (6.24). Решение уравнения (6.24) требует значения $W_l(z)$; последнее может быть получено путем применения теории возмущений первого порядка к решению уравнения (6.23). Уравнение (6.24) можно проанализировать с помощью приближения Венцеля—Крамерса—Бриллюэна (ВКБ) [обрыв функции $V(r)$, изображенный на фиг. 8, должен ликвидировать любую особенность в функции $W_l(z)$ для $z=0$].

На фиг. 11 изображен спектр вблизи экситона $l=1$, рассчитанный описанным выше методом [48] для $m_{\parallel} = -50m_{\perp}$. Пик δ -функции уширяется вследствие взаимодействия с континуумом, возникающим в результате существования отрицательной эффективной массы m_{\parallel} . Уширение растет с уменьшением отношения $|m_{\parallel}/m_{\perp}|$. Приближение ВКБ неприменимо, если $|m_{\parallel}| \approx m_{\perp}$.



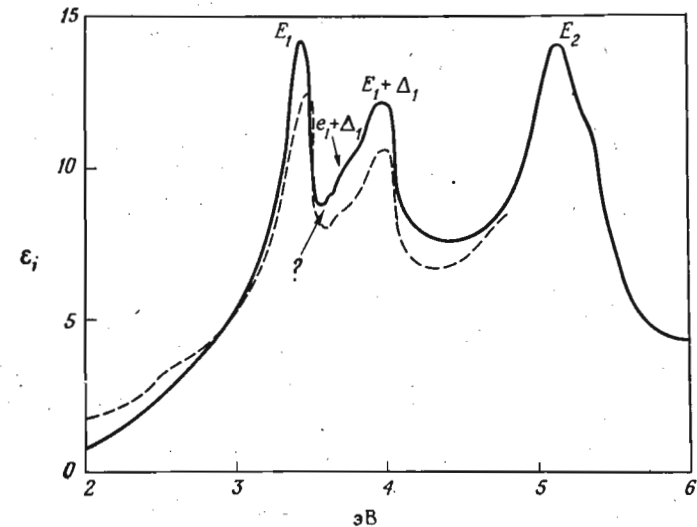
Фиг. 11. Экситонный резонанс вблизи критической точки типа M_1 для $|m_{\parallel}| = 50m_{\perp}$ [48].

Как указывалось выше, вблизи края E_1 (и отщепленного вследствие спин-орбитального взаимодействия края $E_1 + \Delta_1$) полупроводников типа германия и цинковой обманки можно ожидать возникновения экситонных эффектов описанного выше типа. Действительно, вблизи этих краев для ряда таких веществ наблюдались острые пики [35, 46], особенно при низких температурах. В качестве примера на фиг. 12 демонстрируется ход оптической плотности $[\log(I_0/I)]$ приблизительно пропорционален коэффициенту поглощения тонкой пленки InSb [46] при комнатной температуре и 77 К. На фиг. 12 видно, что максимумы E_1 и $E_1 + \Delta_1$

Фиг. 12. Оптическая плотность $[\log(I_0/I)]$ тонкой пленки InSb, полученной напылением в вакууме, при комнатной температуре и 77 К.

Видны максимумы, соответствующие особым точкам E_1 и $E_1 + \Delta_1$ (по неопубликованным данным и по данным работы [46]).

становятся существенно более резкими при понижении температуры; можно предположить, что за возникновение этих максимумов ответственны экситоны типа изображенных на фиг. 11. Поперечная эффективная масса для InSb в критических точках M_1 (направление [111]) равна $m_{\perp} \approx 0,04$, в то время как продольная масса $m_{\parallel} \approx -1$ [113]; поэтому следует применять адиабатическое приближение. При таких параметрах и при значении инфракрасной диэлектрической постоянной $\epsilon_0 = 15,5$ энергия связи



Фиг. 13. Мнимая часть диэлектрической проницаемости CdTe при 77 К (сплошная линия) [107] и при 20 К (пунктир) [118].

соответствующего двумерного экситона W_1 [уравнение (6.25)] будет равна величине 0,01 эВ, которая по порядку величины близка к ширине максимумов на фиг. 12. Следовательно, вблизи этих особенностей нельзя ожидать возникновения возбужденных экситонных состояний, так как уширение основного состояния ($l=1$) экситона перекрывает край зоны. Аналогичные эффекты проявляются еще более явно в спектре CdTe (фиг. 13). Форма максимумов E_1 и $E_1 + \Delta_1$ явно несовместима с теоретической формой максимумов вблизи критической точки M_1 без учета экситонных эффектов (фиг. 1), особенно из-за того, что высокоэнергетический край каждого из этих пиков более крутой, чем край со стороны меньших энергий. Энергия связи двумерных экситонов при $m_{\perp} = 0,1$ [116] и $\epsilon_0 = 7,2$ должна быть равна 0,1 эВ. Эта энергия также близка по величине к ширине пика E_1 , так что

край поглощения может быть неразличим из-за наличия экситонного пика. Однако край E_1 может все же дать слабую добавочную структуру; предполагаемое положение ее на фиг. 13 помечено стрелками. Существование этой структуры не вполне достоверно, так как она очень плохо разрешена; большую роль при этом играет, видимо, то, что положение ее близко к структуре $e_1 + \Delta_1$, приписанной ранее краю M_0 в точке L (на краю зоны Бриллюэна в направлении $[111]$)¹⁾.

Резкую структуру на фиг. 12 и 13 можно также объяснить [118] без привлечения экситонных эффектов; ее можно объяснить как результат сильного отклонения от параболичности вблизи критических точек, в частности, из-за случайного вырождения точек M_1 и M_2 . Однако такое объяснение не поддерживается современными данными о зонной структуре веществ типа алмаза и цинковой обманки [113, 119].

в. Неводородоподобные экситоны; взаимодействие Костера—Слэтера [48, 50, 120]

Приближение эффективной массы и, следовательно, теория водородоподобных экситонов неприменимы для кристаллов с малой инфракрасной диэлектрической постоянной (≤ 3) и большой эффективной массой ($m^* \gg 1$), таких, например, как щелочногалогидные кристаллы и твердые редкие газы [121]²⁾. Как указывалось в § 6, б, оно так же может оказаться неприменимым для критических точек M_1 и M_2 . Предлагался ряд методов для описания электронно-дырочного взаимодействия в этих случаях [50, 51]. Общим для этих методов является отсечение взаимодействия при некотором значении расстояния r , разделяющего электрон и дырку. Простейшей из этих моделей является модель потенциала контактного взаимодействия Костера—Слэтера [120] $V(r) = \delta(r)g$, который не равен нулю только тогда, когда электрон и дырка Ванье находятся в одной и той же элементарной ячейке. Тем же путем, как и при выводе уравнения (6.8), можно найти, что такое взаимодействие в k -представлении будет иметь вид

$$\langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k}' \rangle = \text{const} = N^{-1}g \quad (6.27)$$

¹⁾ Оптическая структура, соответствующая образованию гиперболического экситона, была впервые обнаружена в спектре поглощения кристалла GaSe [455]. Там же наблюдалась структура, соответствующая междозонным переходам в точке M_1 этого кристалла. Экспериментальное доказательство существования экситонного эффекта у седловой точки типа M_1 в GaS по спектрам термоотражения приводится в работе [457]. — Прим. перев.

²⁾ Приближение водородоподобного экситона выдерживается довольно хорошо для экситонов, связанных с наименьшим запрещенным зазором (при $k=0$) в твердом ксеноне.

для всех состояний, принадлежащих к данному набору валентных зон и зон проводимости. Здесь N — число элементарных ячеек в единице объема и g — константа (отрицательная для притягивающего потенциала), которая характеризует величину взаимодействия.

Резольвента G для этой задачи может быть вычислена из уравнения [51]:

$$G = (1 - G^0 V)^{-1} G^0, \quad (6.28)$$

где G^0 — резольвента для $g=0$, которая в блоховском представлении будет иметь вид

$$\langle \mathbf{k} | G^0 | \mathbf{k}' \rangle = \frac{1}{\omega + i\eta - \omega_{\mathbf{k}}} \delta(\mathbf{k}, \mathbf{k}'); \quad (6.29)$$

здесь $\omega_{\mathbf{k}}$ — энергия пары, образовавшейся из электрона проводимости и недостатка валентного электрона с кристаллическим моментом \mathbf{k} для $g=0$. Резольвенту G для $g \neq 0$ можно легко вычислить, разлагая (6.28) в ряд по степеням и записывая согласно правилу умножения матриц:

$$G^0 V G^0 V = \left(N^{-1} g \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\omega + i\eta - \omega_{\mathbf{k}}} \right) G^0 V = -g F(\omega) G^0 V, \quad (6.30)$$

где $F(\omega)$ можно найти, используя комбинированную плотность состояний $N_d(\omega)$:

$$F(\omega) = -N^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\omega - \omega' + i\eta} N_d(\omega') d\omega'. \quad (6.31)$$

Тогда оператор $[1 - G^0 V]^{-1}$ получается равным

$$[1 - G^0 V]^{-1} = 1 + G^0 V [1 + gF(\omega)]^{-1} \quad (6.32)$$

и резольвента G [см. уравнение (6.28)] имеет вид

$$G = [1 + G^0 V [1 + gF(\omega)]^{-1}] G^0. \quad (6.33)$$

Подставляя (6.33) в (6.3), находим

$$\begin{aligned} \omega^2 \varepsilon_i &\sim \text{Im} F(\omega) \frac{1}{1 + gF(\omega)} = \text{Im} F(\omega) \frac{1 + gF^*(\omega)}{|1 + gF(\omega)|^2} = \\ &= |1 + gF(\omega)|^{-2} \text{Im} F(\omega). \end{aligned} \quad (6.34)$$

Используя (6.31) и (2.12), окончательно получаем [48]

$$\varepsilon_i(\omega) = |1 + gF(\omega)|^{-2} \cdot \varepsilon_i^0(\omega), \quad (6.35)$$

где $\varepsilon_i^0(\omega)$ есть мнимая часть диэлектрической проницаемости для $g=0$.

Мнимая часть $F(\omega)$ есть, согласно (6.31) и (2.12), $\pi N^{-1} N_d(\omega)$, в то время как действительная часть есть преобразование Гильберта от $N_d(\omega)$:

$$\operatorname{Re} F(\omega) = N^{-1} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega'}{\omega' - \omega} N_d(\omega'). \quad (6.36)$$

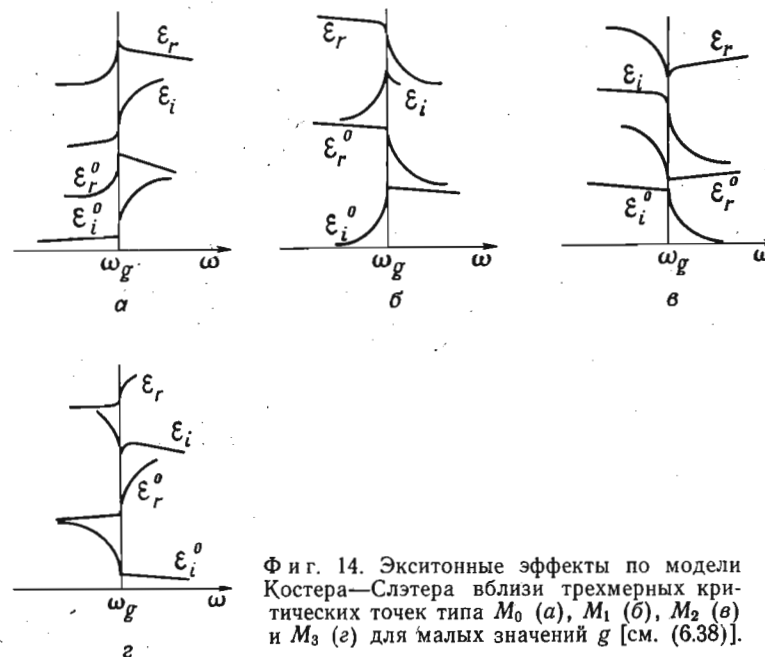
Подынтегральное выражение в (6.36) вблизи критической точки N_d ведет себя аналогично (1.1), и, следовательно, особенности в $\operatorname{Re} F(\omega)$ вблизи критической точки имеют вид, аналогичный особенностям $\varepsilon_r(\omega)$. Невозможно, однако, проинтегрировать выражение (6.36) для двух- и трехмерных критических точек с параболическими зонами, расходящимися к бесконечности, как это делалось для (1.1), так как интеграл в выражении (6.36) расходится. Для интеграла в выражении (1.1) дело обстоит иначе, так как $\varepsilon_i \approx \omega^{-2} N_d(\omega)$, и множитель ω^{-2} делает интеграл сходящимся. Введение фактора сходимости ω^{-2} в подынтегральное выражение в (6.36) не должно изменить формы особенности, которая при этом будет описываться выражением

$$\operatorname{Re} F(\omega) \approx \omega^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega'}{\omega'^2(\omega' - \omega)} N_d(\omega'). \quad (6.37)$$

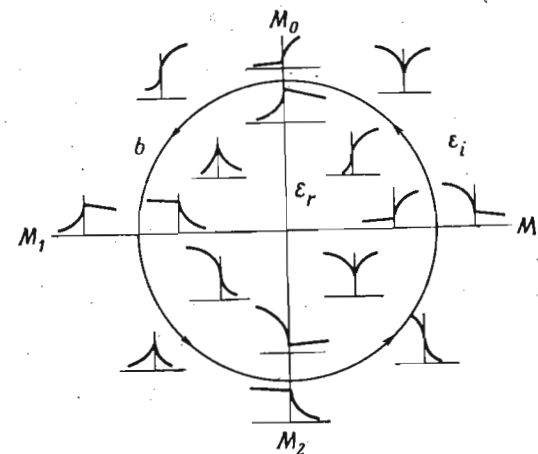
Таким образом, влияние экситонного взаимодействия на ε_i в модели Костера—Слэтера состоит в том, что в каждой критической точке особенности типа ε_r (фиг. 3) смешиваются с особенностями типа ε_i (фиг. 1). Результатом будет заострение особенности или ее смазывание. Для того чтобы проанализировать это явление, положим $gF(\omega) \ll 1$ и разложим выражение (6.35) в ряд по g , сохранив только члены нулевого и первого порядка:

$$\varepsilon_i(\omega) = [1 - 2g \operatorname{Re} F(\omega)] \varepsilon_i^0(\omega). \quad (6.38)$$

На фиг. 14 изображены четыре сорта трехмерных критических точек, полученные в соответствии с выражением (6.38). Действительную часть диэлектрической проницаемости ε_r , соответствующую выражению (6.38), можно легко получить, комбинируя особенности типа квадратного корня либо выше, либо ниже ω_g , изображенные на фиг. 1 и 3. Полученные таким образом результаты также приводятся на фиг. 14. Острые пики получают для ε_r в особенности M_0 и для ε_i в особенности M_1 . Особенности M_2 и M_3 проявляются в ε_i и ε_r как острые провалы, в то время как для всех других случаев получают точки перегиба с бесконечным наклоном. Такие точки перегиба трудно наблюдать, если они уширены вследствие взаимодействия с фононами, дефектами или электронами.



Фиг. 14. Экситонные эффекты по модели Костера—Слэтера вблизи трехмерных критических точек типа M_0 (а), M_1 (б), M_2 (в) и M_3 (г) для малых значений g [см. (6.38)].

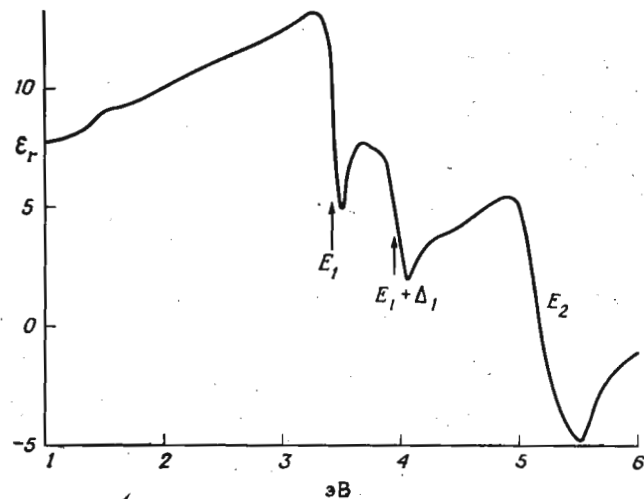


Фиг. 15. Действительная ε_r (внутри круга) и мнимая ε_i (снаружи) части диэлектрической проницаемости вблизи трехмерных особенностей Ван Хова. Эффект слабого экситонного взаимодействия получается путем смешивания особенности M_i с особенностью M_{i+1} [50].

Согласно вышеприведенным соображениям, особенность комплексной диэлектрической проницаемости ϵ вблизи трехмерной критической точки может быть представлена выражением

$$\epsilon \sim b(\omega - \omega_g)^{1/2} + \text{const}, \quad (6.39)$$

где b есть комплексная величина. Для $g=0$ (экситонное взаимодействие отсутствует) b — либо чисто действительная, либо чи-



Фиг. 16. Действительная часть ϵ_r диэлектрической проницаемости CdTe при 77 K, полученная из данных по отражению путем анализа Крамерса—Кронига [107].

Соответствующая мнимая часть представлена на фиг. 13.

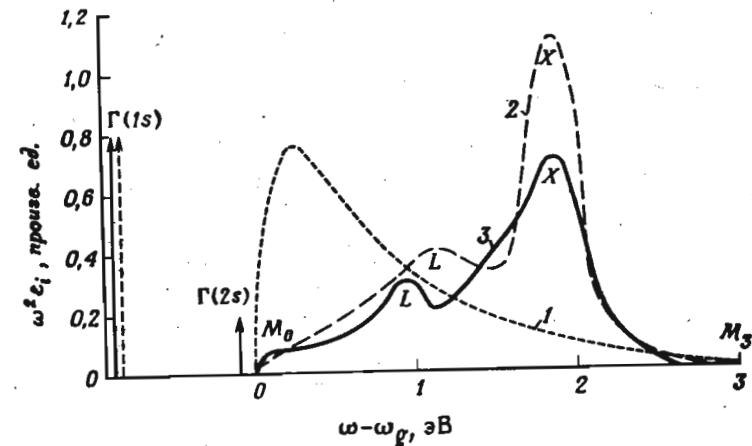
сто мнимая величина, что видно из соотношения (4.11в): $b = i^{r+1}$ вблизи критической точки M_r . Если $g < 0$ (притягивающее взаимодействие), комплексное число b вращается против часовой стрелки в комплексной плоскости по мере увеличения g .

Диаграмма на фиг. 15 хорошо иллюстрирует форму критической точки при наличии экситонного взаимодействия в соответствии с моделью Костера—Слэтера. На этой диаграмме приводятся ϵ_r и ϵ_i в отсутствие экситонного взаимодействия для всех типов трехмерных критических точек вблизи соответствующего значения b на комплексной плоскости. Притягивающее экситонное взаимодействие вращает b по кругу одного радиуса против часовой стрелки. Форма линий, изменяющаяся по мере вращения, на этой диаграмме показана примерно через 45° .

На фиг. 16 демонстрируется вид ϵ_r для CdTe (ϵ_i показана на фиг. 13), полученный из данных по отражению при нормальном

падении света. При значениях энергии, соответствующих точкам E_1 и $E_1 + \Delta_1$, форма ϵ_r качественно соответствует фигуре, изображенной на диаграмме фиг. 15 для $g < 0$ вблизи особенности типа M_1 . Это поддерживает выдвинутую нами гипотезу о том, что экситонные эффекты влияют на форму линии.

Для больших значений g , т. е. $|gF(\omega)| \gg 1$, изучение формы линий, соответствующих соотношению (6.34), требует точного знания функции $F(\omega)$. В этом случае для ϵ_i вблизи точки M_1



Фиг. 17. Функция $\omega^2 \epsilon_i$ (в произвольных единицах) для твердого ксенона, вычисленная Германсоном для энергетических зон, полученных методом сильной связи, с включением экситонных эффектов.

Протяженность экситонного взаимодействия в различных случаях равна: нулю [взаимодействие Костера—Слэтера (кривая 1)]; расстоянию d между ближайшими соседями, умноженному на $2^{1/2}$ (кривая 2); $\approx 3d$ (кривая 3) [51].

[122] могут иметь место изменения вида особенностей, изображенных на фиг. 14, вплоть до изменения знака (провал вместо максимума).

В том случае, если экситонное взаимодействие простирается дальше, чем это предполагается в модели Костера—Слэтера, расчеты оптических свойств можно проводить, вводя упрощающие предположения. На фиг. 17 демонстрируется вид функции $\omega^2 \epsilon_i$ для твердого ксенона, полученной Германсоном в работе [51] в приближении сильной связи при различной протяженности экситонного взаимодействия. Приближение Костера—Слэтера (пунктирная кривая) дает неудовлетворительные результаты. Хорошее качественное совпадение получается, если предположить, что расстояние взаимодействия имеет величину

большую, чем $2^{1/2}d$ (d — расстояние между ближайшими соседними атомами); для больших расстояний форма спектра существенно не меняется. На фиг. 17 изображены связанные состояния ниже особенности M_0 , а также пики, обусловленные переходами в критических точках $L(M_1)$ и X . Особенность в критической точке M_3 исчезает, и спектр становится гладким вблизи высокоэнергетического края, что согласуется с выводами, полученными для водородоподобной модели в § 6, б.

г. Непрямые экситоны [17]

В § 6, б и в, мы предполагали, что в результате поглощения фотона возникают только электронно-дырочные пары, момент центра масс \mathbf{K} которых равен нулю. Такие экситоны состоят из электрона в зоне проводимости с моментом \mathbf{k}_e^c и дырки в валентной зоне с моментом $\mathbf{k}_h^v = -\mathbf{k}_e^v = -\mathbf{k}_e^c$. Таким образом, минимум зоны проводимости и максимум валентной зоны, из которых мы строим гамильтониан эффективной массы [уравнение (6.9)], должны располагаться в одной точке \mathbf{k} -пространства, чтобы экситонные переходы были оптически активными. Эти ограничения отпадают, если мы рассматриваем переходы второго порядка, включающие одновременное поглощение фотона и поглощение (или испускание) фонона, — процесс, аналогичный обсуждавшемуся в § 5. Такие переходы можно наблюдать только тогда, когда они не перекрываются более сильными прямыми разрешенными переходами, т. е. когда наименьшему энергетическому зазору соответствуют не прямые переходы. По этой причине мы будем рассматривать только такие не прямые экситоны, которые связаны с абсолютным максимумом валентной зоны и абсолютным минимумом зоны проводимости. Непрямые переходы, возникающие между экстремумами других типов, обычно налагаются на фон прямых разрешенных переходов, и поэтому наблюдать их невозможно. Поскольку при всех температурах фононы с любыми значениями волнового вектора \mathbf{k}_ϕ могут испускаться (а при высоких температурах также поглощаться), правило отбора $\mathbf{K}=0$ теряет свою силу, и становятся возможными переходы в экситонные состояния, образованные из состояний валентной зоны и зоны проводимости с различными значениями волнового вектора \mathbf{k} . Эти состояния не являются дискретными, так как \mathbf{K} не имеет дискретных значений (в наличии имеются все значения \mathbf{k}_ϕ); образуется экситонная зона, являющаяся функцией \mathbf{K} , основное состояние имеет волновой вектор $\mathbf{K}_0 = \mathbf{k}_{e,0}^c$ — $-\mathbf{k}_{e,0}^v$, где $\mathbf{k}_{e,0}^c, \mathbf{k}_{e,0}^v$ есть волновые векторы соответствующих экстремумов зон. Для $\mathbf{K} \neq \mathbf{K}_0$ энергия в приближении эффективных

масс состоит из энергии экситона W_l с $\mathbf{K} = \mathbf{K}_0$, полученной из уравнения эффективных масс [уравнение (6.9)], плюс кинетическая энергия центра масс электронно-дырочной пары [17]:

$$W_l(\mathbf{K}) = \frac{(\mathbf{K} - \mathbf{K}_0)^2}{2(m_e^* + m_h^*)} + W_l(\mathbf{K}_0). \quad (6.40)$$

Уравнение (6.40) описывает серию трехмерных зон. Плотность состояний дается соотношением, аналогичным соотношениям (4.4). Полагая, как обычно, что оптические и электрон-фононные матричные элементы не зависят от \mathbf{k} (следует помнить, что оптический матричный элемент возможен только для прямых переходов в промежуточное состояние), можно видеть (§ 6, а и б, б), что вклад переходов в l -ю экситонную зону, описываемую уравнением (6.40), в диэлектрическую проницаемость ϵ_i пропорционален плотности состояний для таких переходов [17]:

$$\epsilon_i \sim N_d \sim [\omega - \omega_g + W_l \pm \omega_{\text{фон}}]^{1/2} = (\omega - \bar{\omega}_g)^{1/2}, \quad (6.41)$$

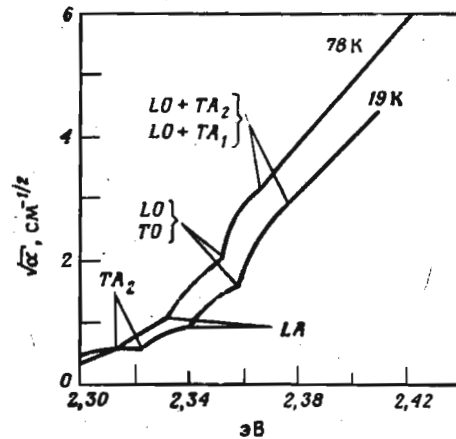
где знак — перед $\omega_{\text{фон}}$ соответствует испусканию фонона, а знак + соответствует поглощению. Наблюдаемая ширина запрещенной зоны $\bar{\omega}_g$ в соответствии с (6.41)

$$\bar{\omega}_g = \omega_g - W_l \pm \omega_{\text{фон}}.$$

Вклад разрешенных не прямых экситонных переходов в ϵ_i также пропорционален $|\varphi_l(0)|^2$ — квадрату экситонной огибающей функции в $r=0$ [см. равенство (6.15)]. Следовательно, соотношения (5.1), которые не дают особенности в наклоне ϵ_i при $\omega = \omega_g \pm \omega_{\text{фон}}$, изменяются при введении экситонного взаимодействия так, что при $\bar{\omega}_g$ возникает особенность, сходная с особенностью для прямых переходов между трехмерными зонами без учета экситонного взаимодействия. Поскольку функция $|\varphi_l(0)|$ быстро уменьшается при увеличении l [см. (6.15)], обычно удается наблюдать только один, самое большее два ($l=1$ и $l=2$) края типа, описываемого соотношением (6.41). При низких температурах наблюдаются только края, соответствующие испусканию фонона.

На фиг. 18 демонстрируются данные, полученные Гершензоном с сотрудниками [123] для GaP, краю поглощения которого соответствуют не прямые термические переходы. По шкале ординат отложен корень квадратный из α (вблизи критической точки α приблизительно пропорционален ϵ_i), что позволяет оттенить экситонные эффекты: если последние отсутствуют, такая зависимость должна давать прямую линию (см. § 5). Как видно, при некоторых значениях энергии наблюдаются резкие особенности,

соответствующие по своему виду соотношению (6.41). Для этого соединения $k_e^v = 0$ и $k_e^c \approx (2\pi/a_0)[100]$ (a_0 — постоянная решетки). Изучение спектра непрямого экситона дает информацию о фоновом спектре в точке $(2\pi/a_0)[100]$ зоны Бриллюэна или вблизи нее. Кроме однофононных переходов, Гершензон и др. идентифицировали один из переходов, показанных на фиг. 18, как переход третьего порядка, соответствующий одновременному



Фиг. 18. Корень квадратный из коэффициента поглощения α для GaP в области непрямого поглощения.

Видны особенности, связанные с возникновением экситонов. Тип фонона, участвующего в переходе, указан для каждой особенности [123].

испусканию двух фононов (LO+TA). Идентификация существенно упрощается, если привлечь правила отбора, вытекающие из теоретико-группового анализа подобных процессов [124].

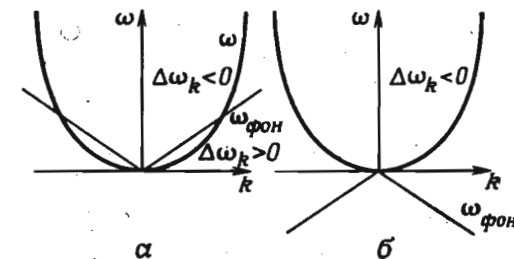
§ 7. УШИРЕНИЕ

а. Переходы зона—зона

В предыдущем рассмотрении оптических свойств твердых тел не учитывалось присутствие фононов (исключение составляют не прямые переходы, рассмотренные в § 5). В то время как влияние примесей, дислокаций и других дефектов может быть, по крайней мере в принципе, сведено к минимуму в чистом и достаточно совершенном кристалле, фононы представляют собой «собственные» дефекты, если твердое тело рассматривать как газ электронов, движущихся в поле периодически расположенных фиксированных ионов. Процессы поглощения фононов могут быть исключены понижением температуры, однако процессы испускания фононов остаются всегда. Поверхности также являются «собственными» дефектами. В области слабого поглощения (не прямые переходы) можно исследовать толстые кристаллы, тем самым сводя к минимуму поверхностные эффекты. Однако для

прямых разрешенных переходов коэффициенты поглощения достигают значений 10^4 — 10^6 см⁻¹, поэтому при исследовании этой области неизбежно использование кристаллов, поверхности которых сближены, так что следует ожидать отклонений от теории для бесконечного твердого тела, которой мы пользовались до сих пор. О величине таких отклонений известно очень мало, однако, если судить по совпадению между экспериментальными данными и расчетами оптических спектров, пренебрегающими поверхностными эффектами, можно сделать вывод, что последние в общем малы, при условии, что поверхности «хорошие» (о понятии «хорошая поверхность» см. § 8).

В первом приближении фононные эффекты могут проявляться как уширение начальных и конечных состояний (в зоне проводимости и валентной зоне) вследствие испускания и поглощения фононов.



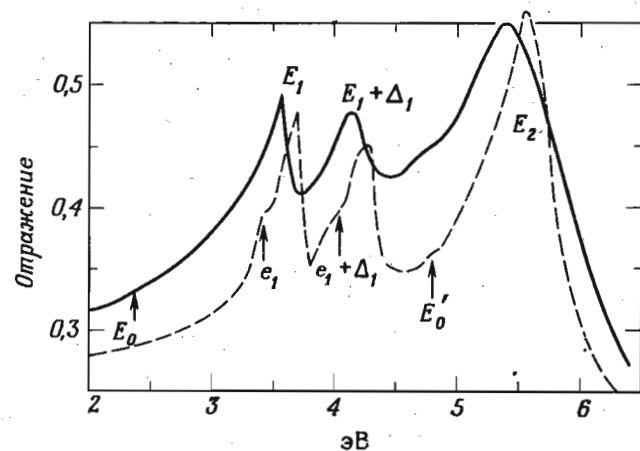
Фиг. 19. а — схематическое изображение сдвига и уширения, обусловленного процессом поглощения фонона вблизи критической точки M_0 в зоне проводимости; б — при эмиссии фонона уширение отсутствует, так как уравнения (7.1) не имеют решения.

мости и в валентной зоне) вследствие испускания и поглощения фононов и как нарушение правил отбора по k вследствие испускания и поглощения фононов в процессе поглощения фотонов (не прямые переходы). Влияние не прямых переходов уже рассматривалось. В § 5 мы видели, как отказ от выполнения закона сохранения k -вектора приводит к сглаживанию особенности в критической точке Ван Хова. В частности, было показано, как особенность типа квадратного корня вблизи трехмерной критической точки для не прямых переходов переходит в значительно более слабую особенность типа ω^2 . Как правило, не прямые переходы сглаживают особенности Ван Хова.

Благодаря тому что дисперсионное уравнение для акустических фононов линейно вблизи $k=0$ и энергии фононов малы по сравнению с электронными энергиями, для таких фононов (фиг. 19) имеется в общем всегда двойное множество решений уравнений:

$$\begin{aligned} \omega - \omega_g &= \omega_{\text{фон}}, \\ \mathbf{k}(\omega) - \mathbf{k}(\omega_g) &= \mathbf{k}_{\text{фон}}. \end{aligned} \quad (7.1)$$

Следовательно, на дне минимума зоны проводимости электроны имеют конечное время жизни в присутствии фононов: вследствие поглощения фононов они могут быть возбуждены в более высокие состояния. Как следствие конечного времени жизни возникает неопределенность в энергии и, следовательно, уширение особенностей в оптических спектрах. Поглощение фононов — единственный фононный процесс, уширяющий электронные состояния в нижайшем минимуме зоны проводимости и состояния



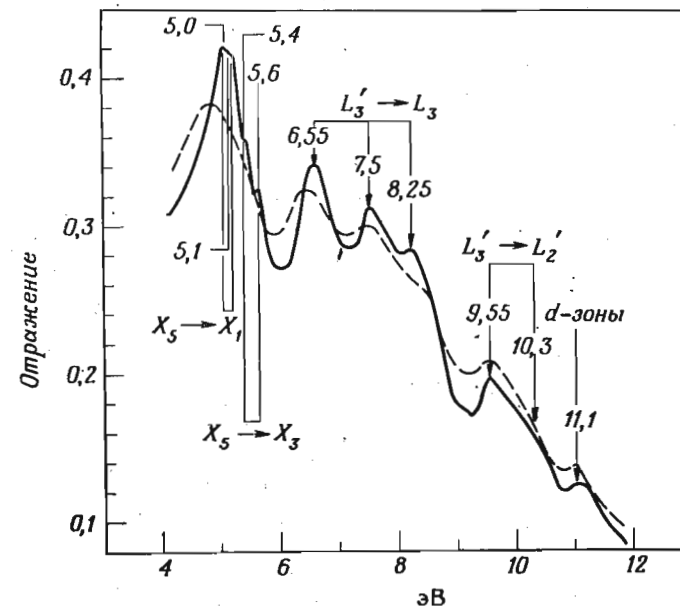
Фиг. 20. Спектр отражения ZnTe при 77 К (пунктир) и при комнатной температуре (сплошная линия) [117].

дырок в наивысшем максимуме валентной зоны. Благодаря статистическим факторам в этих процессах основную роль играют акустические фононы; исключения возможны при высоких температурах. Поглощение фононов прекращается при низких температурах. Это является причиной того, что вблизи наименьшего края поглощения полупроводников и изоляторов при низких температурах можно получить очень резкие оптические спектры. К сожалению, для более высоких краев Ван Хова это не так: в уширении спектра играют роль как поглощение, так и испускание фононов, так что очень резкую особенность невозможно наблюдать даже при самых низких температурах. Этот факт является основным препятствием в изучении оптических спектров твердых тел при энергиях, больших наименьшего края поглощения. Однако при низких температурах наблюдается некоторое заострение оптических спектров, возникающее в результате того, что температура Дебая θ для большинства твердых тел близка

к значению комнатной температуры. Вероятность поглощения фонона приблизительно пропорциональна выражению

$$f_B = \frac{1}{1 + e^{\theta/T}} \quad (7.2a)$$

и падает при понижении температуры, так же как и вероятность испускания фонона, пропорциональная $1 + f_B$.



Фиг. 21. Спектр отражения HgTe при 12 К (сплошная линия) и при комнатной температуре (пунктир) [125].

Такое качественное рассмотрение объясняет результаты, представленные на фиг. 12. При переходе от комнатной температуры к 77 К наблюдается существенное заострение максимумов E_1 и $E_1 + \Delta_1$ для InSb и большинства других аналогичных соединений [46, 117]. Ниже 77 К дальнейшего заострения спектров почти не происходит, так как при этих температурах $f_B \ll 1$. Аналогичные результаты демонстрируются на фиг. 20 для ZnTe [117] и на фиг. 21 для HgTe [125]. На этих рисунках видно, что при низкой температуре пики в 1,5—2 раза резче, чем при комнатной температуре. Значительная часть структуры на фиг. 21, не разрешаемая при комнатной температуре, по-видимому, вследствие фононного уширения, разрешается в низкотемпературном

спектре. На фиг. 20 видно, что максимумы e_1 , $e_1 + \Delta_1$ и E'_0 также наблюдаются лишь при низкой температуре.

Можно получить аналитическое выражение для диэлектрической проницаемости вблизи критической точки, учитывающее уширение, путем введения феноменологического параметра η из уравнения (2.11). Полагая оптический матричный элемент постоянным, а закон дисперсии квадратичным, получаем для трехмерной критической точки M_0 (интегрирование проводится по контуру, изображенному на фиг. 2) следующее выражение [126, 127]:

$$\varepsilon - 1 \sim (\omega + i\eta)^{-2} [2\omega_g^{1/2} + (\omega_g - \omega - i\eta)^{1/2} - (\omega_g + \omega + i\eta)^{1/2}]. \quad (7.26)$$

В соотношении (7.26) следует брать квадратные корни наименьших аргументов. Параметр уширения η является растущей функцией температуры T . Довольно просто обобщить соотношение (7.26) на другие типы критических точек. Кроме уширения электронных состояний, что обсуждалось выше, электрон-фононное взаимодействие является также причиной сдвига по энергии. Эти сдвиги могут быть интерпретированы как процессы второго порядка, включающие виртуальное поглощение и реэмиссию или эмиссию и реабсорбцию фонона. Сдвиг состояния ω_k зоны проводимости определяется выражением [128]

$$\Delta\omega_k(T) = \sum_{l \text{ своб., фон.}} \frac{|M_{k,l, \text{фон}}|^2}{\omega_k - \omega_l \pm \omega_{\text{фон}}}, \quad (7.3)$$

где $M_{k,l, \text{фон}}$ есть матричный элемент электрон-фононного взаимодействия, учитывающий числа заполнения фононов. Член с $+\omega_{\text{фон}}$ соответствует поглощению фонона, член с $-\omega_{\text{фон}}$ соответствует испусканию фонона. Для критической точки M_0 знаменатель в (7.3) отрицателен в случае испускания фонона и может быть как положительным, так и отрицательным в случае поглощения фонона. Однако, как видно из фиг. 19, число состояний, для которых знаменатель положителен, в общем значительно меньше, чем число состояний, для которых он отрицателен (при условии что более низкие долины либо отсутствуют, либо неэффективны). Следовательно, с ростом температуры будет происходить понижение энергии минимума зоны проводимости. Аналогичные рассуждения приводят к выводу, что максимум валентной зоны вследствие электрон-фононного взаимодействия повышается с возрастанием температуры. В результате обычно должно наблюдаться понижение энергии края M_0 при возрастании температуры. (Приведенные выше рассуждения применимы только для переходов между максимумом валентной зоны и минимумом зоны проводимости.) Изменение энергии края M_0 линейно зави-

сит от температуры для области температур близких или выше θ . При низких температурах скорость изменения ω_g уменьшается по мере уменьшения T .

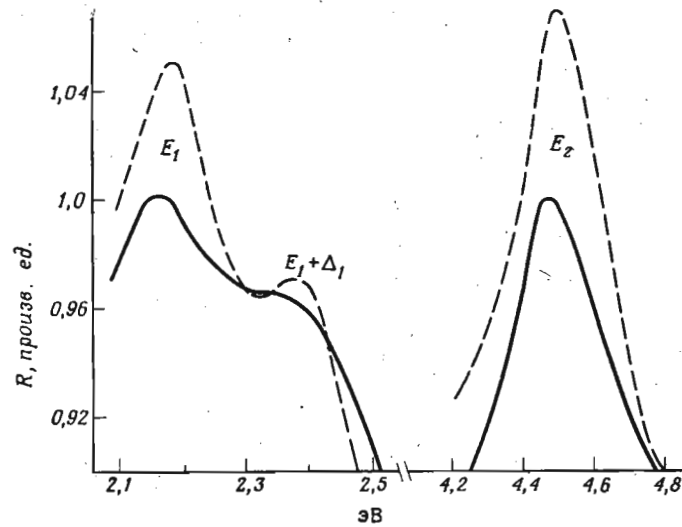
К описанному выше эффекту надо добавить эффект теплового расширения, проявляющийся в увеличении среднего значения постоянной решетки при повышении температуры. Типичная величина температурных коэффициентов для энергетических зазоров M_0 — несколько единиц, умноженных на 10^{-4} эВ·К⁻¹ (наиболее типичное значение $d\omega_g/dT \approx -5 \cdot 10^{-4}$ эВ·К⁻¹). В особых условиях и благодаря возможному преобладанию промежуточных состояний с положительным знаменателем в выражении (7.3) для энергетических зазоров M_0 может наблюдаться увеличение зазора с возрастанием температуры, обусловленное электрон-фононным взаимодействием. Характерным примером такого возрастания энергетического зазора с температурой являются наименьшие прямые края поглощения халькогенидов свинца [129]: $d\omega_g/dT = +4 \cdot 10^{-4}$ эВ·К⁻¹. По грубой оценке половина этого эффекта обязана тепловому расширению [130].

Можно ожидать, что ситуация, возникающая вблизи максимума зоны проводимости и минимума валентной зоны, будет обратной описанным выше явлениям, так что края поглощения типа M_3 , соответствующие переходам между такими минимумами и максимумами, должны в общем обладать положительным температурным коэффициентом. Тот факт, что положительные температурные коэффициенты наблюдаются редко (за исключением наименьшего края халькогенидов свинца, который должен соответствовать особой точке типа M_0), подтверждает наше предположение о трудности наблюдения краев типа M_3 , высказанное в § 6, б.

Для критических точек типа M_1 и M_2 трудно заранее решить, будут ли электрон-фононные коэффициенты положительными или отрицательными, особенно если они не соответствуют переходам между экстремумами зон, т. е. если равенство (4.1) выполняется, но для каждой зоны в отдельности $\nabla_k \omega_{c,v} \neq 0$. Знак температурного коэффициента состояний зоны проводимости или валентной зоны будет зависеть, грубо говоря, от того, будет ли основная часть состояний данной зоны располагаться при более высоких или при более низких энергиях. Поэтому есть основания ожидать отрицательного коэффициента для экстремума M_1 и положительного для экстремума M_2 (фиг. 1). В частности, края типа M_1 (E_1 , $E_1 + \Delta_1$) на фиг. 12 (InSb) имеют температурный коэффициент [46] $d\omega_g/dT = -5 \cdot 10^{-4}$ эВ·К⁻¹. Максимумы E_1 , $E_1 + \Delta_1$ в спектре CdTe (фиг. 16) имеют приблизительно такой же коэффициент ($-6 \cdot 10^{-4}$) [117]. Эквивалентные переходы для

различных кристаллов одной группы имеют, как правило, близкие по значению температурные коэффициенты.

Причиной уширения особенностей оптических спектров могут быть также примеси. Время рассеяния электронов в данной долине уменьшается в присутствии примесей, что можно заключить из хорошо известного факта уменьшения подвижности носителей при увеличении степени легирования. Это должно проявиться в некотором уширении энергетических уровней и



Фиг. 22. Спектр отражения чистого ($N \approx 10^{14} \text{ см}^{-3}$, пунктирная кривая) и сильно легированного ($N \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, As, сплошная кривая) германия при 85 К в области максимумов E_1 , $E_1 + \Delta_1$ и E_2 [131].

смазывании оптического спектра. В присутствии примесей становятся также возможными не прямые переходы (вектор \mathbf{k} не сохраняется); они могут вносить вклад в уширения оптических особенностей Ван Хова. На фиг. 22 показаны спектры отражения чистого и сильно легированного ($N \sim 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, примесь As) германия при 85 К в области максимумов E_1 , $E_1 + \Delta_1$ и E_2 [131], демонстрирующие эффект уширения максимумов в спектрах кристаллов при легировании. Как видно из фиг. 22, влияние легирования до указанной концентрации примеси сравнимо с влиянием на оптический спектр чистых веществ повышения температуры до комнатной. Подобные эффекты уширения наблюдались для твердых растворов двух кристаллов одинаковой структуры [131, 133].

б. Экситоны [134]

Уширение экситонных линий может быть проанализировано таким же способом, как это было сделано для междузонных переходов. Благодаря присутствию фононов становятся возможными непрямыми переходы (с $\mathbf{k} \neq 0$) в экситонные состояния, что приводит к уширению экситонных линий. Благодаря близкому расположению возбужденных экситонных состояний ($l=2, 3, \dots$) относительно основного [$l=1$ уравнение (6.10)] возможны не прямые переходы и рассеяние в состоянии как той же самой экситонной зоны ($l=l'$, внутризонные переходы), так и в другие экситонные зоны ($l \neq l'$, междузонные переходы) [134]. При внутризонных переходах доминирует рассеяние на акустических фононах, в то время как при междузонных переходах ($l \neq l'$) вклады акустических и оптических фононов становятся сравнимыми. Если экситон-фононное взаимодействие слабо, то δ -функция, связанная с поглощением на дискретный $\mathbf{k}=0$ l -й экситонный уровень, превращается в асимметрично уширенный лоренцев контур [134]:

$$\epsilon_l \sim \frac{\Gamma_l/2 + 2A_l \{\omega - (\bar{\omega}_g + \Delta_l)\}}{\{\omega - (\bar{\omega}_g + \Delta_l)\}^2 + (\Gamma_l/2)^2}. \quad (7.4)$$

Выражение (7.4) есть мнимая часть функции ϵ , которая имеет вид

$$\epsilon - 1 \sim \frac{1 - 2iA_l}{\bar{\omega}_g + \Delta_l - \omega - i\Gamma_l/2}. \quad (7.5)$$

Следовательно, форма действительной части функции ϵ описывается следующим выражением:

$$\epsilon_r - 1 \sim \frac{\bar{\omega}_g + \Delta_l - \omega - \Gamma_l A_l}{\{\omega - (\bar{\omega}_g + \Delta_l)\}^2 + (\Gamma_l/2)^2}, \quad (7.6)$$

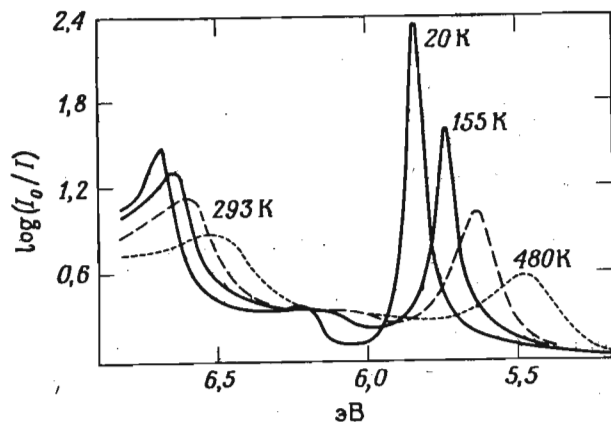
где Δ_l есть сдвиг энергии вследствие экситон-фононного взаимодействия, Γ_l — параметр, характеризующий уширение, и A_l — параметр, характеризующий анизотропию уширения. A_l появляется только при междузонном рассеянии в пределе очень слабой связи.

Точное выражение для уширенного экситонного поглощения может быть получено также для случая сильной связи [134]. Этот случай может быть интересен для веществ с очень узкими электронными зонами (и, следовательно, с узкими экситонными зонами). Уширение экситонных линий из-за взаимодействия с фононами для этих веществ может оказаться больше ширины

экситонных зон. Мнимая часть диэлектрической проницаемости в этом случае имеет гауссову форму [134]:

$$\epsilon_i \sim \exp \left[-\frac{(\omega - \bar{\omega}_g)^2}{2D_1^2} \right]. \quad (7.7)$$

Выражение (7.7) имеет максимум при $\omega = \bar{\omega}_g$ с полушириной $2^{1/2}D_1 \ln 2$. На фиг. 23 в качестве иллюстрации уширения экситон-



Фиг. 23. Оптическая плотность пленок КI в области энергий, соответствующих низшим экситонным пикам, при нескольких температурах.

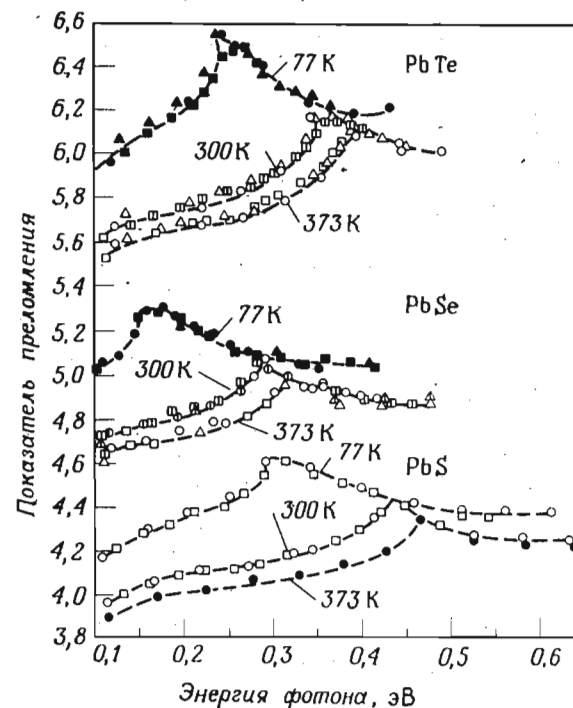
Сдвиг экситонных максимумов и их уширение, показанные на рисунке, обусловлены фононами [135].

ных линий демонстрируется спектр поглощения КI, полученный Мартинсенем [135]; в спектре ясно видны температурное уширение и сдвиг двух экситонных полос. Ширина низкоэнергетического экситонного пика значительно больше, чем kT , особенно при температуре 20 К (это явление, характерное для щелочногалогенидных кристаллов, уже упоминалось в гл. I). Однако в температурном интервале от 20 до 480 К ширина линии возрастает на величину порядка kT . Сдвиг экситонного пика с температурой значительно больше, чем уширение в том же температурном интервале. Этот факт, приписываемый, в частности, большому влиянию на сдвиг компоненты теплового уширения, является общим для многих оптических спектров твердых тел.

§ 8. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

a. Показатель преломления полупроводников и изоляторов с длинноволновой стороны от фундаментального края

Показатель преломления вещества n_r как функцию энергии фотона в области прозрачности легко определить рядом методов. Наибольшая точность ($\sim 0,03\%$) может быть, по-видимому, по-



Фиг. 24. Показатель преломления n_r кристаллов PbTe, PbSe и PbS как функция энергии фотона при нескольких температурах [27].

Кривые обнаруживают характерную особенность в $\epsilon_r = n_r^2$ вблизи критической точки M_0 .

лучена в методе измерения угла наименьшего отклонения при преломлении света, проходящего сквозь призму, изготовленную из исследуемого материала [136]. Этот метод требует наличия кристаллов (в случае некубического материала — монокристаллов), достаточно больших для изготовления соответствующей призмы. На фиг. 3 приведены данные Марпла, полученные с помощью такой методики.

Если изучаемый кристалл имеется только в виде пластинки или тонкой пленки, спектральную зависимость n_r в области

прозрачности можно получить путем изучения интерференционных полос, возникающих при прохождении света сквозь такую плоскопараллельную пленку или пластинку [27]. На фиг. 24 демонстрируются результаты, полученные этим методом Земелем с сотрудниками [27] для PbS, PbSe и PbTe. Кривые обладают типичной особенностью порядка квадратного корня для ϵ_r (в этой области $n_r^2 = \epsilon_r$) вблизи критической точки типа M_0 (фиг. 4) при значении энергии, соответствующей наименьшему прямому зазору [129].

6. Пропускание и отражение плоскопараллельных пластинок и тонких пленок

Ниже края фундаментального поглощения коэффициент поглощения (также ϵ_i) для нелегированных полупроводников и изоляторов близок к нулю и их оптические свойства определяются исключительно показателем преломления n_r . Если ϵ_i отлична от нуля, то для определения оптических параметров n_r и n_i (или, что эквивалентно, ϵ_r и ϵ_i) требуются два независимых измерения. Наиболее удобным и привычным является одновременное измерение пропускания и отражения плоскопараллельного образца. Если полагать, что толщина образца значительно больше длины волны света (или что поверхности образца не совсем параллельны, так что интерференцией можно пренебречь), то пропускание \mathcal{T} и отражение \mathcal{R} пластинки при нормальном падении света на ее поверхность даются следующими выражениями [81]:

$$\mathcal{T} = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}}; \quad \mathcal{R} = R[1 - \mathcal{T}e^{-\alpha d}], \quad (8.1)$$

где R — коэффициент отражения вещества по отношению к внешней среде (обычно воздух или вакуум) при нормальном падении света на поверхность и d — толщина образца. Равенства (8.1) позволяют нам вычислить R и α по экспериментально измеренным величинам \mathcal{T} и \mathcal{R} . Оптические параметры n_r и n_i получаем из α и R , решая систему уравнений

$$R = \frac{(n_r - 1)^2 + n_i^2}{(n_r + 1)^2 + n_i^2}; \quad \alpha = \frac{2\omega n_i}{c} \quad (8.2)$$

[в уравнениях (8.2) предполагается, что внешней средой является вакуум]. Для того чтобы применять этот метод, мы должны иметь образцы, толщина которых удовлетворяла бы соотношению $\alpha d \approx 1$; если $\alpha d \ll 1$, то пропускание \mathcal{T} становится незави-

симым от α , так что уравнения (8.1) дают информацию только об R . Если, наоборот, $\alpha d \gg 1$, поглощение очень велико и $\mathcal{T} = 0$, то снова никакой информации относительно α не может быть получено. Максимальное значение αd , для которого еще применим этот метод, обычно определяется количеством рассеянного света на выходе монохроматора. Когда полная интенсивность рассеянного света больше, чем интенсивность света, проходящего сквозь кристалл при данной частоте, то проводить измерения пропускания бессмысленно. Для уменьшения количества рассеянного света применяются двойные монохроматоры. Обычное значение αd , при котором еще возможно проводить измерения, приблизительно равно 5 (если используется двойной монохроматор, оно равно 10).

Коэффициент поглощения α выше края основного поглощения быстро достигает значений порядка 10^5 см^{-1} (за исключением области в непосредственной близости от края поглощения). Поэтому для исследования области выше края поглощения методом пропускания — отражения надо готовить образцы толщиной порядка 1000 Å. Очевидно, что приготовление таких тонких образцов выходит за пределы возможностей обычных методов механической шлифовки и полировки. Минимальная толщина, которую можно получить этими способами, для большинства кристаллов есть величина порядка 1 мкм.

Имеется, однако, возможность приготовить столь тонкие образцы путем напыления в вакууме. Этот метод с успехом применялся для ряда кристаллов, в том числе германия, кристаллов группы $A^{III}B^V$ (фиг. 12), групп $A^{IV}B^{VI}$ и $A^{IV}B^{VII}$ [46, 137, 138] с целью наблюдения структуры, связанной с существованием критических точек. Особый интерес представляет изучение монокристаллических эпитаксиальных слоев; такие эксперименты были проведены для халькогенидов свинца [27, 139] и щелочно-галогенидных кристаллов [15].

Путем механической полировки с последующим химическим травлением были приготовлены [140, 141] образцы германия, достаточно тонкие для исследования пропускания в глубине собственной полосы поглощения ($\alpha \leq 4 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$). Из монокристаллов с малой плотностью дислокаций были приготовлены пластинки толщиной 2500 Å [141].

Для некоторых кристаллов со слоистой структурой очень тонкие образцы, пригодные для измерений пропускания, могут быть приготовлены путем скалывания. Одним из таких кристаллов является $\text{Vi}_8\text{Te}_7\text{S}_5$ [142]; очень тонкие слои могут быть получены путем наклеивания липкой пленки и отщепления с ее помощью поверхностного слоя. Этот весьма важный метод еще недостаточно используется.

в. Отражение при нормальном падении

Как указывается в § 1, оптические параметры n_r и n_i не независимы. Если один из них известен для всех частот, другой автоматически определяется из дисперсионных соотношений (1.1) и (1.2). Более того, измерения любого оптического параметра при всех частотах должно быть достаточно для определения n_r и n_i . Для того чтобы метод был практически применим, мы должны вместо бесконечной области частот, которая требуется для использования дисперсионных соотношений, рассматривать ограниченную область, в которой возможны измерения, и, используя экстраполяцию, расширить область до $0 \leq \omega \leq \infty$. Осуществить это возможно, так как большая часть междузонного вклада в мнимую часть диэлектрической проницаемости [выражение (4.3)] получается от частот, соответствующих легко доступной видимой и ближней ультрафиолетовой областям спектра. При частотах, меньших наименьшего прямого энергетического зазора, междузонная диэлектрическая проницаемость изолятора (если пренебречь инфракрасной дисперсией, возникающей в связи с фоновым поглощением) такова:

$$\epsilon_r = \text{const}, \quad \epsilon_i = 0. \quad (8.3)$$

Следовательно, в низкоэнергетической области, где выполняются условия (8.3), нет необходимости проводить измерения. Влияние поглощения решетки легко учесть, так как его обычно можно аппроксимировать одноосцилляторной дисперсионной формулой. Кроме того, если частота остаточных лучей значительно меньше частоты, соответствующей наименьшему энергетическому зазору, то при вычислении электронных оптических параметров поглощением решетки можно вообще пренебречь; это возможно благодаря появлению энергетического знаменателя в дисперсионных соотношениях.

Как уже упоминалось, силы осцилляторов в соотношении (2.13) становятся малыми для очень больших значений ω_{lk} . Основной вклад в (2.13) дают члены с ω_{lk} , соответствующими видимой и ближней ультрафиолетовой областям спектра. При частотах, превышающих значения, соответствующие ближней ультрафиолетовой области, обычно оказывается возможным привести $\epsilon(\omega)$ к виду

$$\epsilon = 1 - \frac{A}{\omega^2 - \omega_{lk}^2}, \quad (8.4)$$

где A — константа, ω_{lk} — «средняя» частота междузонных переходов. Для $\omega \gg \omega_{lk}$ величиной ω_{lk} в (8.4) можно пренебречь; дисперсия будет в основном выражаться последним членом соотно-

шения (2.8) с N , представляющим собой эффективную плотность электронов [143]. Таким образом, ограничение области частот, необходимое для вычисления оптических параметров при помощи дисперсионных соотношений, можно произвести при некоторой частоте $\omega \gg \omega_{lk}$, для которой выполняется равенство (8.4).

Влияние внутризонных переходов и эффекты, связанные со свободными носителями, могут быть легко учтены, так как для них имеется аналитическое выражение [уравнение (3.2) или соответствующие выражения, включающие рассеяние].

Для определения n_r и n_i с помощью дисперсионных соотношений обычно измеряют коэффициент отражения при нормальном падении R , связанный с n_r и n_i соотношением (8.2). R есть квадрат величины комплексной отражательной способности:

$$R^{1/2} e^{i\theta} = \frac{n_r - 1 + in_i}{n_r + 1 + in_i}, \quad (8.5)$$

где θ — изменение фазы при отражении, связанное с R дисперсионным соотношением следующего вида [91, 144]:

$$\theta(\omega) = \frac{\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \log R(\omega') \frac{d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}. \quad (8.6)$$

Если $\theta(\omega)$ определено с помощью соотношения (8.6) из измеренных и экстраполированных значений $R(\omega)$, оптические параметры n_r и n_i можно получить путем решения уравнения (8.5).

Для решения (8.6) численными методами необходимо устранить особенность в подынтегральном выражении при $\omega = \omega'$. Это можно сделать, добавив к интегралу в (8.6) интеграл следующего вида:

$$0 = \frac{\omega}{\pi} \log R(\omega) P \int_0^{\infty} \frac{d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}$$

и интегрируя полученное в результате выражение

$$\theta(\omega) = \frac{\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\log R(\omega') - \log R(\omega)}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (8.7)$$

методом Симпсона. Подынтегральное выражение в (8.7) не имеет особенности при $\omega \rightarrow \omega'$, так как экспериментальная функция $R(\omega)$ никогда не обладает бесконечным наклоном. Для изоляторов и полупроводников в качестве экстраполяционной функции при малых частотах берется $R(\omega) = \text{const}$ в соответствии с выражениями (8.3). При высоких частотах в соответствии с уравнением (8.4) для экстраполяции обычно берется функция

$$R \sim \omega^{-4}. \quad (8.8)$$

Обсуждение применяемых методов расчета приводится в работах Кардоны [91] и Ресслера [145].

Для вычисления оптических параметров описанным выше методом необходимо проводить экспериментальные измерения отражения от кристаллических поверхностей хорошего качества. Такие поверхности нельзя получить при обработке кристаллов путем механической шлифовки и полировки, так как при этом нарушается поверхностный слой на глубину, сравнимую с глубиной проникновения света. Эта трудность может быть устранена, если нарушенный механической обработкой поверхностный слой удалить с помощью химического травления. Такая процедура, однако, зачастую нарушает ровность поверхности. Изготовление поверхности без нарушений, вызываемых механической полировкой, и с достаточно низким уровнем диффузного отражения — проблема довольно тонкая, требующая индивидуального подхода к каждому материалу. Описание химических травителей для ряда полупроводников приведено в работе [146]. Электрополировка также дает хорошие зеркальные поверхности и может быть, в частности, применена для обработки металлов [147].

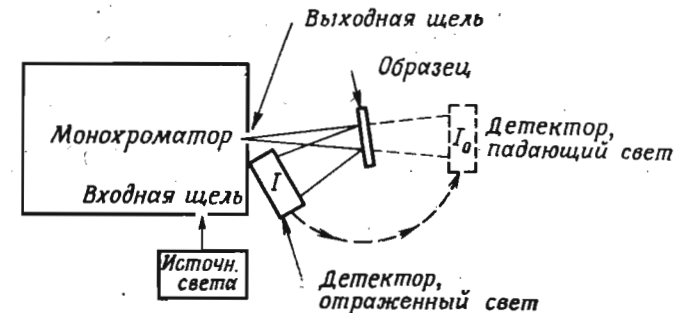
Поверхность хорошего качества для исследования отражения может быть получена путем скалывания (для легко скалываемых материалов) [139]. Поверхности роста также пригодны для этих исследований. Иногда их можно получить путем нанесения вещества в вакууме, эпитаксиального выращивания и выращивания кристалла из газовой фазы. Для исследования отражения серого олова используются поверхности кристаллов, выращенных из раствора (в ртути) [148].

Экспериментальные методы измерения коэффициента отражения R требуют, чтобы для каждой частоты были измерены интенсивности падающего света I_0 и света, отраженного от кристалла I ($R=I/I_0$). Их легко получить, сравнивая отражение от образца с отражением от зеркала с известной отражательной способностью, однако нестабильность и неоднородность таких стандартных зеркал снижает точность этого метода, особенно при измерениях в ультрафиолетовой области спектра.

Подобным же недостатком обладает двухлучевой метод, при котором требуется несколько идентичных зеркал и часто — нейтральный разделитель пучка. На фиг. 25 изображена схема наиболее широко применяемого метода, в котором после измерения интенсивности света, отраженного от образца, образец удаляется из пучка, и измерение интенсивности падающего света производится после поворота детектора вокруг оси, проходящей через образец. Однако механические перемещения детектора, необходимые при использовании этого метода, ограничивают скорость и точность измерений. Как будет видно в гл. III, отсутствие не-

обходимости в таких механических перемещениях является одним из главных преимуществ модуляционных методов.

Структура в ϵ_r и ϵ_i , связанная с существованием критических точек Ван Хофа, сопровождается сходной структурой в отражении. Поэтому иногда оказывается возможным идентифицировать критические точки по спектру отражения без привлечения анализа Крамерса—Кронига. Для того чтобы представить себе, какую форму будут иметь особенности в спектре отражения, рассмотрим критическую точку и предположим, что ее вклад в ϵ сравнительно мал (это можно сделать только для трехмерных



Фиг. 25. Схема установки для измерения спектра отражения при нормальном падении.

При измерениях в дальней ультрафиолетовой области стараются обычно избегать употребления линз и зеркал.

критических точек, так как для одно- и двумерных точек либо ϵ_r , либо ϵ_i , либо обе величины вместе стремятся к бесконечности при ω_g ; однако эффекты уширения дают возможность включить в наше обсуждение и эти случаи). Для окрестности ω_g вклад критической точки в отражение может быть записан в следующем виде [149]:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta R}{R} &= \left(\frac{\partial \ln R}{\partial \epsilon_r} \right)_{\omega_g} \Delta \epsilon_r + \left(\frac{\partial \ln R}{\partial \epsilon_i} \right)_{\omega_g} \Delta \epsilon_i = \\ &= \beta_r(\omega_g) \Delta \epsilon_r + \beta_i(\omega_g) \Delta \epsilon_i, \end{aligned} \quad (8.9a)$$

где $\Delta \epsilon_r$ и $\Delta \epsilon_i$ есть вклады критической точки в ϵ_r и ϵ_i соответственно. Если при частоте ω_g оптические параметры известны, то величины β_r и β_i легко можно посчитать из соотношений (1.3) и (8.2). Находим [149]

$$\begin{aligned} \beta_r &= C_r [(\epsilon_r - 1)A_+ + \epsilon_i A_-], \\ \beta_i &= C_i \left[\frac{(\epsilon_r - 1)}{A_+} - \frac{\epsilon_i}{A_-} \right], \end{aligned} \quad (8.9b)$$

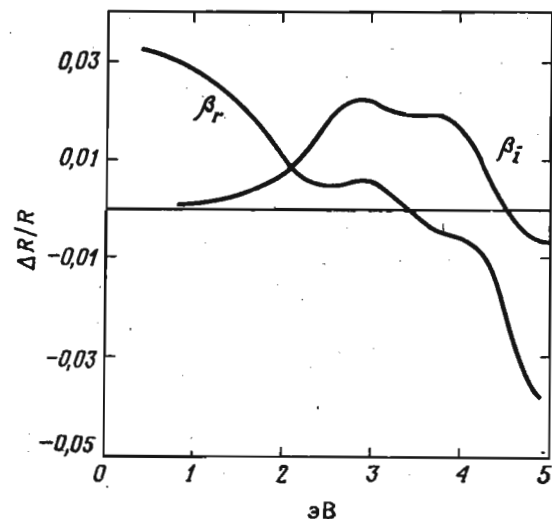
где

$$C_r = [(\epsilon_r - 1)^2 + \epsilon_i^2]^{-1},$$

$$C_i = 2\epsilon_i [(\epsilon_r - 1)^2 + \epsilon_i^2]^{-1} (\epsilon_r^2 + \epsilon_i^2)^{-1},$$

$$A_{\pm} = \pm \frac{2^{1/2} [(\epsilon_r^2 + \epsilon_i^2)^{1/2} \pm \epsilon_r]^{1/2}}{(\epsilon_r^2 + \epsilon_i^2)^{1/2}}.$$

На фиг. 26 демонстрируется изменение величин β_r и β_i для германия [149], типичное для большинства полупроводников.

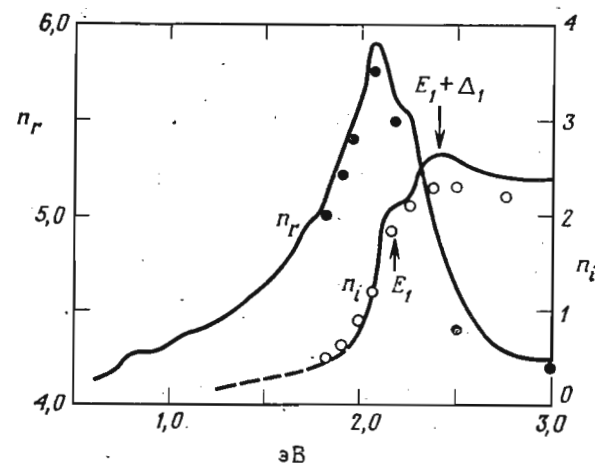


Фиг. 26. Функции β_r и β_i для германия [149], которые описывают влияние изменений действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости на изменение отражения $\Delta R/R$.

Ниже и вблизи наименьшего прямого зазора структура спектра отражения соответствует структуре в ϵ_r ($\beta_r > 0$, $\beta_i = 0$). Выше этого зазора β_i растет и становится больше, чем β_r вблизи оптической особенности E_i . При более высоких частотах β_r становится отрицательной и по абсолютной величине больше, чем β_i . При этих частотах форма спектра отражения R снова приобретает форму особенности ϵ_r , но с противоположным знаком. При $\beta_r > 0$ и $\beta_i > 0$ особенности в R имеют форму, аналогичную особенностям в ϵ_i при электронно-дырочном взаимодействии типа Костера—Слэтера (фиг. 14). Следовательно, для этой области могут быть получены острые экситоноподобные пики в спектре отражения; однако они не обязательно соответствуют максимумам переходов зона—зона: они могут соответствовать на самом деле перегибам и краям в ϵ_r и ϵ_i .

г. Эллипсометрические методы

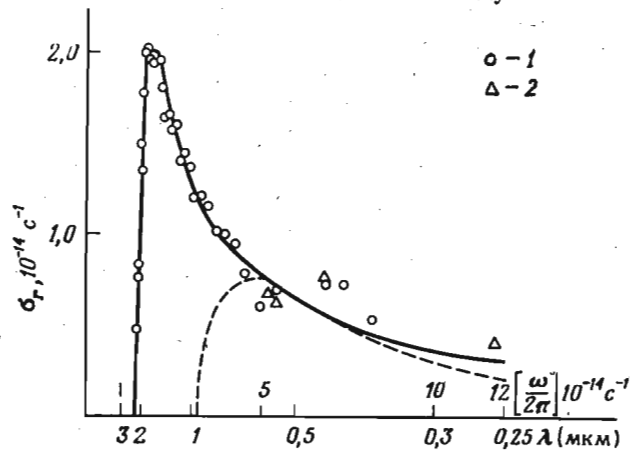
Если линейно поляризованный свет отражается от поверхности твердого тела под косым углом, то отраженный свет будет в общем случае эллиптически поляризованным; исключение составляют два предельных случая: когда свет поляризован параллельно или перпендикулярно плоскости падения. По состоянию поляризации отраженного света, т. е. по ориентации эллипса и отношению его осей, можно определить оба оптических параметра для данной длины волны. Существует ряд схем установок



Фиг. 27. Оптические параметры германия, полученные с помощью эллипсометрических измерений (кружки) [24] и методом измерения псевдоугла Брюстера [435] (сплошные линии).

для проведения измерений такого типа; они всегда ограничены той спектральной областью, для которой имеются поляризационные устройства и фазовые пластинки. В методе, примененном Арчером [24], использовался эллиптически поляризованный падающий свет различных переменных состояний поляризации, полученных с помощью линейного поляризатора и фазовой пластинки. Состояние поляризации падающего света изменялось (путем изменения азимутального угла поляризатора), пока не исчезала эллиптичность света, отраженного под косым углом от изучаемого кристалла. Этот момент фиксировался по погасанию с помощью анализатора. Оптические параметры определялись из угла между направлениями поляризации поляризатора и анализатора в положении затемнения. Оптические параметры n_r и n_i для германия, полученные этим методом, изображены на фиг. 27. Там же представлены результаты измерений Поттера,

которые будут обсуждены в следующем разделе. Спин-орбитальное расщепление пика E_1 , которое разрешается в измерениях Поттера, не разрешено в измерениях Арчера, по-видимому, из-за большого расстояния между экспериментальными точками. Эллипсометрическая методика была недавно применена для исследования оптических параметров щелочных металлов. На фиг. 28 изображены данные для калия, полученные Майером и Эл Нэби [39]. Максимум в $\sigma = \omega \epsilon_i / 4\pi$ при 0,5 эВ не согласуется с теорией внутризонных переходов, рассмотренной в § 3, его нельзя также объяснить как следствие междузонных переходов



Фиг. 28. Действительная часть тензора проводимости σ_r калия как функция длины волны.

1 — данные Майера и Эл Нэби [39]; 2 — данные Ивса. Пунктирная кривая соответствует расчетам, проведенным Батчером.

[40]. Был выдвинут ряд теорий для того, чтобы объяснить этот максимум с привлечением эффектов взаимодействия многих частиц [41, 150]. Попытки воспроизвести этот максимум в других оптических измерениях пока потерпели неудачу [42].

д. Отражение при косом падении

Оптические параметры можно также измерить, исследуя отражение при косом падении поляризованного света с плоскостью поляризации, перпендикулярной (R_{\perp}) и параллельной (R_{\parallel}) плоскости падения [23, 151]. При таких измерениях надо избегать угла падения 45° [152], так как при этом $R_{\parallel} = R_{\perp}^2$, и измерения R_{\parallel} и R_{\perp} не независимы. Можно также измерить оптические параметры [152, 153], измеряя отношение R_{\parallel}/R_{\perp} для двух

различных углов падения. Поттер предложил [154] метод очень точного измерения оптических параметров, основанный на определении псевдоугла Брюстера, и провел эти измерения для германия. В области прозрачности отражение R_{\parallel} для света с направлением поляризации, параллельным плоскости падения, стремится к нулю при угле Брюстера φ_B , определяемом из соотношения $\text{tg } \varphi_B = n_r$. Если вещество поглощает, отражение R_{\parallel} проходит через ненулевой минимум при псевдоугле Брюстера φ_B . Оптические параметры могут быть получены из измерений $R_{\parallel}(\varphi_B)$ и φ_B для любой длины волны. Величины n_r и n_i для германия, полученные таким методом, приведены на фиг. 27 совместно с результатами эллипсометрических измерений Арчера [24]. Согласие между результатами этих весьма различных экспериментальных методов вполне удовлетворительное.

§ 9. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СТРУКТУРЫ ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ

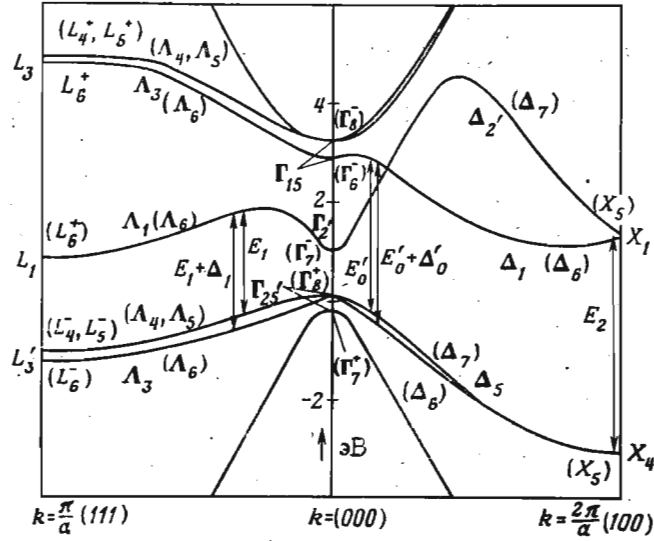
а. Спин-орбитальные расщепления

Идентификация структуры оптического спектра с прямыми междузонными переходами в критических точках, соответствующих определенным значениям вектора \mathbf{k} — задача довольно сложная и решается в значительной мере интуитивно [34]. Очень часто при появлении новых экспериментальных данных и более точных расчетов зонной структуры ранее предложенная идентификация меняется. За немногими исключениями, большая часть предложенных объяснений структуры спектра до сих пор рассматривается лишь как вероятная.

Наиболее тщательно изучены и надежно интерпретированы спектры соединений группы германия и цинковой обманки. Наличие ряда критических точек со спин-орбитальным расщеплением облегчило идентификацию и обеспечило прогресс в этой области в 60-х годах [31].

В кубических кристаллах при $\mathbf{k}=0$ сохраняется трехкратное вырождение p -подобных состояний. Следовательно, преимущественно p -подобные орбитальные триплеты при $\mathbf{k}=0$ в кристалле обнаруживают спин-орбитальное расщепление (на квадруплет и дублет). Величина спин-орбитального расщепления находится в непосредственной зависимости от спин-орбитальных расщеплений атомов, из которых построен кристалл, так как спин-орбитальное взаимодействие локализуется в основном вблизи атомного остова. В твердом теле волновые функции должны быть нормированы по единичной ячейке, в то время как для свободного атома они нормированы по всему пространству. По этой

причине в твердом теле величина волновых функций вблизи атомного остова больше, чем для свободного атома. Матричные элементы спин-орбитального взаимодействия соответственно в твердом теле больше, чем для свободных атомов [155]. Переходной коэффициент A , равный отношению спин-орбитального расщепления p -подобного состояния при $k=0$ к такому же расщеплению для соответствующего атомного состояния, легко может быть вычислен для занятых валентных p -подобных состоя-



Фиг. 29. Зонная структура германия, полученная $k \cdot p$ -методом с учетом спин-орбитального взаимодействия [103].

ний кремния ($3p$) и германия ($4p$) из известного значения расщепления верха валентной зоны Δ_0 (точка Γ_{25}' на фиг. 29) и из атомного расщепления, полученного с помощью спектральных данных [155, 156] или рассчитанного методом Хартри—Фока [157]. И для германия, и для кремния получается $A=1,4$ (табл. I) из рассчитанного атомного расщепления и из расщепления, полученного спектроскопическими методами (экспериментальное значение Δ_0 для кристаллического германия равно $0,29$ эВ [155]).

Для вычисления спин-орбитального расщепления соединений, построенных из атомов двух сортов, надо ввести некоторые коэффициенты, характеризующие долю волновых функций каждого из атомов, составляющих соединение, в волновой функции рас-

Таблица I

Атомные спин-орбитальные расщепления (в эВ) валентных p -уровней и (некоторых d -уровней) элементов, образующих группы IV, A13B V; A13B VI и A13B VII, а также редких газов (получены из спектроскопических данных и из расчетов Германа и Скилмана [157])

Элемент	Спектроскопические данные	Расчет	Элемент	Спектроскопические данные	Расчет	Элемент	Спектроскопические данные	Расчет
IA			III			V		
Li	0,000		B	0,002	0,004	N	0,011	0,025
Na	0,002		Al	0,016	0,018	P	0,046	0,062
K	0,006		Ga	0,12	0,12	As	0,29	0,31
Rb	0,029		In	0,27	0,31	Sb	0,67	0,67
Cs	0,067		Tl	0,96	0,86	Bi	—в)	1,68
IIA			IV			VI		
Be	0,000	0,001	C	0,005	0,011	O	0,027	0,051
Mg	0,007	0,059	Si	0,028	0,035	S	0,069	0,096
Ca	0,020		Ge	0,21	0,21	Se	0,37	0,42
Sr	0,072		Sn	0,6	0,475	Te	0,89	0,86
Ba	0,15		Pb	—в)	1,27			
			IB			VII		
			Cu	—0,15 а)	—0,19 а)	F	0,05	0,093
			Ag	—0,33 а)	—0,35 а)	Cl	0,11	0,15
			Au	—0,91 а)	—1,0 а)	Br	0,46	0,55
			III B			I	0,945	1,06
			Zn	0,071	0,054			
			Cd	0,21	0,15			
			Hg	0,76	0,46			
			IV B			VIII		
						Ne	0,10 б)	0,12
						Ar	0,18 б)	0,20
						Kr	0,67 б)	0,69
						Xe	1,31 б)	1,27

а) Расщепление d -уровней.
б) Получено из данных по спектрам сильно ионизованных атомов.
в) Разрыв связи Рассела—Саундерса.

смагриваемого соединения вблизи атомного остова. Спин-орбитальное расщепление будет иметь вид

$$\Delta_0 = A [\xi^{(1)} \Delta_0^{(1)} + \xi^{(2)} \Delta_0^{(2)}], \quad (9.1)$$

где $\Delta_0^{(1)}$ и $\Delta_0^{(2)}$ есть атомные спин-орбитальные расщепления (табл. I) и $\xi^{(1,2)}$ характеризует относительную долю каждого из атомов, составляющих соединение ($\xi^{(1)} + \xi^{(2)} = 1$). Мы будем полагать, что коэффициент A всегда один и тот же для данной группы веществ. Браунштейн и Кэйн [155] предложили значение $\xi_{\text{III}}^{\text{IV}} = 0,35$ и $\xi^{\text{V}} = 0,65$ для состояния Γ_{15} валентной зоны соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{V}}$ (фиг. 9), и автором [33] были предложены величины $\xi^{\text{II}} = 0,2$ и $\xi^{\text{VI}} = 0,8$ для соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$. Спин-орбитальное расщепление щелочногалогидных кристаллов $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{VII}}$ обусловлено главным образом анионом ($\xi^{\text{I}} = 0$, $\xi^{\text{VII}} = 1$). Для соединений $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{VII}}$ [137] и для ZnO [158] наблюдались некоторые аномалии вследствие примешивания d -подобных волновых функций в состоянии Γ_{15} валентной зоны. В частности, мультиплет Γ_{15} для ZnO и для CuCl становится обращенным благодаря примешиванию d -подобной волновой функции катиона к p -подобной функции аниона. Спин-орбитальный матричный элемент атомных d -состояний имеет знак, противоположный знаку аналогичного матричного элемента для p -состояний.

В табл. II приведены величины Δ_0 для Γ_{15} (или $\Gamma_{25'}$ для структур типа германия) состояний валентной зоны, вычисленные описанным выше методом из спектроскопических величин, приведенных в табл. I, а также полученные экспериментально для соединений типа германия и цинковой обманки и для щелочногалогидных кристаллов. Большая часть значений этих расщеплений была получена с помощью модуляционных методов, которые будут описаны ниже.

Как указывалось выше, величина спин-орбитального расщепления Δ_0 дает возможность решить вопрос, являются ли ответственные за данную оптическую структуру состояния состояниями p -типа при $k=0$: если величина расщепления, измеренного экспериментально, близка к величине, ожидаемой в соответствии с данными табл. II, то такая идентификация возможна. Очень существенное подтверждение этому можно получить, исследуя кристалл под одноосным давлением: при этом спин-орбитальный квадруплет расщепляется на два дублета [160].

В некубических кристаллах трижды вырожденные p -состояния даже при $k=0$ расщепляются под действием кристаллического поля. Приведенные выше аргументы, основывающиеся на спин-орбитальном взаимодействии, в данном случае использовать нельзя. Однако если кристалл имеет по крайней мере одну ось симметрии, порядок которой выше двух (3-, 4- или

Таблица II
Спин-орбитальные расщепления (в эВ) валентной зоны в точке $k=0$ кристаллов группы IV, $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{V}}$, $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$ и $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{VII}}$, а также щелочногалогидных кристаллов и твердых редких газов¹⁾

Элемент	Пропускание	Отражение	Отражение (модуляционные методы)	Переходы между валентными зонами	Другие эксперименты	Расчет
C					0,006 [422]	0,007
Si					0,044 [423]	0,039
Ge	0,29 [424]		0,290 [61]	0,29 [155]		0,29
α -Sn			~0,7 [71]	0,75 [155]		0,018
AlN						0,049
AlP						0,27
AlAs						0,60
AlSb						0,069
GaN						0,10
GaP	0,09 [425]	0,1 [426]	0,10 [71]	0,127 [427]		0,33
GaAs	0,35 [112]		0,340 [71]	0,33 [155]		0,66
GaSb			0,80 [71]	0,80 [428]		0,14
InN			~0,11 [71]			0,17
InP			0,38 [271]	0,43		0,40
InAs			0,82 [281]			0,72
InSb						+0,050
ZnO		-0,0087 [158]	0,068 [256]			0,097
ZnS (куб)		0,1 [430]				0,43
ZnSe	0,41 [46]	0,43 [33]				

Элемент	Пропускание	Отражение	Отражение (модуляционные методы)	Переходы между валентными зонами	Другие эксперименты	Расчет
ZnTe		0,91 [117]	0,93 [71]	0,98 [431]		1,01
CdO						0,089
CdS	0,065 [432]		0,066 [71]			0,14
CdSe		0,408 [56]	0,404 [71]			0,47
CdTe		0,9 [117]	0,92 [71]		0,9 [118]	1,05
HgS						0,29
HgSe						0,63
HgTe						1,21
CuCl	-0,049 [137]					+0,15
CuBr	0,197 [137]					0,64
CuI	0,633 [137]					1,3
AgCl	0,10 [137]					0,15
AgBr	0,55 [137]					0,64
AgI	0,837 [137]					1,3
LiF						0,055
LiCl						0,12
LiBr	0,48 [433]					0,51
LiI						
NaF						0,055
NaCl	0,13 [433]	0,12 [434]				0,12
NaBr	0,50 [433]					0,51
NaI	1,40 [433]					1,04

Элемент	Пропускание	Отражение	Отражение (модуляционные методы)	Переходы между валентными зонами	Другие эксперименты	Расчет
KF	0,05 [433]					0,055
KCl	0,11 [433]	0,15 [434]				0,12
KBr	0,48 [433]	0,47 [434]				0,51
KI	1,38 [433]	1,40 [434]				1,04
RbF						0,055
RbCl	0,12 [433]	0,15 [434]				0,12
RbBr	0,47 [433]	0,46 [434]				0,51
RbI	1,20 [433]	1,21 [434]				1,04
CsF						0,055
CsCl	1,13 [15]					0,12
CsBr	0,56 [433]					0,51
CsI	1,06 [433]					1,04
Ne						0,10
Ar	0,2 [121]					0,18
Kr	0,65 [121]					0,67
Xe	1,17 [121]					1,31

1) Расчетные значения расщеплений получены с помощью выражения $\Delta_0 = A [\xi^{(1)} \Delta_0^{(1)} + \xi^{(2)} \Delta_0^{(2)}]$. Были взяты следующие значения параметра A : $A=1,4$ для всех материалов типа германий — цинковая обманка — вюрцит, $A=1,1$ для щелочногалогенных кристаллов и $A=1,0$ для твердых редких газов. Для щелочногалогенных вклад катиона в спин-орбитальное расщепление был равен нулю, $\xi^{(1)}=0$, $\xi^{(2)}=1$. Для соединений AIII BV брались значения $\xi^{III}=\Delta_0^{(2)}$, $\xi^V=0,65$ и для соединений AII BVI — значения $\xi^{II}=0,2$, $\xi^{VI}=0,8$. Значения Δ_0 взяты из табл. I.

6-го порядка), орбитальное кристаллическое поле расщепляет p -состояния при $\mathbf{k}=0$ на орбитальный дублет и синглет. Орбитальный дублет расщепляется вследствие спин-орбитального взаимодействия на два спиновых дублета, так что для идентификации переходов в общем можно применять аргументы, аналогичные приведенным выше. В этой связи оказывается широко применимым так называемое правило «двух третей». Это правило утверждает, что спин-орбитальное расщепление орбитального дублета составляет примерно $2/3$ расщепления, вычисленного для кубического кристалла при $\mathbf{k}=0$ (табл. II), при условии, что оно значительно меньше, чем расщепление δ , обусловленное кристаллическим полем. Гамильтониан спин-орбитального взаимодействия с учетом лишь рассматриваемых p -состояний может быть записан в следующем виде:

$$\Delta L \cdot S = \Delta [J^2 - S^2 - L^2], \quad (9.2)$$

где Δ — матричный элемент спин-орбитального оператора и L , S и J — операторы, которые имеют такие же трансформационные свойства при преобразованиях симметрии данного кристалла, как орбитальный, спиновый и полный угловой моменты соответственно. Для случая кубической структуры при $\mathbf{k}=0$ волновые функции, которые приводят спин-орбитальной гамильтониан к диагональному виду, таковы:

$$\begin{aligned} \left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(X+iY)\uparrow, & \left(\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\right) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(X-iY)\downarrow, \\ \left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right) &= \frac{1}{\sqrt{6}}(X+iY)\downarrow - \left(\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{\sqrt{6}}(X-iY)\uparrow + \\ & - \sqrt{\frac{2}{3}}Z\uparrow, & & + \sqrt{\frac{2}{3}}Z\downarrow, \\ \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) &= \frac{1}{\sqrt{3}}(X+iY)\downarrow + \left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{\sqrt{3}}(X-iY)\uparrow - \\ & + \frac{1}{\sqrt{3}}Z\uparrow, & & - \frac{1}{\sqrt{3}}Z\downarrow, \end{aligned} \quad (9.3)$$

где X , Y и Z преобразуются как координаты x , y и z при операциях точечной группы, которые оставляют каждый атом инвариантным. Спин-орбитальное расщепление равно $\Delta_0 = 3\Delta$. Если большое орбитальное кристаллическое поле имеет осевую сим-

метрию по крайней мере третьего порядка, то волновые функции квадруплета будут иметь вид

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2}}(X+iY)\uparrow, & \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(X-iY)\downarrow, \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(X-iY)\uparrow, & \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(X+iY)\downarrow. \end{aligned} \quad (9.4)$$

За направление z берем направление оси симметрии. Если спин-орбитальное расщепление значительно меньше расщепления δ , вызванного кристаллическим полем, то спин-орбитальным смещением приведенного выше квадруплета с дублетом $Z\uparrow\downarrow$ можно пренебречь, и расщепление квадруплета будет равно $\Delta'_0 = 2\Delta = 2/3\Delta_0$. Это можно показать, вычислив собственные значения (9.2) для состояний (9.4). В этих рассуждениях предполагается, что Δ не изменяется орбитальным кристаллическим полем, что строго верно, если отсутствует некубическое смешивание p -состояний с другими состояниями.

Рассмотренное выше правило «двух третей» применимо также в кубических кристаллах к точкам, лежащим при $\mathbf{k} \neq 0$ в таких направлениях \mathbf{k} -пространства, которые имеют симметрию не ниже третьего порядка. Периодическая часть орбитальной волновой функции $u_{k,l}(\mathbf{r})$ для точки общего типа в \mathbf{k} -пространстве получается при решении $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -уравнения Шредингера с орбитальным гамильтонианом [116, 161]:

$$H = H_0 + \frac{1}{2}k^2 + \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} + V(\mathbf{r}), \quad (9.5)$$

где H_0 — гамильтониан для $\mathbf{k}=0$, \mathbf{p} — оператор линейного момента и $V(\mathbf{r})$ — самосогласованный кристаллический потенциал. Член $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ ведет себя, как кристаллическое поле с симметрией вектора \mathbf{k} : он имеет ось порядка n , если \mathbf{k} -вектор направлен вдоль оси n -го порядка. Исключением является область непосредственно вблизи $\mathbf{k}=0$, для которой расщепления члена $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ в общем сравнимы с обычными спин-орбитальными расщеплениями. Спин-орбитальная часть $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ гамильтониана для любого \mathbf{k} имеет вид [161]

$$H_{s0}(\mathbf{k}) = \frac{1}{4c^2} [\nabla V \times \mathbf{p}] \cdot \boldsymbol{\sigma} + \frac{1}{4c^2} [\nabla V \times \mathbf{k}] \cdot \boldsymbol{\sigma}. \quad (9.6)$$

Первый член в правой части выражения (9.6) есть спин-орбитальный гамильтониан для $\mathbf{k}=0$. Зависящий от \mathbf{k} второй член обычно значительно меньше первого, так как вблизи атомного остова (где ∇V имеет наибольшие значения) $k|u(\mathbf{r})| \ll p|u(\mathbf{r})|$ (u меняется очень быстро вблизи атомного остова). Кэйн [161]

подсчитал, что для InSb на краю зоны Бриллюэна зависящий от k член в выражении (9.6) на один или два порядка меньше не зависящего от k первого члена. Поэтому зависящим от k членом в (9.6) обычно пренебрегают.

Рассмотренное выше правило «двух третей» может быть использовано для оценки спин-орбитальных расщеплений вдоль направления [111] для веществ со структурой германия и цинковой обманки. Было показано [113], что матричный элемент Δ для валентной зоны этих веществ можно считать не зависящим от k для k вдоль оси [111], несмотря на значительное смешивание за счет $k \cdot p$ -члена. Для решеток типа германия правило «двух третей» также применимо для направления [100], однако Δ здесь сильно зависит от k [113], оно может стремиться к нулю на краю зоны Бриллюэна. $k \cdot p$ -метод обычно применяется для расчета эффектов спин-орбитального взаимодействия для общей точки k -пространства способом параметризации с одним только эмпирическим параметром для каждого из веществ групп германия и цинковой обманки [113]. Этот параметр подбирается так, чтобы подогнать расчетные значения к наиболее надежному экспериментальному значению спин-орбитального расщепления данного кристалла.

Как уже отмечалось, соединения групп германия и цинковой обманки имеют расщепленные спин-орбитальным взаимодействием критические точки типа M_1 в направлении [111]; обычно они обозначаются E_1 и $E_1 + \Delta_1$. Для большинства веществ эти критические точки лежат внутри зоны Бриллюэна; следовательно, должна существовать еще пара критических точек типа M_0 ($e_1, e_1 + \Delta_1$) на краю зоны. Критические точки $E_1, E_1 + \Delta_1$ наблюдаются в оптических спектрах большинства кристаллов групп германия и цинковой обманки; исключение составляют кремний и алмаз, которые вследствие инверсии состояний Γ_{15} и Γ_2 могут не иметь критических точек E_1 . Обнаружить точки $e_1, e_1 + \Delta_1$ значительно труднее. По-видимому, они обнаружены Поттером [154] в германии с длинноволновой стороны от максимумов $E_1, E_1 + \Delta_1$ и в ряде соединений $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$ [35], однако их идентификация неоднозначна, так как они проявляются очень слабо. Спин-орбитальное расщепление должно также проявиться в связи с критической точкой L (фиг. 29) — переход $L_3' \rightarrow L_3$ для германия или $L_3^v \rightarrow L_3^c$ для кристаллов группы цинковой обманки. Так как и начальное и конечное состояния дают спин-орбитальное расщепление, то результирующая структура (обычно обозначаемая E_1') должна быть квадруплетной. В действительности может быть разрешен только дублет, так как расщепления состояний зоны проводимости L_3 (или L_3^c) и состояний валентной зоны L_3' (или L_3^v) приблизительно одинаковы. Веще-

ства группы цинковой обманки имеют также спин-орбитальное расщепление состояния X_5 валентной зоны (как указывалось выше, это расщепление для группы германия равно нулю). В ряде случаев это расщепление может быть обнаружено [35] (край E_2), однако соответствующая структура очень слаба, и экспериментальные данные требуют дальнейшей проверки. Спин-орбитальное расщепление состояния Γ_{15} зоны проводимости должно также проявиться в виде структуры в оптическом спектре. Такая структура, которая может появиться в результате переходов $\Gamma_{25'} \rightarrow \Gamma_{15}$ ($\Gamma_{15}^v \rightarrow \Gamma_{15}^c$), пока однозначно не определена. Некоторые орбитальные критические точки, лежащие в направлении [100] близко к $k=0$, усложняют экспериментальную картину и делают идентификацию этих переходов затруднительной. В табл. III приводятся рассчитанные $k \cdot p$ -методом [103, 113] спин-орбитальные расщепления состояний $\Gamma_{15}^c, \Gamma_{15}^v, L_3^v$ и X_5 для группы цинковой обманки и соответствующие состояния для группы германия.

Таблица III

Расщепления некоторых состояний зоны проводимости и валентной зоны (в эВ), рассчитанные $k \cdot p$ методом [103, 113] для германия и кристаллов типа цинковой обманки ^{a)}

Кристалл	Δ_0 ^{b)}	Δ_1 ^{b)}	Δ_{15} ^{г)}	Δ_2 ^{д)}	$\Delta(L_3^v)$ ^{е)}	$\Delta(L_3)$ ^{ж)}
Si	0,044	0,03	0,055	0	0,024	0,016
Ge	0,29	0,20	0,36	0	0,18	0,11
α -Sn	0,72	0,48	1,06	0	0,39	0,25
AlSb	0,75	0,41	0,24	0,34	0,34	0,09
GaP	0,10	0,073	0,22	0,019	0,067	0,073
GaAs	0,34	0,22	0,27	0,08	0,18	0,09
GaSb	0,80	0,46	0,39	0,32	0,38	0,12
InP	0,11	0,11	0,82	0,20	0,14	0,26
InAs	0,43	0,28	0,74	0,023	0,26	0,23
InSb	0,82	0,48	0,84	0,15	0,31	0,26
CdTe	0,92	0,51	0,63	0,30	0,44	0,22

а) Числа, написанные жирным шрифтом, это экспериментальные значения, использованные как подгоночные параметры.

б) Расщепление верхних валентных зон при $k=0$.

в) Расщепление E_1 и $E_1 + \Delta_1$ критических точек, лежащих в направлении Δ .

г) Расщепление наименьшей p -подобной зоны проводимости при $k=0$.

д) Расщепление верхних валентных зон в точках X .

е) Расщепление верхних валентных зон в точке L .

ж) Расщепление зоны проводимости в точке L_3 .

б. Зонная структура и вычисление диэлектрической проницаемости

Несмотря на помощь, которую оказывает наличие спин-орбитального расщепления, существует ряд явлений, которые, как уже указывалось выше, усложняют идентификацию критических точек высокой симметрии. Кроме того, могут существовать случайные критические точки в направлениях низкой симметрии; если они возникают, то вследствие их многократности соответствующая оптическая структура будет очень сильной. Идентификация критических точек высокой симметрии требует знания свойств зонной структуры кристалла вдоль направлений высокой симметрии в k -пространстве. Идентификация же возможных критических точек общего типа намного труднее, так как она требует знания зонной структуры по значительно большему числу направлений в k -пространстве.

Если известна зонная схема кристалла, то с помощью соотношения (2.13) можно непосредственно вычислить диэлектрическую проницаемость ϵ_i (или междузонную плотность состояний, так как оптический матричный элемент часто постоянен). Для того чтобы произвести расчет ϵ_i (или плотности состояний), надо хорошо знать зонную структуру. Расчеты, основанные на общих теоретических предположениях [например, методы ортогонализированных плоских волн (ОПВ) или присоединенных плоских волн (ППВ)], в общем не дают хорошего совпадения с экспериментальными данными; поэтому оказываются предпочтительными расчеты с несколькими параметрами, выбранными так, чтобы получить совпадение с некоторыми хорошо известными энергетическими зазорами, измеренными экспериментально. Метод псевдопотенциала был первым методом, примененным для вычисления ϵ_i [30, 163], и он оказался особенно удобным благодаря малому количеству требуемых параметров: достаточно трех коэффициентов Фурье псевдопотенциала, чтобы получить приемлемые орбитальные энергетические зоны для веществ типа германия (без учета спин-орбитального взаимодействия). Для полупроводников типа цинковой обманки для получения орбитальных зон нужны еще три параметра (фурье-компоненты антисимметричного псевдопотенциала) плюс параметры псевдопотенциала изоэлектронного кристалла IV группы. Три параметра кристалла IV группы могут быть подобраны так, чтобы получить значения прямого энергетического зазора E_0 , зазоров E_1 и E'_1 , которые обычно хорошо идентифицированы. Когда параметры псевдопотенциала кристалла IV группы подобраны по трем хорошо идентифицированным энергетическим зазорам, эти же зазоры могут быть использованы для определения параметров антисимметричного псевдопотенциала соединений группы цинковой обманки.

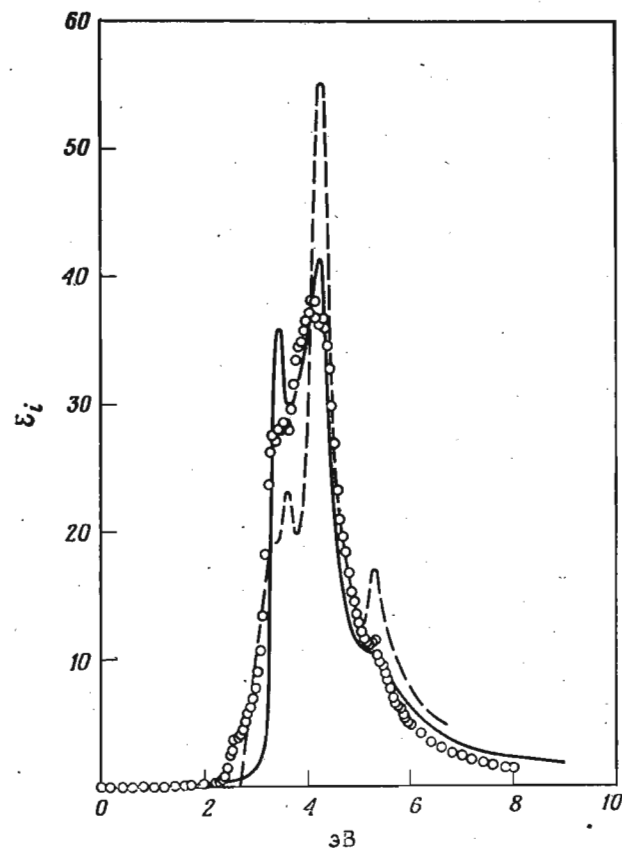
Вполне успешно использовался также $k \cdot p$ -метод для полной зоны [113, 164], который был применен для расчета энергетических полос во всей зоне Бриллюэна и соответствующей диэлектрической проницаемости ϵ_i . Поскольку в данном случае количество параметров больше, чем для метода псевдопотенциала, введение спин-орбитального взаимодействия довольно просто, и размеры матриц, которые надо диагонализировать, оказываются несколько меньше, чем в методе псевдопотенциала.

Для расчета энергетической схемы германия и кремния недавно был применен метод разложения энергии в зонах в ряд Фурье [165]. Подбираемыми параметрами здесь являлись несколько первых коэффициентов в разложении энергии в трехмерные ряды Фурье. Для получения достаточно хороших результатов для основных зон германия и кремния без спин-орбитального взаимодействия понадобилось 13 параметров.

В случае если энергетические зоны известны, для вычисления ϵ_i применяется ряд методов. Наиболее часто вычисляют плотность состояний и затем умножают на средний матричный элемент p , так как матричный элемент не очень сильно меняется для данной пары зон. Кроме того, обычно можно использовать значения $|\langle |p| \rangle|^2$, вычисленные в приближении псевдопотенциала, и не включать поправки на корреляцию электронов оболочек [43], которые могут составлять около 20% величины $|\langle |p| \rangle|^2$. Умножение вклада в плотность состояний от элемента поверхности постоянной энергии $dS/|\nabla_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}}|$ [см. (2.11)] на соответствующий матричный элемент $|\langle |p| \rangle|^2$ не вызывает особых трудностей [163, 165], более того, эта операция в общем не вносит каких-либо серьезных изменений в рассчитанный спектр [104, 163]. Плотность состояний можно рассчитать, диагонализуя гамильтониан в достаточно большом числе точек зоны Бриллюэна. При этом необходимо выделить наименьший объем, из которого целая зона Бриллюэна выводится посредством законов симметрии. Точки, для которых производится расчет, могут выбираться либо по правильной сетке [163], либо в случайных местах по методу Монте-Карло [166]. Плотность состояний получают в результате расчета ряда точек, энергии которых лежат между ω и $\omega + \Delta\omega$ ($\Delta\omega$ берется малой, но конечной). Путем выбора точек Монте-Карло сводятся к минимуму флуктуации, возникающие при прохождении точек через оболочку, определяемую энергией $\omega - (\omega + \Delta\omega)$, так как число точек, которые могут иметь энергию ω , уменьшается, если точки выбираются произвольно.

Расчет плотности состояний можно упростить, если использовать метод Жила и Раубенгеймера [164, 167]. В этом методе гамильтониан диагонализуется для всех k -точек, расположенных в виде правильной сетки (кубической для кубических

кристаллов), и для этих точек вычисляется градиент энергии $\nabla_{\mathbf{k}} \omega = \langle \rho \rangle$. Разница по энергии между различными зонами затем аппроксимируется внутри каждого куба (для кубических кристаллов) плоскостями, перпендикулярными $\nabla_{\mathbf{k}}(\omega_c - \omega_v)$. Внутри



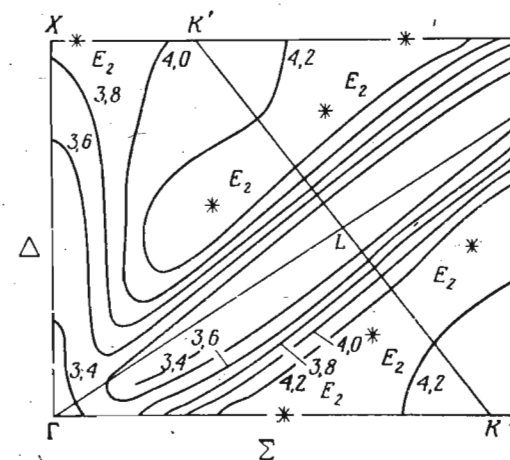
Фиг. 30. Мнимая часть диэлектрической проницаемости кремния.

о — данные Дрессельхаузов [165]; --- данные Кэйна [162]. Экспериментальная кривая (сплошная линия) построена по данным Филиппа и Эренрайха [143].

каждого куба строятся все плоскости, которые соответствуют одинаково расставленным значениям разности $\omega_c - \omega_v$ (например, каждая $\omega_c - \omega_v = 0,01$ эВ), и вычисляется объем, заключенный между данным рядом смежных плоскостей. Суммируя все объемы, заключенные между смежными плоскостями, соответствующими значениям $\omega_c - \omega_v$ и $\omega_c - \omega_v + \Delta(\omega_c - \omega_v)$, получаем плотность состояний при энергии $\omega_c - \omega_v$. Оптический матрич-

ный элемент вводится в расчет ϵ_i путем умножения на него каждого вклада в плотность состояний от каждого элементарного куба до их суммирования. Количество необходимых процедур диагонализации может быть уменьшено, если привести энергетические зоны к квадратичному виду вместо плоского [113, 166].

На фиг. 30 демонстрируются результаты расчетов ϵ_i , проведенные Кэйном [162] и Дрессельхаузами [165] для кремния. В обоих расчетах использовались точки, распределенные в \mathbf{k} -пространстве по методу Монте-Карло. Интересным результатом является то, что главный максимум (E_2) при 4,3 эВ соответствует структуре, обусловленной критическими точками, расположен-



Фиг. 31. Контуры постоянной энергии ($\omega_c - \omega_v = \text{const}$) кремния в плоскости (110) [162].

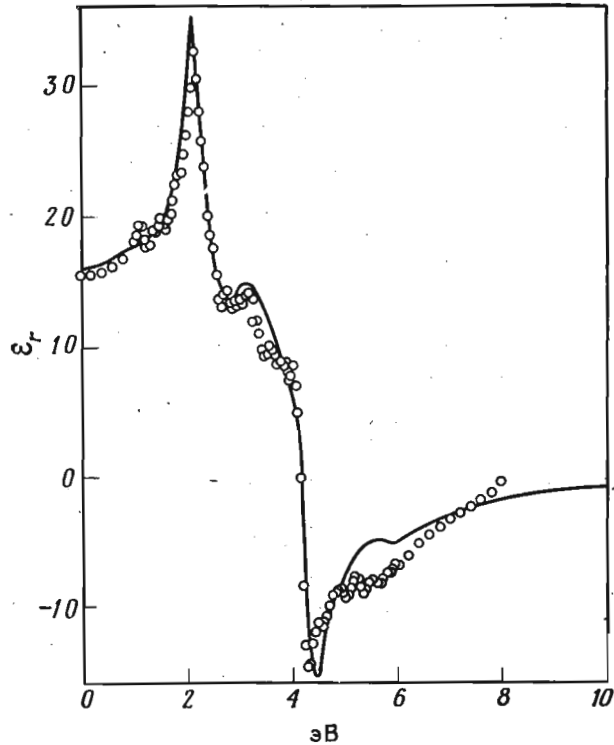
Звездочками обозначены критические точки.

ными не на осях высокой симметрии. Для иллюстрации этого факта на фиг. 31 приведены контуры постоянной энергии для разности между зоной проводимости и валентной зоной в плоскости (110) [162]. Звездочки, помеченные E_2 , дают положение критических точек; все они дают вклад в оптическую структуру E_2 , но только одна из них лежит в направлении высокой симметрии (Σ).

На фиг. 32 приводится действительная часть диэлектрической проницаемости ϵ для германия, рассчитанная Дрессельхаузами [165] путем применения описанного выше метода к междузонной части выражения (2.11). Авторы нашли, что для объяснения экспериментальной интенсивности полосы E_1 необходимо введение конечного параметра уширения ω_τ . Кривая на фиг. 32 рассчитана с независимым от энергии параметром уширения $\omega_\tau^{-1} = 2 \cdot 10^{-14}$ с.

Кривые на фиг. 30—32 рассчитаны для энергетических зон без учета спин-орбитального взаимодействия. Как отмечалось выше, спин-орбитальное взаимодействие ответственно за появление

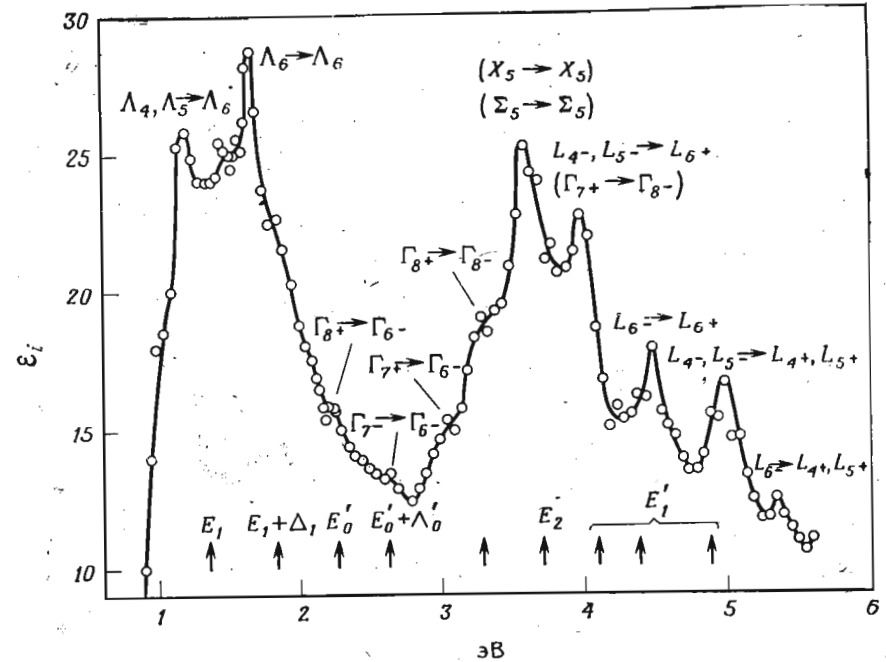
расщеплений в оптическом спектре большинства кубических кристаллов и оказывает существенную помощь при идентификации структуры. Учет этих эффектов при вычислении ϵ весьма существен для атомов с большим атомным номером. Однако включение спин-орбитального взаимодействия в расчет удваивает раз-



Фиг. 32. Действительная часть диэлектрической проницаемости германия. Кружки — данные Дрессельхаузов [165]; сплошная кривая — экспериментальные данные Филиппа и Эренрайха [143].

меры гамильтониана, что очень увеличивает необходимое расчетное время. На фиг. 33 приводится ϵ_i для серого олова, рассчитанная Хиггинботамом и др. [164] с учетом спин-орбитальных эффектов. Сравнение расчетной кривой, изображенной на фиг. 33, с экспериментом невозможно, так как экспериментальных данных по измерению ϵ_i серого олова пока нет. Однако можно предполагать, что спектр ϵ_i серого олова должен быть сходен со спектром антимонида индия со структурой, сдвинутой в сторону малых энергий. В этом можно убедиться, если сравнить фиг. 33 с фиг. 1 из работы Филиппа и Эренрайха [143].

На фиг. 34 демонстрируются измеренные действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости кристалла PbS [139], который можно привести в качестве примера еще одной группы кристаллов, чьи оптические спектры надежно идентифицированы. Этот кристалл имеет структуру каменной соли; его свойства и структура такие же, как у кристаллов PbTe, PbSe и SnTe. Для этих кристаллов к настоящему времени проведены



Фиг. 33. Мнимая часть диэлектрической проницаемости серого олова, вычисленная с учетом спин-орбитального взаимодействия [164].

расчеты зонной структуры с учетом спин-орбитальных эффектов [168] (фиг. 35), однако прямых вычислений ϵ_i пока еще нет. Оптическая структура, изображенная на фиг. 34, идентифицирована на основе этих расчетов. В табл. IV воспроизводятся данные табл. V работы Лина и Клейнмана [168] по идентификации некоторых энергетических зазоров халькогенидов свинца. Для каждого зазора приводятся экспериментальные и расчетные значения. Для определения пяти параметров псевдопотенциала в расчетах были взяты значения энергетических зазоров E_0 , E_1 , E_2 , E_4 и E_5 .

С помощью описанного выше метода можно также вычислить различные компоненты тензора диэлектрической проницаемости

Таблица IV

Величины энергетических зазоров (в эВ) халькогенидов свинца а) в сравнении с положениями некоторых особенностей в спектрах отражения

	Рассчитанные значения			Экспериментальные значения		
	PbTe	PbSe	PbS	PbTe	PbSe	PbS
$E_0 L_1^6(2) - L_1^{6' \text{ в}}$	0,19	0,16	0,28	0,19	0,16	0,285
$E_1 L_1^6(2) - L_3^{6' \text{ в}}$	1,30	1,52	1,77	1,24	1,54	1,85
$E_2 L_3^6(1) - L_3^{6' \text{ в}}$	2,52	3,34	3,49	2,45	3,12	3,66
$E_3 \Delta_1^6(3) - \Delta_5^6(2)$	3,59	4,61	5,29	3,50	4,50	5,30
$E_4 \Gamma_1^6(1) - \Gamma_1^6(2)$	6,30	7,33	8,15	6,30	7,10	8,11
$E_5 \Gamma_1^6(1) - \Gamma_{15}^8(2)$	7,87	8,96	9,85	7,79	9,10	9,80
$E_6 \Gamma_5^{7'}(1) - X_2^7(1)$	11,31	13,20	13,91	11,19	12,50	13,90

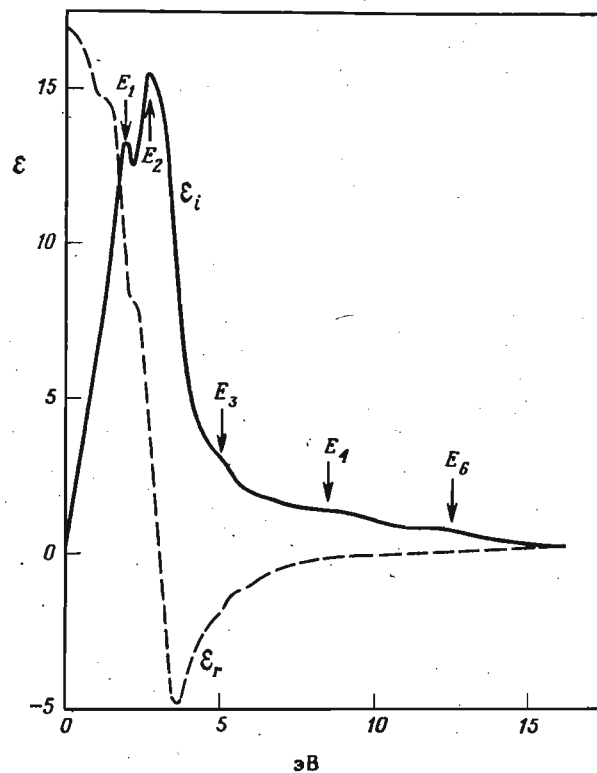
а) Рассчитаны Лином и Клейманом [168].

б) Точка $L_3^{6'}$ для PbTe будет $L_3^{6'}(1)$, а для PbS, PbSe — $L_3^{6'}(2)$.

в) Точка $L_2^{6'}$ для PbTe будет $L_2^{6'}(2)$, а для PbS, PbSe — $L_2^{6'}(1)$.

для анизотропных кристаллов. На фиг. 36 приводятся результаты расчетов Лина и Филлипса [169] для сурьмы совместно с экспериментальными данными [139]. Приводится только главная компонента ϵ_i для направления, перпендикулярного оптической оси (тригональная ось c); главная компонента для направления вдоль оси c также рассчитана, однако измерить ее трудно, так как плоскости скалывания перпендикулярны оси c . Здесь стоит упомянуть использованный этими авторами метод псевдопотенциала, так как в него не входит ни одного эмпирического параметра. Необходимые параметры псевдопотенциала сурьмы получены путем интерполяции из соответствующих параметров InSb (последние подбирались в соответствии с оптическими спектрами этих кристаллов) [119, 170]. Поскольку соединения групп германия и цинковой обманки покрывают значительную часть периодической таблицы и параметры псевдопотенциала, необходимые для подгонки к их спектрам, довольно хорошо известны, то вполне возможно, что упомянутый выше метод может оказаться весьма полезным для расчета оптических спектров многих кристаллов без эмпирических параметров. Для идентификации оптической структуры могут оказаться полезными также

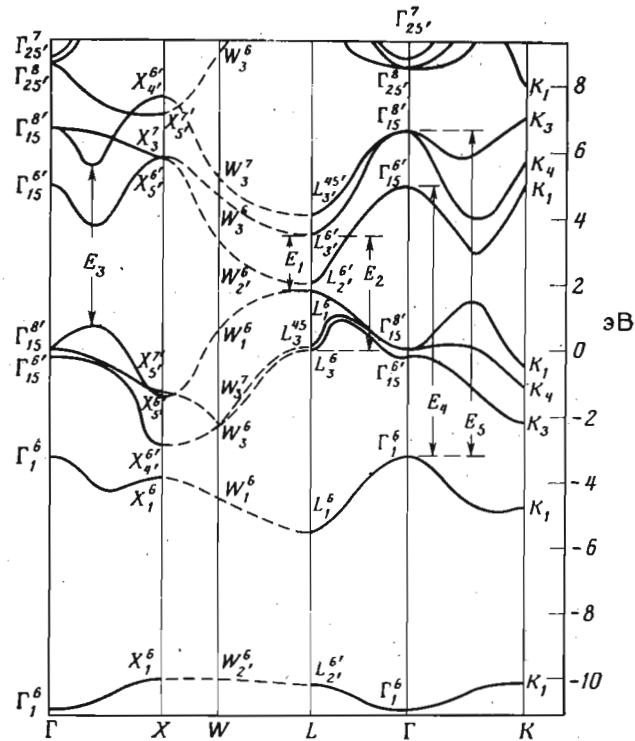
измерения фотоэмиссии [59, 60, 171, 172]: пики спектральной зависимости фотоэлектрического выхода возникают тогда, когда конечное состояние для соответствующих оптических переходов лежит выше вакуумного уровня, тогда как провалы появляются, когда конечное состояние лежит ниже вакуумного уровня. Таким



Фиг. 34. Действительная и мнимая части ϵ для PbS, полученные из данных по отражению при нормальном падении с помощью анализа Крамерса—Кронига [139].

образом, из этих измерений можно получить сведения о положении вакуумного уровня по отношению к энергетическим зонам и произвести идентификацию оптической структуры. Некоторую информацию можно также получить из измерения распределения по скоростям эмиттируемых электронов в зависимости от энергии падающих фотонов. В принципе эти эксперименты [171] дают энергию конечных проводящих состояний для данной энергии падающих фотонов. Можно также различить два вырожденных по энергии состояния, если энергии конечных состояний

перехода различны. К сожалению, взаимосвязь между явлением оптического поглощения и явлением фотоэмиссии неоднозначна: между моментом возбуждения электрона в зону проводимости и моментом его эмиссии в вакуум могут произойти явления переноса и потери энергии [173]. Пока еще не вполне ясно, при каких условиях можно пренебречь этими эффектами.



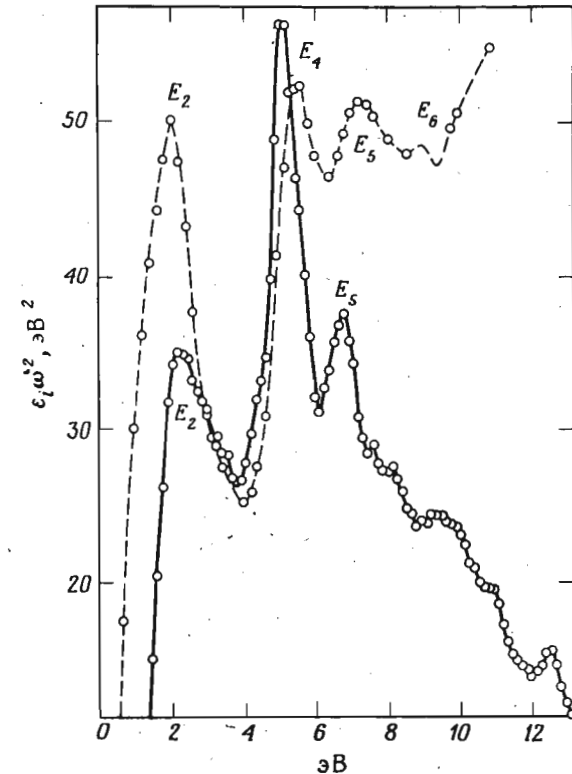
Фиг. 35. Зонная структура PbS по [168].

Сплошные линии проведены по нескольким рассчитанным точкам, пунктирные — приближенно между точками высокой симметрии.

На фиг. 37 приводятся действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости меди в зависимости от энергии фотона [38]. При низких энергиях (ниже 2 эВ) в спектре доминируют внутрizonные эффекты свободных носителей типа описываемых уравнением (3.4). Для идентификации междузонных эффектов, которые имеют место при высоких энергиях, полезно вычесть из кривых на фиг. 37 внутрizonные вклады. Это можно сделать, аппроксимируя ϵ_i и ϵ_r в низкоэнергетической области

уравнением (3.4) и вычитая значения, полученные с помощью (3.4), из ϵ_r и ϵ_i на фиг. 37.

Вклад в междузонную сумму соотношения (2.10) идет только от заполненных начальных состояний k и пустых конечных состояний l . Для сильно легированных полупроводников и изоля-

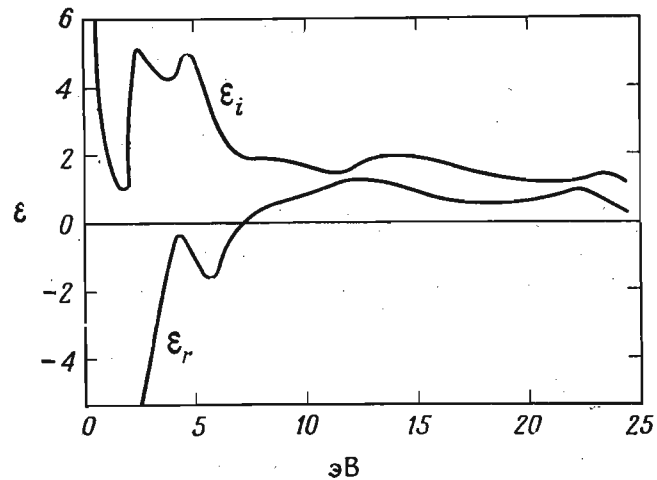


Фиг. 36. Спектральная зависимость ϵ_i для обычного луча для свинца.

Пунктирная линия представляет экспериментальные данные, сплошная — результаты расчетов Лина и Филлипа [169].

торов зоны либо полностью заполнены, либо пусты, так что в их оптическом спектре присутствует лишь структура, связанная с критическими точками. Для металлов мы должны обрезать интеграл в равенстве (2.13) в середине зоны, как только мы пройдем поверхность Ферми. При этом имеют место два типичных случая: а) переходы из заполненной зоны в область, граничащую с поверхностью Ферми, и б) переходы из пограничной с поверхностью Ферми области в пустую зону. Может возникнуть

резкая структура в случае а), если заполненная зона почти плоская, и в случае б), если конечное состояние соответствует почти плоской пустой зоне [38, 174]. Эти эффекты и соответствующие спектры ϵ_i иллюстрируются схемами на фиг. 38. Благодаря существованию разрешенных — запрещенных переходов на поверхности Ферми возникают ступенчатые особенности, сходные с особенностями для двумерных критических точек, изображенными на фиг. 1. Ступенчатые особенности, появление которых



Фиг. 37. Спектральная зависимость ϵ_r и ϵ_i меди при комнатной температуре, полученная из данных по отражению при нормальном падении с помощью анализа Крамерса—Кронига [174].

связано с поверхностью Ферми (фиг. 38), получаются только в том случае, если поверхность Ферми совпадает с поверхностью, являющейся геометрическим местом точек прямых переходов частоты ω в k -пространстве. Поверхность Ферми определяется равенством $\omega_c(\mathbf{k}) = \omega_F$, в то время как геометрическое место точек прямых переходов частоты ω определяется равенством

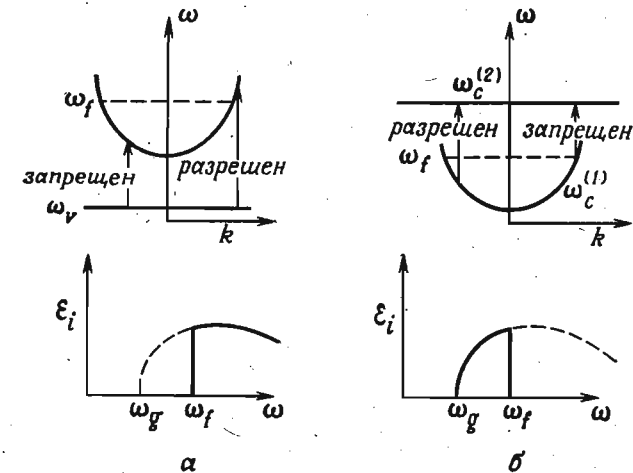
$$\omega_c(\mathbf{k}) - \omega_v(\mathbf{k}) = \omega, \quad (9.6a)$$

или

$$\omega_c^{(2)}(\mathbf{k}) - \omega_c^{(1)}(\mathbf{k}) = \omega. \quad (9.6b)$$

Равенство (9.6a) описывает переходы из валентной зоны в области, граничащие с поверхностью Ферми, а равенство (9.6b) — переходы с поверхности Ферми в вышележащую зону проводимости. В целях нашего рассмотрения мы полагаем, что поверхность, описываемая равенством (9.6a), лежит внутри поверхно-

сти Ферми для малых ω и пересекает ее, когда ω растет. Выше мы обсуждали случай, в котором поверхность, описываемая равенством (9.6a), и поверхность Ферми совпадают в момент пересечения, при этом для ϵ_i получалась ступенчатая особенность. Это имеет место, если полоса ω_v почти плоская или поверхности $\omega_v(\mathbf{k})$ имеют ту же форму, что и поверхность Ферми. В общем это не обязательно так: если ω возрастает, поверхность (9.6a) вначале касается поверхности Ферми в нескольких эквивалентных по симметрии точках энергии $\omega(k_F)$ (k_F — импульс в точке



Фиг. 38. а — переходы из заполненной плоской зоны на уровни, близкие к поверхности Ферми; б — переходы из области, близкой к поверхности Ферми, в пустую плоскую зону.

Показаны также особенности в ϵ_i , соответствующие этим переходам.

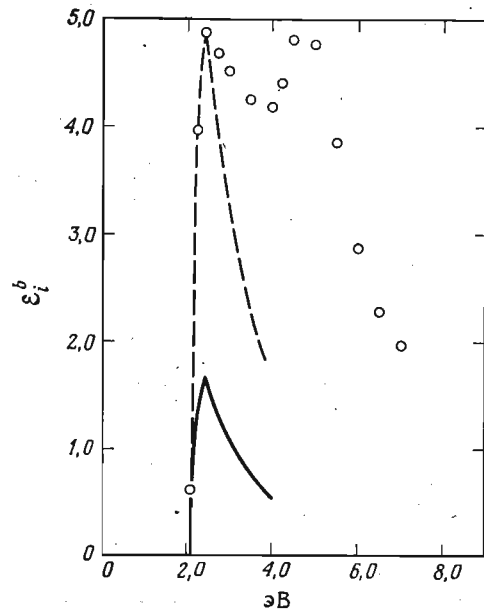
касания). Объем вне сферы Ферми, соответствующий энергии $\omega(k_F) + \Delta\omega$, пропорционален полному числу состояний N_a , для которых переходы разрешены:

$$N_a \sim (\Delta k)^2 \sim (\Delta\omega)^2. \quad (9.7)$$

Плотность разрешенных состояний и соответственно ϵ_i получается дифференцированием (9.7):

$$\epsilon_i \sim (\Delta\omega) = [\omega - \omega(k_F)]. \quad (9.8)$$

Из выражения (9.8) видно, что при касании поверхности, определяемой равенством (9.6a), поверхностью Ферми возникает только очень слабая особенность. Подобные же аргументы применимы к любым другим точкам касания, а также к переходам, соответствующим (9.6b).



Фиг. 39. Междузонный вклад в ϵ_i для меди [174].

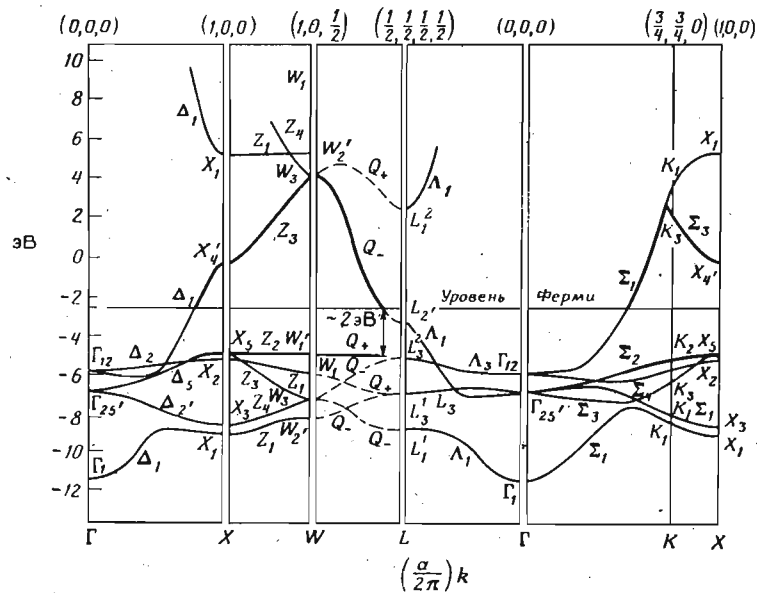
Кружки соответствуют данным эксперимента, сплошная кривая представляет результаты расчетов, а пунктирная — это теоретическая кривая, подогнанная по вертикальной шкале к экспериментальной величине в максимуме.

Если первоначальное касание поверхности (9.6a) и (9.6b) с поверхностью Ферми происходит по линии, особенность описывается следующим выражением:

$$\epsilon_i \sim \Delta \omega^{1/2} = [\omega - \omega(\mathbf{k}_F)]^{1/2}, \quad (9.9)$$

что подобно особенности в разрешенной трехмерной критической точке.

На фиг. 39 изображен междузонный вклад ϵ_i^b в диэлектрическую проницаемость ϵ_i для меди, полученный по данным фиг. 37 с помощью описанного выше метода. Максимум около 2 эВ приписывается [174] переходам множества, определяемого равенствами (9.6a) между почти плоской валентной зоной (фиг. 40) и зоной проводимости на поверхности Ферми. Максимум у 5 эВ приписывается [174] переходам в критической точке типа M_1 в направлении X ($X_5 \rightarrow X_4'$). На фиг. 39 показан ход особенности для переходов на поверхности Ферми, рассчитанный на основе зон, полученных Сигаллом [37]. В то время как экспериментальная и вычисленная формы линии хорошо совпадают, для приведения в согласие интенсивностей экспериментальной и расчетной кривых приходится вводить некоторый произвольный коэффициент. Необходимость введения такого коэффициента подтвердилась также в недавних расчетах ϵ_i вблизи наименьшего края поглощения меди, проведенных Мёллером и Филиппсом [175], в которых диэлектрическая проницаемость вычислялась из строения энергетических зон. Однако при более высоких энергиях значения ϵ_i , полученные экспериментально, хорошо согласуются со значениями, полученными из зонной структуры. По-видимому, в области наименьшего междузонного края может возникнуть увеличение силы осциллятора за счет эффектов многих частиц.



Фиг. 40. Зонная структура меди, рассчитанная Сигаллом [37].

Жирной линией обведены зоны, переходы между которыми обуславливают оптическую структуру, изображенную на фиг. 39.

МОДУЛЯЦИОННЫЕ МЕТОДИКИ

§ 10. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Идентификация особенности Ван Хова в оптическом спектре поглощения или отражения — задача не всегда легкая. Обычно особенности перекрываются с широким бесструктурным фоном, причиной которого являются переходы другого типа, поэтому они могут затеряться среди шумов, создаваемых этим фоном. Эти проблемы стоят особенно остро в случае трехмерных особенностей, так как они проявляются только как изменения в наклоне и не дают бесконечных максимумов. Экситонные эффекты могут усилить экспериментально наблюдаемую структуру, но они могут ее и ослабить, например в случае края M_3 (§ 6). Уширение во всех случаях смазывает наблюдаемую структуру; как указывалось в § 7, это обстоятельство лишь частично устраняется проведением экспериментов при низкой температуре и использованием кристаллов высокой чистоты.

С помощью модуляционных (или дифференциальных) методик можно чрезвычайно заострить и усилить структуру, связанную с переходами в критических точках. В основе этих методик лежат следующие соображения. Как уже было показано [равенство (6.39)], диэлектрическая проницаемость вблизи трехмерной критической точки описывается следующим выражением:

$$\epsilon = b(\omega - \omega_g)^{1/2} + \text{const.} \quad (10.1)$$

Постоянный фон в (10.1) может быть значительно больше, чем часть, связанная с особенностью, в связи с чем наблюдение этой особенности будет затруднено. Поэтому может оказаться выгодным измерять вместо ϵ (ϵ_r или ϵ_i) производную от ϵ по некоторому параметру ξ . Постоянный фон будет исключен, а особенность будет описываться следующим выражением:

$$\frac{d\epsilon}{d\xi} = \frac{b}{2}(\omega - \omega_g)^{-1/2} \frac{d(\omega - \omega_g)}{d\xi} + \frac{db}{d\xi}(\omega - \omega_g)^{1/2}. \quad (10.2)$$

Первый член в выражении (10.2) в критической точке ω_g резко возрастает, давая возможность легко обнаружить особенность. Член в (10.2), пропорциональный $(\omega - \omega_g)^{1/2}$, вблизи ω_g обычно пренебрежимо мал. С очевидностью возникают две возможности выбора параметра дифференцирования ξ : частота ω [67, 176,

177] и энергетический зазор ω_g . Дифференцирование ϵ (или другого оптического параметра) по частоте ω можно осуществить, используя луч света, модулированный по частоте. Положим, что зависимость частоты этого светового пучка от времени такова:

$$\omega = \omega_0 + (\Delta\omega) \cos \Omega t. \quad (10.3)$$

Тогда диэлектрическая проницаемость ϵ будет описываться следующим выражением:

$$\epsilon = \epsilon(\omega_0) + \Delta\epsilon \cos \Omega t.$$

Если измерено $\Delta\epsilon$, то производная непосредственно определяется выражением

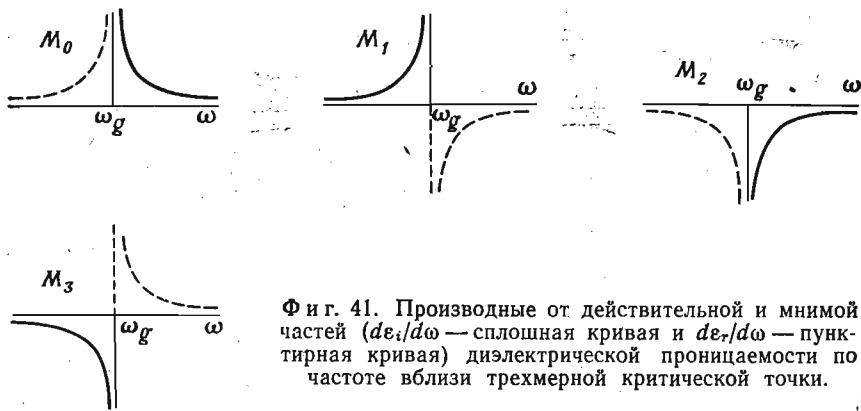
$$\frac{d\epsilon}{d\omega} = \frac{\Delta\epsilon}{\Delta\omega} \quad \text{для } \Delta\omega \rightarrow 0. \quad (10.4)$$

Следовательно, если $\Delta\omega$ сохраняется малой и постоянной, то $\Delta\epsilon(\omega)$ пропорционально $d\epsilon/d\omega$. Модуляцию по частоте падающего пучка [равенство (10.3)] можно осуществить колебанием щели, решетки или зеркала в монохроматоре [67, 176] или другого соответствующего устройства [177]. Следует, однако, помнить, что $\Delta\epsilon$ непосредственно не измеряется; обычно измеряется модуляция пропускания $\Delta\mathcal{T}$ (если образец прозрачен), либо модуляция отражения ΔR . Высокая точность и чувствительность в измерении ΔR и $\Delta\mathcal{T}$ достигаются путем применения фазочувствительного детектирования, т. е. усилителя с синхронным детектором; модулирование должно быть синхронно с вызывающим его изменением частоты света $(\Delta\omega) \cos \Omega t$. Очень желательна высокая чувствительность, так как для точного измерения производной требуется, чтобы амплитуда модуляции была мала, насколько это возможно (гл. IV). Для иллюстрации типа структуры, которую следует ожидать в модуляционном спектре, мы демонстрируем на фиг. 41 производные от ϵ_r и ϵ_i по ω для четырех типов трехмерных критических точек, которые обсуждались в § 4. Производные по параметру ξ , описывающему модуляцию энергетического зазора, можно получить путем умножения функций, изображенных на фиг. 41, на $-d\omega_g/d\xi$. Эффекты уширения и экситонные эффекты здесь не учитываются, однако качественно их влияние на форму линий, приведенных на фиг. 41, можно легко определить в соответствии с результатами § 6 и 7. При том, что структура критической точки в ϵ составляет лишь малую долю от полного ϵ , форма линии, которая появляется в модуляционном спектре отражения, обусловлена комбинацией линий $d\epsilon_r/d\omega$ и $d\epsilon_i/d\omega$, приведенных на фиг. 41, с коэффициентами β_r и β_i согласно соотношениям (8.9). Коэффициенты β_r и β_i могут быть либо положительными, либо отрицательными (фиг. 26).

В экспериментах с модуляцией частоты, о которых говорилось выше, имеются серьезные практические трудности. В обычном эксперименте по измерению модулированного отражения измеряемой величиной является интенсивность отраженного света $I = I_0 R$, где I_0 — интенсивность падающего света. Измеряемая производная $dI/d\omega$ имеет вид

$$\frac{dI}{d\omega} = \frac{I_0 dR}{d\omega} + \frac{R dI_0}{d\omega}. \quad (10.5)$$

Из (10.5) видно, что мы измеряем не только структуру в $dR/d\omega$, но также структуру спектрального распределения падающего света. При большой чувствительности эксперимента ма-



Фиг. 41. Производные от действительной и мнимой частей ($d\epsilon_r/d\omega$ — сплошная кривая и $d\epsilon_i/d\omega$ — пунктирная кривая) диэлектрической проницаемости по частоте вблизи трехмерной критической точки.

лая структура в I_0 может проявиться в виде ложных максимумов в $dI/d\omega$, которые трудно исключить.

Упомянутые выше трудности не возникают при измерении производной от оптических параметров по энергетическому зазору ω_g . Подобные измерения осуществляются путем приложения к образцу синусоидально меняющегося внешнего параметра, который модулирует энергетический зазор (иногда применяется модуляция в виде прямоугольных волн). Среди возможных параметров ξ , которые меняют энергетические зазоры, следует отметить гидростатическое давление и одноосное напряжение [62, 63, 178]. Дифференцирование приводит к следующему выражению:

$$\frac{d\epsilon}{d\xi} \sim (\omega - \omega_g)^{-1/2} \frac{d\omega_g}{d\xi}. \quad (10.6)$$

[Коэффициент пропорциональности в соотношении (10.6) содержит эффективные массы, и, следовательно, может зависеть от ξ . Соответствующий член в (10.6) имеет, однако, зависимость

вида $(\omega - \omega_g)^{1/2}$, и, следовательно, им можно пренебречь.] Производную в данном случае также можно измерять фазочувствительными методами, о которых говорилось выше. Структура, слабая в спектрах, полученных прямыми измерениями, может быть сильной в дифференциальном спектре, если $d\omega_g/d\xi$ велико, и, наоборот, сильная оптическая структура будет слабой в дифференциальном спектре, если производная $d\omega_g/d\xi$ мала. Модуляция, производимая одноосным напряжением, изменяет симметрию кристалла; следовательно, производная $d\omega_g/d\xi$ в (10.6) будет иметь тензорный характер даже для кубических кристаллов. Изучение различных компонент тензора (с помощью поляризованного света) дает информацию о симметрии критических точек. Следует, однако, помнить, что оптические измерения, в которых модулирующий элемент воздействует на образец (их иногда называют измерениями с внутренней модуляцией), несмотря на их экспериментальную простоту, оказываются значительно сложнее в теоретической интерпретации по сравнению с данными, полученными методом модуляции длины волны света. Теория, описывающая спектр, полученный с помощью модуляции длины волны света, включает только теорию оптических параметров. Теория, необходимая для интерпретации экспериментов по внутренней модуляции, включает не только теорию оптических параметров, но также теорию воздействия возмущения на эти параметры.

Предыдущее обсуждение касалось разрешенных междузонных трехмерных критических точек. Очевидно, что с помощью дифференциальных методов можно наблюдать заострение структуры и для других типов критических точек. В частности, для одномерных особых точек (междузонные переходы в магнитном поле) особенности в дифференциальном спектре [см. (4.6) и (4.13)] описываются выражением следующего вида [57, 58]:

$$\frac{d\epsilon}{d\xi} \sim (\omega - \omega_g)^{-3/2} \frac{d\omega_g}{d\xi}. \quad (10.7)$$

Соответствующая этому выражению структура должна проявляться значительно резче, чем структура в обычных спектрах. Следовательно, модуляционные методики должны быть весьма полезны для исследования магнитооптических эффектов [69, 70] (этим вопросам будет посвящена гл. VIII). Следует также рассмотреть модуляционные спектры для не прямых переходов. Если экситонные эффекты отсутствуют, то в соответствующем модуляционном спектре должны наблюдаться только изменения в наклоне [см. соотношение (5.1)]. Однако включение экситонного взаимодействия изменяет зависимость типа $(\omega - \omega_g)^2$, описывающую междузонные не прямые переходы, и переводит ее

в зависимость для прямых разрешенных переходов (фиг. 41), в результате чего при энергиях $\omega_g = \omega_g - W_l \pm \omega_{\text{фон}}$ будут наблюдаться острые пики (минус соответствует поглощению фонона и плюс — испусканию фонона). Члены, соответствующие поглощению фонона, обычно опускаются, так как экситонные эффекты в основном наблюдаются только при низких температурах.

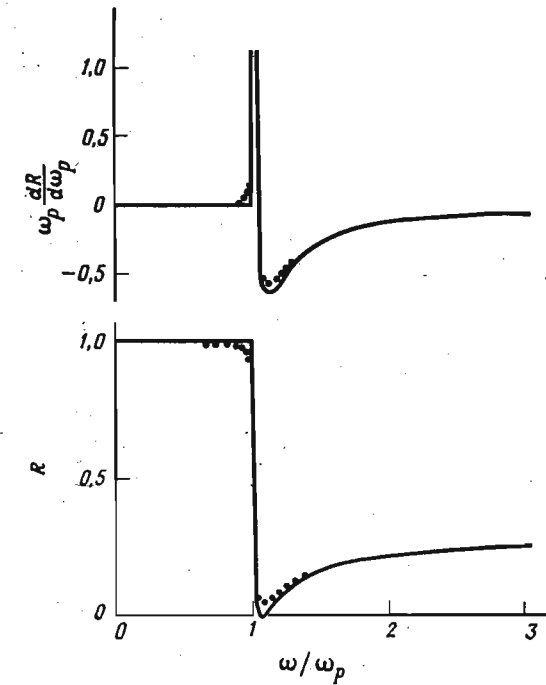
Интересен также вопрос о модуляционных эффектах для внутризонных переходов вблизи плазменной частоты. (Аналогичные эффекты имеют место также вблизи плазменной частоты, соответствующей коллективным колебаниям валентных электронов, составляющих заполненные зоны.) Уравнение (3.2) описывает диэлектрическую проницаемость полупроводника или металла при энергиях, значительно меньших наименьшего междузонного зазора (уширением за счет времени жизни пренебрегаем). Из (3.2) и (8.5) получаем

$$\frac{dR}{d\omega_p} = \frac{4(1-n)}{n(n+1)^3} \frac{\omega_p}{\omega^2} \epsilon_L \quad (10.8)$$

при $n^2 = \epsilon = \epsilon_L (1 - \omega_p^2/\omega^2)$. Величину $dR/d\omega_p$ можно легко измерить с помощью методов, в которых модулируется плотность вещества (температурная модуляция или модуляция гидростатическим давлением). На фиг. 42 демонстрируется поведение R и $dR/d\omega_p$ (сплошная линия). При плазменной частоте для функции $dR/d\omega_p$ наблюдается бесконечный пик. Пунктирная кривая качественно описывает влияние эффектов уширения. Вследствие асимметрии максимумов $dR/d\omega_p$ вблизи ω_p уширение сдвигает максимум в сторону больших энергий (аналогичные эффекты наблюдаются для особенностей порядка квадратного корня; см. гл. IV).

При приложении модулирующего напряжения трехмерный кристалл с данной трансляционной решеткой переходит в иной трехмерный кристалл с возмущенной трансляционной решеткой. Если до приложения напряжения оптические свойства кристалла определялись в основном прямыми переходами, то после приложения напряжения ситуация остается той же и, следовательно, соотношение (10.1) остается верным, но с несколько возмущенными значениями величин b и ω_g . Равенство (10.2) вытекает непосредственно из предыдущего. Можно также приложить к кристаллу возмущение, которое нарушает трансляционную симметрию по крайней мере вдоль некоторых направлений в реальном пространстве. Это осуществляется приложением электрического [61, 71] или магнитного поля: электрическое поле \mathcal{E} нарушает трансляционную симметрию кристалла, по крайней мере в направлении приложенного поля, так как при этом к гамилтониану добавляется потенциальная энергия вида $-\mathcal{E} \cdot \mathbf{r}$ (для одно-

родного поля), которая не обладает трансляционной инвариантностью. Фиг. 43 иллюстрирует результат действия малого однородного поля на энергетические зоны; это явление можно рассматривать в предположении, что возмущающее поле значительно меньше кристаллического и, следовательно, локальная зонная структура существует в каждой точке реального пространства. Член $-\mathcal{E} \cdot \mathbf{r}$ сдвигает первоначальные значения



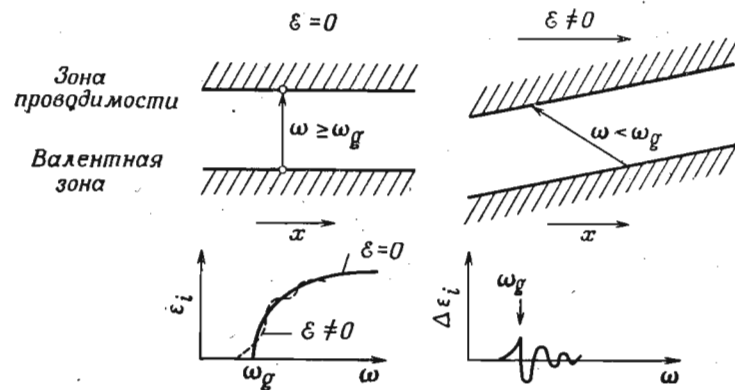
Фиг. 42. Отражение R и величина $\omega_p dR/d\omega_p$ вблизи плазменной частоты ω_p полупроводника или металла.

Мы брали недиспергирующую «решеточную» диэлектрическую проницаемость $\epsilon_0 = 10$. Сплошные линии соответствуют бесконечному значению времени между столкновениями, пунктирные кривые проведены с учетом уширения.

энергии так, как это показано на фиг. 43. Теперь становятся возможными переходы между валентной зоной и зоной проводимости для энергий, меньших ω_g ; однако вероятность их мала, так как для осуществления этих переходов электрон должен быть перенесен из одной точки пространства в другую. Вероятность перехода зависит от перекрывания волновых функций. На фиг. 43 также демонстрируется изменение в ϵ_i , вызванное электрическим полем, вблизи критической точки типа M_0 . Теория ϵ_i при наличии электрического поля будет подробно обсуждаться в гл. VII.

Аналогичные явления возникают для возмущающего магнитного поля; трансляционная симметрия нарушается для всех направлений, за исключением направления приложенного магнитного поля. Энергетический зазор не исчезает, однако трехмерная критическая точка в ϵ заменяется набором одномерных особенностей (уровни Ландау). Таким образом, модуляционный спектр, полученный в результате наложения на кристалл синусоидально меняющегося магнитного поля, не является дифференциальным спектром в строгом смысле слова.

Температурная модуляция [64, 66, 179] также не дает строго дифференциального спектра. Эффект повышения температуры



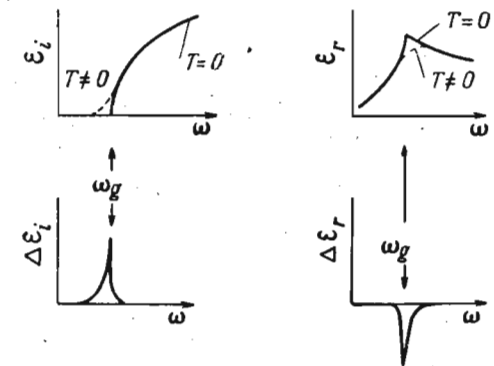
Фиг. 43. Влияние электрического поля \mathcal{E} на междузонные переходы вблизи энергетического зазора M_0 .

На верхнем графике изображен «локальный» энергетический зазор как функция пространственной координаты вдоль направления \mathcal{E} .

может быть разложен на эффект расширения (эквивалентный гидростатическому давлению) и эффект изменения чисел заполнения фононов. Эффект расширения эквивалентен изменению постоянной решетки и, следовательно, дает строго дифференциальный спектр по отношению к ширине запрещенной зоны. Изменение чисел заполнения фононов влечет за собой изменение количества разрешенных непрямых переходов, и следовательно, вызывает уширение, а также изменение по энергии энергетических зазоров (§ 7). На фиг. 44 иллюстрируется действие эффекта уширения на ϵ_i вблизи края M_0 . Количественные оценки модуляции уширения приводятся в гл. V. Из фиг. 44 видно, что, несмотря на то что температурное уширение не дает строго дифференциального спектра, оно тем не менее позволяет получить сравнительную резкую структуру в области критической точки. Как мы увидим в гл. V, уширение, обусловленное повышением

температуры, обычно меньше, чем соответствующие изменения энергетических зазоров, и, таким образом, с помощью модуляции температуры образца часто может быть получен почти точный дифференциальный спектр по отношению к ширине запрещенной зоны.

Модуляция электрического поля, приложенного к образцу, также позволяет получить резкое заострение структуры критических точек (фиг. 43), хотя этот метод не является строго дифференциальным по ширине запрещенной зоны. К такому же выводу можно прийти, анализируя оптические эксперименты, использующие другие модуляционные методы, но не дающие строго дифференциальных спектров. Основной момент этого обобщаю-



Фиг. 44. Вклад фононного уширения в спектр термомодуляции вблизи критической точки M_0 .

щего вывода, касающегося модулирующих возмущений почти любого сорта, можно выразить следующим образом: рассмотрим возмущение второго порядка, производимое модулирующим агентом, действующее на определенное состояние через промежуточные состояния в той же зоне. Возмущение, действующее через промежуточные состояния с более высокими энергиями, будет уничтожать возмущение, действующее через состояния с более низкими энергиями, если плотность состояний описывается плавной функцией. Вблизи критической точки имеет место резкое изменение плотности состояний, так что члены возмущения второго порядка не будут взаимно уничтожаться. Поэтому следует ожидать, что эффект возмущения будет большим вблизи критической точки и малым в стороне от нее.

До сих пор мы обсуждали, как получить первую производную от оптических параметров посредством фазочувствительного детектирования. Можно также настроить резонансный усилитель на какую-либо гармонику модулирующего сигнала (вторую, третью и т. д.), используя при этом умножитель частоты для подачи опорного сигнала на синхронный детектор. Этим методом

получают вторую и более высокого порядка производные от оптических параметров¹⁾. В дифференциальных спектрах более высокого порядка можно иногда получить лучшее разрешение по сравнению со спектрами, используемыми первую производную. Всякий раз, когда отклик является четной функцией модулирующего сигнала, для основной частоты и для всех нечетных гармоник сигнал отсутствует. В таких случаях следует проводить измерения второй гармоники. В качестве примера можно привести эксперименты по температурной модуляции, создаваемой джоулевым теплом: в данном случае температура при малых амплитудах модуляции будет квадратичной функцией переменной составляющей модулирующего напряжения. Можно, однако, получить сигнал и при основной частоте, накладывая постоянное смещение на переменное модулирующее напряжение.

§ 11. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О МЕТОДИКАХ

Типичная оптическая установка для модуляционных измерений обычно содержит следующие компоненты:

- 1) источник света,
- 2) монохроматор,
- 3) детектор,
- 4) усилитель с синхронным детектором и осциллограф,
- 5) устройство для преобразования сигнала и самописец,
- 6) модулирующее устройство.

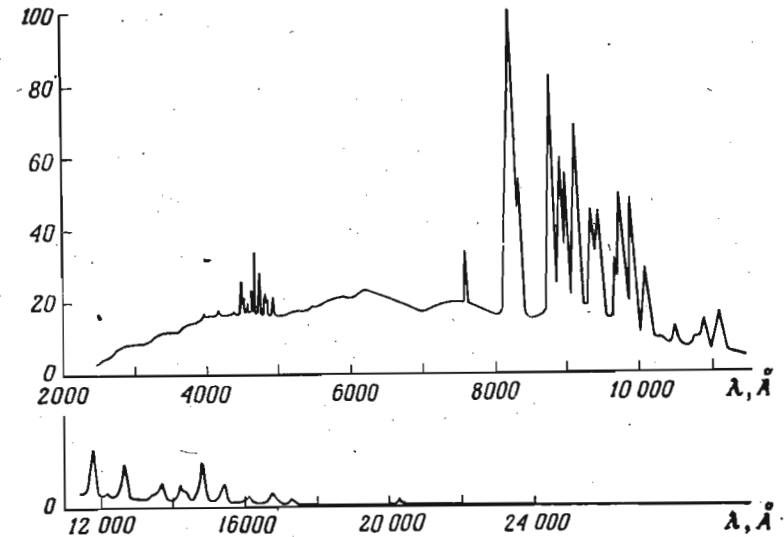
Компоненты 1—5 общие для большинства модуляционных измерений, тогда как модулирующее устройство (п. 6) специфично для каждого определенного метода. В этом параграфе будут обсуждаться пп. 1—5; п. 6 будет оставлен для последующих разделов.

Как уже указывалось выше, для того чтобы получить «истинный» дифференциальный спектр, следует использовать малую амплитуду модуляции. В действительности, когда модулируется энергетический зазор, обычно используются только малые модуляции, так как приложение модулирующего элемента большой величины (электрическое поле²⁾, одноосное напряжение) может привести к разрушению образца [180]. В связи с этим очень важно понизить уровень шума; в лучшем случае это фотоэлектрический шум, который пропорционален корню квадратному

¹⁾ На самом деле связь между измеряемыми амплитудами более высоких гармоник и соответствующими производными не так проста. По вопросу об измерениях производных от оптических параметров более высоких порядков см. работу [458]. — *Прим. перев.*

²⁾ На сегнетоэлектрических материалах [180] при модуляции электрическим полем может быть получена большая глубина модуляции отражения (до 50%).

из интенсивности света. Если сигнал пропорционален интенсивности света I , то отношение сигнал—шум пропорционально $I^{1/2}$. Следовательно, для получения хороших значений отношения сигнал—шум необходимо использовать источники света большой интенсивности. Как будет видно ниже, к стабильности источника света больших требований в данном случае не предъявляется, так что чаще всего используются ксеноновые лампы большого давления. На фиг. 45 приводится спектр ксеноновой лампы мощ-



Фиг. 45. Спектральное распределение интенсивности ксеноновой дуги (Хэновия 2500), измеренное в лаборатории Эппли в Ньюпорте на спектрометре Перкина—Эльмера модели 4000.

ностью 2500 Вт фирмы «Хэновия», полученный на спектрометре Перкина—Эльмера модели 4000. Спектр почти не имеет линий и описывается довольно плавной кривой в области от 2500 Å (5 эВ) до 8000 Å (1,5 эВ). Для длин волн, больших 8000 Å, спектр богат линиями, так что лампа не годится для применения. В ультрафиолетовой области эти лампы применимы практически до 2000 Å. Для ближней инфракрасной области, где спектр ксеноновой лампы изобилует линиями, хорошо подходит интенсивная вольфрамовая лампа накаливания. В частности, широко применяются вольфрамовые иодистые лампы в кварцевом баллоне (типа ламп, применяющихся в фотографии для съемки в помещении). Эти лампы охватывают область от 3500 до 25000 Å. Для более длинных волн следует употреблять обычные источники инфракрасного излучения (глобары, штифты

Нернста). В этой области, однако, модуляционные измерения становятся затруднительными и малочувствительными из-за низкой интенсивности этих источников излучения. Аналогичная проблема возникает в ультрафиолетовой области для $\lambda < 2000 \text{ \AA}$. Водородные дуги дают непрерывный спектр до 1650 \AA , однако их интенсивность невелика. Линейчатый спектр водорода для $\lambda < 1650 \text{ \AA}$ достаточно интенсивен, но с ним трудно работать. Тем не менее Скулером [179] были проведены модуляционные эксперименты в этой области. Следовало бы изучить возможность применения для $\lambda < 1650 \text{ \AA}$ микроволнового континуума редких газов [181]. Решением проблемы источника света для вакуумного ультрафиолета, возможно, станет использование синхротронного излучения [182].

Вопрос о монохроматорах для модуляционных измерений подробно обсуждаться не будет, так как здесь нет каких-либо специфических трудностей. Проблема повышения интенсивности света требует использования максимальной апертуры.

В области от $11\,000 \text{ \AA}$ до ультрафиолетовой в качестве детекторов используются фотоумножители. Охлаждение обычно не улучшает отношения сигнал—шум, так как мы в основном имеем дело с интенсивностями, значительно большими темнового тока. Для $\lambda > 11\,000 \text{ \AA}$ употребляются фотоэлементы PbS и PbSe. Охлажденный фотоэлемент PbSe (77 K) можно применять до 6 мкм . Для этих фотоэлементов охлаждение иногда улучшает отношение сигнал—шум, так как при комнатной температуре они имеют сравнительно низкое темновое сопротивление.

Представим себе, что мы используем фотоумножитель в качестве детектора в модуляционных измерениях отражения. Выход фотоумножителя надо разделить на два канала: постоянный канал с сигналом, пропорциональным I_0R , и переменный канал с сигналом, пропорциональным $I_0\Delta R$, где ΔR — амплитуда модуляции отражения. Постоянный сигнал можно усиливать с помощью усилителя постоянного тока (хотя усиление его не всегда необходимо), тогда как переменный сигнал надо посылать на резонансный усилитель. Если мы поделим постоянный сигнал на выходе синхронного детектора на сигнал от усилителя постоянного тока, то получим, что $I_0\Delta R/I_0R = \Delta R/R$, и интенсивность падающего света уничтожается. Как уже указывалось в § 8, в, измерение I_0 является одним из основных источников ошибок в оптических экспериментах. Если упомянутое выше деление осуществляется с помощью специального элемента, включенного в цепь, то, кроме исключения проблемы измерения интенсивности падающего света, отпадает также проблема нестабильности источника света. Если в качестве детектора используется фотоэлемент, выделить постоянный канал оказывается не так просто, так как фотоэлементы имеют довольно низкое и нестабильное

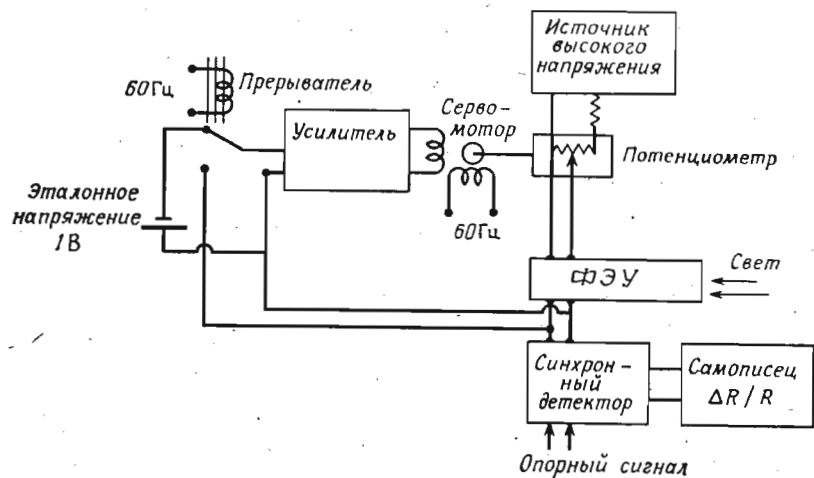
темновое сопротивление. Одним из методов выделения I_0R в данном случае является использование прерывателя света с частотой, отличной от частоты модуляции (предпочтительно с более высокой) и от любой ее гармоники. Теперь оказываются необходимыми два усилителя с синхронным детектором для того, чтобы восстановить $I_0\Delta R$ и I_0R . Поскольку I_0R обычно значительно больше, чем $I_0\Delta R$, следует принимать меры во избежание насыщения резонансного усилителя, который измеряет модулированный сигнал I_0R . Это можно осуществить с помощью фильтров с высоким коэффициентом подавления.

Для получения отношения $I_0\Delta R$ и I_0R используется ряд методов. Сконструировать электронную схему, которая осуществляла бы такое деление [183], особенно при условии требования линейности в широкой области, не так просто. В работе [78] описывается система, в которой сигналы от усилителей подаются на два логарифмических преобразователя и с выходов преобразователей на дифференциальный усилитель, так что в результате получается сигнал, пропорциональный $\log(\Delta R/R)$.

В работе [71] описывается недорогая и простая система, осуществляющая деление сигналов от фотоумножителей. Основной конструкцией является следящая система, которая меняет приложенное к фотоумножителю высокое напряжение таким образом, что постоянный выход сохраняет постоянную величину. Если поддерживать постоянный выход равным 1 В , то сигнал на выходе синхронного усилителя, измеряющего модуляцию, будет равен $\Delta R/R$. Если эталонное напряжение имеет произвольную величину, то $\Delta R/R$ получают путем умножения на соответствующий коэффициент. Высокое напряжение меняется путем подключения следящей системы к потенциометру, включенному как делитель напряжения. Питанием для сервомотора служит разность между эталонным напряжением (1 В) и постоянным выходом. На фиг. 46 приводится схема установки. Можно также употребить следящую систему от старого $x-t$ -самописца. Преимущество этой системы в том, что она позволяет получить линейность в широком диапазоне интенсивностей. Высокое напряжение можно с большим успехом изменять с помощью электронной следящей системы, чем с помощью механической. Схематическое изображение такого устройства приведено на фиг. 47 [184].

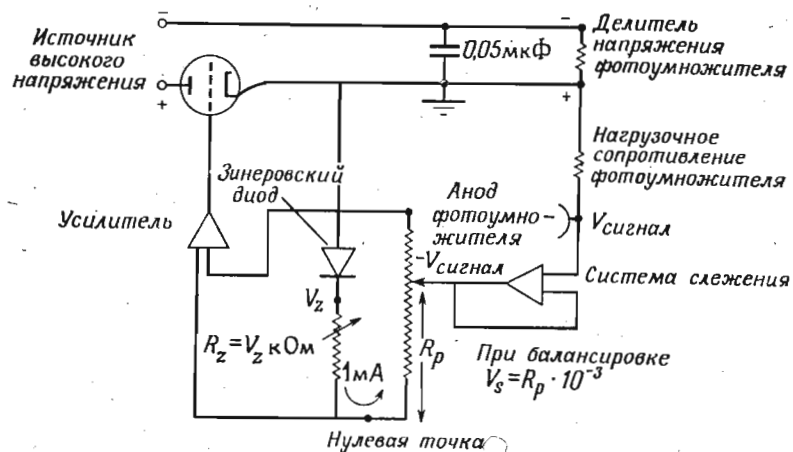
Методы деления сигналов, описанные выше, нельзя применять, если в качестве детекторов используются фотоэлементы PbS и PbSe; при изменении напряжения на фотоэлементе проявляется его инерционность, в результате чего работа следящей системы становится нестабильной. В этом случае можно подсоединять следящее устройство к щели спектрометра [62] (или к питанию лампы накаливания, служащей источником света) так, чтобы выход элемента I_0R поддерживать постоянным.

Энгелер с сотрудниками [65] применил остроумный метод для измерений с линейно поляризованным светом. В пучок поляризо-



Фиг. 46. Схема устройства, применяемого для деления $I_0\Delta R/I_0R$ путем изменения прикладываемого к фотумножителю высокого напряжения.

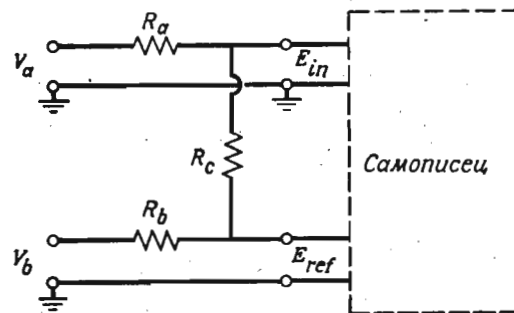
ванного света устанавливался второй поляризатор, который приводился во вращение сервомотором. Интенсивность света



Фиг. 47. Схема электронной следящей системы, выполняющей деление $I_0\Delta R/I_0R$ (по данным К. Х. Андерсона).

поддерживалась на таком уровне, чтобы следящая система была сбалансирована.

Другой простой потенциметрический метод, используемый для получения отношения сигналов (в принципе), основан на том, что стандартная батарея x -t-самописца заменяется сигналом I_0R , снимаемым с усилителя постоянного тока. В большинстве x -t-потенциметров, однако, используются незаземленные батареи. Если такую батарею заменять сигналом I_0R , то один из концов приходится заземлять. Это приводит к тому, что устройство, балансирующее уход нуля в самописце, не работает [185] и, следовательно, могут регистрироваться значения $\Delta R/R$ только одного знака. Это можно исправить, использовав цепь, схематически изображенную на фиг. 48. Смещение пера пропорцио-



Фиг. 48. Регистрирующая следящая система, используемая при измерении отношения сигналов [185].

Такая цепь обуславливает перемещение пера, пропорциональное $A + (V_a/V_b)$ (A — смещение) при условии $R_a \gg R_b$.

нально $A + (V_a/V_b)$, где сдвиг A есть функция от R_c при условии, что $R_a \gg R_b$; условие легко удовлетворяется, если V_a — источник постоянного тока и V_b — источник постоянного напряжения. Такой метод был использован при работе с фотоэлементами.

Для модуляционных экспериментов обычно используется синусоидальная модуляция. Это приемлемо в тех случаях, когда измеряется истинная производная по отношению к ω или ω_g (модуляция напряжения, модуляция длины волны). Однако при модуляции магнитного или электрического поля модуляция не является аналитической функцией модулирующего параметра, и, следовательно, сигнал на выходе является средним выходных сигналов для каждого значения поля в цикле (доминирующими, конечно, являются максимальные значения) даже для малых синусоидальных модуляций. В результате этого структура может размываться, и формы линий и интенсивности трудно интерпретировать. Следовательно, в таких случаях рекомендуется

пользоваться прямоугольными волнами, чтобы измерять действие возмущения, постоянного по времени. Тот факт, что синхронный детектор пропускает только главные синусоидальные компоненты прямоугольной волны, не меняет этого вывода.

§ 12. МОДУЛЯЦИОННЫЕ МЕТОДИКИ И ЗАВИСИМОСТЬ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ ОТ СТАТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

Оптические измерения очень плодотворны для исследования изменений зонной структуры при воздействии внешних статических возмущений. С помощью оптических экспериментов можно изучать изменение энергетических зазоров в зависимости от изменений температуры [33], концентрации примесей [187], под действием гидростатического давления [53], одноосного напряжения [160], изменение энергетических зазоров смешанных кристаллов в зависимости от концентрации компонент [186]. Коэффициенты, характеризующие изменение энергетических зазоров по отношению к внешним параметрам, очень часто служат критерием при идентификации переходов [53]. На первый взгляд может показаться, что модуляционные методы дают хорошую возможность определения этих коэффициентов [188]. Однако, в то время как точное определение величины статического возмущения не представляет затруднений, калибровка величины синусоидального напряжения зачастую далеко не так проста. Такие трудности возникают в экспериментах с температурной модуляцией и модуляцией напряжения, создаваемого ультразвуковым датчиком. Их можно, однако, обойти, используя модуляционные методы для усиления и заострения структуры вблизи критической точки в условиях приложения к образцу статического возмущения и исследуя таким образом изменение величины энергетического зазора под действием этого возмущения. Балслев [67] использовал метод модуляции длины волны света и статическое одноосное напряжение для определения величины деформационного потенциала; он также комбинировал модулированное напряжение (чтобы заострить структуру) и статическое напряжение (чтобы сместить максимумы) [189]. Электромодуляция была успешно применена для исследования зависимости изменения энергетических зазоров в системе твердых растворов от их состава [190] и зависимости энергетических зазоров от концентрации примесей [71].

Рядом авторов [191] с помощью модуляционных методов были получены значения температурных коэффициентов энергетических зазоров. Использование модуляционных методов для исследования изменения энергетических зазоров под воздействием статических возмущений будет обсуждаться в гл. VIII.

Приложение сильного магнитного поля к твердому телу резко сказывается на его оптических спектрах. Вблизи критических точек могут возникнуть осцилляции оптических параметров вследствие появления уровней Ландау [57, 58]. Изучение этих осцилляций в статических оптических спектрах позволяет получить очень точные значения энергетических зазоров, эффективных масс и g -факторов [192]. Использование большого модулирующего магнитного поля создает серьезные трудности, так как оно сильно воздействует на приемники света (в частности, на фотумножители). Эта проблема может быть решена только путем тщательного экранирования приемника, поэтому в литературе пока что нет данных об экспериментах с магнитной модуляцией [193]¹⁾. Различного рода модуляционные методы, используемые совместно со статическим магнитным полем, позволяют резко усилить магнетооптическую структуру. Для измерения эффективных масс, энергетических зазоров и g -факторов ряда полупроводников были успешно применены методы магнетозлектроотражения [70], магнетопьезоотражения [69], магнетопьезоотражения [127, 194]. Эти эксперименты будут обсуждаться в гл. VIII.

§ 13. АНАЛИЗ КРАМЕРСА—КРОНИГА

Модуляционный спектр отражения можно интерпретировать с помощью соотношений (8.9), если известны оптические параметры кристалла и ход $\Delta\epsilon_r$ и $\Delta\epsilon_i$ [149]; однако обычно более желательно провести анализ Крамерса—Кронига [71, 91, 178] функции $\Delta R/R$ и получить из него $\Delta\epsilon_r$ и $\Delta\epsilon_i$. Первый метод заключается в построении спектра $\Delta R/R$ с использованием известных величин β_r и β_i (последние обычно определяются путем анализа Крамерса—Кронига спектра отражения при нормальном падении) и теоретически рассчитанных форм линий $\Delta\epsilon_r$ и $\Delta\epsilon_i$. Таким образом, этот метод предполагает априори знание форм линий $\Delta\epsilon_r$ и $\Delta\epsilon_i$ [149]. Анализ Крамерса—Кронига функции ΔR позволяет получить формы линий $\Delta\epsilon_r$ и $\Delta\epsilon_i$ непосредственно из экспериментальных данных и, таким образом, дает больше информации для теоретического анализа; как $\Delta\epsilon_r$, так и $\Delta\epsilon_i$ должны согласоваться с теоретическими формами линий. Наличие двух спектров для сравнения ($\Delta\epsilon_r$ и $\Delta\epsilon_i$) часто позволяет сделать окончательный вывод при выборе возможной формы линии, т. е. решает вопрос о типе критической точки.

В результате анализа Крамерса—Кронига функции $\Delta R/R$ мы получаем модуляцию $\Delta\theta$ фазового угла θ [см. выражение (8.6)].

¹⁾ Было установлено, что модуляция магнитным полем эквивалентна модуляции, производимой светом с правой круговой поляризацией.

Так как $\Delta\theta$ мало, используется дифференциальная форма выражения (8.7):

$$\Delta\theta(\omega) = \frac{\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \left[\left(\frac{\Delta R(\omega')}{R(\omega')} - \frac{\Delta R(\omega)}{R(\omega)} \right) d\omega' / (\omega'^2 - \omega^2) \right]. \quad (13.1)$$

Интеграл в (13.1) вычисляется с помощью компьютера, как это обсуждалось в § 8. Для определения значений $\Delta R/R$ вне экспериментального диапазона проводится экстраполяция. Однако вследствие большой остроты линий в спектре $\Delta R/R$ вклад экстраполированной области в $\Delta\theta$ не вносит особенностей и обычно ограничен областью в непосредственной близости от критической точки. Таким образом, экстраполяция не является необходимой (исключения составляют спектры металлов в области низких частот; см. § 3). Функции $\Delta\epsilon_r$ и $\Delta\epsilon_i$ определяются следующими выражениями [71, 178]:

$$\begin{aligned} \Delta\epsilon_r &= \frac{n_r}{2n_L} (n_r^2 - n_L^2 - 3n_i^2) \frac{\Delta R}{R} + \frac{n_i}{n_L} (3n_r^2 - n_L^2 - n_i^2) \Delta\theta, \\ \Delta\epsilon_i &= \frac{n_i}{2n_L} (3n_r^2 - n_L^2 - n_i^2) \frac{\Delta R}{R} + \frac{n_r}{n_L} (3n_i^2 + n_L^2 - n_r^2) \Delta\theta, \end{aligned} \quad (13.2)$$

где n_r и n_i — действительная и мнимая части коэффициента преломления и n_L — действительный коэффициент преломления прозрачной среды, окружающей образец. Для большинства методик $n_L = 1$, однако в ряде случаев (метод электроотражения, в котором используется электролит) $n_L > 1$. В этих случаях соотношение (8.6) может оказаться неверным, однако можно показать, что соотношение (13.2) обычно еще применимо [91].

МОДУЛЯЦИЯ ДЛИНЫ ВОЛНЫ СВЕТА

§ 14. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

Применение модуляции длины волны света привлекло большое внимание в молекулярной спектроскопии [195—197], так как мультиплетную структуру значительно легче обнаружить в дифференциальном спектре, чем в соответствующем обычном. Например, структура, проявляющаяся лишь в виде изменения наклона в обычном оптическом спектре, проявляется как ступенька в спектре первой производной и как максимум во второй. На фиг. 49 в качестве примера приводится обычный спектр поглощения CO_2 (дублет 4,25 и 4,28 мкм), а также спектры первой и второй производных, полученные Колье и Синглтоном [195]. В то время как в обычном спектре для обнаружения дублета требуется весьма тренированный глаз, в спектре первой производной и тем более во второй дублет разрешается очень хорошо.

Ряд систем, предложенных для получения дифференциальных спектров с помощью модуляции длины волны [195, 196], содержит цифровое или аналоговое вычислительное устройство, которое производит дифференцирование по времени, в то время как длина волны линейно меняется по времени. Таким образом, эти системы избавлены от недостатка модуляционных схем с фазочувствительным детектированием — большой чувствительностью их к шумам. Действие этих систем в принципе эквивалентно измерению производной по имеющемуся недифференциальному спектру. Эти схемы не будут здесь обсуждаться детально.

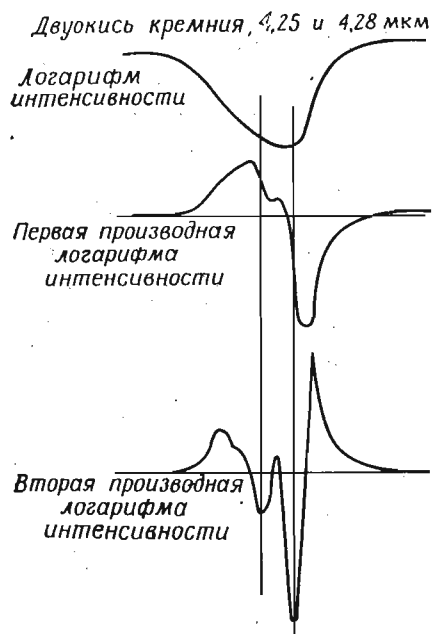
Для получения дифференциального спектра методом модуляции длины волны требуется монохроматический пучок с модулированной длиной волны. В литературе описывается ряд способов получения монохроматического света с модулированной длиной волны [67, 198, 199]. В некоторых из этих методов осуществляются механические колебания входной или выходной щели [67] или, что эквивалентно предыдущему, колебания зеркала внутри монохроматора [198]. В любом из этих методов величиной, которую получают непосредственно, является производная от интенсивности света I , отраженного или прошедшего,

по горизонтальному смещению щели x . Производные по длине волны и по частоте имеют вид

$$\frac{dI}{d\lambda} = \frac{dI}{dx} \frac{dx}{d\lambda}, \quad (14.1)$$

$$\frac{dI}{d\omega} = -\frac{2\pi c}{\omega^2} \frac{dI}{dx} \frac{dx}{d\lambda}.$$

Дисперсия $dx/d\lambda$ как функция длины волны обычно известна (для нормального падения, например, $d\lambda/dx \sim \cos \varphi$, где φ — угол между дифрагированным лучом и нормалью к решетке), так что $dI/d\lambda$ и $dI/d\omega$ можно вычислить, пользуясь измеренными значениями dI/dx .



Недавно был предложен [177] оригинальный метод модулирования длины волны монохроматического пучка света. В нем используется эффект параллельного смещения пучка света, падающего под очень малым косым углом на прозрачную плоскопараллельную

Фиг. 49. Спектры первой и второй производных для дублета двуокиси углерода (разрешается в этих спектрах), полученные на дифференциальном спектрометре. Для сравнения приведен спектр обычного поглощения [195].

пластинку. Для получения модуляции длины волны пластинку приводят в колебательное движение вокруг оси, перпендикулярной направлению распространения светового пучка, и помещают внутри монохроматора вблизи входной или выходной щели. В другом методе, основанном на том же эффекте, прозрачная пластинка, расположенная под углом α к направлению светового пучка, вращается вокруг оси, совпадающей с этим направлением [200]. При этом получается периодическое смещение пучка перпендикулярно щели. Это смещение является синусоидальной функцией времени с частотой, равной частоте вращения пластинки, и амплитудой Δx , описываемой уравнением следующего вида:

$$\Delta x = d \sin \alpha \left(1 - \frac{\cos \alpha}{\sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha}} \right), \quad (14.2)$$

где n — коэффициент преломления (действительный) и d — толщина пластинки. Для того чтобы избежать поправок на зависимость n от длины волны, следует для изготовления пластинки выбирать материал с малой дисперсией. Для видимой и ближней ультрафиолетовой областей наилучшим материалом является LiF; его можно использовать также в области вакуумного ультрафиолета до 1100 Å. При использовании вращающейся пластинки надо следить за тем, чтобы не происходило расфокусировки изображения щели и соответственно потерь в разрешении. Поэтому ее следовало бы помещать перед решеткой или призмой монохроматора. Более удобно, однако, помещать ее перед щелью, где пучок меньше. Возникающие при этом потери в разрешении могут быть малыми для малых амплитуд модуляции, при условии что апертура монохроматора не очень велика. При использовании вращающейся пластинки, кроме модуляции по длине волны, возникает также модуляция по интенсивности. Эта модуляция находится не в фазе с модуляцией по длине волны и может быть в принципе исключена.

Как уже указывалось в гл. II, структура в I_0 (постоянный сигнал детектора) представляет собой серьезную проблему при съемке дифференциальных спектров с использованием модуляции длины волны света. Эта структура обусловлена главным образом спектральным распределением интенсивности света в источнике; кроме того, причинами ее могут быть спектральная зависимость чувствительности детектора или поглощение оптической системы, например поглощение CO_2 или паров воды в инфракрасной области. Влияние этих факторов может быть уменьшено, если использовать двухлучевые схемы и измерять производную величины I/I_0 , однако небольшие ошибки в балансе двух пучков (разница оптических путей, различные коэффициенты отражения зеркал и т. п.) могут послужить причиной того, что I_0 будет иметь достаточно сильную остаточную структуру. Таким образом, метод модуляции длины волны света практически применим тогда, когда структура в I_0 шире, чем изучаемая структура; он применяется главным образом для исследования резкой структуры, связанной с экситонными переходами вблизи нижайшего энергетического зазора [67, 177].

Перейдем к вопросу об ошибках, возникающих в дифференциальных измерениях вследствие конечных значений амплитуды модуляции и ширины полосы спектрометра. Решение проблемы конечных значений амплитуды модуляции применимо и для других форм модуляции. Положим, что частота на выходе монохроматора описывается равенством (10.3), и запишем интенсивность I отраженного сигнала (то же при изменении пропускания [176]) в следующем виде:

$$I(\omega) = R(\omega) I_0(\omega) = R[\omega_0 + (\Delta\omega) \cos \Omega t] I_0[\omega_0 + (\Delta\omega) \cos \Omega t]. \quad (14.3)$$

Для простоты предполагаем, что I_0 не имеет структуры или измеряется непосредственно по двухлучевой схеме. Разложение R в ряд по степеням $(\Delta\omega) \cos \Omega t$ приводит к следующему выражению (до третьей степени $\Delta\omega$):

$$\begin{aligned} R &= R(\omega_0) + \left(\frac{dR}{d\omega}\right)_{\omega_0} (\Delta\omega) \cos \Omega t + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2R}{d\omega^2}\right)_{\omega_0} (\Delta\omega)^2 \cos^2 \Omega t + \\ &\quad + \frac{1}{6} \left(\frac{d^3R}{d\omega^3}\right)_{\omega_0} (\Delta\omega)^3 \cos^3 \Omega t + \dots \\ &= R(\omega_0) + \frac{1}{4} \left(\frac{d^2R}{d\omega^2}\right)_{\omega_0} (\Delta\omega)^2 + \left[\left(\frac{dR}{d\omega}\right)_{\omega_0} + \frac{1}{8} \left(\frac{d^3R}{d\omega^3}\right)_{\omega_0} (\Delta\omega)^2\right] \times \\ &\quad \times (\Delta\omega) \cos \Omega t + \frac{1}{4} \left(\frac{d^2R}{d\omega^2}\right)_{\omega_0} (\Delta\omega) \cos 2\Omega t + \frac{1}{24} \left(\frac{d^3R}{d\omega^3}\right)_{\omega_0} \times \\ &\quad \times (\Delta\omega)^3 \cos 3\Omega t + \dots \end{aligned} \quad (14.4)$$

Из уравнений (14.4) видно, что амплитуда модуляции отражения при основной частоте равна $(dR/d\omega)_{\omega_0}$ только для малых амплитуд модуляции. Для больших амплитуд появляются поправки, пропорциональные третьей производной от R . Экспериментально измеряется величина, равная отношению модуляции при основной частоте к постоянной компоненте R :

$$\frac{\Delta R(\omega)}{\langle R \rangle} = \frac{R'}{R} \left[1 + \left(\frac{R'''}{8R'} - \frac{R''}{4R} \right) (\Delta\omega)^2 \right] \Delta\omega, \quad (14.5)$$

где R' , R'' , R''' — производные от R , вычисленные при частоте ω_0 . Для того чтобы получить «истинный» дифференциальный спектр, следует сохранять $\Delta\omega$ достаточно малым, так чтобы поправочными членами в (14.5) можно было бы пренебречь. Для линии, возникающей вблизи особенности типа $(\omega - \omega_g)^{1/2}$, это невозможно, однако такая теоретическая линия на практике не существует: особенность изменена за счет уширения и за счет спектральной ширины светового пучка. Рассмотрим далее вопрос о влиянии спектральной ширины пучка света на дифференциальный спектр. Положим, что все частоты между $\omega_0 - \delta\omega$ и $\omega_0 + \delta\omega$ содержатся в световом пучке с равным весом. Для очень малых $\delta\omega$ измеряемая величина будет описываться следующим выражением:

$$\begin{aligned} \int_{\omega_0 - \delta\omega}^{\omega_0 + \delta\omega} R'(\omega) d\omega \int_{\omega_0 - \delta\omega}^{\omega_0 + \delta\omega} R(\omega) d\omega &= \frac{R' + \frac{1}{6} R'' (\delta\omega)^2}{R + \frac{1}{6} R'' (\delta\omega)^2} = \\ &= \frac{R'}{R} \left[1 + \frac{1}{6} \left(\frac{R'''}{R'} - \frac{R''}{R} \right) (\delta\omega)^2 \right]. \end{aligned} \quad (14.6)$$

Из выражения (14.6) видно, что конечная спектральная ширина пучка света $\delta\omega$ приводит к появлению поправок порядка $(\delta\omega)^2$. Эти поправки аналогичны поправкам, возникающим вследствие конечных размеров амплитуды модуляции [равенство (14.5)]. Таким образом, с точки зрения поддержания на должном уровне отношения сигнал—шум и разрешения наиболее разумным будет сохранять амплитуду модуляции и спектральную ширину щели приблизительно одинаковыми¹⁾.

§ 15. ФОРМЫ ЛИНИИ

Рассмотрим вопрос о форме линий в дифференциальных спектрах, получаемых путем модуляции длины волны света, для некоторых типичных структур в оптических спектрах твердых тел. Для начала рассмотрим асимметрично уширенную экситонную линию, описываемую выражениями (7.4)—(7.6). Диэлектрическая проницаемость может быть написана в следующем виде:

$$\begin{aligned} \epsilon_r - 1 &\sim \Gamma^{-1} (F_1 - 2\mathcal{A}F_2), \\ \epsilon_i &\sim \Gamma^{-1} (F_2 + 2\mathcal{A}F_1), \end{aligned} \quad (15.1)$$

где

$$F_1 = \frac{-W}{W^2 + 1}, \quad F_2 = \frac{1}{W^2 + 1}$$

и

$$W = \frac{\omega - (\omega_g + \Delta_i)}{\Gamma/2}.$$

Соотношения (15.1) позволяют выразить ϵ_r и ϵ_i через лоренцевы функции F_1 и F_2 приведенной частоты W . Параметр асимметричного уширения \mathcal{A} обычно мал. Из спектра, полученного путем модуляции длины волны, находим

$$\begin{aligned} \frac{d\epsilon_r}{d\omega} &\sim \Gamma^{-2} [F_1' - 2\mathcal{A}F_2'], \\ \frac{d\epsilon_i}{d\omega} &\sim \Gamma^{-2} [F_2' + 2\mathcal{A}F_1']. \end{aligned} \quad (15.2)$$

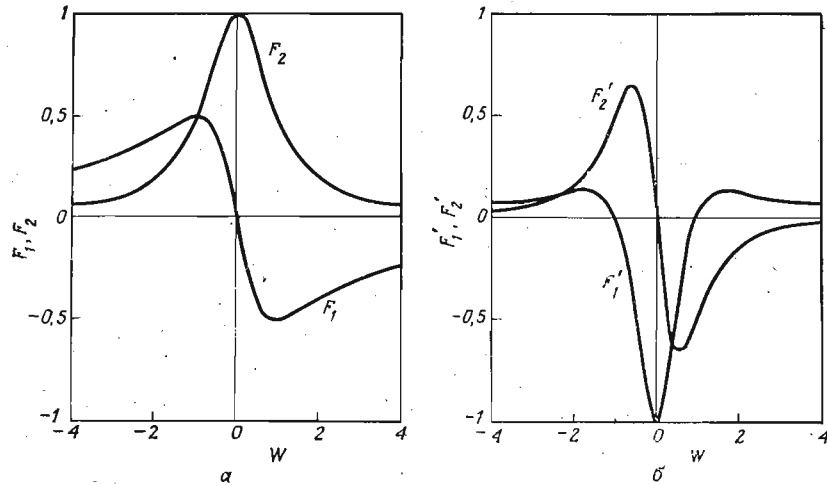
На фиг. 50 нанесены функции $F_1(W)$, $F_2(W)$, $F_1'(W)$ и $F_2'(W)$. Структура функции $\Delta R/R$, полученной из дифференциального

¹⁾ Дифференциальный спектр, записанный при модуляции длины волны света, дает существенный выигрыш в соотношении сигнал—шум по сравнению с численным дифференцированием спектра, полученного обычным образом, при том условии что частота модуляции сильно превышает эффективную частоту шумового спектра. — *Прим. ред.*

спектра отражения, обычно совпадает со структурой ΔR , так как она обычно значительно резче, чем структура в R . Вблизи экситонной линии, описываемой выражением (7.5) (предполагается, что на экситон приходится только малая часть полной силы осциллятора системы), имеем

$$\frac{\Delta R}{R} \sim \Gamma^{-2} [F_1'(\beta_r + 2\mathcal{A}\beta_i) + F_2'(\beta_i - 2\mathcal{A}\beta_r)], \quad (15.3)$$

где β_r и β_i определяются выражениями (8.9). Вблизи наименьшего края собственной полосы $\beta_i \approx 0$ и структура, наблюдаемая



Фиг. 50. а — лоренцевы функции $F_1(W)$ и $F_2(W)$; б — их производные $F_1'(W)$ и $F_2'(W)$.

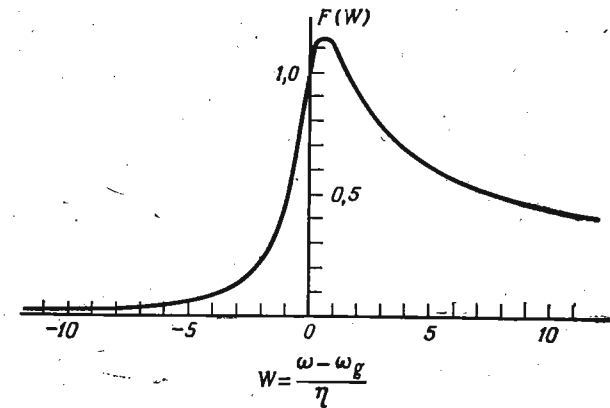
в модуляционном спектре отражения, соответствует почти полностью структуре в ε_r .

Рассмотрим далее дифференциальный спектр трехмерных критических точек типа квадратного корня, которые обсуждались в § 4. Эти критические точки возникают вблизи прямых разрешенных краев и вблизи непрямых экситонных краев (§ 6, г). Будем рассматривать особенность типа квадратного корня в общем виде с учетом уширения [см. (7.26)]. Если параметр уширения η мал ($\eta \ll \omega_g$), основной вклад в дифференциальные спектры будет получаться от члена $(\omega_g - \omega - i\eta)^{1/2}$ в уравнении (7.26); этот вклад при $\eta \rightarrow 0$ будет проявляться как особенность, в то время как остальные члены ведут себя нормально. Вводя приведенную

частоту $W = (\omega - \omega_g)/\eta$ для критической точки типа M_0 , получаем [126, 201] следующие выражения:

$$\begin{aligned} \frac{d\varepsilon_r}{d\omega} &\sim \operatorname{Re} \left[\frac{1}{2} (\omega + i\eta)^{-2} (\omega_g - \omega - i\eta)^{-1/2} \right] = \\ &= \frac{1}{2} \eta^{-1/2} [W^2 + 1]^{-1/2} [(W^2 + 1)^{1/2} - W]^{1/2} = \\ &= \frac{1}{2} \eta^{-1/2} F(-W), \end{aligned} \quad (15.4)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\varepsilon_i}{d\omega} &\sim \operatorname{Im} \left[\frac{1}{2} (\omega + i\eta)^{-2} (\omega_g + \omega - i\eta)^{-1/2} \right] = \\ &= \frac{1}{2} \eta^{-1/2} [W^2 + 1]^{-1/2} [(W^2 + 1)^{1/2} + W]^{1/2} = \\ &= \frac{1}{2} \eta^{-1/2} F(W). \end{aligned}$$



Фиг. 51. Функция $F(W) = [(W^2 + 1)^{1/2} + W]^{1/2} (W^2 + 1)^{-1/2}$, определяющая форму линий дифференциальных спектров вблизи прямых разрешенных краев [201].

(Зависимостью множителя $(\omega + i\eta)^{-2}$ от частоты для $\eta \ll \omega_g$ можно пренебречь.) На фиг. 51 приводится универсальная функция $F(W)$ (из работы Батца [201, фиг. 18.3]).

Дифференциальные спектры вблизи трехмерных критических точек любого типа можно также выразить посредством функций $F(W)$. В табл. V приводятся соответствующие выражения. Производные по ω_g получаются путем перемены знака на противоположный у соответствующих производных табл. V.

Для $\eta \rightarrow 0$ функция $\eta^{-1/2} F[(\omega - \omega_g)/\eta]$ переходит в $(\omega - \omega_g)^{-1/2}$, что и следовало ожидать.

Таблица V

Производные $d\epsilon_r/d\omega$ и $d\epsilon_i/d\omega$ для четырех типов трехмерных критических точек (разрешенные переходы) в представлении функции $F(W)$, изображенной на фиг. 51 [201]

Тип критической точки	$2\eta^{1/2}d\epsilon_r/d\omega$	$2\eta^{1/2}d\epsilon_i/d\omega$
M_0 (минимум)	$F(-W)$	$F(+W)$
M_1 (седловая точка)	$-F(+W)$	$F(-W)$
M_2 (седловая точка)	$-F(-W)$	$-F(+W)$
M_3 (максимум)	$F(+W)$	$-F(-W)$

§ 16. РЕЗУЛЬТАТЫ

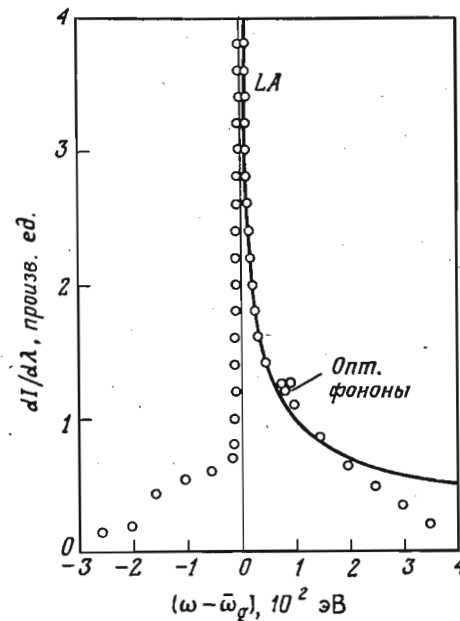
Количество исследований, проведенных на кристаллах с помощью метода модуляции длины волны света, не очень велико, видимо, из-за общепризнанного факта, что этот метод практически применим лишь для изучения острой структуры.

На фиг. 52 приводится модуляционный спектр пропускания, полученный Балслевым [67] для германия при 80 К. Основной максимум (при 0,761 эВ) соответствует непрямым переходам с испусканием продольного акустического фонона (L — точка ЗБ). Под экспериментальные значения подогнана кривая, соответствующая особенностям в ϵ_i типа квадратного корня [$d\epsilon_i/d\omega \sim (\omega - \omega_g)^{-1/2}$ для $\omega > \omega_g$, $d\epsilon_i/d\omega = 0$ для $\omega < \omega_g$]. Особенность такого типа ожидается в случае поглощения не прямых экситонов (§ 6, г). Оцененное Балслевым уширение при 0,7 мэВ обусловлено, по-видимому, инструментальным разрешением и амплитудой модуляции, так что аппроксимация функцией $F(W)$ (фиг. 51) не производилась. Была определена энергия соответствующего LA фонона, которая оказалась равной 0,026 эВ [202]. Наблюдалась также слабая структура, которая, по-видимому, обусловлена LO (0,030 эВ) и TO (0,034 эВ) фононами. Была оценена энергия связи экситона, которая оказалась равной приблизительно 5 мэВ [67]¹⁾.

¹⁾ Как показали исследования $d\epsilon/d\omega$ спектров германия с улучшенным разрешением [461], наиболее интенсивный максимум LA имеет дублетную структуру, расстояние между компонентами составляет $0,8 \pm 0,1$ мэВ. Такая структура пика обусловлена расщеплением основного состояния экситона вследствие анизотропии эффективной массы электрона и вырождения верхней валентной зоны в германии.

В той же работе по спектрам второй производной $d^2\epsilon/d\omega^2$ была исследована структура непрямого поглощения в области запрещенных переходов с участием TA фонона. Запрещенные не прямые переходы дают в спектрах поглощения слабую особенность [17] $\epsilon_i \sim (\omega - \omega_i)^{3/2}$, которая в спектре пер-

На фиг. 53 демонстрируются результаты для кремния (непрямой край), также полученные Балслевым [67]. Максимум обусловлен образованием не прямых экситонов с испусканием поперечных оптических фононов (0,058 эВ) [202]. Главный пик описывался с помощью функции $F(W)$ (фиг. 51) с параметром уширения $\eta = 0,0012$ эВ. Этот параметр уширения аналогичен параметру, использованному Макфарланом с сотрудниками [22], однако он отличается от параметра, упомянутого в работе Балслева [67], видимо, из-за различий в определении параметра.



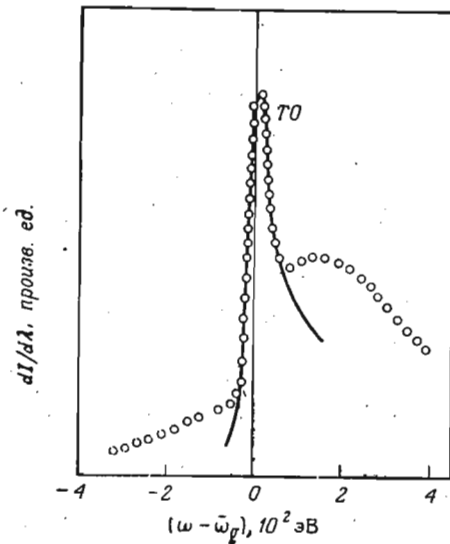
Фиг. 52. Спектр пропускания германия при 80 К, полученный модуляцией длины волны вблизи непрямого края поглощения [67].

Положение пика соответствует энергии $\omega_g = \omega_g - \omega_{\text{экс}} + \omega_{\text{фон}} = 0,761$ эВ. Сплошная кривая соответствует теоретической подгонке к экспериментальным данным с помощью функции $(\omega - \omega_g)^{-1/2}$.

вой производной преобразуется лишь в особенность типа квадратного корня $d\epsilon/d\omega \sim (\omega - \omega_i)^{1/2}$. Резкое проявление таких переходов следует ожидать только в спектре второй производной $d^2\epsilon_i/d\omega^2 \sim (\omega - \omega_i)^{-1/2}$. В эксперименте для выделения второй производной осуществлялось детектирование сигнала приемника на удвоенной частоте модуляции: согласно (14.4) выделяемый сигнал в этом случае пропорционален $d^2I/d\omega^2$ — второй производной интенсивности света, прошедшего через кристалл.

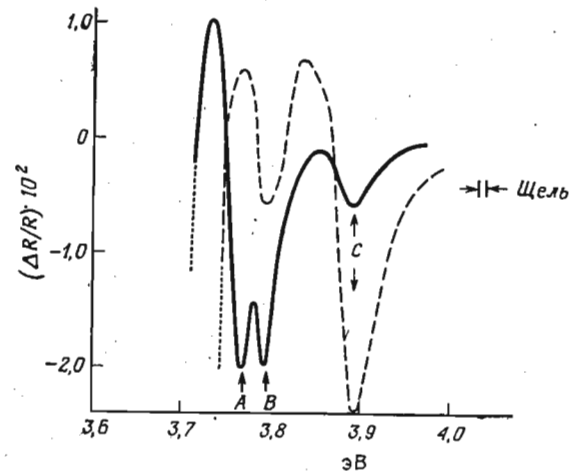
В спектрах $d^2\epsilon/d\omega^2$ было обнаружено два максимума, соответствующих переходам в основное (с $n=1$) и возбужденное (с $n=2$) состояние экситона. В результате была экспериментально определена энергия связи непрямого экситона в германии $E_{\text{ex}} = 3,6 \pm 0,3$ мэВ.

Этот пример показывает, что увеличение порядка дифференциального спектра способствует более яркому проявлению структуры спектров и позволяет методом модуляции длины волны исследовать довольно слабые особенности обычных спектров. — Прим. ред.



Фиг. 53. Спектр пропускания кремния при 80 К, полученный модуляцией длины волны, вблизи непрямого края поглощения [67].

Особенность соответствует поглощению непрямого экситона с испусканием ТО фонона. Подгонка к экспериментальным данным (сплошная кривая) произведена с помощью функции $F[(\omega - \omega_g)/\eta]$ с параметром уширения $\eta = 1,2$ мэВ.



Фиг. 54. Спектр отражения ZnS со структурой вюрцита при комнатной температуре (297 К), полученный модуляцией длины волны [177].

Точечная кривая соответствует отражению от задней грани кристалла (толщина пленки ~ 30 мкм), сплошная кривая соответствует E||C, пунктирная кривая соответствует E||C.

В гл. VIII будет обсуждаться расщепление пиков, соответствующих непрямому экситону (фиг. 52 и 53), под действием одноосного напряжения.

На фиг. 54 приводится измеренный Дрюсом [177] дифференциальный спектр, полученный модуляцией длины волны, вблизи основного края E_0 сульфида цинка со структурой вюрцита при комнатной температуре для двух направлений поляризации падающего света. Пунктирная кривая представляет собой спектр отражения от второй грани кристалла (вещество прозрачно в исследуемой области длин волн). Вклад от света, отраженного от второй грани кристалла, в спектр модуляционного отражения может быть весьма значительным в области ниже основного края поглощения. Этот вклад можно уменьшить путем грубой шлифовки второй грани кристалла или используя кристалл в форме клина, однако от него редко удается избавиться полностью. Этот вклад обычно содержит модулированное поглощение ($\Delta\epsilon_i$) вторично отраженного пучка. На фиг. 54 наблюдаются три максимума, обозначенные A, B и C. Форму линий довольно трудно идентифицировать благодаря частичному перекрытию этих максимумов, однако можно ожидать, что спектр будет иметь форму $F'_1(W)$, изображенную на фиг. 50, так как отражение вблизи края E_0 определяется главным образом (при комнатной температуре) действительной частью ϵ_r диэлектрической проницаемости. Таким образом, с хорошим приближением можно считать, что энергия соответствующих экситонных пиков должна соответствовать значениям, обозначенным стрелками, т. е. $\omega_A = 3,770$ эВ, $\omega_B = 3,797$ эВ и $\omega_C = 3,895$ эВ. Расщепление $\omega_B - \omega_A$, равное $\omega_{BA} = 27$ мэВ, обусловлено, по-видимому, гексагональным орбитальным кристаллическим полем; расщепление $\omega_{CB} = 98$ мэВ обусловлено спин-орбитальным взаимодействием. Величины этих расщеплений, измеренные при комнатной температуре, находятся в согласии с предыдущими данными [203], измеренными с меньшей точностью, а также с низкотемпературными измерениями [204] ($\omega_{CB} = 97$ мэВ при 77 К).

ТЕМПЕРАТУРНАЯ
МОДУЛЯЦИЯ

Таблица VI

Производные $d\epsilon_r/d\eta$ и $d\epsilon_i/d\eta$ для четырех типов трехмерных критических точек (разрешенные переходы) в представлении универсальной функции $F(W)$, изображенной на фиг. 51

Тип критической точки	$2\eta^{1/2}d\epsilon_r/d\eta$	$2\eta^{1/2}d\epsilon_i/d\eta$
M_0 (минимум)	$-F(W)$	$F(-W)$
M_1 (седловая точка)	$-F(-W)$	$-F(W)$
M_2 (седловая точка)	$F(W)$	$-F(-W)$
M_3 (максимум)	$F(-W)$	$F(W)$

§ 17. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

а. Прямые переходы

Влияние изменения температуры на край поглощения (§ 7) проявляется обычно двояким образом: в изменении величины энергетического зазора ω_g (сдвиг края поглощения) и изменении параметра уширения η . Сдвиг края поглощения создает такого же типа особенность (за исключением, может быть, изменения знака), как и в случае модуляции длины волны, так как вблизи критической точки имеем

$$\left(\frac{\partial\epsilon}{\partial T}\right)_{\eta=\text{const}} = \frac{\partial\epsilon}{\partial\omega_g} \frac{\partial\omega_g}{\partial T} = -\frac{\partial\epsilon}{\partial\omega} \frac{\partial\omega_g}{\partial T}. \quad (17.1)$$

Формы линий $\Delta\epsilon_r$ и $\Delta\epsilon_i$ описываются теми же функциями, которые приводятся в табл. V, умноженными на $-(\partial\omega_g/\partial T)$. Величина $(\partial\omega_g/\partial T)$ обычно отрицательная, хотя в некоторых случаях она может быть положительной, например для наименьшего прямого края поглощения халькогенидов свинца [130].

Вклад температурной модуляции параметра уширения η в спектр термомодуляции можно найти с помощью выражения (7.26). Для трехмерной критической точки типа M_0 (для $\eta \ll \omega_g$) получаем следующее выражение:

$$\begin{aligned} \frac{d\epsilon_r}{d\eta} &\sim -\frac{1}{2} \eta^{-1/2} [(W^2+1)^{1/2} + W]^{1/2} [1+W^2]^{-1/2} = \\ &= -\frac{1}{2} \eta^{-1/2} F(W). \end{aligned} \quad (17.2)$$

В табл. VI приводятся выражения для критических точек различного типа, описывающие изменение ϵ_r и ϵ_i за счет модуляции параметра уширения. Они выражаются посредством функции $F(W)$, которая определяет и модуляцию длины волны, и модуляцию энергетических зазоров. Вид этой функции приведен на фиг. 51.

Температурная модуляция, обусловленная сдвигом края поглощения ω_g (что эквивалентно модуляции гидростатического давления), обычно больше, чем модуляция, обусловленная изменением параметра уширения, так как температурные коэффи-

циенты энергетических зазоров имеют величину порядка $4 \cdot 10^{-4}$ эВ/К, в то время как производные от параметра уширения по T обычно близки к постоянной Больцмана ($\sim 10^{-4}$ эВ/К). Таким образом, спектры термомодуляции обычно сходны со спектрами, в которых модулирующий агент воздействует на постоянную решетки (например, дифференциальные спектры, полученные с помощью модуляции гидростатического давления). Это не обязательно выполняется для металлов и сильно легированных полупроводников, в которых переходы осуществляются с уровня Ферми или на него [205] (эти переходы обсуждались в § 9); в данном случае в оптическом спектре может существенно проявляться модуляция уширения распределения Ферми вблизи уровня Ферми.

б. Экситоны

Некоторые из высказанных выше положений применимы также для термомодуляционных спектров экситонов. Поскольку экситоны связаны с краями зоны, модуляция, обусловленная сдвигом ω_g , обычно несколько больше, чем модуляция, связанная с уширением, хотя вкладом последней полностью пренебречь нельзя.

Соответствующее уравнению (15.2) выражение, описывающее вклад за счет модуляции уширения, будет иметь вид

$$\begin{aligned} \frac{d\epsilon_r}{d\Gamma} &\sim \Gamma^{-2} [F'_2 + 2\mathcal{A}F'_1], \\ \frac{d\epsilon_i}{d\Gamma} &\sim \Gamma^{-2} [F'_1 - 2\mathcal{A}F'_2]. \end{aligned} \quad (17.3)$$

Как уже указывалось, параметр \mathcal{A} , описывающий уширение, обычно мал.

в. Плазменный резонанс

Как уже указывалось в § 10, вблизи частоты плазменного резонанса в дифференциальном спектре также может возникать резкая структура. Эта структура может быть обусловлена либо модуляцией плазменной частоты ω_p , либо модуляцией параметра уширения ω_τ [см. уравнение (3.4)]. Температурная модуляция ω_p может возникать либо за счет теплового расширения (ω_p^2 пропорционально электронной плотности), либо за счет зависимости эффективной массы m^* от температуры. В полупроводниках с малой шириной запрещенной зоны, таких, например, как InSb, эффективная масса может сильно зависеть от температуры [206]. В таких случаях эффект модуляции массы может подавлять эффект концентрации носителей. В тех случаях, когда плазменный резонанс обусловлен полностью заполненными зонами, эффект модуляции массы не будет возникать, так как в этом случае эффективная масса будет массой свободного электрона (§ 2).

Для того чтобы получить качественное представление об ожидаемой форме линии, мы должны рассмотреть случай, когда параметр уширения мал по сравнению с плазменной частотой. Тогда диэлектрическая проницаемость в первом порядке по η/W [см. (3.4)] может быть представлена в следующем виде:

$$\epsilon_r = \epsilon_L \left(1 - \frac{1}{W^2}\right); \quad \epsilon_i = \left(\frac{\epsilon_L}{W^3}\right) \eta, \quad (17.4)$$

где $W = \omega/\omega_p$ — приведенная частота, $\eta = \omega_\tau/\omega_p$ — приведенный параметр уширения и ϵ_L — низкочастотная диэлектрическая проницаемость решетки. Для того чтобы получить модуляционный спектр отражения, мы должны оценить производные от отражения по ω_p , т. е. по W , и по η . Если записать изменения в отражении в виде линейной комбинации $\Delta\epsilon_r$ и $\Delta\epsilon_i$ с коэффициентами β_r и β_i , то будет видно, что структура в ΔR обусловлена структурой в β_r и β_i (в противоположность рассмотренным выше случаям пп. а и б, где функции β_r и β_i при частоте особенности ведут себя нормально). Производная от отражения по частоте ω или по плазменной частоте ω_p может быть получена из следующего выражения:

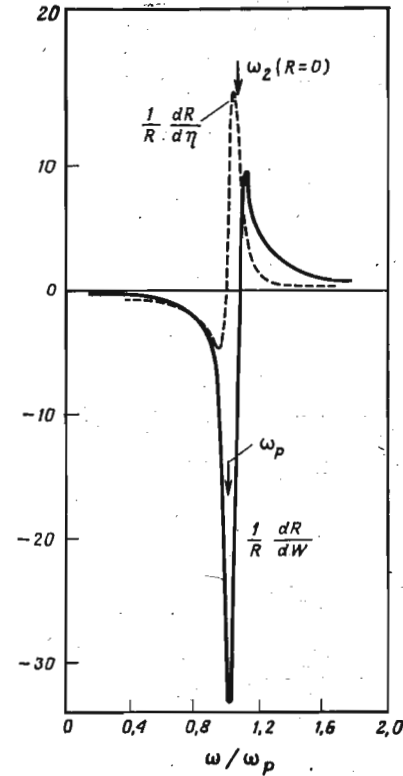
$$\frac{dR}{dW} = A [2n_r(n_r^2 - 3n_i^2 - 1) + 3\left(\frac{\eta}{W}\right)n_i(n_i^2 - 3n_r^2 + 1)], \quad (17.5a)$$

где

$$A = \frac{3\epsilon_L}{W^3 [(n_r + 1)^2 + n_i^2]^2 (n_r^2 + n_i^2)}$$

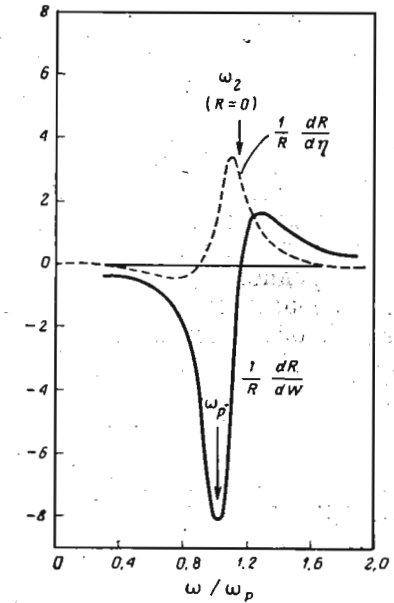
Производная от R по параметру уширения получается из выражения

$$\frac{dR}{d\eta} = An_i(3n_r^2 - n_i^2 - 1). \quad (17.5b)$$



Фиг. 55. Модуляционные спектры отражения в области плазменного резонанса для параметра уширения $\eta=0,1$ [см. соотношение (17.5)].

Функция $(1/R)dR/d\eta$ соответствует модуляции уширения, а $(1/R)dR/dW$ — модуляции плазменной частоты.



Фиг. 56. Модуляционные спектры отражения в области плазменного резонанса для $\eta=0,3$ [см. соотношение (17.5)].

Функция $(1/R)dR/d\eta$ соответствует модуляции уширения, а $(1/R)dR/dW$ — модуляции плазменной частоты.

На фиг. 55 и 56 приводятся функции $(1/R)dR/dW$ и $(1/R)dR/d\eta$ для параметров уширения $\eta=0,1$ и $\eta=0,3$ соответственно при $\epsilon_L=10$. Из графиков видно, что максимум функции $(1/R)dR/dW$ имеет место при частоте, очень близкой к плазменной частоте ($W=1$), в то время как максимум $(1/R)dR/d\eta$ располагается близко к минимуму отражения; модуляция, связанная с потерями, очень сильно воздействует на минимальные значения

отражения, которое должно быть равно нулю при $\eta=0$. Этот вывод имеет общий характер при условии, что параметр потерь η не становится слишком большим: в спектре термоотражения должны появляться два пика обычно противоположных знаков; один из них располагается при частоте, близкой к плазменной, другой близок к частоте, при которой отражение минимально ($\epsilon_r=1$). Таким образом, из положений этих максимумов ω_1 и ω_2 мы можем определить $\omega_p \approx \omega_1$ и $\epsilon_L \approx [1 - (\omega_p^2/\omega_2^2)]^{-1}$, где $\omega_2 > \omega_1$. Параметр потерь можно определить из величины отражения в минимуме:

$$R(\omega_2) \approx \left(\frac{\epsilon_L \omega_p^3 \eta}{4\omega_2^3} \right)^2. \quad (17.6)$$

г. Непрямые переходы

Поскольку сила не прямых переходов зависит от чисел заполнения фононов, то на первый взгляд может показаться, что хорошим способом их наблюдения будет температурная модуляция. Если предположить, что ширина запрещенной зоны не зависит от температуры, то из уравнения (5.1) получим для производной $d\epsilon_i/dT$, обусловленной изменением числа заполнения фононов, следующее выражение [66]:

$$\frac{d\epsilon_i}{dT} = \epsilon_i (1 + f_B) \frac{\omega_{\text{фон}}}{kT^2}. \quad (17.7)$$

Выражение (17.7) выполняется для не прямых переходов с поглощением фононов ($\omega \geq \omega_g - \omega_{\text{фон}}$). Для процессов с испусканием фононов ($\omega \geq \omega_g + \omega_{\text{фон}}$) находим

$$\frac{d\epsilon_i}{dT} = \epsilon_i f_B \frac{\omega_{\text{фон}}}{kT^2}. \quad (17.8)$$

Для комбинации поглощения и испускания фононов ($\omega \geq \omega_g + \omega_{\text{фон}}$) получаем следующее выражение:

$$\frac{d\epsilon_i}{dT} = \epsilon_i (1 + f_B) \left\{ 1 + \frac{(\omega - \omega_g - \omega_{\text{фон}})^2}{2[(\omega - \omega_g)^2 + \omega_{\text{фон}}^2] f_B} \right\}^{-1} \frac{\omega_{\text{фон}}}{kT^2}. \quad (17.9)$$

Из равенств (17.7) — (17.9) видно, что при данном типе модуляции для не прямых переходов теряется основное преимущество модуляционной спектроскопии: спектр определяется изменением ϵ_i , а не ее производной по ω . Заострения структуры не наблюдаются. Из соотношений (17.7) и (17.8), однако, видно, что этот метод может быть использован для выделения структуры, связанной с поглощением фононов при низких температурах (которую

трудно наблюдать в обычных спектрах), по отношению к структуре, связанной с испусканием фононов. Из равенства (17.9) также видно, что $d(\log \epsilon_i)/dT$ постоянно при $\omega \leq \omega_g + \omega_{\text{фон}}$ и отклоняется от линейности (уменьшается) выше этих значений энергии.

Кроме структуры, обусловленной изменением чисел заполнения фононов, в $d\epsilon_i/dT$ проявляется структура, обусловленная температурной модуляцией непрямого края ω_g . Для переходов зона—зона эта структура слаба, так как ей соответствует производная от $(\omega - \omega_g \pm \omega_{\text{фон}})^2$ (только изменение наклона при $\omega_g \pm \omega_{\text{фон}}$). Между тем экситонные эффекты переводят эту слабую особенность в сильную $(\omega - \omega_g)^{-1/2}$ при низких температурах, как было показано в § 6, г.

§ 18. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

Термомодуляция обычно достигается пропусканием модулированного тока вдоль тонкого прямоугольного образца, приклеенного к теплоотводящей поверхности. Для того чтобы упростить анализ, предположим, что температура образца однородна (что в общем верно для тонкого образца с хорошей теплопроводностью) и что повышение средней температуры образца $\langle T \rangle$ по сравнению с температурой теплоотводящей поверхности T_0 значительно больше амплитуды модуляции температуры ΔT . Обозначим через C теплоемкость образца и через Q теплоотдачу в единицу времени и на единичную разность температур между температурой образца и температурой теплоотводящей поверхности T_0 . Изменение температуры образца будет описываться следующим уравнением:

$$C \frac{dT}{dt} = I^2 R - Q(T - T_0), \quad (18.1)$$

где I — сила тока и R — сопротивление образца. Будем рассматривать модулирующий ток в виде прямоугольных импульсов: $I = I_0$ для $0 < t < \tau/2$, $I = 0$ для $\tau/2 < t < \tau$. Так как $T - T_0$ значительно больше амплитуды модуляции, то в уравнении (18.1) в члене, связанном с теплоотдачей, температуру T можно заменить средним значением температуры $\langle T \rangle$. При этом получаем следующие выражения:

$$\begin{aligned} \langle T \rangle - T_0 &= \frac{I^2 R}{2Q}, \\ T - \langle T \rangle &= \frac{I^2 R}{C} \left(t - \frac{1}{4} \tau \right) \quad \text{для } 0 < t < \frac{1}{2} \tau, \\ T - \langle T \rangle &= \frac{I^2 R}{C} \left(\frac{3}{4} \tau - t \right) \quad \text{для } \frac{1}{2} \tau < t < \tau. \end{aligned} \quad (18.2)$$

Для вычисления сигнала при основной частоте $\Omega = 2\pi/\tau$, измеряемой синхронным детектором, получим амплитуду ΔT первой компоненты Фурье разложения в ряд величины $T - \langle T \rangle$ в (18.2). Амплитуда будет иметь вид

$$\Delta T(\Omega) = \frac{2I^2 R \tau}{\pi^2 C}. \quad (18.3)$$

«Эффективность модуляции» γ может быть определена как отношение амплитуды модуляции ΔT к повышению средней температуры:

$$\gamma = \frac{\Delta T}{\langle T \rangle - T_0} = \frac{4Q\tau}{\pi^2 C} = 0,405 \frac{Q\tau}{C}. \quad (18.4)$$

Из (18.4) видно, что эта эффективность уменьшается при увеличении частоты модуляции. Для получения эффективной тепловой модуляции мы должны поддерживать теплоемкость C малой и теплоотдачу Q большой. В наших оценках, однако, теплоотдача ограничивается требованием равномерности температуры образца. Максимально допустимое значение Q в уравнении (18.4) будет равно величине теплопроводности K , деленной на толщину образца (на 1 см^2 поверхности образца). Типичные значения используемых параметров следующие: $K = 0,01 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, $C = 10^{-1} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$, $Q = 1 \text{ Вт} \cdot \text{К}^{-1}$ и $\tau = 4 \text{ тс}$.

Интересно также рассмотреть случай синусоидального модулирующего тока. Для того чтобы получить тепловую модуляцию при основной частоте, надо добавить постоянное смещение. Оптимальные значения γ получаются (как и в случае прямоугольных импульсов) для смещения, равного среднему значению квадратного корня из модулирующего тока $I = I_0 [2^{-1/2} + \cos \Omega t]$. Эффективность γ в этом случае равна

$$\gamma = 2^{1/2} \frac{Q\tau}{2\pi C} = 0,22 \frac{Q\tau}{C}. \quad (18.5)$$

При сравнении (18.4) и (18.5) становится ясным преимущество использования для термомодуляции прямоугольных импульсов: эффективность γ почти в 2 раза больше, чем для синусоидальных волн. Интересно также сравнить эффективность модуляции при основной частоте с эффективностью модуляции на второй гармонике. Легко можно показать, что максимальная эффективность модуляции на второй гармонике получается для чисто синусоидального сигнала без постоянного смещения. Максимальная эффективность равна

$$\gamma(2\Omega) = 0,08 \frac{Q\tau}{C}. \quad (18.6)$$

Мы только что доказали удобство применения возможно более тонкого образца для получения больших значений γ . Однако ми-

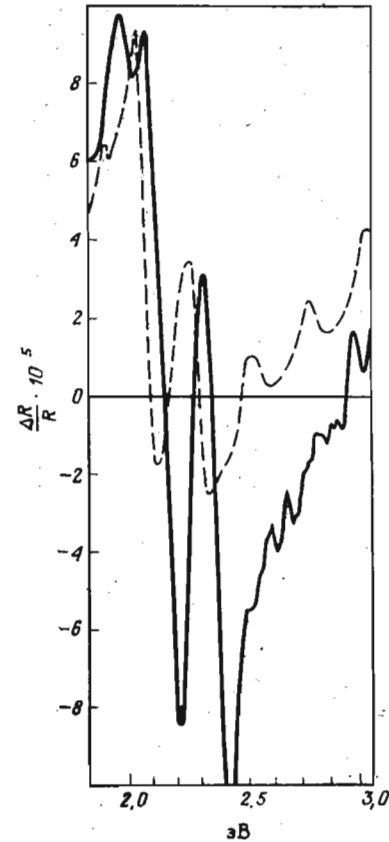
нимальная толщина образца зависит также от типа оптического спектра, модуляцию которого надо получить. Если измеряется модулированное отражение, то образец должен быть достаточно толстым, чтобы обладать свойствами макрокристалла, следовательно, толщина должна удовлетворять условию $d > \lambda_0 / (n_r^2 + n_i^2)^{1/2}$, где λ_0 — длина волны света в вакууме. При измерениях пропускания образец должен быть достаточно толстым, чтобы поглощать значительную часть света, т. е. $d \geq \geq (1/\alpha)$, где α — коэффициент поглощения. Оптимальные толщины для измерения термоотражения лежат в пределах от 0,1 до 1 мкм. Такие образцы можно получить [179, 207] напылением в вакууме. Если необходимо применение шлифованных и полированных образцов, то приходится использовать более толстые кристаллы (10—100 мкм), жертвуя при этом эффективностью модуляции.

§ 19. РЕЗУЛЬТАТЫ

а. Полупроводники

Спектр термоотражения германия был исследован Батцем [64, 126, 201] в области энергий ниже 5 эВ в широком температурном диапазоне. На фиг. 57 показан участок спектра вблизи максимумов отражения E_1 и $E_1 + \Delta_1$ при 90 К. В спектре наблюдаются две сильные s -подобные линии, соответствующие максимумам E_1 и $E_1 + \Delta_1$ в спектре отражения (фиг. 58). Эти максимумы обусловлены переходами в двух критических точках типа M_1 в направлении $[111]$ (Λ) в k -пространстве, расщепленных спин-орбитальным взаимодействием (см. зонную структуру германия на фиг. 29). Пунктирная кривая на фиг. 57 изображает спектр, рассчитанный Батцем в предположении, что модуляция уширения отсутствует (только модуляция края поглощения). Для расчета этого спектра были использованы: кривая, изображенная на фиг. 51; соотношения, приведенные в табл. V; параметры β_r и β_i из соотношения (8.9), соответствующие германию. Хорошее совпадение между рассчитанной и экспериментальной структурой, соответствующей критической точке типа M_1 , подкрепляет эту идентификацию наблюдаемой структуры. Структура M_0 при 1,97 эВ имеет совсем другой вид, и представляется разумным приписать ее критической точке типа M_0 , которая, как видно на фиг. 29, имеет место в L -точке ($L'_3 \rightarrow L_1$) несколько ниже критической точки E_1 . Максимум M_0 (иногда его обозначают e_1) должен сопровождаться другим максимумом, $e_1 + \Delta_1$, обусловленным переходом из отщепленной спин-орбитальным взаимодействием валентной зоны. Этот максимум не наблюдается на фиг. 57, но сведения о нем приводятся рядом авторов

[154, 208]. Однако положения максимумов e_1 и $e_1 + \Delta_1$ указанные различными авторами, не согласуются друг с другом (табл. VII), и нам кажется, что для подтверждения имеющихся данных требуются дальнейшие исследования. Требуется подтверждения также обнаруженная Германом с сотрудниками [209] структура в области 2,5 и 3 эВ, приписываемая им



тремя особенностями типа M_0 , ввиду того что эта структура проявляется почти на уровне шумов.

В работе Батца [201] приводится спектр термоотражения германия вблизи максимума E_2 (4,4 эВ) и в области наименьшего прямого края ($E_0, E_0 + \Delta_0$). При 320 К он приводит следующие значения положений максимумов: $\omega_g(E_0) = 0,76$ эВ и $\omega_g(E_0 + \Delta_0) = 1,06$ эВ.

На фиг. 59 приводится запись спектра термопоглощения германия [201] вблизи прямого края E_0 при комнатной температуре. Структура вблизи 1 эВ может быть обусловлена *непрямыми* переходами между максимумом валентной зоны (фиг. 29) и минимумом зоны проводимости Δ_1 (в направлении [100]). Если эта

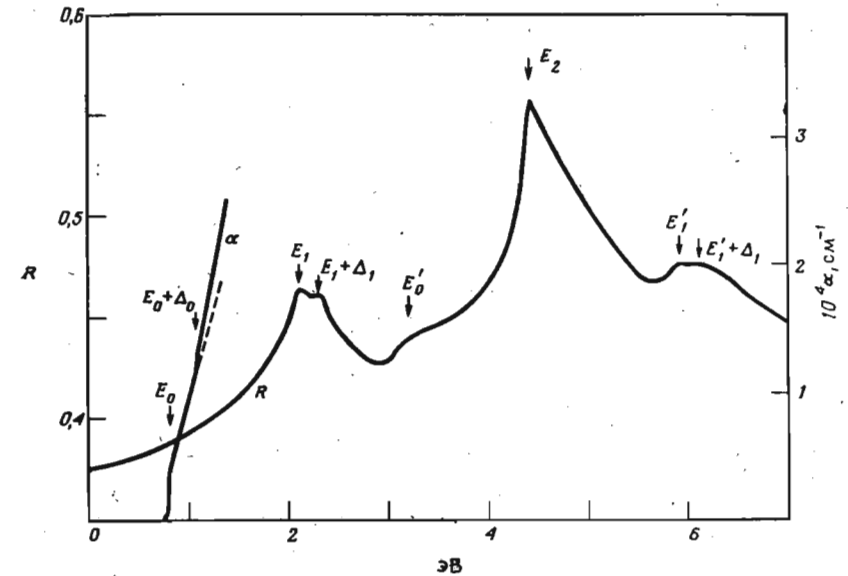
Фиг. 57. Спектр термоотражения германия (запись на самописце) при 90 К [201] и синтезированный спектр (пунктирная кривая) с двумя главными критическими точками M_1 и несколькими точками M_0 .

интерпретация подтвердится, то можно будет считать, что термопоглощение весьма полезно для изучения не прямых переходов, которые перекрываются с прямыми.

На фиг. 60 приводится спектр термопоглощения кремния, измеренный Берглундом [66] при комнатной температуре вблизи наименьшего непрямого края поглощения. Мы приводим кривые изменения функций $d\alpha/dT$ и $d(\ln \alpha)/dT$; неопределенность в измерениях $d(\ln \alpha)/dT$ увеличивается при низких энергиях (малые значения α). Из фиг. 60 видно, что $d(\ln \alpha)/dT$ постоянно при

энергиях, меньших 1,165 эВ, где начинаются переходы, сопровождающиеся испусканием фононов.

На фиг. 59 приводится измеренный Батцем [201] спектр термопоглощения германия при комнатной температуре. В этом спектре функция $d(\ln \alpha)/dT$ также имеет почти плоский участок,



Фиг. 58. Спектр отражения германия при нормальном падении света при комнатной температуре и спектр пропускания вблизи фундаментального прямого края ($E_0, E_0 + \Delta_0$) [71].

Таблица VII

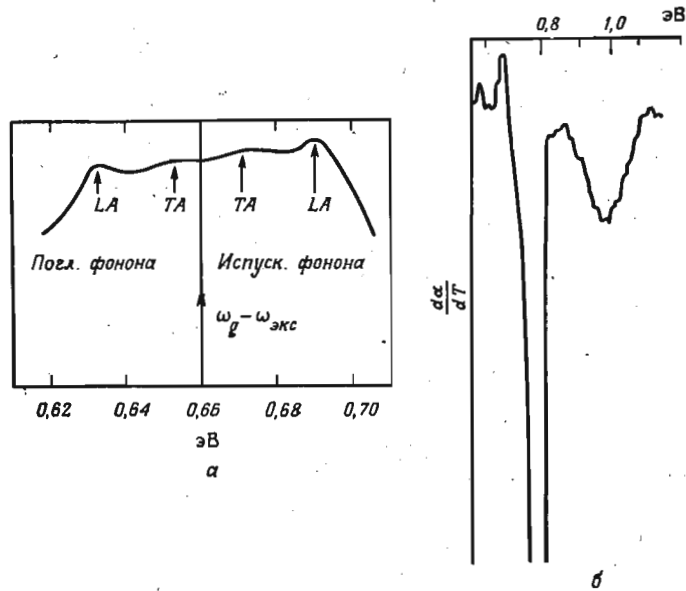
Положения пиков $E_1, E_1 + \Delta_1, e_1$ и $e_1 + \Delta_1$, найденных в спектре германия различными методами и различными авторами при температуре, близкой к азотной ^{a)}

Автор	E_1	$E_1 + \Delta_1$	e_1	$e_1 + \Delta_1$
Батц [64]	2,18	2,36	1,97	—
Гош [208] ^{b)}	2,22	2,42	2,15	2,35
Поттер [154]	2,22	2,41	1,84	2,04

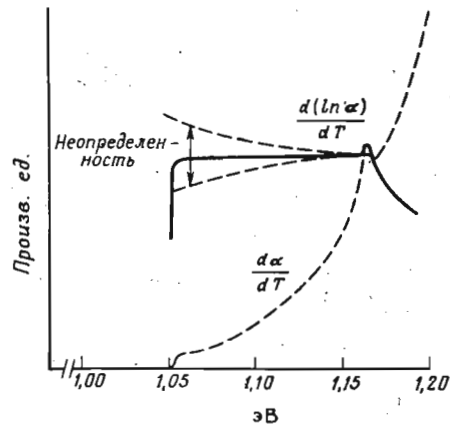
^{a)} Температура в экспериментах Батца могла быть несколько выше благодаря нагреванию модулирующим током. Согласно между различными экспериментальными данными для пиков $E_1, E_1 + \Delta_1$ хорошее, а для пиков $e_1, e_1 + \Delta_1$ плохое.

^{b)} К значениям энергий, измеренных при комнатной температуре, была добавлена величина 0,1 эВ, чтобы можно было проводить сравнение с низкотемпературными данными.

однако в данном случае явно проявляются четыре максимума, соответствующие непрямым экситонам. Ширина запрещенной



Фиг. 59. Спектр термопоглощения германия при комнатной температуре в области непрямого края поглощения (а) и в области прямого края поглощения (б) [201].

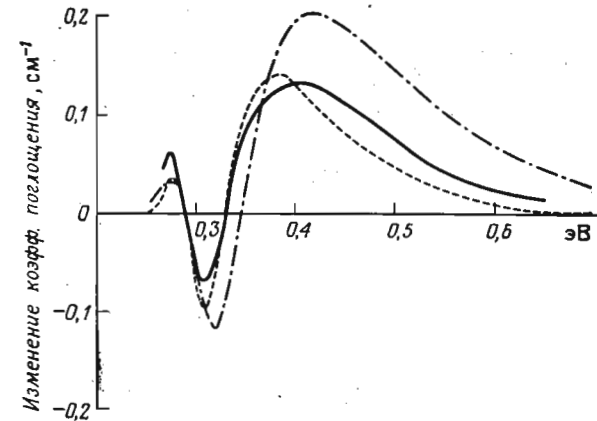


Фиг. 60. Функции $d\alpha/dT$ и $d(\ln \alpha)/dT$ для кремния вблизи непрямого края поглощения при 300 К [66].

зоны для не прямых переходов, определенная из этих измерений, равна 0,660 эВ, что хорошо согласуется с данными, полученными путем тщательного анализа обычного спектра поглощения [22].

Энергии соответствующих фононов равны 0,029 эВ (LA) и 0,01 эВ (TA), что находится в хорошем согласии с данными, приведенными в § 16.

Оригинальные эксперименты по термомодуляции на внутризонных переходах в германии *p*-типа были проведены Артуром с сотрудниками [205]. Эти переходы осуществляются между заполненными и верхними пустыми состояниями валентной зоны ($\Gamma_{25'}$, фиг. 29) в германии *p*-типа. Уровень Ферми в этих экспериментах располагался выше максимума валентной зоны (степень легирования была меньше, чем 10^{16} см^{-3} , и температура $\sim 77 \text{ К}$).



Фиг. 61. Теоретические и экспериментальные изменения поглощения, обусловленные повышением температуры решетки германия на 15,5 К, полученные для образца *p*-типа при 77 К.

Концентрация свободных носителей равна $4,4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ [205]. Сплошная кривая — экспериментальные данные; пунктирная — теория Фосетта; штрихпунктирная — теория Кэйна.

Если повышать температуру, то размывание распределения Ферми увеличивается и может быть получена сильная модуляция поглощения при модулировании температуры. Экспериментальные результаты, полученные Артуром с сотрудниками [205], приводятся на фиг. 61. Методика измерений несколько отличалась от обычных модуляционных методик, описанных выше. Вследствие малых значений коэффициента поглощения приходилось использовать толстые образцы и, следовательно, малые частоты модуляции (1 Гц), в результате чего были потеряны некоторые преимущества фазочувствительного детектирования. Авторы использовали прерывистое излучение, которое детектировалось с помощью синхронного детектора, при этом сигнал для каждой данной длины волны балансировался с помощью специального источника напряжения. По наклону измерялись

изменения, вносимые в сигнал тепловым импульсом (2 с). Мы думаем, что, применяя стандартные модуляционные методики, можно достигнуть большей чувствительности и простоты измерений. На фиг. 61 приводятся также результаты расчетов ожидаемого изменения в поглощении, проведенных Артуром и др. с помощью следующего выражения [см. (2.11)]:

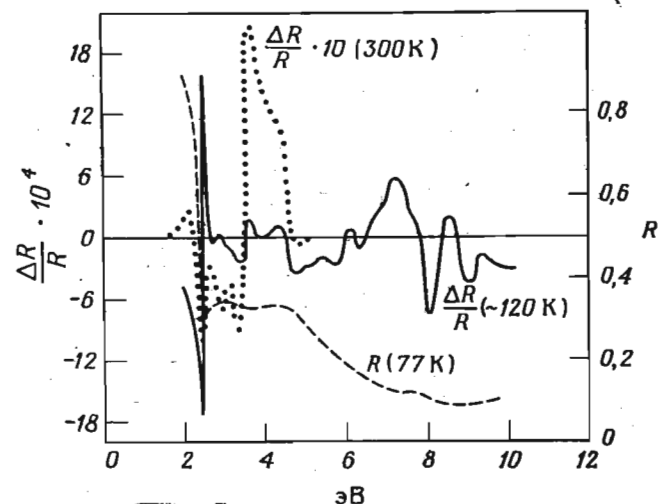
$$\alpha_{ij} = \frac{4\pi^2 N}{3c n_r \omega} \sum_{l, k} e^{-\omega_l(k)/T} \times \sum_{\mathbf{k}} |\langle i, \mathbf{k} | \mathbf{p} | j, \mathbf{k} \rangle|^2 \times \\ \times [e^{-\omega_l(k)/T} - e^{-\omega_j(k)/T}] \times \delta(\omega - \omega_{ij}), \quad (19.1)$$

которое описывает вклад в α переходов между i -й и j -й зонами. Расчеты по формуле (19.1) проводились с использованием данных по зонной структуре Кэйна [161] и Фосетта [210] (N — концентрация дырок). Зонная структура Кэйна верна только в непосредственной близости от максимума валентной зоны ($\Gamma_{25'}$), так как Кэйн исследовал $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -взаимодействие $\Gamma_{25'}$ с другими зонами с помощью методов теории возмущений. Фосетт включал зоны проводимости Γ_2 и Γ_{15} (фиг. 29) непосредственно в гамильтониан и исследовал другие зоны ($\Gamma_{12'}$) методами теории возмущений. Как и следовало ожидать, согласие между теорией и экспериментом в расчетах Фосетта оказалось лучше. Положение отрицательного пика при 0,31 эВ (фиг. 61) очень мало отличается от величины спин-орбитального расщепления Δ_0 ($\Delta_0 = 0,295$ эВ). Мы полагаем, что из подобных измерений можно будет получить значение Δ_0 для ряда кристаллов, для которых переходы внутри валентной зоны не были получены (InP, Si)¹⁾.

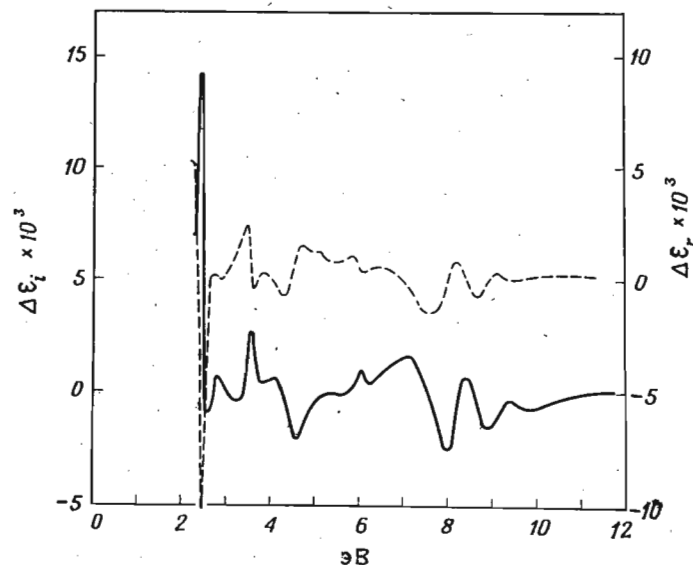
б. Металлы

На фиг. 62 приводится измеренный Скулером и Райтом [125] спектр термоотражения золота при температуре, близкой к температуре жидкого азота; там же приводится спектр обычного отражения [125] и спектр пьезоотражения, полученный Гарфинкелем и др. [178]. Как и ожидалось, структура в модуляционных спектрах более острая, чем в спектре обычного отражения. Наблюдается заметное сходство между модуляционными спектрами обоих типов, что и следует ожидать в соответствии с выводами § 17. Однако интенсивность пиков в области 2,4—2,5 эВ значительно больше в спектре термоотражения. Этот факт говорит в пользу того, что структура может быть вызвана переходами на

¹⁾ В работе [346] приводятся результаты исследований природы переходов на краю поглощения GaSe при наличии экситонов методом термопоглощения. — Прим. перев.



Фиг. 62. Спектры термоотражения (сплошная кривая) и обычного отражения (пунктир) золота при низких температурах [179] и спектр пьезоотражения (точки) при комнатной температуре [178].



Фиг. 63. Модуляция в ϵ , и ϵ_i , соответствующая экспериментальным данным по термоотражению золота при комнатной температуре, изображенным на фиг. 62.

Результаты получены с помощью анализа Крамерса—Кронига для этих данных. Пунктирная кривая соответствует $\Delta\epsilon_i$, сплошная кривая — $\Delta\epsilon$.

поверхность Ферми или с нее (фиг. 38): модуляция в значительной степени может быть обусловлена размазыванием распределения Ферми при повышении температуры. Знак соответствующей структуры в $\Delta \epsilon_i$ (фиг. 63) подтверждает предположения о том, что соответствующие переходы связаны с поверхностью Ферми (размазывание распределения Ферми должно проявляться как увеличение в ϵ_i со стороны низких энергий и уменьшение при высоких энергиях). Грубая оценка интенсивности сигнала, обусловленного этим явлением, на основании данных по отражению, приведенных на фиг. 62, дает для амплитуды модуляции $\sim 2\text{K}$ относительную амплитуду модуляции отражения $\Delta R/R \approx 10^{-3}$, что хорошо согласуется с данными эксперимента. Этот тип переходов был рассмотрен ранее в работе [174] (фиг. 40).

В спектрах, приведенных на фиг. 62 и 63, наблюдается добавочная структура при значениях 2,9; 3,2; 3,6; 4,4; 5,0; 5,4; 6,1; 8,1 и 9 эВ. Какая-либо определенная расшифровка этой структуры сейчас преждевременна, особенно ввиду отсутствия расчетов энергетических зон золота. В табл. VIII приводится предположительная идентификация некоторых максимумов, основанная на недавних расчетах для меди и предположении о возможной аналогии между структурой меди и золота [174].

Таблица VIII

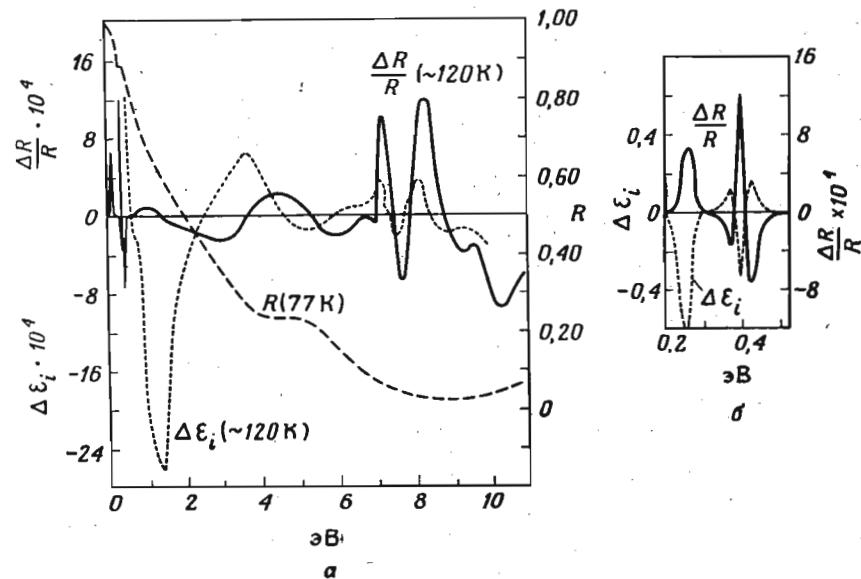
Положения некоторых пиков, наблюдаемых в спектре термоотражения золота (фиг. 62), и их предварительная интерпретация^{а)}

Пик (эВ)	Интерпретация
2,4	Вблизи $L_3^{(2h)} \rightarrow E_F$ (вблизи L_2')
2,9	Вблизи $\Delta_5 \rightarrow E_F$ (вблизи Δ_1)
3,2	Вблизи $L_3^{(2l)} \rightarrow E_F$ (вблизи L_2')
3,6	$X_5 \rightarrow X_4$
4,4	Вблизи $L_3^{(1)} \rightarrow E_F$ (вблизи L_2')
8,1	X_1 или $X_3 \rightarrow X_4$
9,0	$W_1' \rightarrow W_2'$ или $Z_2 \rightarrow Z$

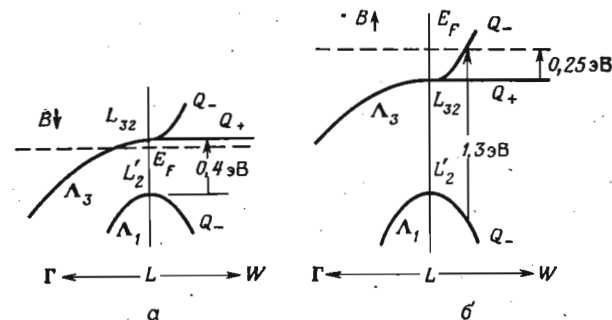
а) Верхний индекс после состояния L обозначает порядок, в котором располагаются различные состояния одной симметрии, начиная с наименьшего. Индексы h и l употребляются для переходов «вблизи» точек высокой симметрии вырожденного состояния, чтобы указать, имеет ли отщепленное состояние более высокую (h) или более низкую (l) энергию.

На фиг. 64 приводятся результаты измерений термоотражения никеля, проведенных недавно Ханусом с сотрудниками [207]. Наиболее примечательным в этих спектрах является наличие

очень резкой структуры при низких значениях энергии фотона. Для интерпретации наблюдаемого спектра термоотражения ав-



Фиг. 64. а — спектры отражения и термоотражения никеля при температуре, близкой к температуре жидкого азота [207]; б — спектр ϵ_i в области 0,2—0,5 эВ, полученный с помощью анализа Крамерса—Кронига данных по термоотражению.

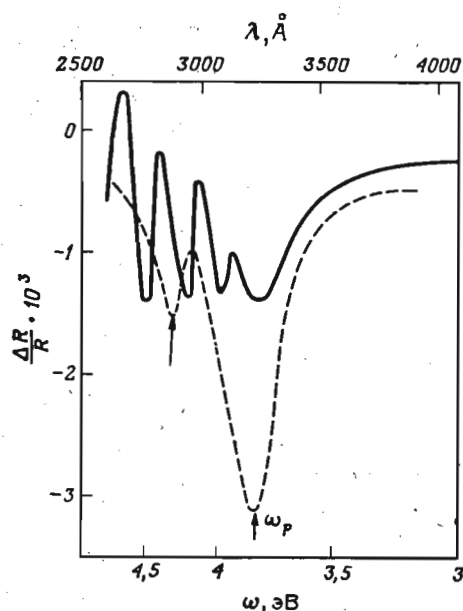


Фиг. 65. Зонная структура никеля для меньшей спиновой зоны (B_{\downarrow}) (а) и большей спиновой зоны (B_{\uparrow}) (б), предложенная Ханусом и др. [207] на основе измерений термоотражения.

Указаны переходы, соответствующие пикам термоотражения при 0,25, 0,4 и 1,3 эВ.

торы предложили новую модель зонной структуры никеля вблизи поверхности Ферми (в основе модели лежит идея наличия зон

с большим и с меньшим числом спинов [211]). Эта зонная структура изображена схематически на фиг. 65. Три максимума при 0,25; 0,4 и 1,3 эВ связаны с переходами на поверхность Ферми. Формы линий при 0,25 и 1,3 эВ можно объяснить увеличением энергии Ферми относительно начальных состояний в зоне со спинами, направленными вверх. Форма полосы при 0,4 эВ несколько напоминает форму полосы, описывающую первую производную от лоренцевой функции (фиг. 50); она не может быть полностью объяснена междузонными переходами.



Фиг. 66. Спектры термоотражения двух пленок калия.

Спектр более тонкой пленки (сплошная кривая) содержит сильные интерференционные полосы при энергиях фотона, больших плазменной частоты. В спектре более толстой пленки виден пик при плазменной частоте и другой пик (показан стрелкой), обусловленный, по-видимому, междузонными переходами [212].

Мататаги и Кардоной [212] были недавно проведены измерения термоотражения на напыленных пленках щелочных металлов (K, Rb и Cs) в области энергии фотонов от 1 до 6 эВ. Интересным результатом этих экспериментов является обнаружение чрезвычайно сильных интерференционных полос для очень тонких образцов при энергиях фотона, больших плазменной частоты (фиг. 66). Эти полосы очень трудно наблюдать в обычных спектрах пропускания и отражения¹⁾.

Для толстых образцов интерференционные полосы исчезают (фиг. 66), и при частоте, близкой к ожидаемым значениям плазменной частоты, появляется сильный пик, форма которого ана-

¹⁾ Эти полосы могут быть связаны с резонансом плазмы p -волн, предсказанным в работе Мелника и Гаррисона [436].

логична обсуждавшейся в § 17, в. Пик, наблюдаемый в спектре калия при высоких частотах, обусловлен, по-видимому, междузонными переходами. Никаких свидетельств коллективных резонансов, предсказываемых Майером—Эль Нэби [39], получено не было.

Максимум термоотражения, соответствующий минимуму отражения (§ 17, в), наблюдался только в спектре цезия; для других щелочных металлов он должен попадать в область вне рабочего диапазона данных экспериментов ($\omega_2 > 6$ эВ), так как ω_p велико и ϵ_L мало. Величины ω_p , определенные этим методом, и соответствующие величины, определенные Майером и Хителем [213], приводятся в табл. IX вместе с вычисленными значениями ϵ_L и плазменными частотами свободных электронов (для $m^* \approx m$ и $\epsilon_L \approx 1$). В табл. IX приводятся также плазменные частоты, полученные из экспериментов по исследованию потерь энергии электронов [214].

Таблица IX

Расчетные значения плазменных частот и «решеточных» диэлектрических проницаемостей ϵ_L щелочных металлов в сравнении с экспериментальными значениями, полученными различными методами, включая термоотражение

Металл	Расчет ^{а)} ω_p	Расчет ^{б)} ϵ_L	Расчет ^{в)} ω_p	Термоотражение ω_p	Потери энергии ^{г)} ω_p	Поляриметрия ^{д)} ω_p	Термоотражение ϵ_L	Поляриметрия ^{е)} ϵ_L
Li	8,1	1,03	8,0					
Na	6,0	1,11	5,7		5,87	5,49		1,10
K	4,4	1,27	3,9	3,82	3,87	4,25		1,28
Rb	4,0	1,38	3,4	3,40		3,09		1,50
Cs	3,6	1,55	2,9	2,85		2,86	2,5	1,37

а) Рассчитано для $m^*=1$ и $\epsilon_L=1$ [36].

б) Рассчитано из поляризации атомных оболочек Ван Флеком [439].

в) Рассчитано для ϵ_L из [439] и $m^*=1$ [36].

г) По данным работы [214].

д) По данным работы [213].

е) По данным работы [440].

МОДУЛЯЦИЯ
НАПРЯЖЕНИЕМ

§ 20. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

а. Феноменологический анализ ¹⁾

В экспериментах по модуляции напряжением можно использовать как гидростатическое давление, так и одноосное напряжение. Гидростатическое давление не искажает симметрии кристалла; следовательно, соответствующие спектры аналогичны спектрам, полученным методами модуляции длины волны, а также термомодуляции, если модуляцией уширения можно пренебречь. Различие в деформационных коэффициентах различных зон может привести к тому, что некоторые переходы при модуляции гидростатическим напряжением будут наблюдаться лучше, чем в спектрах, полученных с помощью модуляции длины волны.

Так как об измерениях, проведенных путем модуляции гидростатического давления, еще не было сообщений, то в наших обсуждениях мы будем делать упор на эксперименты, проведенные с помощью модуляции одноосного напряжения. Все кристаллы, исследованные до сих пор по этой методике, имели кубическую структуру, поэтому в дальнейшем мы будем ограничиваться рассмотрением кубических материалов.

Обозначим через e_{ij} компоненты тензора напряжения e , которым будем описывать приложенное модулирующее напряжение. Изменение тензора диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon$, возникающее в результате приложения напряжения, в предположении малой величины модулирующего напряжения может быть записано следующим образом:

$$\Delta\epsilon = \Delta\epsilon_r + i\Delta\epsilon_i = W \cdot e. \quad (20.1)$$

Компоненты W_{ijkl} упругооптического тензора W в общем комплексны, и, следовательно, для полного описания упругооптического эффекта требуются два действительных тензора четвертого ранга. Для кубических материалов с точечными группами O_h , O и T_d (мы будем рассматривать только кристаллы этих точеч-

¹⁾ Вопросам влияния деформаций на энергетическую структуру и оптические свойства полупроводников посвящена монография Г. Л. Бира и Г. Е. Пикуса [466]. — *Прим. ред.*

ных групп) для определения соответствующего тензора требуются только три независимые компоненты. Эти компоненты в обычном обозначении [215а] имеют вид ¹⁾

$$\begin{aligned} W_{1111} &= W_{11} = W_{11}^{(r)} + iW_{11}^{(i)}, \\ W_{1122} &= W_{12} = W_{12}^{(r)} + iW_{12}^{(i)}, \\ W_{1212} &= W_{44} = W_{44}^{(r)} + iW_{44}^{(i)}. \end{aligned} \quad (20.2)$$

Модуляция обычно осуществляется путем приложения одноосного напряжения с ненулевой диагональной компонентой вдоль данного направления. Все другие компоненты тензора напряжения равны нулю. Это напряжение и соответствующие тензоры сжатия могут быть представлены в виде суммы двух частей: чисто гидростатической [$e_{\text{гидр}} = (1/3) \text{Sp } e$ для тензора сжатия] и чисто сдвиговой [$e_{\text{сдвиг}} = e - (1/3) \text{Sp } e$]. Действие гидростатической компоненты сжатия может быть сведено к эффектам, обсуждавшимся в гл. IV. В этой главе мы рассмотрим детально эффекты напряжения сдвига.

Под действием напряжения сдвига кубические кристаллы становятся двупреломляющими. Отражение при нормальном падении зависит от \hat{n} — единичного вектора, направленного вдоль электрического поля света. В первом порядке по e можно написать

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\hat{n}} = \hat{n} \cdot \Delta\mathcal{R} \cdot \hat{n}, \quad (20.3)$$

где

$$\Delta\mathcal{R} = \beta_r \Delta\epsilon_r + \beta_i \Delta\epsilon_i.$$

Коэффициенты β_r и β_i берутся из соотношения (8.9) с использованием оптических параметров невозмущенного кристалла. Таким образом, поведение $(\Delta R/R)_{\hat{n}}$ характеризуется тензором $\Delta\mathcal{R}$, который связан с тензором напряжения следующим соотношением:

$$\Delta\mathcal{R} = Q \cdot e, \quad (20.4)$$

где

$$Q = \beta_r W^{(r)} + \beta_i W^{(i)}.$$

Тензор пьезоотражения Q определяется тремя действительными независимыми компонентами:

$$Q_{11} = Q_{1111}; \quad Q_{12} = Q_{1122}; \quad Q_{44} = Q_{1212}.$$

¹⁾ Мы пользуемся W_{44} по определению Гобели и Кэйна [63] и Энгелера с сотрудниками [65]. Компонента W_{44} по Гарфинкелю с сотрудниками [178] отличается в 2 раза.

Мы еще раз подчеркиваем, что эти выводы справедливы для малых амплитуд модуляции и для кубических кристаллов. Для гидростатического сжатия $e = e_{11} = e_{22} = e_{33}$, и для кубических материалов эффект определяется компонентами $Q_{11} + 2Q_{12}$ и $W_{11} + 2W_{12}$:

$$\frac{\Delta R}{R} = (Q_{11} + 2Q_{12})e; \quad \Delta \varepsilon = (W_{11} + 2W_{12})e, \quad (20.5)$$

где Q действительно и W комплексно. Для определения Q_{11} , Q_{12} и Q_{44} требуются три независимых измерения. Обычно проводят измерения для напряжений, направленных по осям $[100]$ и $[111]$ (или вдоль $[100]$ и $[110]$) с вектором E , направленным перпендикулярно и параллельно напряжению). Этих измерений достаточно для определения всех независимых компонент Q (три компоненты) с одним дополнительным измерением, которое используется для проверки. Компоненты тензоров $W^{(p)}$ и $W^{(i)}$ определяются после этого [178] с помощью дисперсионных соотношений [соотношения (13.1) и (13.2) для каждой независимой компоненты].

б. Прямые переходы

Сначала рассмотрим оптическую структуру, обусловленную разрешенными переходами в критической точке при $k=0$. Рассмотрим важный случай переходов между p -подобным состоянием валентной зоны симметрии $\Gamma_{25'}$ (или Γ_{15}) (фиг. 9 и 29) и s -подобным состоянием зоны проводимости симметрии Γ_2 (или Γ_1). Валентная зона обычно расщеплена за счет спин-орбитального взаимодействия, как об этом говорилось в § 9. Предполагается, что гамильтониан деформационного возмущения связывает только состояния $\Gamma_{25'}$ (или Γ_{15}) друг с другом и состояния Γ_2 (или Γ_1) сами с собой: все энергетические зазоры, не вызванные спин-орбитальным расщеплением, велики. Гамильтониан деформационного возмущения, представляющий разность энергий между состояниями валентной зоны и зоны проводимости, может быть написан в следующем виде [2156]:

$$a \operatorname{Sp} e - 3b \left[\left(L_x^2 - \frac{1}{3} L^2 \right) e_{xx} + \text{цп} \right] - 2d3^{1/2} \left[\left(L_x L_y \right) e_{xy} + \text{цп} \right], \quad (20.6)$$

где цп означает циклическую перестановку, L — оператор орбитального углового момента и a , b и d — три параметра (деформационные потенциалы). Деформационный потенциал a описывает изменение ширины запрещенной зоны при воздействии гидростатического сжатия, деформационные потенциалы b и d определяют расщепления зон $\Gamma_{25'}$ (Γ_{15}) под воздействием одного

напряжения вдоль направлений $[100]$ и $[111]$ соответственно. В экспериментах, использующих малые амплитуды модуляции, деформационные расщепления значительно меньше спин-орбитальных расщеплений; следовательно, мы можем пренебречь смешиванием состояний верхних валентных зон Γ_8 с нижней Γ_6 — отщепленной спин-орбитальным взаимодействием компонентой состояния $\Gamma_{25'}$ (или Γ_{15}). Это взаимодействие и связанные с ним эффекты будут рассмотрены в гл. VIII. Рассмотрим сначала случай модулирующего напряжения с ненулевой диагональной компонентой X , направленной вдоль $[001]$. Если взаимодействием между зонами $\left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right)$ и $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right)$ пренебречь, то волновые функции, диагонализующие гамильтониан, будут иметь вид (9.3). Энергетические зазоры для напряженных кристаллов будут описываться следующими выражениями (в общепринятом обозначении):

$$E_0 + \begin{cases} \delta\omega_H + \frac{1}{2} \delta\omega_{001} \text{ для } \left(\frac{3}{2}, \pm \frac{3}{2} \right) \text{ валентных зон,} \\ \delta\omega_H - \frac{1}{2} \delta\omega_{001} \text{ для } \left(\frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2} \right) \text{ валентных зон,} \\ \delta\omega_H + \Delta_0 \text{ для } \left(\frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} \right) \text{ валентных зон,} \end{cases} \quad (20.7)$$

где $\delta\omega_{001} = 2b(S_{11} - S_{12})X$ и $\delta\omega_H = a \operatorname{Sp} e = a(S_{11} + 2S_{12})X$; S_{ij} — упругие константы кристалла. Для расчета ожидаемого модуляционного спектра мы должны оценить матричные элементы и массы плотности состояний для переходов между различными отщепленными валентными зонами и зоной проводимости. Массы оптической плотности состояний для зон $\left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right)$ и $\left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right)$ после расщепления уже не те же самые. Оценки, основанные на параметрах F , G и M [116] $k \cdot p$ -представления, показывают, однако, что для большинства кристаллов, аналогичных германию, эти массы не очень различаются. Поскольку оптическая приведенная масса определяется в основном меньшей массой зоны проводимости [см. уравнение (6.11)], мы будем считать, что все три валентные зоны имеют одинаковые массы [если спин-орбитальное расщепление велико, масса зоны $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right)$ может стать больше; в этом случае надо учитывать различие масс, что

легко сделать]. Вклады различных зон в изменение диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon_r$ имеют следующий вид ¹⁾:

$$E_0 \begin{cases} \left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right) \left\{ \begin{array}{l} \Delta\epsilon_{33}^{(r)} = \Delta\epsilon_{\parallel}^{(r)} = 0, \\ \Delta\epsilon_{11}^{(r)} = \Delta\epsilon_{22}^{(r)} = \Delta\epsilon_{\perp}^{(r)} \sim -\operatorname{Re}(\omega_g - \omega)^{-1/2} \times \\ \quad \times \frac{1}{2} \left[\delta\omega_H + \frac{1}{2} \delta\omega_{001} \right], \end{array} \right. \\ \left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right) \left\{ \begin{array}{l} \Delta\epsilon_{\parallel}^{(r)} \sim -\operatorname{Re}(\omega_g - \omega)^{-1/2} \times \frac{2}{3} \left[\delta\omega_H - \frac{1}{2} \delta\omega_{001} \right], \\ \Delta\epsilon_{\perp}^{(r)} \sim -\operatorname{Re}(\omega_g - \omega)^{-1/2} \times \frac{1}{6} \left[\delta\omega_H - \frac{1}{2} \delta\omega_{001} \right], \end{array} \right. \\ E_0 + \Delta_0; \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right); \Delta\epsilon_{\parallel}^{(r)} = \Delta\epsilon_{\perp}^{(r)} \sim -\operatorname{Re}(\omega_g + \Delta_0 - \omega)^{-1/2} \times \\ \quad \times \frac{1}{3} \delta\omega_H. \end{cases} \quad (20.8)$$

Из соотношений (20.8) видно, что с энергетическим зазором $E_0 + \Delta_0$ связана изотропная особенность в спектре, полученном с помощью модуляций напряжения; в то же время переходы в E_0 дают анизотропный модуляционный спектр (под действием напряжения кристалл становится одноосным). Добавляя вклады от переходов из зон $\left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right)$ и $\left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right)$, получаем

$$\begin{aligned} \Delta\epsilon_{\parallel}^{(r)} &\sim -\operatorname{Re}(\omega_g - \omega)^{-1/2} \times \frac{2}{3} \left[\delta\omega_H - \frac{1}{2} \delta\omega_{001} \right], \\ \Delta\epsilon_{\perp}^{(r)} &\sim -\operatorname{Re}(\omega_g - \omega)^{-1/2} \times \frac{2}{3} \left[\delta\omega_H + \frac{1}{4} \delta\omega_{001} \right]. \end{aligned} \quad (20.9)$$

Эффект уширения легко учесть, заменив множитель $(\omega_g - \omega)^{-1/2}$ в (20.9) множителем $\eta^{-1/2} F[(\omega_g - \omega)/\eta]$, как это обсуждалось в § 15.

Рассматриваемый нами край E_0 часто является нижайшим прямым краем, так что $\beta_i \approx 0$; в этом случае модулированное отражение воспроизводит структуру $\Delta\epsilon^{(r)}$. Для электрического вектора света \mathbf{E} , поляризованного под углом φ к оси [001], совпадающей с направлением приложения напряжения, находим

$$\frac{\Delta R_{\varphi}}{R} = \beta_r \left[\Delta\epsilon_{\parallel}^{(r)} \cos^2 \varphi + \Delta\epsilon_{\perp}^{(r)} \sin^2 \varphi \right]. \quad (20.10)$$

¹⁾ Формула (20.8) справедлива при наличии больших начальных деформаций, когда зона расщеплена и частота света близка к одной (i -й) из расщепленных подзон: $\hbar\omega - E_g^{(i)} \ll \delta\omega_{001}$ (начальное). Подробнее см. работу [466]. — Прим. ред.

Отношение интегральных интенсивностей максимумов для вектора \mathbf{E} , перпендикулярного и параллельного направлению напряжения, дает весьма полезное соотношение

$$\left(\frac{\Delta R_{\parallel}/R}{\Delta R_{\perp}/R} \right)_{X \parallel [100]} = \frac{\delta\omega_H - \frac{1}{2} \delta\omega_{001}}{\delta\omega_H + \frac{1}{4} \delta\omega_{001}} = \frac{a(S_{11} + 2S_{12}) - b(S_{11} - S_{12})}{a(S_{11} + 2S_{12}) + \frac{1}{2} b(S_{11} - S_{12})}. \quad (20.11)$$

Поскольку a обычно известно из экспериментов по гидростатическому давлению [53], соотношение (20.11) позволяет найти деформационный потенциал сдвига b без определения амплитуды прикладываемого напряжения.

Для напряжения, направленного вдоль оси [111], волновые функции также имеют вид (9.3); ось z направлена вдоль [111]. Соотношения (20.9) — (20.11) остаются верными для поляризации параллельной и перпендикулярной направлению [111], при условии, что $\delta\omega_{001}$ заменяется на $\delta\omega_{111} = 3^{-1/2} d S_{44} X$. Для получения величины d из данных по пьезоотражению можно использовать соотношение, аналогичное (20.11), при условии, что известен гидростатический деформационный потенциал a . Компоненты тензора W , а также тензора Q получают (в произвольных единицах), умножая функции, приведенные в табл. V, на следующие множители:

$$W_{11} \sim -a + b; \quad W_{12} \sim -a - \frac{1}{2} b; \quad W_{44} \sim \left(\frac{3^{1/2}}{4} \right) d. \quad (20.12)$$

Полная изотропия рассматриваемых здесь полос пьезоотражения получается при $\delta\omega_{111} = \delta\omega_{001}$. Это условие во многих случаях приблизительно удовлетворяется.

Далее рассмотрим переходы в критических точках с $\mathbf{k} \neq 0$. Полагаем, что в данной точке \mathbf{k} -пространства вырождение отсутствует (за исключением спинового вырождения). Напряжение сдвига в общем частично снимает вырождение между различными эквивалентными точками \mathbf{k} -пространства. Обозначим единственный вектор вдоль направления критической точки через $\hat{\mathbf{m}} = \mathbf{k}/|\mathbf{k}|$. Изменение энергетического зазора, вызванное приложением напряжения [216], будет описываться следующим равенством:

$$\Delta\omega_{\hat{\mathbf{m}}} = \mathcal{E}_1 \operatorname{Sp} \mathbf{e} + \mathcal{E}_2 \left[\hat{\mathbf{m}} \cdot \mathbf{e} \cdot \hat{\mathbf{m}} - \frac{1}{3} \operatorname{Sp} \mathbf{e} \right], \quad (20.13)$$

где \mathcal{E}_1 — гидростатический и \mathcal{E}_2 — чисто сдвиговый деформационные потенциалы ¹⁾. Гидростатический член определяет изотропный эффект пьезоотражения, между тем сдвиговый член обуславливает анизотропию. Вычислим тензоры $W_{ij}^{(r)}$ и $W_{ij}^{(i)}$ для различ-

ных типов критических точек вдоль высокосимметричных направлений [100], [111] и [110]. Формы линий, как и прежде, определяются функциями, приведенными в табл. V. Различие между независимыми компонентами тензоров $W^{(r)}$ и $W^{(i)}$, определяется коэффициентами, на которые надо умножить функции табл. V. Для начала рассмотрим эквивалентные критические

точки для $\hat{m} = [001]$ и всех эквивалентных направлений. Напряжение, направленное вдоль [111], не расщепляет эти критические точки; следовательно, $W_{44} = 0$. Оптические переходы в точках, лежащих в направлении [001], поляризованы с электрическим вектором E либо вдоль [001], либо перпендикулярно этому направлению. Для переходов с вектором E вдоль направления вектора \hat{m} критической точки имеем

$$W_{11} - W_{12} \sim -\mathcal{E}_2; \quad W_{11} + 2W_{12} \sim -3\mathcal{E}_1; \quad W_{44} = 0, \quad (20.14)$$

и для переходов с $E \perp \hat{m}$

$$W_{11} - W_{12} \sim \mathcal{E}_2; \quad W_{11} + 2W_{12} \sim -6\mathcal{E}_1; \quad W_{44} = 0. \quad (20.15)$$

Аналогичный анализ для случая эллипсоидов [111] для переходов с $E \parallel \hat{m}$ приводит к следующим выражениям:

$$W_{11} - W_{12} = 0; \quad W_{11} + 2W_{12} \sim -4\mathcal{E}_1; \quad W_{44} \sim -\left(\frac{4}{9}\right)\mathcal{E}_2, \quad (20.16)$$

и для переходов с $E \perp \hat{m}$

$$W_{11} - W_{12} = 0; \quad W_{11} + 2W_{12} \sim -8\mathcal{E}_1; \quad W_{44} \sim -\left(\frac{4}{9}\right)\mathcal{E}_2. \quad (20.17)$$

Для критических точек, лежащих в направлении [110], мы имеем три различных направления поляризации: вектор E может быть параллелен [110], $[\bar{1}\bar{1}0]$ или [001]. Соответствующие пьезооптические тензоры имеют следующий вид:

1) вектор E направлен вдоль [110] для критической точки [110]:

$$W_{11} - W_{12} \sim -\frac{1}{2}\mathcal{E}_2; \quad W_{11} + 2W_{12} \sim -6\mathcal{E}_1; \quad W_{44} \sim -\left(\frac{1}{2}\right)\mathcal{E}_2; \quad (20.18)$$

¹⁾ Формула (20.13) верна только для одноосных эллипсоидов, ориентированных вдоль [100] и [111], когда сдвиг описывается двумя деформационными потенциалами. По этой причине последующие формулы (20.18)—(20.20) для экстремума по [110], где требуются три потенциала, являются некорректными (см. работу [467]). — Прим. ред.

2) вектор E направлен вдоль $[\bar{1}\bar{1}0]$ для критической точки [110]:

$$W_{11} - W_{12} \sim \frac{1}{2}\mathcal{E}_2; \quad W_{11} + 2W_{12} \sim -6\mathcal{E}_1; \quad W_{44} \sim \left(\frac{1}{2}\right)\mathcal{E}_2; \quad (20.19)$$

3) вектор E направлен вдоль [001] для критической точки [110]:

$$W_{11} - W_{12} \sim \mathcal{E}_2; \quad W_{11} + 2W_{12} \sim -6\mathcal{E}_1; \quad W_{44} = 0. \quad (20.20)$$

Полученные выше результаты суммируются в табл. X. Очевидно, что измерение отношения величин $W_{11} - W_{12}$ и W_{44} (или, что эквивалентно, отношения $Q_{11} - Q_{12}$ и Q_{44}), полученных методом пьезоотражения, может дать информацию о симметрии соответствующего перехода. Например, если $W_{11} - W_{12} = 0$, то переход происходит в направлении [111]; если $W_{44} = 0$, то это соответствует переходу [100] либо [110], поляризованному вдоль

Таблица X

Коэффициенты, на которые надо умножить результаты, приведенные в табл. V, чтобы получить дифференциальные пьезооптические тензоры

Критическая точка	Поляризация	$W_{11} + 2W_{12}$	$W_{11} - W_{12}$	W_{44}
$k = 0$	$\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6$	$-3a$	$3/2b$	$3^{1/2}d/4$
[100]	[100]	$-3\mathcal{E}_1$	$-\mathcal{E}_2$	0
	$\perp [100]$	$-6\mathcal{E}_1$	\mathcal{E}_2	0
[111]	[111]	$-4\mathcal{E}_1$	0	$-(4/9)\mathcal{E}_2$
	$\perp [111]$	$-8\mathcal{E}_1$	0	$(4/9)\mathcal{E}_2$
[110]	[110]	$-6\mathcal{E}_1$	$-(1/2)\mathcal{E}_2$	$-(1/2)\mathcal{E}_2$
	$[\bar{1}\bar{1}0]$	$-6\mathcal{E}_1$	$(1/2)\mathcal{E}_2$	$(1/2)\mathcal{E}_2$
	[001]	$-6\mathcal{E}_1$	\mathcal{E}_2	0

[001]¹⁾. Приблизительное равенство величин $W_{11} - W_{12}$ и W_{44} обычно означает, что переход происходит в точке $k = 0$ [$\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6$], в то время как для переходов [110] с поляризацией вдоль [110] или $[\bar{1}\bar{1}0]$ получается $W_{11} - W_{12} = W_{44}$. Таким образом²⁾, может оказаться затруднительным отличить последний случай от переходов при $k = 0$ с помощью оптических методов, использующих модуляцию напряжением.

¹⁾ Встречающееся иногда в литературе утверждение, что равенство $W_{44} = 0$ соответствует переходу [100] (см. Герхардт и др. [188]), неверно.

²⁾ В общем случае поляризация переходов в точках [100], [111], [110] не является полной, поэтому выражения (20.14)—(20.20) относятся к частным случаям. Только для $m \parallel [001]$ вне зависимости от степени поляризации переходов $W_{44} = 0$ (поэтому утверждение авторов [188] в действительности правильно), а для $m \parallel [111]$ всегда $W_{11} - W_{12} = 0$. — Прим. ред.

в. Прямые экситоны

В рамках модели Ванье можно рассматривать действие напряжения на экситонный уровень как комбинацию действия напряжения на края зон плюс влияние напряжения на энергию связи экситонов. Если энергия связи мала, то ее зависимость от нагрузки обычно тоже мала, и поведение экситона при воздействии напряжения определяется поведением соответствующих краев зон. Если экситонные линии имеют лоренцеву форму, то соответствующие модуляционные спектры имеют форму, изображенную на фиг. 50, умноженную на коэффициенты, взятые из табл. X.

Если энергия связи экситона велика, мы должны рассматривать действие нагрузки на симметрию всего экситонного состояния [217]. Рассмотрим в качестве примера экситонные уровни, связанные с переходом зона—зона $\Gamma_8^- \rightarrow \Gamma_6^+$ в щелочногалогидных кристаллах. Эти уровни образованы из электронной волновой функции Γ_6^+ , волновой функции дырки Γ_8^- и огибающей функции (§ 6, б). Оптические переходы будут наиболее сильными для *s*-подобных (Γ_1) огибающих функций; симметрия этих экситонных состояний такова:

$$\Gamma_1 \times \Gamma_8^- \times \Gamma_6^+ = \Gamma_{15} + \Gamma_{25} + \Gamma_{12}. \quad (20.21)$$

Состояния Γ_{15} , Γ_{25} и Γ_{12} , вообще говоря, будут отщеплены друг от друга¹⁾. Только переходы в Γ_{15} будут электрическими дипольными, разрешенными. Если расщепление, вызванное напряжением, будет меньше, чем расщепление $\Gamma_{15} - (\Gamma_{25}, \Gamma_{12})$, и если это расщепление хорошо разрешается, мы можем рассматривать отдельно действие напряжения на экситонное состояние Γ_{15} и пренебрегать смешиванием с состояниями Γ_{25} и Γ_{12} , которое может возникнуть в результате действия напряжения. Написав для экситонов гамильтониан, аналогичный (20.6), найдем для состояния Γ_{15} [217]

$$W_{11} + 2W_{12} \sim -3a_{\text{экс}}; \quad W_{11} - W_{12} \sim -3b_{\text{экс}};$$

$$W_{44} \sim -d_{\text{экс}} \frac{3^{1/2}}{2}, \quad (20.22)$$

где $a_{\text{экс}}$, $b_{\text{экс}}$ и $d_{\text{экс}}$ — деформационные потенциалы экситонного состояния Γ_{15} . Эти параметры не обязательно связаны с соответствующими параметрами края валентной зоны, так как мы пред-

¹⁾ Подробно вопрос о механизме и роли этого расщепления, связанного с обменом электрон-дырка в экситоне, рассмотрен в последнее время в работах [468]—[470]. — *Прим. ред.*

полагали, что энергия связи экситона велика и, следовательно, напряжение может влиять также на огибающую функцию экситона. Кроме того, благодаря большим значениям энергии связи экситона экситонные состояния могут включать в себя вклады от более чем одного краев зон: в щелочногалогидных кристаллах может иметь место сильное смешивание состояний краев валентных зон Γ_7^- и Γ_8^- [218]. Если, однако, мы пренебрежем этими эффектами, то получим $a_{\text{экс}} = a$, $b_{\text{экс}} = -1/2b$ и $d_{\text{экс}} = -1/2d$, где b и d — константы деформационного потенциала валентной зоны, т. е. коэффициенты (20.22) сводятся к коэффициентам для межзонных переходов.

г. Непрямые переходы

Поскольку для разрешенных междузонных непрямых переходов зависимость ϵ_i от энергии имеет вид $\epsilon_i \sim (\omega - \omega_g \pm \omega_{\text{фон}})^2$, то структура, ожидаемая в модуляционном спектре для этих переходов, будет слабой. К счастью, экситонные эффекты трансформируют эту особенность вблизи $\omega = \omega_g \pm \omega_{\text{фон}}$ в обычную особенность порядка квадратного корня, так что в соответствующем модуляционном спектре при $\omega = \omega_g \pm \omega_{\text{фон}}$ появляются резкие максимумы, как уже об этом говорилось в § 16¹⁾.

Формы линий в этих модуляционных спектрах будут такие же, как для прямых разрешенных переходов. В обычном случае (германий и кремний), когда переходы осуществляются из максимума вырожденной валентной зоны при $k=0$ в долины зоны проводимости, расположенные при $k=0$, в модуляционном спектре, полученном модуляцией напряжения, проявляются расщепления и сдвиги как валентной зоны, так и зоны проводимости. Для оценки относительных интенсивностей этих линий нужно исследовать матричные элементы различных возможных переходов.

Фононный спектр германия для вектора k вдоль [100] и [111] приводится на фиг. 67. Соответствующий спектр кремния аналогичен спектру германия (такое же взаимное расположение состояний и та же симметрия). На фиг. 29 можно видеть, что непрямые переходы в германии ниже E_0 могут осуществляться между состояниями $\Gamma_{25}^- (\Gamma_8^+)$ и L_1 . Эти переходы осуществляются через промежуточное состояние — либо в $\Gamma (\Gamma_i)$, либо в $L (L_i)$. В случае если промежуточным состоянием будет состояние Γ_i , переход будет осуществляться так: фотон переводит электрон из Γ_8^+ в Γ_i , а затем фонон переводит его из Γ_i в конечное

¹⁾ Энергия связи экситона обычно очень мала. Для целей настоящей дискуссии мы полагаем ее пренебрежимо малой.

тензор); таким образом, получим, что $W_{44} \sim 3^{1/2}d/4$ [см. (20.12)].

Непрямые переходы в кремнии осуществляются между состоянием $\Gamma_{25'}$ валентной зоны и минимумом зоны проводимости Δ_1 (направление [100]). Состояния $\Gamma_{2'}$ и Γ_{15} , которые могут выполнять роль промежуточных состояний, для кремния почти вырождены, однако анализ плотности состояний приводит нас к выводу, что должны доминировать переходы с промежуточным состоянием Γ_{15} . Они разрешены для фононов LA, TO и TA. Состояние Δ_5 также может служить промежуточным, и переходы с него разрешены для фононных ветвей [219]. Однако доминирующими будут, по-видимому, непрямые переходы с фононами TA или TO [202]. Рассмотрим переходы с участием TO фононов, так как это единственные непрямые переходы в кремнии, которые хорошо проявляются в модуляционном спектре [67]. Для напряжения вдоль [111] зоны проводимости не расщеплены, таким образом, в W_{44} поступает вклад только от расщепления валентной зоны. Однако в данном случае W_{44} отличается от аналогичной компоненты в (20.12), так как теперь фотонный переход осуществляется между состояниями с другой симметрией, чем $\Gamma_{25'} \rightarrow \Gamma_{2'}$. Матричный элемент для этих непрямых переходов был вычислен Эрлбахом [221]. Используя его результаты, мы нашли для пьезооптического тензора, соответствующего переходам через промежуточное состояние Γ_{15} ,

$$W_{11} \sim -\mathcal{E}_1 + a_v - \frac{1}{2}b - \frac{1}{6}\mathcal{E}_2; \quad W_{12} \sim -\mathcal{E}_1 + a_v + \frac{1}{4}b + \frac{1}{12}\mathcal{E}_2;$$

$$W_{44} \sim -3^{1/2} \frac{d}{8}, \quad (20.27)$$

и для переходов через промежуточное состояние Δ_5

$$W_{11} \sim -\mathcal{E}_1 + a_v - \frac{1}{2}b + \frac{1}{3}\mathcal{E}_2; \quad W_{12} \sim -\mathcal{E}_1 + a_v + \frac{1}{4}b - \frac{1}{6}\mathcal{E}_2;$$

$$W_{44} = 0. \quad (20.28)$$

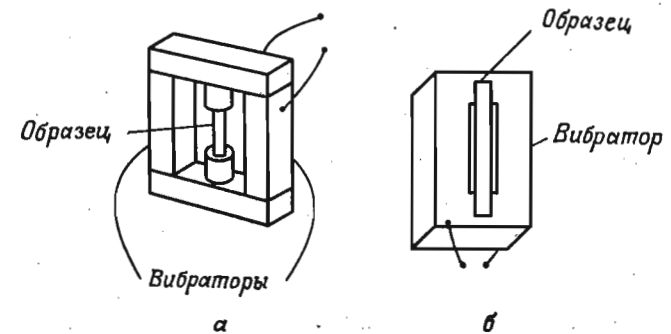
Из (20.27) и (20.28) видно, что измеряя пьезопропускание, мы можем определить относительные силы непрямых переходов через различные возможные промежуточные состояния (такие, как $\Gamma_{2'}$, Γ_{15} и Δ_5).

§ 21. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ: ПЬЕЗОПОГЛОЩЕНИЕ И ПЬЕЗООТРАЖЕНИЕ

Приложение модулирующего напряжения к образцу, на котором осуществляются оптические измерения, производится рядом методов. В первоначальных измерениях пьезоотражения

использовались электромеханические преобразователи из пьезоэлектрического материала типа кварца [63] или из твердых растворов титаната и цирконата свинца [62]. Если измерения проводятся на сублимированных пленках, то эти пленки можно напылять непосредственно на полированную поверхность преобразователя [62]. Тонкие монокристаллы, изготовленные путем шлифования и полировки, можно крепить к преобразователю цементованием [63, 60] или пайкой [62]. Для низкотемпературных измерений удобным и вполне достаточным является крепление вакуумной замазкой [194].

Преобразователи из титаната—цирконата свинца применяются также для измерения пьезопротекания [65]. Для измере-



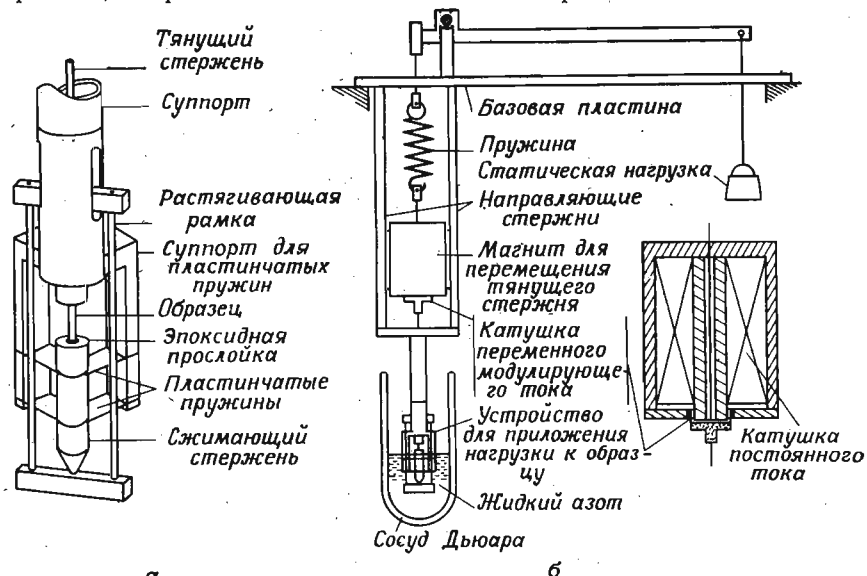
Фиг. 68. Преобразователи для измерений пьезопротекания. Устройство а использовалось в работе [65], устройство б — в работе [194].

ния пропускания света два одинаковых преобразователя в форме брусков устанавливают в обойму. Образец помещают внутрь обоймы, как это изображено на фиг. 68, а. Пьезоэлектрический преобразователь может работать либо на резонансной, либо на нерезонансной моде. В различных работах приводятся сообщения о частотах измерения, лежащих в диапазоне от 1 до 130 кГц [63]. Во всех случаях надо обращать особое внимание на возможность изменения пути светового пучка вследствие вибрации образца, что может быть причиной появления ложных сигналов. Для того чтобы свести эти сигналы к минимуму, необходимо использовать очень плоскую и гладкую отражающую поверхность. Несмотря на все предосторожности, всегда присутствует некоторый фон ложных сигналов, обычно слабо зависящий от частоты. Если возникает необходимость в анализе Крамерса—Кронига, то приходится приближенно оценивать этот фон и затем вычитать его из сигнала.

Герхардт с сотрудниками [188, 222] измерили пьезоотражение на металлах и щелочногалоидных кристаллах; в этих

экспериментах напряжение прикладывалось путем периодического изгибания кристалла с частотой 200 Гц. Авторы отмечают, что сигнал был полностью избавлен от ложного однородного фона.

Балслев [223] сообщает о модификации стандартной аппаратуры, используемой для приложения одноосного напряжения [67], в результате которой была обеспечена возможность суперпозиции модулирующего и статического напряжений. На фиг. 69, а приводится схематическое изображение этой системы.



Фиг. 69. а — держатель образца и создающая напряжение рамка [223] для экспериментов по модуляции напряжением при одновременной статической нагрузке (плоские пружины изготовлены из бронзы толщиной 0,3 мм); б — общий вид прибора для оптических измерений со статическим и модулированным напряжением.

Образец удерживается в нужном положении с помощью плоских пружин из бронзы. Модулирующее напряжение накладывается с помощью магнита, который создает радиальное поле в обойме, имеющей форму двугранного угла. Через катушку, расположенную внутри этой обоймы, пропускается переменный ток для создания модулированного напряжения.

Фелдман [224] использовал различные способы для измерения двулучепреломления, возникающего в отражении кубического кристалла в результате приложения малого напряжения. Он устанавливал образец в маленькую рамку и с помощью винта прикладывал к нему статическое напряжение (следует заметить, что измерить величину такого напряжения обычно

трудно). Затем рамку вращали вокруг оси, перпендикулярной приложенному напряжению, при этом линейно поляризованный свет отражался от образца под углом, близким к нормальному (световой пучок распространялся вдоль оси вращения рамки). В качестве детектора модулированного сигнала применялся синхронный детектор с усилителем, настроенным синхронно с вращением, так что измерялась величина $\Delta R_{\perp} - \Delta R_{\parallel}$ (ΔR_{\perp} и ΔR_{\parallel} — изменения в отражении, обусловленные напряжением, для поляризации света, перпендикулярной и параллельной приложенному напряжению). Эксперимент такого типа дает меньше информации, чем обычное измерение пьезоотражения, описанное выше, при котором ΔR_{\perp} и ΔR_{\parallel} определяются независимо.

§ 22. РЕЗУЛЬТАТЫ

а. Полупроводники

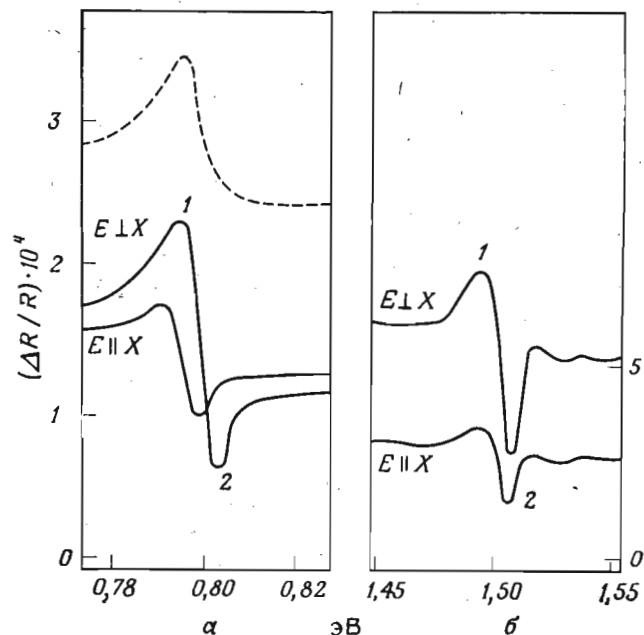
На фиг. 70 приводятся спектры пьезоотражения вблизи края E_0 (нижайший прямой край при $k=0$) Ge и GaAs [189]. Низкоэнергетические максимумы 1 по форме аналогичны максимумам, которые следует ожидать для прямых междзональных переходов (максимум в спектре ΔR вблизи края E_0 должен быть пропорционален максимуму в $\Delta \epsilon_r$), однако высокоэнергетическую компоненту 2 нельзя объяснить междзональными переходами (для сравнения на фиг. 70, а изображена форма зависимости ΔR вблизи края E_0 , которую следует ожидать для междзональных переходов в соответствии с фиг. 4). Для того чтобы объяснить качественно формы линий, изображенных на фиг. 70, мы должны привлечь экситонные эффекты: энергия, при которой сигнал между пиками 1 и 2 проходит через нуль, соответствует энергии экситонного состояния (фиг. 50). Отношение интенсивностей максимумов для E, направленного параллельно напряжению X, и E, направленного перпендикулярно X, дается следующим выражением [см. (20.11)]:

$$\frac{\Delta R_{\parallel}/R}{\Delta R_{\perp}/R} = \frac{a(S_{11} + 2S_{12}) - (dS_{44}/2) 3^{-1/2}}{a(S_{11} + 2S_{12}) + (dS_{44}/4) 3^{-1/2}}. \quad (22.1)$$

Соотношение (22.1) может быть использовано для определения d , так как для Ge и GaAs значение a известно из экспериментов по гидростатическому давлению [53]. Используя известные упругие постоянные Ge [225] и GaAs [111] и $a=7,7$ эВ для Ge и $a=8,9$ эВ для GaAs, находим

$$\begin{aligned} d &= 4,5 \text{ для Ge,} \\ d &= 3,7 \text{ для GaAs.} \end{aligned} \quad (22.2)$$

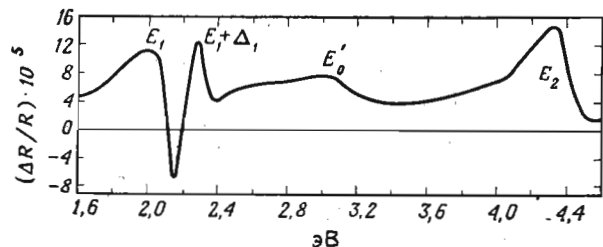
Величина d для Ge хорошо согласуется с величинами, измеренными другими методами (для сравнения см. гл. VIII). Значение



Фиг. 70. Спектры пьезоотражения в области наинизшего прямого края поглощения (E_0) для напряжения, направленного по оси [111].

a — германий при 300 К; b — GaAs при 100 К [189]. Образцы находятся под небольшим (~ 450 кгс·см $^{-2}$) статическим сжатием, которым можно пренебречь, так как расщепления в спектре не разрешаются. Пунктирной кривой показана форма линии $\Delta R/R$, ожидаемая для чисто междузонных переходов. Начало отсчета $\Delta R/R$ произвольно.

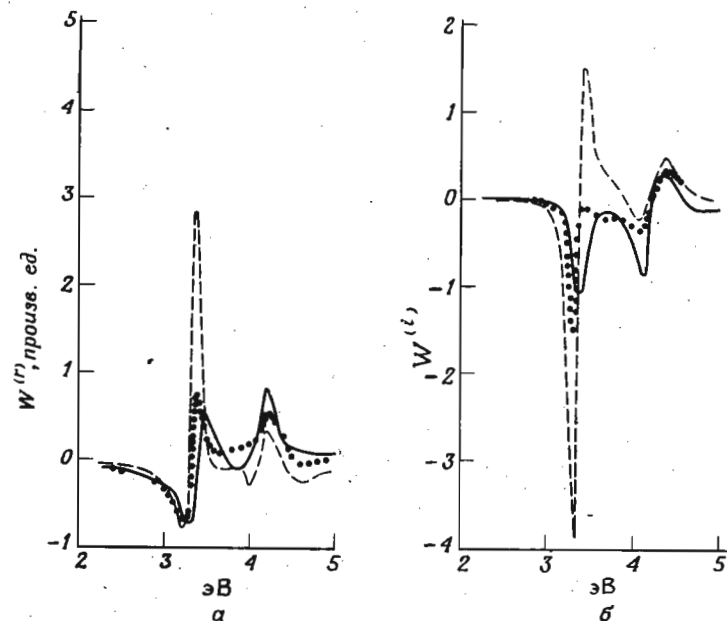
3,7, полученное для GaAs, меньше, чем обычно принимаемое значение ($\sim 5,5$ эВ) [226].



Фиг. 71. Спектр пьезоотражения германия при комнатной температуре [62].

На фиг. 71 приводится спектр пьезоотражения германия, полученный Энгелером с сотрудниками [62]. Измерения проводи-

лись в неполяризованном свете и ориентация образца при проведении эксперимента не определялась, так что анализ Крамерса—Кронига данных этого эксперимента проводить нельзя. Такой анализ мог бы, по-видимому, определенно выделить максимумы $E_1 - (E_1 + \Delta_1)$ (§ 9), что необходимо для их идентификации на фиг. 71. Пики E'_0 и E_2 появляются, очевидно, около 3,0 и 4,3 эВ соответственно. Информацию о симметрии переходов,



Фиг. 72. Действительная и мнимая части компонент пьезооптических тензоров кремния, полученные из данных Гобели и Кэйна [63] (при комнатной температуре).

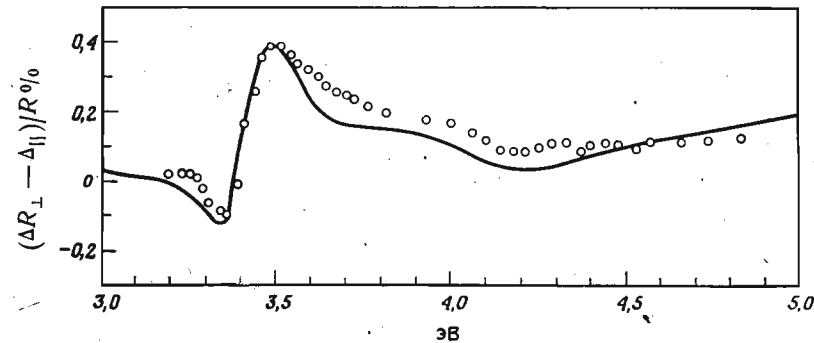
a — компоненты $W_{11}^{(r)}$ (точечная кривая), $W_{12}^{(r)}$ (пунктирная кривая) и $W_{44}^{(r)}$ (сплошная кривая); b — компоненты $W_{11}^{(i)}$ (точечная кривая), $W_{12}^{(i)}$ (пунктирная кривая) и $W_{44}^{(i)}$ (сплошная кривая).

ответственных за эти пики, можно получить из измерений на ориентированных образцах с поляризованным светом.

На фиг. 72 приводятся действительная и мнимая части компонент W_{11} , W_{12} и W_{44} пьезооптического тензора кремния при комнатной температуре, полученных с помощью анализа Крамерса—Кронига из данных Гобели и Кэйна [63].

На фиг. 73 показана спектральная зависимость величины $(\Delta R_{\perp} - \Delta R_{\parallel})/R$, полученная Фелдманом [224] ротационным методом, описанным в § 20 для кремния, нагруженного вдоль

направления [100]. Там же приведена кривая, изображающая разность между сигналами обычного пьезоотражения, полученными независимо для направлений вектора E , параллельного и перпендикулярного направлению приложения напряжения [100] (по данным Гобели и Кэйна [63]). Эта кривая была нормирована до совпадения с измерениями Фелдмана в области пика 3,5 эВ. Совпадение спектров величины $(\Delta R_{\perp} - \Delta R_{\parallel})/R$, полученных двумя различными методами, вполне хорошее.



Фиг. 73. Спектр $(\Delta R_{\perp} - \Delta R_{\parallel})/R$ для кремния при напряжении, приложенном в направлении [100].

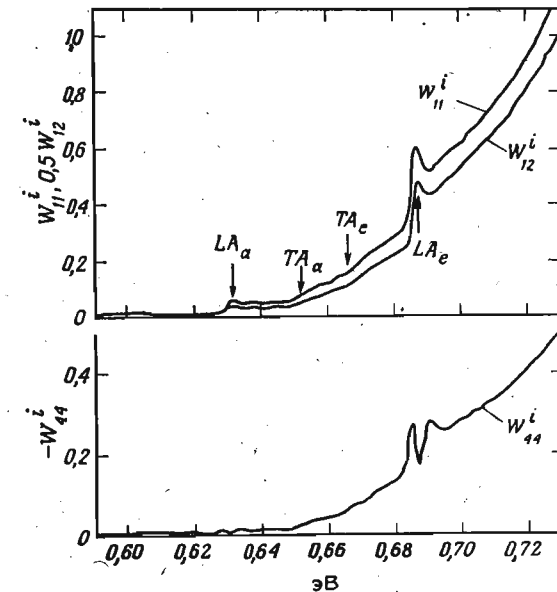
Кружками обозначены экспериментальные значения, полученные вращением напряженного образца [224]. Сплошная кривая рассчитана из данных по пьезоотражению Гобели и Кэйна [63].

Энгелер с сотрудниками [65] измерили спектр пьезопоглощения германия в области непрямых переходов при комнатной температуре. Авторы проводили измерения на ориентированных образцах в поляризованном свете с помощью преобразователя в форме обоймы методом, описанным в § 21. Создаваемая напряжением модуляция в проходящем свете обусловлена главным образом модуляцией коэффициента поглощения, однако всегда присутствует небольшая модуляция за счет отражения образца [в этой области $R = |(\epsilon_r^{1/2} - 1)/(\epsilon_r^{1/2} + 1)|^2$] и за счет изменения толщины образца d под давлением; на вышеперечисленные типы модуляции следует брать поправки. Дифференцируя выражение для интенсивности света, прошедшего сквозь образец [уравнения (8.1)], получаем [65]

$$\frac{\Delta I}{I} = \left[-\frac{R}{1-R} + \frac{2R^2 e^{-2ad}}{1-R^2 e^{-2ad}} \right] \frac{\Delta R}{R} - \frac{1+R^2 e^{-2ad}}{1-R^2 e^{-2ad}} (d \Delta \alpha + \alpha \Delta d), \quad (22.3)$$

$$\Delta R = 4 \frac{n_r - 1}{(n_r + 1)^3} \Delta n_r.$$

Член с $\Delta \alpha$ в уравнении (22.3) является доминирующим. Вклад величины ΔR в ΔI может быть либо измерен непосредственно, либо вычислен из экспериментальных значений Δn_r для соответствующих направлений поляризации. Поправки на Δd также могут быть рассчитаны из упругих констант, если известна величина напряжения (для этой цели Энгелер с сотрудниками [65] устанавливали на образце измеритель удлинения). Таким



Фиг. 74. Мнимые части двух независимых компонент пьезооптического тензора W германия в области непрямого края поглощения при комнатной температуре.

Пики и края, связанные с различными экситонными переходами с участием фононов, помечены стрелками. Структура при значениях энергии, больших $\omega_g - \omega_{акс}$ (0,659 эВ), соответствует переходам с испусканием фононов, а структура ниже этого значения энергии — переходам с поглощением фононов.

образом, $\Delta \alpha$ может быть вычислено из экспериментально измеренных значений $\Delta I/I$. Измерив $\Delta \alpha$ для нескольких ориентаций кристалла и направлений поляризации, можно получить $W_{11}^{(i)}$, $W_{12}^{(i)}$ и $W_{44}^{(i)}$. Эти компоненты пьезооптического тензора для германия, полученные при комнатной температуре, изображены на фиг. 74 как функции энергии фотона. Структура в верхней части фиг. 74, приписываемая продольным акустическим фононам (LA), по форме своей близка к структуре, изображенной на фиг. 51. Такое совпадение подтверждает отнесение этой

структуры за счет непрямых разрешенных переходов с участием фононов. Как было показано в § 20, г, единственными разрешенными переходами с участием LA фононов являются непрямые переходы с промежуточным состоянием Γ_2 . Такие переходы должны быть доминирующими в наблюдаемом спектре.

Переходы с участием LO фононов разрешены только с промежуточным состоянием L_3 . Этому состоянию соответствует большой энергетический знаменатель, так что в действительности запрещенные переходы с промежуточным состоянием Γ_2 могут быть сильнее, чем разрешенные через состояние L_3 . Следует ожидать, что эти переходы будут слабыми и почти вырожденными с LA переходами (табл. XI); они не разрешаются в спектре, изображенном на фиг. 74.

Таблица XI

Значения энергий (в мэВ) фононов в точке L германия, полученные различными методами, в том числе методами пьезопропускания, электропоглощения, термоотражения и методом модуляции длины волн

Фонон	Пьезопропускание [178]		Непрямые переходы				Инфракрасное отражение [442]	Дифракция нейтронов [443]
	[001]	[011]	электропоглощение [78]	туннелирование [441]	пропускание [202]	термоотражение ¹⁾		
TA	7,6	7,7	$7,3 \pm 0,5$	7,6	7,6	~10	7,9	8,0
LA	27,7	28,1	$27,7 \pm 0,1$	27,5	27,3	29	26,9	26,7
LO				31,6	30,7		30,4	30,6
TO	35,4	35,9		36,0	36,7		34,5	34,7

¹⁾ См. § 19, а настоящей книги.

В спектре германия, приведенном на фиг. 74, проявляются два других фонона (TA и TO). Соответствующая им структура слаба, так что трудно сказать, является ли их форма пикоподобной (разрешенные переходы) или порогоподобной (запрещенные переходы), которой соответствует зависимость $\sim (\omega - \omega_g \pm \omega_{\text{фон}})^{1/2}$. Однако, анализируя положения особенностей $(\omega_g - \omega_{\text{акс}} \pm \omega_{\text{фон}})$ на фиг. 74, можно высказать предположения о форме линии. Ввиду того что особенности, соответствующие поглощению и испусканию для данного фонона, должны лежать симметрично по обе стороны от $\omega_g - \omega_{\text{акс}}$, мы можем заключить, что особенность TA имеет порогообразную форму (запрещенный переход) и особенность TO имеет пикобразную форму (разрешенный переход). Этого следовало ожидать, так как TA пере-

ходы разрешены только через состояния L_3 [см. (20.25)], в то время как TO переходы разрешены через состояния L_3' и, следовательно, имеют значительно меньший энергетический знаменатель.

В спектре в нижней части на фиг. 74 наблюдается довольно своеобразная структура, обусловленная переходами с эмиссией LA фононов. Причиной такой странной дублетной формы этой структуры может быть тот факт, что образец находился под небольшим постоянным напряжением, с тем чтобы напряженное состояние сохранялось в течение всего цикла модуляции. При измерении W_{44} это напряжение должно создавать расщепление LA пика [65] с величиной около 5 мэВ.

Из экспериментального спектра, изображенного на фиг. 74, можно получить оценки интенсивности LA фононных эмиссионных пиков. Так как ширины их должны быть сравнимыми, то их интенсивности должны быть пропорциональны высоте пиков (со стороны меньшей энергии), соответствующих $W_{11}^{(i)}$ и $W_{12}^{(i)}$. Довольно сложная форма $W_{44}^{(i)}$ делает подобную оценку весьма неточной; разумно, однако, предположить, что интенсивность этого пика можно оценить по точке, лежащей между высотой центра отрицательного пика и удвоенной высотой положительного. Теоретически относительные интенсивности этих пиков могут быть рассчитаны из известных деформационных потенциалов зон $\Gamma_{25'}$ и L_1 германия, как уже указывалось в § 20, г. В табл. XII сравниваются результаты таких расчетов с интенсивностями, полученными из экспериментов.

Таблица XII

Экспериментальные и рассчитанные значения интенсивностей пиков, соответствующих различным компонентам пьезооптического тензора германия для непрямых переходов с участием LA фононов

Рассчитанные значения интенсивностей нормированы так, чтобы согласовать значения $W_{12}^{(i)}$ с экспериментальными значениями.

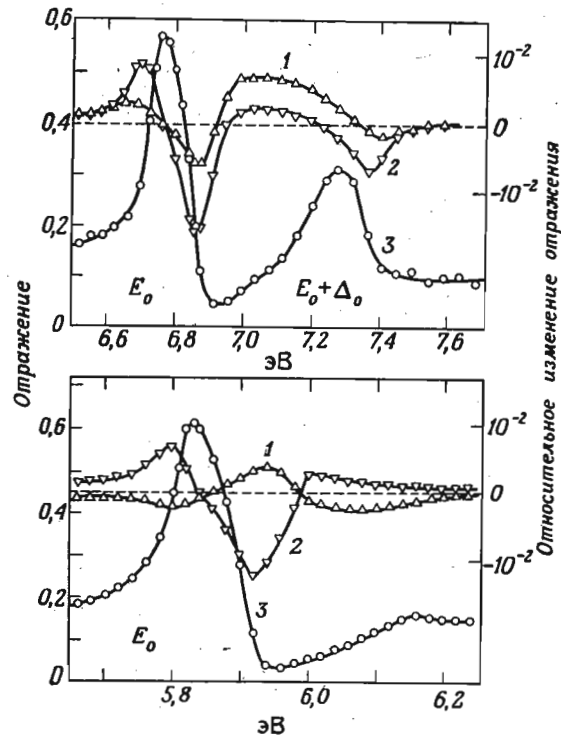
Интенсивности	$W_{11}^{(i)}$	$W_{12}^{(i)}$	$W_{44}^{(i)}$
Эксперимент	0,28	0,44	$0,1 \pm 0,1$
Расчет	0,12	0,44	0,16

В работе [227] приводится спектр пьезоотражения в области непрямых переходов в германии. Эти переходы проявляются чрезвычайно слабо в любом спектре отражения, и обычно бывает трудно решить, обусловлена ли наблюдаемая структура

в модуляционном спектре модулированным отражением или же модулированным поглощением отраженного от обратной поверхности кристалла пучка света.

б. Изоляторы

Герхардт и Молер [222] измерили спектр пьезоотражения КВг и КИ при 90 К методом изгибания кристалла в области между 5,7 и 7,6 эВ (область максимумов $E_0 \div E_0 + \Delta_0$). На фиг. 75

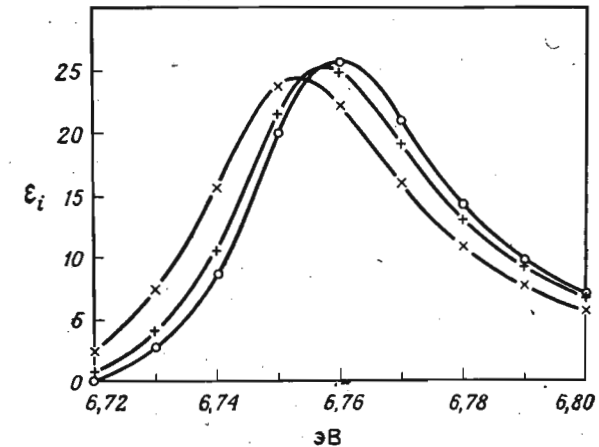


Фиг. 75. Спектры отражения при нормальном падении и спектры пьезоотражения КВг (пики E_0 и $E_0 + \Delta_0$) при $\epsilon_{111} = 6,5 \cdot 10^{-4}$ и КИ (пик E_0) при $\epsilon_{111} = 4 \cdot 10^{-4}$, измеренные при температуре 90 К с модулирующим напряжением, направленным по [111] (по данным работы [222]).

1 — $\Delta R/R$ при E [111]; 2 — $\Delta R/R$ при E [112]; 3 — R .

приводятся спектры пьезоотражения КВг (пики E_0 , $E_0 + \Delta_0$) и КИ (только максимум E_0) для напряжения, приложенного вдоль [111]; там же приводится спектр обычного отражения для нормального падения света на кристалл. Авторы проводили анализ Крамерса—Кронига своих данных методом, отличным от опи-

санного в § 13. Они добавляли к спектру отражения измеренные величины ΔR , умноженные на 10, и затем посредством обычного анализа Крамерса—Кронига находили оптические параметры (ϵ_r и ϵ_i), соответствующие кристаллу под напряжением и без напряжения. На фиг. 76 показаны эти результаты для спектра КВг, приведенного на фиг. 75, вблизи максимума E_0 . Сдвиг максимума E_0 в зависимости от напряжения легко определить. Для максимумов на фиг. 76 можно выбрать средние точки, сдвиг



Фиг. 76. Влияние напряжения на мнимую часть диэлектрической проницаемости КВг в области пика E_0 для света, поляризованного параллельно и перпендикулярно направлению модулирующего напряжения [111] при $\epsilon_{111} = 6,5 \cdot 10^{-3}$.

Наблюдаемые экспериментально изменения в 10 раз меньше изображенных на фигуре: измеренные дифференциальные эффекты были умножены на 10, чтобы наглядно продемонстрировать изменения. Измеренные сдвиги по энергии равны: $\omega^{11} = -2,05$ мэВ и $\omega^{\perp} = -6,9$ мэВ. На фигуре показаны E [111] (+++), E [112] (xxx) и $X=0$ (ooo) (У. Герхардт, частное сообщение).

которых в зависимости от напряжения будет независим от высоты, так что величину сдвига можно определить довольно точно. Из этих значений мы можем получить сдвиговый и гидростатический деформационные потенциалы экситонов E_0 и $E_0 + \Delta_0$, предполагая, что при вибрации кристалла не происходит пластической деформации. Как указывалось в § 20, в деформационные потенциалы сдвига пиков $E_0 + \Delta_0$ должны быть равны нулю, если расщепления экситонных переходов обусловлены только расщеплениями соответствующих краев зон. При этих условиях полоса $E_0 + \Delta_0$ должна иметь одинаковую интенсивность для обоих направлений поляризации. Это трудно точно проверить для КВг (фиг. 75 и 76), так как сильный максимум E_0 смешивается с $E_0 + \Delta_0$. Если измерять интенсивность $E_0 + \Delta_0$ по спектру на фиг. 75 от 7 эВ до минимума при 7,4 эВ, то вышеприведен-

ное условие выполняется. Однако для спектра, приведенного на фиг. 76, отношение интенсивностей параллельной и перпендикулярной компонент для $E_0 + \Delta_0$ почти такое же, как для E_0 !

Таблица XIII

Деформационные потенциалы ^{а)} для E_0 и $E_0 + \Delta_0$ экситонов в KBr и для E_0 экситона в KI

		$a_{\text{экс}}$	$b_{\text{экс}}$	$d_{\text{экс}}$	
KBr, KBr, KI,	E_0	$-2,22 \pm 0,4$	$0,1 \pm 0,04$	$0,28 \pm 0,04$	
	$E_0 + \Delta_0$	$-2,13 \pm 0,4$	$\pm 0,2$	$\pm 0,1$	
	E_0	$-2,3$	$0,08$	$0,57$	
		$b_{\text{экс}}/a_{\text{экс}}^{\text{б)}$	$b_{\text{экс}}/a_{\text{экс}}^{\text{в)}$	$d_{\text{экс}}/a_{\text{экс}}^{\text{б)}$	$d_{\text{экс}}/a_{\text{экс}}^{\text{в)}$
KBr, KBr, KI,	E_0	$-0,05$	$-0,04$	$-0,12$	$-0,11$
	$E_0 + \Delta_0$	$-0,03$	$-0,03$	$-0,25$	$-0,25$
	E_0				

а) По данным работы [222].

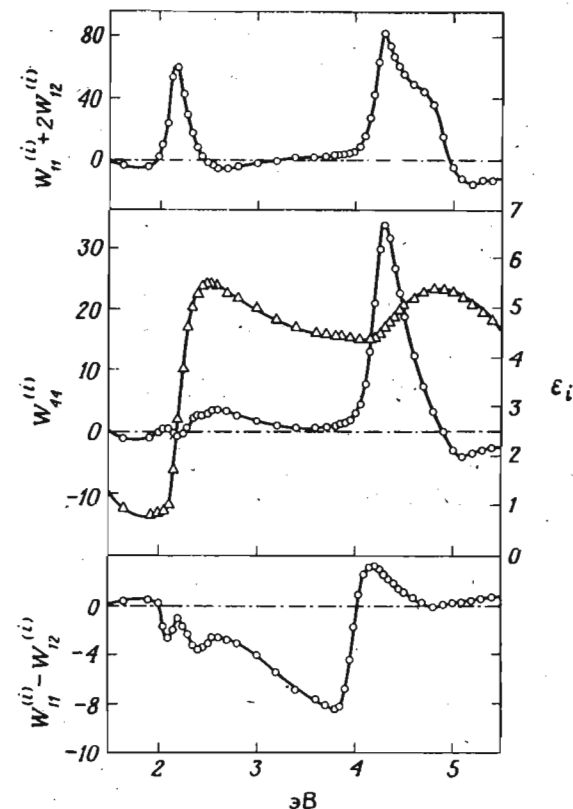
б) Отношения $b_{\text{экс}}/a_{\text{экс}}$ и $d_{\text{экс}}/a_{\text{экс}}$ получены из приведенных здесь значений $a_{\text{экс}}$, $b_{\text{экс}}$ и $d_{\text{экс}}$.

в) Получено из отношений интенсивностей экситонных линий, соответствующих вектору E , направленному параллельно и перпендикулярно напряжению.

В табл. XIII приводятся измеренные в описанном выше эксперименте величины $a_{\text{экс}}$, $b_{\text{экс}}$ и $d_{\text{экс}}$ [см. (20.22)]. Наши обозначения отличаются от оригинальных обозначений из работы Герхардта и Молера [222]; деформационные потенциалы A , B и C , которые используются в их работе, связаны с нашими следующим образом: $a_{\text{экс}} = A$, $b_{\text{экс}} = 2B$ и $d_{\text{экс}} = 2C/3^{1/2}$. Если расщепления E_0 равны расщеплениям соответствующего края зоны (Γ_8^-), то параметры $a_{\text{экс}}$, $b_{\text{экс}}$ и $d_{\text{экс}}$ равны соответственно a , $-1/2b$ и $-1/2d$, где a , b и d — параметры расщепления валентной зоны по (20.6). В табл. XIII приводятся также отношения $b_{\text{экс}}/a_{\text{экс}}$ и $d_{\text{экс}}/a_{\text{экс}}$, вычисленные из значений деформационных потенциалов Герхардта и Молера, а также полученные непосредственно из отношений интенсивностей линий пьезоотражения с помощью соотношений (22.1) и (20.11).

в. Металлы

Гарфинкель с сотрудниками [178] измерили спектры пьезоотражения поликристаллических серебра, меди и золота. Эти измерения проводились на тонких поликристаллических пленках, напыленных на пьезоэлектрические преобразователи. Сле-

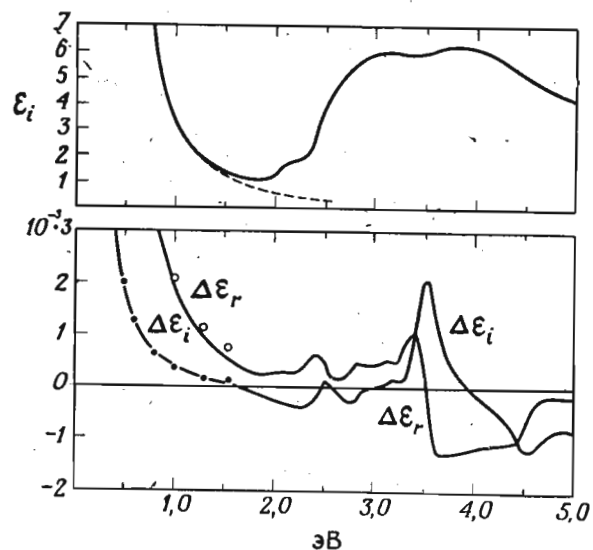


Фиг. 77. Мнимые части гидростатической и чисто сдвиговой компонент пьезооптического тензора меди при 300 К.

Для сравнения приводится мнимая часть ϵ . Треугольники соответствуют значениям ϵ_i , а кружки — W_{44} [188].

довательно, анализ Крамерса—Кронига, проведенный авторами, дает только изменение в ϵ_r и ϵ_i , среднее по всем кристаллографическим ориентациям. Герхардт с сотрудниками [188] измерили спектр пьезоотражения монокристалла меди для трех различных ориентаций образца, пользуясь методикой изгибаний, описанной

в § 21. С помощью анализа Крамерса—Кронига они получили полный тензор пьезоотражения Q (§ 20) и пьезооптический тензор W . На фиг. 77 приводятся линейные комбинации $W_{11}^{(i)} + 2W_{12}^{(i)}$, $W_{44}^{(i)}$ и $W_{11}^{(i)} - W_{12}^{(i)}$ мнимых частей трех независимых компонент пьезооптического тензора меди. Эти линейные комбинации соответствуют чисто гидростатическому напряжению ($W_{11} + 2W_{12}$), напряжению сдвига по направлению $[111]$ (W_{44}) и напряжению сдвига по направлению $[100]$ ($W_{11} - W_{12}$). Для сравнения на фиг. 77 приводится также спектр ϵ_i меди.



Фиг. 78. $\Delta\epsilon_r$ и $\Delta\epsilon_i$ золота (получены из спектров пьезоотражения) и ϵ_i (получено с помощью анализа Крамерса—Кронига из данных по отражению при нормальном падении) [62].

Все данные соответствуют комнатной температуре. Точками и пунктирной кривой изображены результаты расчетов вклада свободных электронов (см. текст). $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = 7 \cdot 10^{-5}$.

Существенно бóльшая резкость спектров $W^{(i)}$ по сравнению с ϵ_i хорошо видна на фиг. 77. Структура в спектрах компонент $W^{(i)}$ вблизи 2 эВ соответствует переходам $L_3^{(2h)} \rightarrow E_F$ (вблизи L_2'), которые обсуждались в § 19, 6 (фиг. 40). Из данных, приведенных на фиг. 77, видно, что основной вклад в эту структуру получается от гидростатического напряжения (это напряжение изменяет электронную плотность и соответственно положение уровня Ферми). В обоих спектрах, соответствующих сдвигам по направлениям $[111]$ и $[100]$, наблюдается сигнал $L_3^{(2h)} \rightarrow E_F$

(вблизи L_2), что говорит о том, что эти переходы происходят не точно в L , а, согласно фиг. 40, в более низкосимметричной области k -пространства (линия $W-L$). Структуру в $W_{11}^{(i)} - W_{12}^{(i)}$ при 2,4 эВ можно предварительно приписать переходам $\Delta_5 \rightarrow E_F$ (вблизи Δ_1), так как это наиболее сильная структура в $W_{11}^{(i)} - W_{12}^{(i)}$ (точки, расположенные вдоль эквивалентных направлений Δ , расщепляются при напряжении, направленном по $[100]$, но не расщепляются для напряжения вдоль $[111]$).

Дублетная структура между 4 и 5 эВ очень похожа на структуру, наблюдаемую в термоотражении и пьезоотражении золота между 3,5 и 4,5 эВ (фиг. 62). Первая компонента этого дублета (максимум при 4,3 эВ) не обнаруживается для чисто сдвигового напряжения по направлению $[111]$. Поэтому его можно приписать переходам $L_3^2 \rightarrow L_1^2$. Максимуму, который появляется только в спектре $W_{11}^{(i)} - W_{12}^{(i)}$ при 3,9 эВ, можно сопоставить переходы $\Delta_5 \rightarrow E_F$ (вблизи Δ_1). Максимум 4,75 эВ, который, кажется, отсутствует для напряжения по $[100]$, можно на тех же основаниях предварительно приписать переходам $L_3^1 \rightarrow E_F$ (вблизи L_2').

На фиг. 78 приводятся спектры $\Delta\epsilon_r$ и $\Delta\epsilon_i$, полученные с помощью анализа Крамерса—Кронига из спектра пьезоотражения поликристаллического золота [178]. Опять налицо более высокое разрешение, получаемое в модуляционных спектрах. Точечные и пунктирные кривые на фиг. 78 были рассчитаны Гарфинкелем и др. [178] из модели свободных электронов [уравнение (3.2)]:

$$\epsilon_{i\text{своб}} = \frac{\omega_p^2 \tau}{(1 + \omega^2 \tau^2)},$$

$$\frac{\Delta\epsilon_i}{\epsilon_i} = \frac{2\Delta\omega_p}{\omega_p} + \left(\frac{1 - \omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) \frac{\Delta\tau}{\tau}, \quad (22.4)$$

$$\frac{\Delta\epsilon_r}{\epsilon_r - 1} = \frac{2\Delta\omega_p}{\omega_p}.$$

Вклад в спектры, получаемые модулированием напряжения, от $\Delta\tau$ можно получить с помощью соотношений (22.4) и из

известной зависимости от давления сопротивления целого образца; вклад от $\Delta\omega_p$ находится из следующего соотношения:

$$\frac{2\Delta\omega_p}{\omega_p} = -\frac{\Delta V}{V}, \quad (22.5)$$

где ΔV — модуляция объема.

Авторы установили, что значительные отклонения от модели свободных электронов наблюдаются ниже наименьшего междузонного зазора ($\sim 2,4$ эВ для золота). Они предположили, что эти аномалии могут быть аналогичны аномалиям, наблюдавшимся в оптических спектрах щелочных металлов [39]. Предположительная интерпретация междузонной структуры, наблюдающейся в спектре, приведенном на фиг. 78, дана в табл. VIII.

МОДУЛЯЦИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ

§ 23. ВВЕДЕНИЕ

Как уже говорилось в § 10, между воздействием на твердое тело однородного электрического поля и воздействием одноосного или гидростатического напряжения существует важное различие: если прикладывается электрическое поле, кристалл теряет по крайней мере часть операций трансляционной симметрии. Добавочный член в одноэлектронном гамильтониане, описывающий приложенное к кристаллу электрическое поле \mathcal{E} , имеет вид $-e\mathbf{r} \cdot \mathcal{E}$ (заряд e отрицателен для электронов). Если поле мало, то еще есть возможность определить локальную зонную структуру в окрестности точки \mathbf{g} . Для особенности Ван Хова края валентной зоны и зоны проводимости изменяются в зависимости от \mathbf{g} так, как показано на фиг. 43. Для $\mathcal{E} \neq 0$ исчезает оптический энергетический зазор, и, следовательно, модуляционный спектр, полученный путем модуляции электрическим полем, не может рассматриваться как производная от обычного спектра по энергетическому зазору.

В § 24 будет рассмотрена теория воздействия однородного электрического поля на междузонные и экситонные спектры твердых тел (изоляторов и полупроводников): поля, с которыми мы имеем дело в обычных экспериментальных устройствах, являются однородными на протяжении многих постоянных решетки (исключением являются сильно легированные полупроводники). Таким образом, можно смело предполагать однородность поля при микроскопическом выводе диэлектрической проницаемости. Поскольку приложенное поле не всегда однородно на протяжении длины волны света, то следует учитывать пространственную зависимость величины оптических параметров, особенно при решении задачи о граничных параметрах, которые описывают распространение света.

Мы рассмотрим три эффекта, возникающие при воздействии электрического поля на оптические процессы в полупроводниках и изоляторах. В § 24, а будет рассматриваться влияние электрического поля на прямые (разрешенные и запрещенные) междузонные переходы между одноэлектронными зонами. Это явление известно как эффект Франца—Келдыша [72, 73]. В § 24, б будет рассматриваться влияние однородного электрического

поля на не прямые междузонные переходы (край M_0). В § 24, в мы рассмотрим уширение и сдвиг, возникающие при воздействии электрического поля на водородоподобные экситонные уровни, связанные с критическими точками типа M_0 (эффект Штарка на экситонах). В § 24, г мы будем рассматривать влияние на оптические параметры, например на зонную структуру, смещений ионов, производимых электрическим полем. Подобные эффекты должны быть наибольшими для сегнетоэлектрических и параэлектрических материалов. В нашей дискуссии мы ограничимся соединениями группы $SrTiO_3$ (перовскит), которые исследовались наиболее интенсивно.

Методики, используемые для получения модуляции электрическим полем, распадаются на две основные категории. Если образец хороший изолятор и плохой фотопроводник, к нему можно прикладывать поле самым простым способом. Создается устройство типа конденсатора, в котором в качестве диэлектрика используется образец. Поле в толще образца сравнительно однородно (в пределах длины волны или глубины проникновения света), и модуляцию отражения (электроотражение) или пропускания (электропоглощение) можно легко рассчитать, предполагая, что оптические параметры пространственно однородны. Эксперименты можно проводить с модулирующим полем, параллельным направлению распространения света или перпендикулярным ему.

При работе с полупроводниковыми материалами нельзя создать сильное электрическое поле в большом объеме. Однако для экспериментов по модулированному отражению область сильного электрического поля может быть ограничена размерами порядка длины волны (или глубины проникновения света, которая еще меньше) от отражающей поверхности. Следовательно, мы можем использовать поле поверхностного барьера, которое можно легко модулировать внешним прозрачным электродом [61]. При этих условиях приложенное поле не вполне однородно в пределах глубины проникновения света (или длины волны) и может оказаться необходимым решение уравнений Максвелла для изменяющихся в пространстве оптических параметров для того, чтобы рассчитать измеренные модуляционные спектры из микроскопической теории влияния однородного электрического поля \mathcal{E} на оптические параметры. Поле поверхностного барьера всегда перпендикулярно отражающей поверхности, и, следовательно, при нормальном падении света на образец возможны только эксперименты с поляризацией света, перпендикулярной модулирующему полю \mathcal{E} . В случае наклонного падения света на образец эффекты, связанные с взаимодействием приложенного поля \mathcal{E} с электрическим вектором света E , параллельным \mathcal{E} , должны быть по возможности исключены.

§ 24. ТЕОРИЯ

а. Междузонные эффекты: прямые переходы

Для вычисления диэлектрической проницаемости в окрестности прямой междузонной критической точки при наличии однородного электрического поля обычно используются два различных, но эквивалентных метода. Один из этих методов [74, 228—231] заключается в вычислении собственных функций зоны проводимости и валентной зоны в присутствии электрического поля и в вычислении ϵ_2 с использованием первой строки в выражениях (6.3). Необходимый матричный элемент вычисляется из этих волновых функций. Другой метод [75, 76, 232] основан на предположении параболжности зон в окрестности особенности Ван Хофа при k_0 и на использовании приближения эффективной массы. Междузонный матричный элемент в отсутствие модулирующего поля берется либо постоянным (разрешенные переходы), либо линейным по $\Delta k = k - k_0$ (переходы, запрещенные в первом порядке). Затем матричный элемент, присутствующий в выражении (6.3), получают либо по (6.8) (разрешенные переходы), либо по (6.18) (запрещенные переходы), где $\varphi(r)$ — решение уравнения эффективных масс (6.9) с $V(r) = -e\mathcal{E} \cdot \mathcal{E}$. Экситонное взаимодействие при таком подходе может быть в принципе легко учтено путем добавления к $V(r)$ электронно-дырочного кулоновского потенциала $-e/r$ (§ 24, в).

Для начала рассмотрим первый метод [74] вычисления ϵ_2 в присутствии электрического поля \mathcal{E} . Предполагаем, что имеем дело с невырожденными зонами, и пренебрегаем междузонным смешиванием, создаваемым электрическим полем (в принципе этого нельзя делать, если зоны вырождены в некоторых точках k -пространства). Отрицательной стороной этого предположения является то, что в результате его применения валентная зона соединений типа германия понижается при $k=0$ (расчеты, учитывающие это смешивание, пока еще ожидаются). Представим собственные функции зоны в присутствии электрического поля в виде линейной комбинации блоховских функций этой зоны (в отсутствие междузонного смешивания). Предположим, что \mathcal{E} направлено вдоль некоторого вектора обратной решетки. При этих условиях сохраняется трансляционная симметрия в перпендикулярном \mathcal{E} направлении, и электрическое поле смешивает только те волновые функции, для которых k_{\perp} одинаковы, так что

$$\varphi_{v,n}(k_{\perp}, r) = \int A_{v,n}(k) \psi_n(k, r) dk_{\parallel}. \quad (24.1)$$

Интеграл (24.1) распространяется на все неэквивалентные значения k_{\parallel} — компоненты k , направленной вдоль \mathcal{E} , т. е.

$-1/2K \leq k_{\parallel} \leq 1/2K$, где \mathbf{K} — наименьший вектор обратной решетки, направленный вдоль \mathcal{E} . Индекс ν — квантовое число, которое обозначает смешанные параллельные компоненты вектора \mathbf{k} , k_{\parallel} ; n определяют рассматриваемую зону. Коэффициент смешивания $A_{\nu, n}(\mathbf{k})$ является решением следующего уравнения [229, 231]

$$\left[\omega_n(\mathbf{k}) + i\mathcal{E} \frac{\partial}{\partial k_{\parallel}} \right] A_{\nu, n}(\mathbf{k}) = W_{\nu, n}(\mathbf{k}_{\perp}) A_{\nu, n}(\mathbf{k}). \quad (24.2)$$

Здесь $\omega_n(\mathbf{k})$ есть энергия соответствующего блоховского состояния, сдвинутого за счет диагонального матричного элемента гамильтониана, описывающего электрическое поле. Сдвиг исчезает, если четность является хорошим квантовым числом для рассматриваемого экстремума; в других случаях величина сдвига линейно зависит от \mathcal{E} . Мы не будем рассматривать этот линейный сдвиг, так как для малых полей он пренебрежимо мал по сравнению с эффектом Франца—Келдыша (пропорциональным $\mathcal{E}^{1/2}$), который также следует из этих расчетов.

Решение уравнения (24.2) будет иметь вид

$$A_{\nu, n}(\mathbf{k}) = K^{-1/2} \exp\left(\frac{1}{i\mathcal{E}}\right) \int_0^{k_{\parallel}} [W_{\nu, n}(\mathbf{k}_{\perp}) - \omega_n(\mathbf{k}_{\perp}, k'_{\parallel})] dk'_{\parallel}. \quad (24.3)$$

Множитель $K^{-1/2}$ в (24.3) есть нормирующая константа. Собственные значения энергии $W_{\nu, n}(\mathbf{k}_{\perp})$ определяются условием

$$A_{\nu, n}(\mathbf{k} + \mathbf{K}) = A_{\nu, n}(\mathbf{k}), \quad (24.4)$$

которое выражает периодичность блоховских функций в \mathbf{k} -пространстве. Подставляя (24.4) в (24.3), получаем

$$W_{\nu, n}(\mathbf{k}_{\perp}) = -\left(2\pi\nu \frac{\mathcal{E}}{K}\right) + \bar{\omega}_n(\mathbf{k}_{\perp}), \quad (24.5)$$

где

$$\bar{\omega}_n = \frac{1}{K} \int_{-K/2}^{K/2} dk'_{\parallel} \omega_n(\mathbf{k}_{\perp}, k'_{\parallel})$$

и $\nu = 0, 1, \dots, N$, — чтобы сохранить волновой пакет, описываемый выражением (24.1), внутри кристалла (N — число эквивалентных кристаллических плоскостей, перпендикулярных \mathcal{E}). Полагаем длину кристалла вдоль этого направления равной единице; следовательно, $N = K/2\pi$.

Компоненты \mathbf{k} , перпендикулярные \mathcal{E} , сохраняются при электрических дипольных переходах. Оптический матричный элемент имеет следующий вид¹⁾:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{P}_{\nu'c, \nu v} &= \langle \nu'c | \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{p} | \nu v \rangle = \int \varphi_{\nu', c}^*(\mathbf{k}_{\perp}, \mathbf{r}) \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{p} \varphi_{\nu, v}(\mathbf{k}_{\perp}, \mathbf{r}) dV_{\mathbf{r}} = \\ &= \int_{-K/2}^{K/2} A_{\nu', c}^*(\mathbf{k}) A_{\nu, v}(\mathbf{k}) \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{p}_{cv}(\mathbf{k}) dk_{\parallel}, \end{aligned} \quad (24.6)$$

где $\mathbf{p}_{cv}(\mathbf{k})$ есть матричный элемент импульса \mathbf{p} между блоховскими функциями зоны проводимости и валентной зоны для вектора \mathbf{k} . Первый ряд соотношений (6.3) надо просуммировать по \mathbf{k}_{\perp} , ν и ν' . Подставляя (24.3) в (24.6), находим

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{\nu'c, \nu v} &= K^{-1} \int_{-K/2}^{K/2} \mathbf{p}_{cv}(\mathbf{k}) \exp\left\{ \frac{1}{i\mathcal{E}} \int_0^{k_{\parallel}} \left[\frac{2\pi\mathcal{E}}{K} (\nu' - \nu) + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \bar{\omega}_c - \bar{\omega}_{\nu'} + \omega_{\nu} - \omega_c \right] dk'_{\parallel} \right\} dk_{\parallel}. \end{aligned} \quad (24.7)$$

Мнимая часть диэлектрической проницаемости в соответствии с уравнением (6.3) будет описываться следующим выражением:

$$\varepsilon_i(\omega) = \frac{4\pi^2}{\omega^2} \sum_{\nu' s} \int \left(\frac{ds_{\perp}}{2\pi^2} \right) |\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{P}_{\nu'c, \nu v}|^2 \delta(W_{\nu'c} - W_{\nu v} - \omega), \quad (24.8)$$

где ds_{\perp} есть элемент поверхности в \mathbf{k} -пространстве, перпендикулярный \mathcal{E} . Как матричный элемент $\mathbf{p}_{\nu'c, \nu v}$, так и δ -функция в (6.3) являются функциями от комбинации $\nu - \nu'$, а не от ν и ν' по отдельности. Следовательно, к произведению $|\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{P}|^2 \cdot \delta$ в (24.8) мы можем добавить выражение [231, 233a]:

$$\sum_{\nu'} f(\nu - \nu') = N \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi f(\xi) e^{-2\pi i l \xi}. \quad (24.9)$$

¹⁾ Соотношения (6.3) были написаны для кубических материалов. Здесь мы употребляем более общее выражение, в котором средний матричный элемент $1/3 |\langle \mathbf{p} \rangle|^2$ замещен на $|\langle \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{p} \rangle|^2$, где $\hat{\mathbf{n}}$ — единичный вектор вдоль направления \mathbf{E} .

В результате получаем

$$\begin{aligned} \epsilon_i(\omega) &= \frac{2\pi K}{\omega^2} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \int_s \frac{ds_{\perp}}{2\pi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi \left| \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{P}_{0c, \xi v} \right|^2 \times \\ &\quad \times \delta\left(\frac{2\pi\xi}{K} \xi + \bar{\omega}_c - \bar{\omega}_v - \omega\right) \cdot e^{2\pi l \xi} = \\ &= -\frac{K^2}{\omega^2 \mathfrak{E}} \left\{ \int_s \frac{ds_{\perp}}{2\pi^2} \left| \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{P}_{0c, \xi_0 v} \right|^2 + 2 \sum_{l=1}^{\infty} \frac{ds_{\perp}}{2\pi^2} \left| \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{P}_{0c, \xi_0 v} \right|^2 \cos(2\pi l \xi_0) \right\}, \end{aligned} \quad (24.10)$$

где

$$\xi_0 = -\frac{K}{2\pi \mathfrak{E}} (\bar{\omega}_c - \bar{\omega}_v - \omega).$$

Каждый член суммы в последней строке соотношений (24.10) представляет собой быстро осциллирующую функцию от ω . Это так называемые осцилляции Штарка [228, 233б]. Эти члены при малых полях ($2\pi \mathfrak{E}/K \ll \omega$) не должны давать вклада в ϵ_i . Осцилляции Штарка в междузонных переходах пока еще не наблюдались¹⁾. Пренебрегая этими членами, напишем

$$\epsilon_i(\omega, \mathfrak{E}) = -\frac{K^2}{2\pi^2 \omega^2 \mathfrak{E}} \int ds_{\perp} \left| \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{P}_{0c, \xi_0 v} \right|^2, \quad (24.11)$$

где $\mathbf{P}_{0c, \xi_0 v}$ определяется равенством (24.7). Подставляя (24.7) в (24.11), находим

$$\begin{aligned} \epsilon_i(\omega, \mathfrak{E}) &= -\frac{1}{2\pi^2 \omega^2 \mathfrak{E}} \int_{3B} dk^3 \int_{-K/2}^{K/2} \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{p}_{cv}(\mathbf{k}_{\perp}, k_{\parallel}) \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{p}_{cv}^*(\mathbf{k}_{\perp}, q) dq \times \\ &\quad \times \exp \left\{ \frac{1}{i\mathfrak{E}} \int_q^{k_{\parallel}} dk'_{\parallel} [\omega_c(\mathbf{k}_{\perp}, k') - \omega_v(\mathbf{k}_{\perp}, k') - \omega] \right\}. \end{aligned} \quad (24.12)$$

¹⁾ Вавилов с сотрудниками [233б] сообщил об осцилляциях в спектре поглощения CdS, напоминающих осцилляции Штарка. Авторы, однако, в качестве объяснения предложили идею штарковских ступенек на основании ожидаемой величины уширения за счет времени жизни [233в].

Заменив переменную интегрирования, выражение (24.12) можно написать в следующей форме [231]:

$$\begin{aligned} \epsilon_i(\omega, \mathfrak{E}) &= \frac{1}{\pi^2 \omega^2} \int_{3B} dk^3 \int_{-K}^{+K} ds \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{p}_{cv}(\mathbf{k} + s\mathfrak{E}) \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{p}_{cv}^*(\mathbf{k} - s\mathfrak{E}) \times \\ &\quad \times \exp \left\{ -i \int_{-s}^s dt [\omega_c(\mathbf{k} + \mathfrak{E}t) - \omega_v(\mathbf{k} - \mathfrak{E}t) - \omega] \right\}. \end{aligned} \quad (24.13)$$

Равенство (24.13) справедливо для энергетических зон любой формы (исключая случай вырождения). Для дальнейшего анализа выражения (24.12) или (24.13) мы должны иметь энергетические зоны ($\omega_c - \omega_v$) и междузонные матричные элементы \mathbf{p}_{cv} как функции вектора \mathbf{k} . Разумно предположить, что наиболее важными вкладами в $\epsilon_i(\omega, \mathfrak{E})$ будут те, которые идут от окрестностей особенностей Ван Хофа, поэтому мы можем ограничить разложение $\omega_c - \omega_v$ в ряд вблизи данной особенности квадратичными членами по $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0$. Мы можем также предположить для разрешенных переходов, что матричный элемент \mathbf{p}_{cv} постоянен и, таким образом, может быть вынесен из-под знака интеграла. Рассмотрим, например, критическую точку M_0 при $\mathbf{k} = 0$ с изотропной приведенной массой μ :

$$\omega_c - \omega_v = \omega_g + \frac{k^2}{2\mu}. \quad (24.14)$$

Диэлектрическая проницаемость ϵ_i получается из выражения (24.12) в следующем виде:

$$\begin{aligned} \epsilon_i(\omega, \mathfrak{E}) &= -\frac{|\mathbf{p}_{cv} \cdot \hat{\mathbf{n}}|^2}{2\pi^2 \omega^2 \mathfrak{E}} \int_{3B} ds_{\perp} \times \\ &\quad \times \left| \int_{-K/2}^{K/2} dk_{\parallel} \exp \left\{ \frac{1}{i\mathfrak{E}} \int_0^{k_{\parallel}} \left[\omega_g + \frac{k_{\perp}^2 + k'_{\parallel}{}^2}{2\mu} - \omega \right] dk'_{\parallel} \right\} \right|^2 = \\ &= -\frac{|\mathbf{p}_{cv} \cdot \hat{\mathbf{n}}|^2}{2\pi^2 \omega^2 \mathfrak{E}} \int_{3B} ds_{\perp} \times \\ &\quad \times \left| \int_{-K/2}^{K/2} dk_{\parallel} \exp \left\{ \frac{1}{i\mathfrak{E}} \left[\left(\omega_g + \frac{k_{\perp}^2}{2\mu} - \omega \right) k_{\parallel} + \frac{k_{\parallel}^3}{6\mu} \right] \right\} \right|^2. \end{aligned} \quad (24.15)$$

Для малых полей пределы интегрирования в (24.15) можно распространить до $\pm \infty$ после замены переменной интегрирования k_{\parallel} на безразмерную переменную $k_{\parallel}/(2\mu \mathfrak{E})^{1/2}$. Тогда интеграл

по k_{\parallel} в (24.15) можно легко представить с помощью функции Эйри $Ai(x)$, непрерывной в бесконечных пределах и определяемой следующим выражением [234]:

$$Ai(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} ds \exp\left(i\left[\frac{s^3}{3} + sx\right]\right). \quad (24.16)$$

Далее находим

$$\int_{-k_{\parallel}^{1/2}}^{k_{\parallel}^{1/2}} dk_{\parallel} \exp\frac{i}{\theta} \left[\left(\omega_g + \frac{k_{\perp}^2}{2\mu} - \omega \right) k_{\parallel} + \frac{k_{\parallel}^3}{6\mu} \right] \approx \frac{2\pi\theta}{\theta} Ai\left(-\frac{\Omega}{\theta}\right), \quad (24.17)$$

где $\theta = (\mathcal{E}^2/2\mu)^{1/3}$ и $\Omega = \omega - \omega_g - (k_{\perp}^2/2\mu)$. Подставляя (24.17) в (24.15), находим

$$\begin{aligned} \varepsilon_i(\omega, \mathcal{E}) &= \frac{2|\mathbf{p}_{cv} \cdot \hat{\mathbf{n}}|^2 \mathcal{E}}{\theta^2 \omega^2} \int_{3B} ds_{\perp} \left| Ai\left(-\frac{\Omega}{\theta}\right) \right|^2 = \\ &= \frac{2\pi}{\omega^2} (2\mu)^{3/2} |\mathbf{p}_{cv} \cdot \hat{\mathbf{n}}|^2 \theta^{1/2} \times \\ &\times \left[Ai'^2\left(\frac{\omega_g - \omega}{\theta}\right) - \frac{\omega_g - \omega}{\theta} Ai^2\left(\frac{\omega_g - \omega}{\theta}\right) \right]. \end{aligned} \quad (24.18)$$

Здесь используется следующее соотношение, выведенное в приложении I:

$$\int_t^{\infty} d\omega Ai^2(\omega) = t Ai^2(t) - Ai'^2(t). \quad (24.19)$$

Проведенные выше расчеты являются типичными для любых расчетов междузонного электрооптического эффекта: во всех случаях получается интеграл по \mathbf{k} -пространству (или по энергии) от квадрата функций Эйри. Общий метод вычисления этих интегралов приводится Аспнесом [76]. Используя асимптотические выражения [234] для функции $Ai(x)$:

$$\begin{aligned} Ai(x) &\rightarrow \pi^{-1/2} (-x)^{-1/4} \sin\left[\frac{2}{3}(-x)^{3/2} + \frac{1}{4}\pi\right], \\ Ai(x) &\rightarrow \frac{1}{2}\pi^{-1/2} x^{-1/4} \sin\left(-\frac{2}{3}x^{3/2}\right), \end{aligned} \quad (24.20)$$

находим

$$\varepsilon_i \rightarrow 0 \text{ для } \frac{\omega - \omega_g}{\theta} \rightarrow -\infty,$$

а также

$$\varepsilon_i(\omega, \mathcal{E}) \rightarrow \frac{2(2\mu)^{3/2}}{\omega^2} |\mathbf{p}_{cv} \cdot \hat{\mathbf{n}}|^2 (\omega - \omega_g)^{1/2} \quad (24.21)$$

для $(\omega - \omega_g)/\theta \rightarrow \infty$.

Выражение (24.21) описывает диэлектрическую проницаемость $\varepsilon_i(\omega)$ в отсутствие электрического поля [см. (4.3) и (4.4)]. Таким образом, мы видим, что электрическое поле модифицирует ε_i только вблизи особенности Ван Хофа. Изменения, вносимые электрическим полем в ε_i , обычно записываются в следующем виде [76]:

$$\Delta\varepsilon_i(\omega, \mathcal{E}) = \frac{B\theta^{1/2}}{\omega^2} F\left(\frac{\omega_g - \omega}{\theta}\right), \quad (24.22)$$

где

$$B = 2 |\mathbf{p}_{cv} \cdot \hat{\mathbf{n}}|^2 (2\mu)^{3/2},$$

а также

$$F(\eta) = \pi [Ai'^2(\eta) - \eta Ai^2(\eta)] - (-\eta)^{1/2} H(-\eta),$$

где $H(\eta)$ есть единичная функция включения. Изменения в ε_r , создаваемые электрическим полем, могут быть вычислены из $\Delta\varepsilon_i$ с использованием соотношения (1.1):

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon_r(\omega, \mathcal{E}) &= \frac{2B\theta^{1/2}}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{d\omega'}{\omega'(\omega'^2 - \omega^2)} F\left(\frac{\omega_g - \omega'}{\theta}\right) \approx \\ &\approx \frac{2B\theta^{1/2}}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\omega'(\omega'^2 - \omega^2)} F\left(\frac{\omega_g - \omega'}{\theta}\right). \end{aligned} \quad (24.23)$$

В соотношении (24.23) нижняя граница интегрирования простирается до $-\infty$, так как $F[(\omega_g - \omega')/\theta] \approx 0$ для $\omega' < 0$, если поле мало ($\omega_g/\theta \gg 1$). Соотношение (24.23) при этом легко вычисляется как сумма остатков F для $\omega' = 0$ и $\omega' = \pm\omega$.

Функция $\mathcal{F}(x) = Ai^2(x) + i Ai(x) Bi(x)$ представляется через интегралы (см. приложение I) следующим образом:

$$\begin{aligned} Ai^2(x) + i Ai(x) Bi(x) &= \\ &= \frac{1}{2} \pi^{-3/2} \int_0^{\infty} s^{-1/2} ds \exp\left[i\left(\frac{1}{12}\right)s^3 + ixs + i\left(\frac{\pi}{4}\right)\right]. \end{aligned} \quad (24.24)$$

Равенство (24.24) представляет функцию от x , которую можно аналитически продолжить в верхнюю полуплоскость. Интеграл от этого выражения, взятый по полукругу на фиг. 2,

стремится к нулю, если радиус стремится к бесконечности. Таким образом, интегрируя по контуру на фиг. 2, получаем

$$Ai^2(x) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx'}{x' - x} Ai(x') Bi(x'), \quad (24.25)$$

$$Ai(x) Bi(x) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx'}{x - x'} Ai^2(x').$$

Аналогичные выражения получаются для функции $Ai'^2(x) + i Ai'(x) Bi'(x)$. Выражение (24.23) может быть преобразовано в интегралы типа (24.25) путем использования метода элементарных дробей, так как содержит функции Ai^2 и Ai'^2 .

Следуя этим указаниям, находим [232]

$$\Delta \epsilon_r(\omega, \mathcal{E}) = \frac{B\theta^{1/2}}{\omega^2} \left[G\left(\frac{\omega_g - \omega}{\theta}\right) + G\left(\frac{\omega_g + \omega}{\theta}\right) - 2G\left(\frac{\omega_g}{\theta}\right) \right], \quad (24.26)$$

где

$$G(\eta) = \pi [Ai'(\eta) Bi'(\eta) - \eta Ai(\eta) Bi(\eta)] + \eta^{1/2} H(\eta).$$

Члены с функцией включения $\eta^{1/2} H(\eta)$ в (24.26) появляются из действительной части выражения для диэлектрической проницаемости в отсутствие электрического поля. Три члена в (24.26) соответствуют трем членам, полученным в (4.11a) для $\mathcal{E} = 0$. Так как обычно $\omega_g/\theta \gg 1$, члены, включающие $G[(\omega_g + \omega)/\theta]$ и $G(\omega_g/\theta)$, могут быть опущены; они соответствуют практически нулевому значению приложенного поля и, следовательно, ими можно пренебречь. Изменения, вносимые полем в ϵ_r , велики только вблизи ω_g и для малых полей, т. е. для $\omega_g/\theta \gg 1$, даются выражением

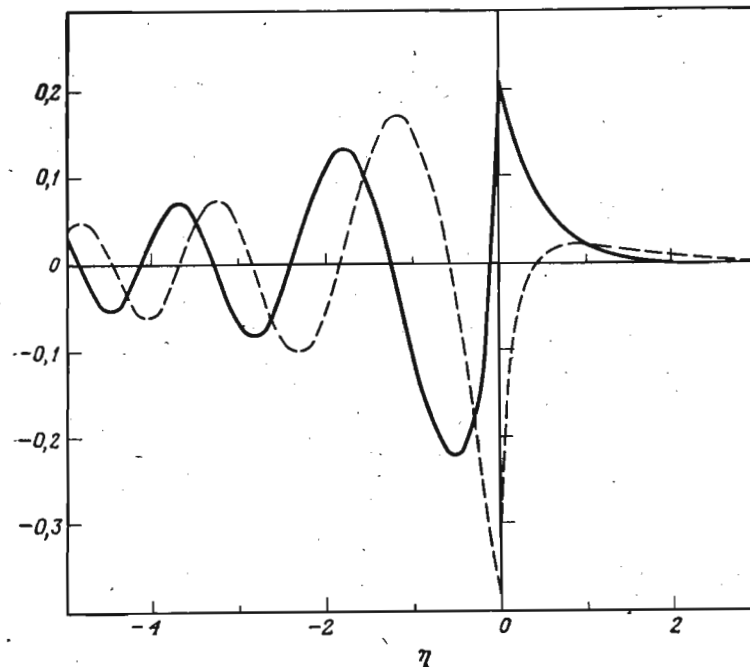
$$\Delta \epsilon_r(\omega, \mathcal{E}) = \frac{B\theta^{1/2}}{\omega^2} G\left(\frac{\omega_g - \omega}{\theta}\right). \quad (24.27)$$

Приближение, использующее малые значения поля, не столь ограничено, как это может показаться. Прежде всего, условие $\omega_g/\theta \gg 1$ выполняется в любых экспериментах с невырожденными ($\omega_g \neq 0$) зонами. Кроме того, расширение пределов интегрирования в (24.18) и в (24.15) до бесконечности справедливо только в приближении малого поля, и, следовательно, нет необходимости сохранять в (24.26) члены с $(\omega_g + \omega)/\theta$ и ω_g/θ . Электрооптические функции $F(\eta)$ и $G(\eta)$, определенные выше, изображены графически на фиг. 79.

Обсудим теперь метод расчета $\Delta \epsilon_i$ Тармалингама [75] и Аспнеса [76, 232], основанный на решении уравнения эффективных масс электронно-дырочной пары вблизи особенности Ван

Хова в присутствии однородного электрического поля. Это уравнение, отнесенное к главным осям тензора приведенной эффективной массы, имеет вид

$$\left\{ \frac{1}{\mu_1} \cdot \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} + \frac{1}{\mu_2} \cdot \frac{\partial^2}{\partial r_2^2} + \frac{1}{\mu_3} \cdot \frac{\partial^2}{\partial r_3^2} - 2\mathcal{E} \cdot \mathbf{r} + 2W \right\} \varphi(\mathbf{r}) = 0. \quad (24.28)$$



Фиг. 79. Трехмерные электрооптические функции $F(\eta)$ (сплошная линия) и $G(\eta)$ (пунктирная линия) [76, 232].

Решение $\varphi(\mathbf{r})$ уравнения (24.28) может быть написано как произведение трех функций $\varphi(r_i)$, каждая из которых удовлетворяет следующему уравнению:

$$\left[\frac{1}{\mu_i} \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} - 2\mathcal{E}_i r_i + 2W_i \right] \varphi(r_i) = 0. \quad (24.29)$$

Собственное значение уравнения (24.28) таково: $W = W_1 + W_2 + W_3$. Если компонента электрического поля вдоль i -го направления равна нулю, то решением соответствующего уравнения (24.29) будет плоская волна $\varphi(r_i) \sim \exp(ik_i r_i)$. Если \mathcal{E}_i не

равно нулю, то уравнение (24.29) можно привести к следующему виду:

$$\frac{d^2\varphi(\xi)}{d\xi^2} = \pm \xi\varphi(\xi) \quad (24.30)$$

посредством замены переменных

$$\xi_i = \frac{W_i}{\theta_i} - r_i (2\mu_i \mathcal{E}_i)^{1/3}, \quad (24.31)$$

где $\theta_i = [\mathcal{E}_i^2/2|\mu_i|]^{1/3}$ [см. (24.17)]. Знак минус в (24.30) берется для положительного μ_i , и знак плюс — для отрицательного μ_i . Решение уравнения (24.30), непрерывное в бесконечности, имеет вид [234]

$$\varphi(\xi_i) = C_i \text{Ai}(\pm \xi_i). \quad (24.32)$$

Нормировочная постоянная C_i выбирается так, чтобы скалярное произведение двух волновых функций $\varphi_{i,1}(r_i)$ и $\varphi_{i,2}(r_i)$, принадлежащих собственным значениям W_{i1} и W_{i2} , было равно дельта-функции от $(W_{i1} - W_{i2})$ (см. приложение I):

$$\begin{aligned} \delta(W_{i1} - W_{i2}) &= C_i^2 \int_{-\infty}^{\infty} dr_i \text{Ai}\left(\pm \frac{r_i \mathcal{E}_i}{\theta_i} \pm \frac{W_{i1}}{\theta_i}\right) \text{Ai}\left(\pm \frac{r_i \mathcal{E}_i}{\theta_i} \pm \frac{W_{i2}}{\theta_i}\right) = \\ &= C_i^2 \frac{\theta_i}{|\mathcal{E}_i|} \int_{-\infty}^{\infty} dx \text{Ai}\left(x \pm \frac{W_{i1}}{\theta_i}\right) \text{Ai}\left(x \pm \frac{W_{i2}}{\theta_i}\right) = \\ &= C_i^2 \frac{\theta_i}{|\mathcal{E}_i|} \delta\left(\frac{W_{i1} - W_{i2}}{\theta_i}\right) = C_i^2 \frac{\theta_i^2}{|\mathcal{E}_i|} \delta(W_{i1} - W_{i2}). \end{aligned} \quad (24.33)$$

Следовательно, нормировочная постоянная C_i будет равна

$$C_i = \frac{|\mathcal{E}_i|^{1/2}}{\theta_i}. \quad (24.34)$$

Мнимую часть диэлектрической проницаемости $\varepsilon_i(\omega, \mathcal{E})$ можно теперь получить, используя первую строку соотношений (6.3). Для разрешенных переходов матричный элемент будет иметь следующий вид [см. (6.8)]:

$$\varphi(0) \mathbf{p}_{cv} = \frac{\mathbf{p}_{cv} |\mathcal{E}_1 \mathcal{E}_2 \mathcal{E}_3|^{1/2}}{\theta_1 \theta_2 \theta_3} \text{Ai}\left(\pm \frac{W_1}{\theta_1}\right) \text{Ai}\left(\pm \frac{W_2}{\theta_2}\right) \text{Ai}\left(\pm \frac{W_3}{\theta_3}\right). \quad (24.35)$$

Здесь предполагается, что электрическое поле \mathcal{E} не совпадает ни с одной из главных осей тензора эффективных масс. Если \mathcal{E}

направлено вдоль одной из этих осей, мы должны отбросить все члены в уравнении (24.35), не связанные с этой осью. Подставляя (24.35) в (6.3), находим основное выражение

$$\begin{aligned} \varepsilon_i(\omega, \mathcal{E}) &= \frac{4\pi^2 |\mathcal{E}_1 \mathcal{E}_2 \mathcal{E}_3| |\mathbf{p}_{cv} \cdot \hat{\mathbf{n}}|^2}{\omega^2 \theta_1^2 \theta_2^2 \theta_3^2} \int_{-\infty}^{\infty} dW_1 dW_2 dW_3 \times \\ &\times \left[\text{Ai}^2\left(\frac{\pm W_1}{\theta_1}\right) \text{Ai}^2\left(\frac{\pm W_2}{\theta_2}\right) \text{Ai}^2\left(\frac{\pm W_3}{\theta_3}\right) \right] \times \\ &\times \delta(\omega_g + W_1 + W_2 + W_3 - \omega), \end{aligned} \quad (24.36)$$

где знаки плюс и минус перед W_i соответствуют положительной и отрицательной массам. Соотношение (24.36) можно использовать в расчетах для критических точек любого типа [76]. Рассмотрим для примера критическую точку типа M_0 с полем \mathcal{E} , направленным вдоль одной из главных осей ($\mathcal{E}_2 = \mathcal{E}_3 = 0$). Соотношения (24.36) следует заменить выражением

$$\varepsilon_i(\omega, \mathcal{E}) = \frac{4\pi^2 |\mathbf{p}_{cv} \cdot \hat{\mathbf{n}}|^2 |\mathcal{E}_1|}{\omega^2 \theta_1^2} \int_{-\infty}^{\infty} N_d(\omega - \omega_g - W_1) \text{Ai}^2\left(-\frac{W_1}{\theta_1}\right) dW_1, \quad (24.37)$$

где N_d — плотность состояний для двумерных зон свободных электронов, определяемая следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} N_d(\omega) &= \frac{(\mu_2 \mu_3)^{1/2}}{\pi} \quad \text{для } \omega > \omega_g, \\ N_d(\omega) &= 0 \quad \text{для } \omega < \omega_g. \end{aligned} \quad (24.38)$$

Далее, учитывая (24.19), получаем

$$\begin{aligned} \varepsilon_i(\omega, \mathcal{E}) &= \frac{4\pi |\mathbf{p}_{cv} \cdot \hat{\mathbf{n}}|^2 |\mathcal{E}_1| |\mu_2 \mu_3|^{1/2}}{\omega^2 \theta_1^2} \int_{\omega - \omega_g}^{\infty} -\text{Ai}^2\left(-\frac{W_1}{\theta_1}\right) dW_1 = \\ &= \frac{2\pi}{\omega^2} (8\mu_1 \mu_2 \mu_3)^{1/2} |\mathbf{p}_{cv} \cdot \hat{\mathbf{n}}|^2 \times \\ &\times \theta_1^{1/2} \left[\text{Ai}'^2\left(\frac{\omega_g - \omega}{\theta_1}\right) - \left(\frac{\omega_g - \omega}{\theta_1}\right) \text{Ai}^2\left(\frac{\omega_g - \omega}{\theta_1}\right) \right]. \end{aligned} \quad (24.39)$$

Соотношение (24.39) аналогично полученному ранее соотношению (24.18) для изотропных масс, в котором в множителе $\mu^{3/2}$ (в плотности состояний) μ заменено на $(\mu_1 \mu_2 \mu_3)^{1/2}$, а в параметре θ_1 , который определяет эффект электрического поля, — на μ_1 . Влияние \mathcal{E} на ε_i будет тем больше, чем меньше компонента тензора эффективной приведенной массы, совпадающая с \mathcal{E} по направлению.

Интеграл в (24.36) можно также определить для поля \mathcal{E} в произвольном направлении, что, однако, является несколько более трудоемкой процедурой [232]. Если определить среднюю приведенную эффективную массу μ следующим образом:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{|\mathcal{E}|^2} \left[\frac{\mathcal{E}_1^2}{\mu_1} + \frac{\mathcal{E}_2^2}{\mu_2} + \frac{\mathcal{E}_3^2}{\mu_3} \right], \quad (24.40)$$

то $\Delta \varepsilon_r$ и $\Delta \varepsilon_i$ получаются из (24.22) и (24.27), если заменить μ эффективной массой плотности состояний $(\mu_1 \mu_2 \mu_3)^{1/3}$ в множителе B и выражением (24.40) в θ .

Решение, полученное для $\varepsilon_i(\omega, \mathcal{E})$ вблизи критической точки M_0 , легко преобразовать для критической точки M_3 : знак аргумента функции Эйри в уравнении (24.37) должен быть изменен таким образом, чтобы учитывались отрицательные эффективные массы. Плотность состояний в (24.38) должна быть отражена относительно точки $\omega = \omega_g$, и, таким образом, для $\varepsilon_i(\omega, \mathcal{E})$ вблизи особенности M_3 получается такой же результат, как и для особенности M_0 [соотношения (24.39)], но отраженный относительно $\omega = \omega_g$. Эти простые приемы отражения могут быть проведены для действительной части диэлектрической проницаемости, учитывая, что энергетический знаменатель в соотношениях Крамерса—Кронига (1.1) при отражении относительно $\omega = \omega_g$ оказывается причиной изменения знака в $\varepsilon_r - 1$ [235]. Таким образом, изменение, возникающее в ε_r в результате приложения электрического поля вблизи особенности M_3 , описывается следующим выражением:

$$\Delta \varepsilon_r(\omega, \mathcal{E}) = -\frac{B\theta^{1/2}}{\omega^2} G\left(\frac{\omega - \omega_g}{\theta}\right), \quad (24.41)$$

где эффективная масса плотности состояний $|\mu_1 \mu_2 \mu_3|^{1/3}$ такая же, как в B , и эффективная масса $|\mu|$ в выражении для θ (24.17) определяется следующим образом:

$$\frac{1}{|\mu|} = \frac{1}{|\mathcal{E}|^2} \left| \frac{\mathcal{E}_1^2}{\mu_1} + \frac{\mathcal{E}_2^2}{\mu_2} + \frac{\mathcal{E}_3^2}{\mu_3} \right|. \quad (24.42)$$

Аналогичные методы позволяют получить $\Delta \varepsilon_i$ и $\Delta \varepsilon_r$ для критической точки M_1 [76, 236], когда \mathcal{E} совпадает по направлению с отрицательной массой, и для критической точки M_2 , когда \mathcal{E} совпадает по направлению с одной из положительных масс. В этих случаях двумерные энергетические зоны для \mathbf{k} , перпендикулярного \mathcal{E} , имеют в критических точках либо минимум (M_1), либо максимум (M_2). Плотность состояний этих двумерных зон для точек типа M_1 такая же, как в (24.38), и для точек типа M_2 такая же, но отраженная по отношению к $\omega = \omega_g$.

Получается интеграл, аналогичный (24.37), с соответствующими отражениями в N_a и изменениями знака аргумента функции Эйри.

Результаты имеют вид [76, 232]

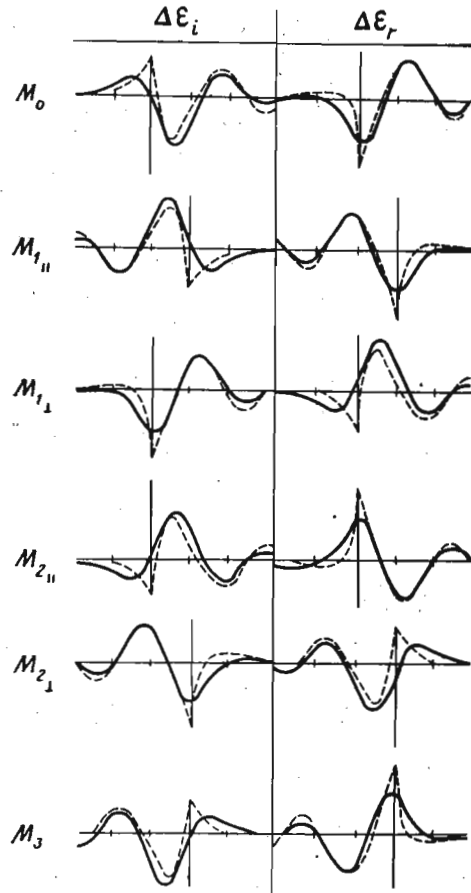
$$\begin{aligned} M_1 \quad \left. \begin{array}{l} \mathcal{E}_1 \neq 0 \\ \mathcal{E}_2 = \mathcal{E}_3 = 0 \\ \mu_1 < 0 \end{array} \right\} & \begin{cases} \Delta \varepsilon_i = -\frac{B\theta^{1/2}}{\omega^2} F\left(\frac{\omega - \omega_g}{\theta}\right), \\ \Delta \varepsilon_r = \frac{B\theta^{1/2}}{\omega^2} G\left(\frac{\omega - \omega_g}{\theta}\right), \end{cases} \\ M_2 \quad \left. \begin{array}{l} \mathcal{E}_1 \neq 0 \\ \mathcal{E}_2 = \mathcal{E}_3 = 0 \\ \mu_1 > 0 \end{array} \right\} & \begin{cases} \Delta \varepsilon_i = -\frac{B\theta^{1/2}}{\omega^2} F\left(\frac{\omega_g - \omega}{\theta}\right), \\ \Delta \varepsilon_r = -\frac{B\theta^{1/2}}{\omega^2} G\left(\frac{\omega_g - \omega}{\theta}\right), \end{cases} \end{aligned} \quad (24.43)$$

где $B = 4|\mathbf{p}_{cv} \cdot \hat{\mathbf{n}}|^2 |2\mu_1 \mu_2 \mu_3|^{1/3}$ и $\theta = (\mathcal{E}^2/2|\mu_1|)^{1/3}$. Для случаев критической точки M_1 (\mathcal{E} совпадает по направлению с положительной массой) и критической точки M_2 (\mathcal{E} совпадает по направлению с отрицательной массой) получают седловые точки для двумерных зон с вектором \mathbf{k} , перпендикулярным \mathcal{E} . Плотность состояний этих двумерных зон имеет в критической точке логарифмическую особенность [см. (4.9)]. При расчетах, соответствующих этим случаям, в выражениях для $\Delta \varepsilon_r$ и $\Delta \varepsilon_i$ наблюдается перестановка функций F и G [76, 232]:

$$\begin{aligned} M_1 \quad \left. \begin{array}{l} \mathcal{E}_1 \neq 0 \\ \mathcal{E}_2 = \mathcal{E}_3 = 0 \\ \mu_1 > 0 \end{array} \right\} & \begin{cases} \Delta \varepsilon_i = \frac{B\theta^{1/2}}{\omega^2} G\left(\frac{\omega_g - \omega}{\theta}\right), \\ \Delta \varepsilon_r = -\frac{B\theta^{1/2}}{\omega^2} F\left(\frac{\omega_g - \omega}{\theta}\right), \end{cases} \\ M_2 \quad \left. \begin{array}{l} \mathcal{E}_1 \neq 0 \\ \mathcal{E}_2 = \mathcal{E}_3 = 0 \\ \mu_1 < 0 \end{array} \right\} & \begin{cases} \Delta \varepsilon_i = \frac{B\theta^{1/2}}{\omega^2} G\left(\frac{\omega - \omega_g}{\theta}\right), \\ \Delta \varepsilon_r = \frac{B\theta^{1/2}}{\omega^2} F\left(\frac{\omega - \omega_g}{\theta}\right). \end{cases} \end{aligned} \quad (24.44)$$

Соотношения (24.43) и (24.44) справедливы не только для случая, когда направление \mathcal{E} совпадает с одним из главных направлений тензора эффективных масс, но и в общих случаях, если в выражении для θ брать вместо μ_1 значение приведенной массы μ в виде (24.40). Условие $\mu_1 \geq 0$ должно быть заменено условием $\mu \geq 0$. Формы линий в спектрах $\Delta \varepsilon_r$ и $\Delta \varepsilon_i$ для всех типов прямых разрешенных трехмерных критических точек показаны на фиг. 80. Интересно отметить, что вследствие зависимости аргумента функций Эйри от знака приведенной массы,

совпадающей по направлению с приложенным электрическим полем, во всех обсуждавшихся случаях осцилляции в $\Delta \epsilon_r$ и $\Delta \epsilon_i$ наблюдаются *выше* ω_g ($\omega > \omega_g$), если μ [уравнение (24.40)] положительно, и *ниже* ω_g , если μ отрицательно. Это условие справедливо также для электронов в двух- [230] и трехмерных зонах в присутствии электрического поля [в этих случаях в (24.40) берется один или два члена]. Двумерный случай интересен при исследовании трехмерных зон с очень большой приведенной массой в одном из направлений (плоские зоны у слоистых кристаллов), тогда как одномерный случай полезен при изучении зон, плоских в двух направлениях в k -пространстве и для кристаллов в присутствии параллельных однородных электрического и магнитного полей (гл. VIII). В табл. XIV



Фиг. 80. Схематическое изображение $\Delta \epsilon_r$ и $\Delta \epsilon_i$ для всех возможных конфигураций поля и всех разрешенных трехмерных прямых критических точек.

Пунктирными кривыми изображены неуширенные линии. Сплошные кривые соответствуют параметру уширения $\Gamma = \omega_c/\theta = 0.5$. Для случая уширенных линий вертикальная шкала растянута в 4 раза.

приводятся результаты, полученные для $\Delta \epsilon_r$ и $\Delta \epsilon_i$ вблизи трехмерных критических точек, а также результаты, которые могут быть получены для дву- [230] и одномерных особенностей. Одномерные электрооптические функции $F_1(\eta)$ и $G_1(\eta)$ определяются следующими выражениями:

$$\begin{aligned} F_1(\eta) &= 2\pi A i^2(\eta) - H(-\eta) (-\eta)^{-1/2}, \\ G_1(\eta) &= 2\pi A i(\eta) B i(\eta) - H(\eta) \eta^{-1/2}. \end{aligned} \quad (24.45)$$

Таблица XIV

Изменения в действительной и мнимой частях диэлектрической проницаемости, обусловленные действием однородного электрического поля \mathcal{E} , в окрестности трех-, дву- и одномерных критических точек.

Результаты представлены с помощью электрооптических функций F , G , F_2 , G_2 , F_1 и G_1 , определяемых в тексте

Размерность	Критическая точка	Знак эффективной массы μ	$\Delta \epsilon_r$	$\Delta \epsilon_i$
3	M_0	+	$\frac{B\theta^{1/2}}{\omega^2} G\left(\frac{\omega_g - \omega}{\theta}\right)$	$\frac{B\theta^{1/2}}{\omega^2} F\left(\frac{\omega_g - \omega}{\theta}\right)$
	M_1	-	$\frac{B\theta^{1/2}}{\omega^2} G\left(\frac{\omega - \omega_g}{\theta}\right)$	$-\frac{B\theta^{1/2}}{\omega^2} F\left(\frac{\omega - \omega_g}{\theta}\right)$
	M_1	+	$-\frac{B\theta^{1/2}}{\omega^2} F\left(\frac{\omega_g - \omega}{\theta}\right)$	$\frac{B\theta^{1/2}}{\omega^2} G\left(\frac{\omega_g - \omega}{\theta}\right)$
	M_2	+	$-\frac{B\theta^{1/2}}{\omega^2} G\left(\frac{\omega_g - \omega}{\theta}\right)$	$-\frac{B\theta^{1/2}}{\omega^2} F\left(\frac{\omega_g - \omega}{\theta}\right)$
	M_2	-	$\frac{B\theta^{1/2}}{\omega^2} F\left(\frac{\omega - \omega_g}{\theta}\right)$	$\frac{B\theta^{1/2}}{\omega^2} G\left(\frac{\omega - \omega_g}{\theta}\right)$
	M_3	-	$-\frac{B\theta^{1/2}}{\omega^2} G\left(\frac{\omega - \omega_g}{\theta}\right)$	$\frac{B\theta^{1/2}}{\omega^2} F\left(\frac{\omega - \omega_g}{\theta}\right)$
2	Минимум	+	$\frac{4\pi(m_1 m_2)^{1/2}}{\omega^2} G_2\left(\frac{\omega_g + \omega}{\theta}\right)$	$\frac{4\pi(m_1 m_2)^{1/2}}{\omega^2} F_2\left(\frac{\omega_g - \omega}{\theta}\right)$
	Седловая точка	-	$\frac{4\pi(m_1 m_2)^{1/2}}{\omega^2} F_2\left(\frac{\omega - \omega_g}{\theta}\right)$	$\frac{4\pi(m_1 m_2)^{1/2}}{\omega^2} G_2\left(\frac{\omega - \omega_g}{\theta}\right)$
	Седловая точка	+	$\frac{4\pi(m_1 m_2)^{1/2}}{\omega^2} F_2\left(\frac{\omega_g - \omega}{\theta}\right)$	$\frac{4\pi(m_1 m_2)^{1/2}}{\omega^2} G_2\left(\frac{\omega_g - \omega}{\theta}\right)$
1	Максимум	-	$\frac{4\pi(m_1 m_2)^{1/2}}{\omega^2} G_2\left(\frac{\omega - \omega_g}{\theta}\right)$	$\frac{4\pi(m_1 m_2)^{1/2}}{\omega^2} F_2\left(\frac{\omega - \omega_g}{\theta}\right)$
	Минимум	+	$\frac{2\pi}{\omega^2} \left(\frac{2m}{\theta}\right)^{1/2} G_1\left(\frac{\omega_g - \omega}{\theta}\right)$	$\frac{2\pi}{\omega^2} \left(\frac{2m}{\theta}\right)^{1/2} F_1\left(\frac{\omega_g - \omega}{\theta}\right)$
	Максимум	-	$-\frac{2\pi}{\omega^2} \left \frac{2m}{\theta}\right ^{1/2} G_1\left(\frac{\omega - \omega_g}{\theta}\right)$	$\frac{2\pi}{\omega^2} \left \frac{2m}{\theta}\right ^{1/2} F_1\left(\frac{\omega - \omega_g}{\theta}\right)$

Двумерные электрооптические функции имеют вид

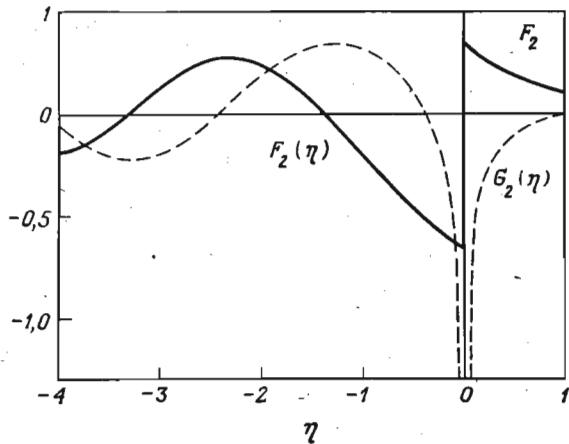
$$\begin{aligned} F_2(\eta) &= A i_1(\eta) - H(-\eta), \\ G_2(\eta) &= G i_1(\eta) + \pi^{-1} \ln |\eta|. \end{aligned} \quad (24.46)$$

Функции $Ai_1(\eta)$ и $Gi_1(\eta)$ определяются следующим образом:

$$Gi(\eta) = \pi^{-1} \operatorname{Im} \int_0^{\infty} ds \exp i \left[\frac{s^3}{3} + s\eta \right],$$

$$Ai_1(\eta) = \int_0^{\infty} Ai(\eta+x) dx, \quad (24.47)$$

$$Gi_1(\eta) = \int_0^{\infty} Gi(\eta+x) dx.$$



Фиг. 81. Двумерные электрооптические функции $F_2(\eta)$ и $G_2(\eta)$, определяемые выражением (24.46).

Рассчитаны Д. Е. Аспнесом.

Электрооптические функции F_2 , G_2 , F_1 и G_1 приведены на фиг. 81 и 82.

Обсуждавшийся выше эффект лоренцева уширения трехмерных электрооптических функций был рассмотрен Аспнесом [232]. Альтернативное исследование уширения проведено Эндерлейном [237]; Серафин и Боттка [149] провели многочисленные расчеты некоторых частных случаев. Расчет ε_i можно проводить с помощью уравнения (6.3), заменяя δ -функцию соответствующим членом, описывающим лоренцево уширение [см. также (7.26)]:

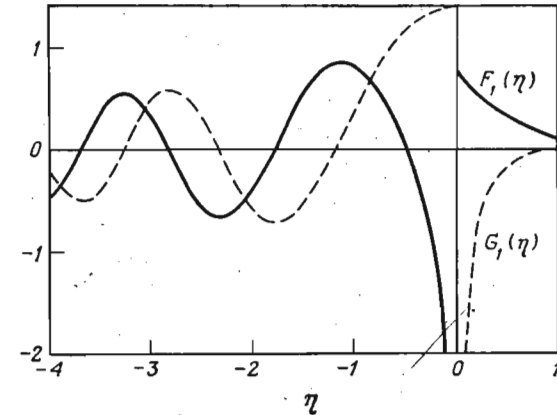
$$\frac{\omega_\tau}{\pi^{-1}} [(\omega - \omega_j)^2 + \omega_\tau^2], \quad (24.48)$$

где ω_τ представляет собой энергетическое уширение или частоту столкновений. Следовательно, изменения в ε_i , вносимые электрическим полем, при учете лоренцева уширения могут быть

получены из неуширенного изменения $\Delta\varepsilon_i(\omega, \mathcal{E})$ в следующем виде:

$$\Delta\varepsilon_i(\omega, \mathcal{E}, \eta) = \pi^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta\varepsilon_i(\omega, \mathcal{E}) \omega_\tau}{(\omega - \omega')^2 + \omega_\tau^2} d\omega'. \quad (24.49)$$

Так как $\Delta\varepsilon_i(\omega, \mathcal{E}, \omega_c)$ и $\Delta\varepsilon_i(\omega, \mathcal{E})$ являются мнимыми частями функций, аналитических в верхней полуплоскости комплексного ω , и так как эти функции удовлетворяют необходимой асимптотике при $|\omega| \rightarrow \infty$, то $\Delta\varepsilon(\omega, \mathcal{E})$ и $\Delta\varepsilon(\omega, \mathcal{E}, \omega_\tau)$ также удовлет-



Фиг. 82. Одномерные электрооптические функции $F_1(\eta)$ и $G_1(\eta)$, определяемые выражением (24.45).

Рассчитаны Д. Е. Аспнесом.

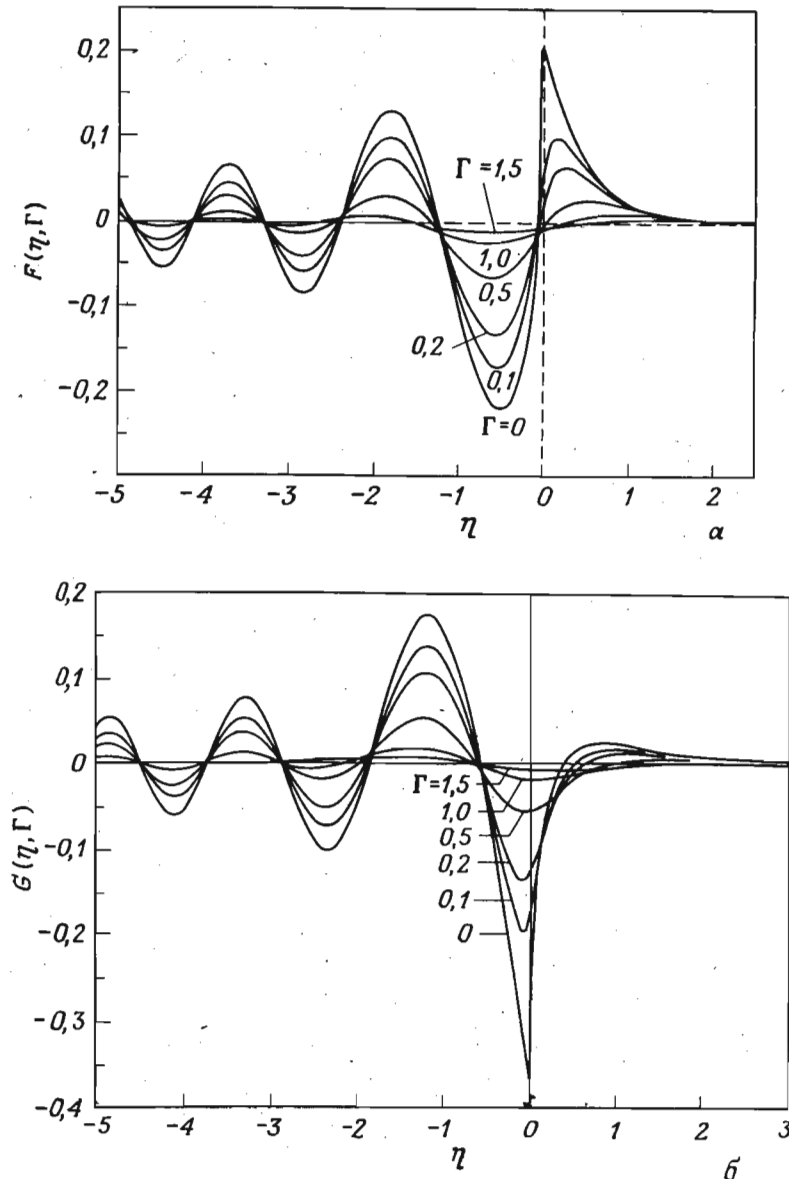
воряют уравнению (24.49). Интегрирование (24.49) по контуру приводит к следующему выражению:

$$\Delta\varepsilon(\omega, \mathcal{E}, \omega_\tau) = \Delta\varepsilon(\omega + i\omega_\tau, \mathcal{E}). \quad (24.50)$$

Равенство (24.50) означает, что уширенные электрооптические функции могут быть получены заменой ω на $\omega + i\omega_\tau$ в неуширенных функциях. Они включают функции Эйри от комплексного аргумента. На фиг. 83 демонстрируются уширенные функции $F(\eta, \Gamma)$ и $G(\eta, \Gamma)$, которыми следует заменить функции F и G из табл. XIV, чтобы получить $\Delta\varepsilon$ для трехмерных критических точек. Безразмерный параметр уширения Γ равен ω_τ/θ .

До сих пор мы обсуждали случай прямых разрешенных переходов, полагая, что междузонный матричный элемент постоянен и не зависит от k . При этих условиях мы нашли, что электрооптический эффект не является явной функцией относитель-

ной ориентации вектора поляризации излучения \hat{n} и \mathcal{E} : этот



Фиг. 83. Электрооптические функции $F(\eta, \Gamma)$ и $G(\eta, \Gamma)$, необходимые для анализа электрооптического эффекта уширенного прямого разрешенного трехмерного края (см. табл. XIV), для нескольких значений параметра уширения $\Gamma = \omega_c / \theta$.

эффект зависит от \hat{n} через матричный элемент $\hat{n} \cdot \mathbf{p}$ и от \mathcal{E} через приведенную эффективную массу. Если $\hat{n} \cdot \mathbf{p}$ не зависит от направления \hat{n} , как, например, для переходов $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_1$ или $E_0 + \Delta_0$ в кристаллах со структурой цинковой обманки, то электрооптический эффект изотропен. Эти выводы неверны, если в разложение $\hat{n} \cdot \mathbf{p}$ в ряд включены члены высоких порядков по \mathbf{k} . В качестве примера рассмотрим случай переходов, запрещенных в первом порядке, с электрическим полем, направленным вдоль одной из кристаллических осей ($\mathcal{E}_1 \neq 0, \mathcal{E}_2 = \mathcal{E}_3 = 0$) [75]. Квадрат матричного элемента, используемого в (6.3), будет иметь вид [см. (6.18)]

$$A^2 \left| \hat{n} \cdot \nabla \varphi(x_1) e^{i(k_2 x_2 + k_3 x_3)} \right|_{x_1=0}^2, \quad (24.51)$$

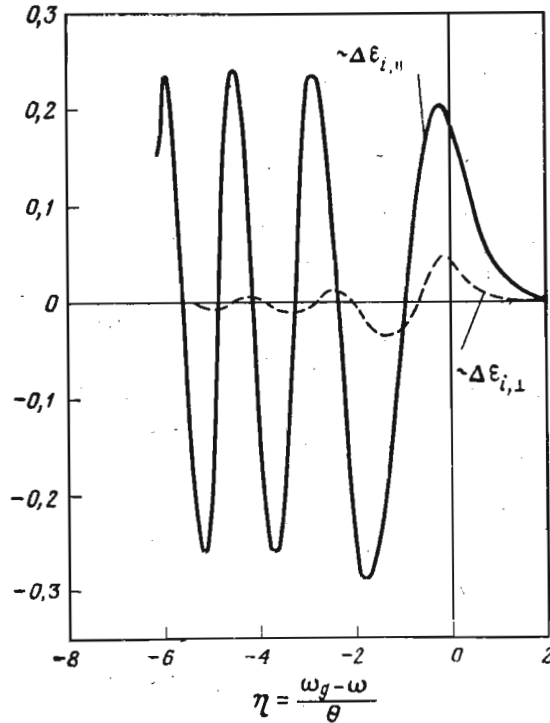
где для простоты предполагается, что тензор A сводится к скаляру A (сферическая симметрия). Функция $\varphi(x_1)$ определяется выражением (24.32). Из (24.51) можно получить различные матричные элементы в зависимости от того, параллелен ли вектор \hat{n} \mathcal{E} (ϵ_{\parallel}) или перпендикулярен (ϵ_{\perp}), так что в противоположность случаю разрешенных переходов здесь появляется анизотропия. Непосредственные вычисления [75] для изотропных зон вблизи особенности типа M_0 дают следующие выражения:

$$\begin{aligned} \epsilon_{\parallel i}(\omega, \mathcal{E}) &= \frac{D\theta^{3/2}}{\omega^2} \int_{(\omega_g - \omega)/\theta}^{\infty} |Ai'(t)|^2 dt = \\ &= \frac{D\theta^{3/2}}{3\omega^2} \left\{ \left(\frac{\omega_g - \omega}{\theta} \right)^2 \left[Ai \left(\frac{\omega_g - \omega}{\theta} \right) \right]^2 - \left(\frac{\omega_g - \omega}{\theta} \right) \times \right. \\ &\quad \left. \times \left[Ai' \left(\frac{\omega_g - \omega}{\theta} \right) \right]^2 - 2 Ai \left(\frac{\omega_g - \omega}{\theta} \right) Ai' \left(\frac{\omega_g - \omega}{\theta} \right) \right\}, \end{aligned} \quad (24.52)$$

$$\begin{aligned} \epsilon_{\perp i}(\omega, \mathcal{E}) &= \frac{D\theta^{3/2}}{2\omega^2} \int_{(\omega_g - \omega)/\theta}^{\infty} \left(t - \frac{\omega_g - \omega}{\theta} \right)^2 Ai^2(t) dt = \\ &= \frac{D\theta^{3/2}}{3\omega^2} \left\{ \left(\frac{\omega_g - \omega}{\theta} \right)^2 \left[Ai \left(\frac{\omega_g - \omega}{\theta} \right) \right]^2 - \left(\frac{\omega_g - \omega}{\theta} \right) \times \right. \\ &\quad \left. \times \left[Ai' \left(\frac{\omega_g - \omega}{\theta} \right) \right]^2 - \frac{1}{2} Ai \left(\frac{\omega_g - \omega}{\theta} \right) Ai' \left(\frac{\omega_g - \omega}{\theta} \right) \right\}, \end{aligned}$$

где $D=8(2^{1/2})\pi|A|^2\mu^{3/2}$. Изменения в ϵ получаются вычитанием из (24.52) значений диэлектрической проницаемости для нулевого поля:

$$\begin{aligned}\epsilon_r &= -\left(\frac{D}{3\pi\omega^2}\right)(\omega_g - \omega)^{3/2}, \\ \epsilon_i &= \left(\frac{D}{3\pi\omega^2}\right)(\omega - \omega_g)^{3/2}.\end{aligned}\quad (24.53)$$



Фиг. 84. Функции, описывающие изменения в ϵ_i вблизи прямого запрещенного края, наведенные электрическим полем.

Обращает на себя внимание сильная анизотропия эффекта.

На фиг. 84 приводятся функции $\Delta\epsilon_{i,||}$ и $\Delta\epsilon_{i,\perp}$, полученные из уравнений (24.52) и (24.53) и деленные на $D\theta^{3/2}/3\omega^2$. При $\omega = \omega_g$ наблюдается анизотропия $\Delta\epsilon_{||}/\Delta\epsilon_{\perp} = 4$.

Аспнес [238] рассмотрел общий случай запрещенных переходов для параболических зон и произвольных масс. Его расчет

содержит постоянный член и члены, линейные по k в разложении P_{cv} в ряд. Для критических точек M_0 и M_3 он нашел

$$\begin{aligned}\Delta\epsilon_i &= \frac{2(2\mu)^{3/2}\theta^{1/2}}{\omega^2} \left\{ \left| \mathcal{P}_{\hat{n}} \right|_M^2 F(\beta) + \pi 2^{1/2} |\mu| \theta^{1/2} \times \right. \\ &\times \text{Im} \left(\mathcal{P}_{\hat{n}} \hat{n} \cdot \nabla_k \mathcal{P}_{\hat{n}} \hat{n}^* \right)_M A_i^2(\beta) + \theta \left(\sum_i \mu_i \left| \frac{\partial \mathcal{P}_{\hat{n}}}{\partial k_i} \right|_M^2 \right) \left[\pi \left\{ \frac{2}{3} \beta^2 A_i^2(\beta) - \right. \right. \\ &- \frac{2}{3} \beta A_i'^2(\beta) - \frac{1}{3} A_i(\beta) A_i'(\beta) \left. \right\} + \frac{2}{3} \beta (-\beta)^{1/2} H(-\beta) \left. \right] - \\ &\left. - \theta |\mu| \left| \hat{n} \cdot \nabla_k \mathcal{P}_{\hat{n}} \right|_M^2 \pi A_i(\beta) A_i'(\beta) \right\},\end{aligned}\quad (24.54)$$

где $\mathcal{P}_{\hat{n}}$ равно $P_{cv} \cdot \hat{n}$, $\beta = (\omega_g - \omega)/\theta$ для критической точки M_0 и $(\omega - \omega_g)/\theta$ для критической точки M_3 . Константы μ и θ даются выражениями (24.40) и (24.43) соответственно. Нижний индекс M указывает, что значение соответствующей величины берется в критической точке.

Для критических точек M_1 и M_2 следует также проводить различие между «параллельной» конфигурацией ($\mu < 0$ для M_1 и $\mu > 0$ для M_2 критических точек) и противоположной ей «перпендикулярной», или «поперечной», конфигурацией ($\mu > 0$ для M_1 и $\mu < 0$ для M_2 критических точек). Для параллельной конфигурации имеем

$$\begin{aligned}\Delta\epsilon_{iM_1 \text{ пар.}} &= -\Delta\epsilon_{iM_3}, \\ \Delta\epsilon_{iM_2 \text{ пар.}} &= -\Delta\epsilon_{iM_0}.\end{aligned}\quad (24.55)$$

Расчет для «поперечной» конфигурации вблизи края M_1 ($\mu > 0$) или M_2 ($\mu < 0$) дает следующее выражение:

$$\begin{aligned}\Delta\epsilon_i &= \frac{2(2\mu)^{3/2}\theta^{1/2}}{\omega^2} \left\{ \left| \mathcal{P}_{\hat{n}} \right|_M^2 G(\beta) + \pi 2^{1/2} |\mu| \theta^{1/2} \times \right. \\ &\times \text{Im} \left(\mathcal{P}_{\hat{n}} \hat{n} \cdot \nabla_k \mathcal{P}_{\hat{n}} \right)_M A_i(\beta) B_i(\beta) + \theta \left(\sum_i \mu_i \left| \frac{\partial \mathcal{P}_{\hat{n}}}{\partial k_i} \right|_M^2 \right) \times \\ &\times \left[\pi \left\{ \frac{2}{3} \beta^2 A_i(\beta) B_i(\beta) - \frac{2}{3} \beta A_i'(\beta) B_i'(\beta) - \right. \right. \\ &- \frac{1}{6} [A_i(\beta) B_i'(\beta) + A_i'(\beta) B_i(\beta)] \left. \right\} - \frac{2}{3} \beta (\beta)^{1/2} H(\beta) \left. \right] - \\ &\left. - \theta |\mu| \left| \hat{n} \cdot \nabla_k \mathcal{P}_{\hat{n}} \right|_M^2 \cdot \frac{1}{2} \pi [A_i(\beta) B_i'(\beta) + A_i'(\beta) B_i(\beta)] \right\},\end{aligned}\quad (24.56)$$

где $\beta = (\omega_g - \omega)/\theta$ для края M_1 и $\beta = (\omega - \omega_g)/\theta$ для края M_2 . Следует также указать, что соотношения (24.56) могут быть получены путем замены $AiAi'$ на $AiBi'$ в выражении (24.54) симметричным образом $[(AiAi' \rightarrow 1/2(AiBi' + Ai'Bi)]$. Аналогичный способ замены может быть использован для получения $\Delta\epsilon_r$ из (24.54) — (24.56). Получающиеся в результате выражения здесь не приводятся.

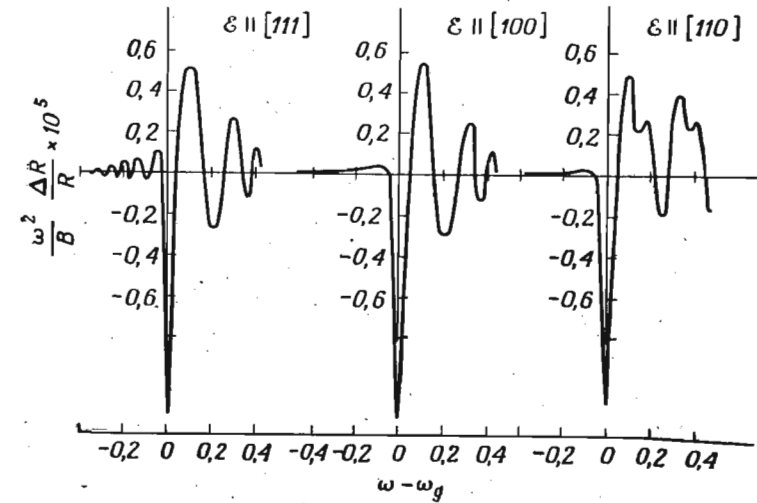
Интересно оценить отношение электрооптических эффектов для края M_0 в случае разрешенных переходов [см. (24.18)] и в случае запрещенных переходов [см., например, (24.52)]. Для $\omega = \omega_g$ находим

$$\frac{\Delta\epsilon_{\parallel i}(\omega = \omega_g, \text{запрещ})}{\Delta\epsilon_i(\omega = \omega_g, \text{разреш})} = \frac{7|A|^2\mu}{|p_{cv}|^2}\theta. \quad (24.57)$$

Можно ожидать, что коэффициенты в линейных по k членах в \mathcal{P}_n будут иметь величину самое большее порядка $|p_{cv}| \times (a/2\pi)$ (a — постоянная решетки), и величина $(2\pi/a)^2 \times \mu^{-1}$ будет порядка ширины зоны. Таким образом, отношение (24.57) будет иметь величину порядка θ , деленного на сумму ширин валентной зоны и зоны проводимости; оно мало для практически используемых значений модулирующего поля.

В формулах, приведенных на предыдущих страницах, приложенное модулирующее поле появляется в аргументе функций Эйри и в множителях в дробной степени. Следовательно, нужно ожидать сложной зависимости электрооптического эффекта от ориентации \mathcal{E} . В аргумент функции Эйри через θ входит масса, совпадающая по направлению с электрическим полем. Для краев M_1 и M_2 знак этой массы зависит от направления \mathcal{E} , и, следовательно, как только изменяется относительная ориентация \mathcal{E} и осей масс, сразу должно изменяться положение осцилляций по отношению к краю поглощения: для \mathcal{E} , расположенного внутри конуса положительных масс, осцилляции должны иметь место *выше* ω_g , а для \mathcal{E} вне этого конуса осцилляции должны быть *ниже* ω_g . Многократность критических точек, лежащих вне $k=0$, связанная со свойствами точечной кристаллической группы, делает осцилляции возможными как ниже, так и выше ω_g . Рассмотрим какой-либо кубический кристалл, например кремний, с критическими точками типа M_1 в направлении $[100]$ и во всех эквивалентных направлениях. Поверхности постоянной энергии $[100]$ имеют симметрию вращения вокруг оси $[100]$, масса, лежащая вдоль оси вращения, должна быть отрицательной. Для \mathcal{E} , направленного вдоль $[111]$, вклады всех эквивалентных эллипсоидов в электрооптический эффект одинаковы; их относительная интенсивность дается матричным элементом $|p_{cv} \cdot \hat{n}|^2$

(в предположении, что переходы разрешенные и матричный элемент не зависит от k). Следовательно, в этом случае эффект имеет ту же симметрию, что и диэлектрическая постоянная для $\mathcal{E} = 0$ (изотропия). Если \mathcal{E} направлено по $[100]$, то долины $[100]$ дают осцилляции *ниже* ω_g , в то время как долины $[010]$ и $[001]$ дают осцилляции *выше* ω_g . Формы линий этих двух вкладов также различны, так как для долины $[100]$ $\Delta\epsilon_i$ описывается функциями F , между тем $\Delta\epsilon_i$ от долин $[010]$ и $[001]$ описывается функциями G . Относительный вклад от каждой долины



Фиг. 85. Спектры электроотражения переходов $E_1 - (E_1 + \Delta E_1)$ в GaAs с критической точкой M_1 в L или Λ , $\mathcal{E} = 6 \cdot 10^4$ В·см $^{-1}$ [239].

в общий эффект зависит от p_{cv} . Если, как это иногда бывает, разрешенные переходы соответствуют только вектору \hat{n} , направленному перпендикулярно оси эллипсоида, то для $\hat{n} \parallel \mathcal{E}$ вклады в $\Delta\epsilon_i$ получаются только от долин $[010]$ и $[001]$ (осцилляции *выше* ω_g); в случае \hat{n} , параллельного $[001]$, вклады получаются и от $[100]$ и от $[010]$ долин (осцилляции *и выше и ниже* ω_g). Если в этом последнем случае одна из масс, например продольная, очень *велика*, то осцилляции *выше* ω_g при средних значениях поля могут не наблюдаться.

Для долин $[111]$ электрооптический эффект разрешенных переходов не зависит от \hat{n} , если \mathcal{E} направлено вдоль $[100]$, и сильно анизотропен (зависит от \hat{n}) для \mathcal{E} вдоль $[111]$; в этом

случае для критических точек M_1 и M_2 осцилляции возникают и выше и ниже ω_g . В качестве иллюстрации на фиг. 85 демонстрируется спектр электроотражения переходов E_1 в GaAs (фиг. 85), рассчитанный в работе [239] в предположении, что матричный элемент p не зависит от поляризации E . На рисунке видно, что для $\mathcal{E} \parallel [111]$ осцилляции возникают выше и ниже ω_g . Однако осцилляции ниже ω_g очень часты вследствие большого значения продольной массы; уширение может вообще смазать их. Для \mathcal{E} вдоль $[110]$ осцилляции наблюдаются только выше ω_g , так как массы всех долин, совпадающих с \mathcal{E} по направлению, положительны. Однако имеются два набора эквивалентных долин, которые дают различные массы вдоль направления \mathcal{E} : $\{\pm [111], \pm [1\bar{1}\bar{1}]\}$ и $\{\pm [\bar{1}\bar{1}1], \pm [1\bar{1}\bar{1}]\}$. Следовательно, для $\omega > \omega_g$ должны наблюдаться два различных периода осцилляций.

б. Междузонные эффекты: не прямые переходы

Действие электрического поля на край разрешенных не прямых переходов может быть оценено путем решения соответствующего уравнения эффективных масс для относительной координаты электронно-дырочной пары, в результате чего можно получить значения $\varphi(\mathbf{r}=0)$ (матричные элементы p для оптических переходов полагаются постоянными). В работах [241, 242] приводятся выводы, аналогичные приведенным в § 24, а и дающие такие же результаты, какой будет получен здесь.

Рассмотрим переходы между максимумом валентной зоны и минимумом зоны проводимости в различных точках k -пространства: переходы между экстремумами другого типа обычно накладываются на сильный сплошной фон и потому не наблюдаются. Разницу по k между экстремумами электрона и дырки обозначим K_0 . Положим для простоты, что \mathcal{E} направлено вдоль одной из главных осей электронно-дырочной приведенной массы [в уравнении (6.11) массы имеют характер тензоров]. Обобщение для произвольного направления может быть сделано способом, аналогичным использованному в предыдущем разделе. Оно равносильно использованию средних эффективных масс и не изменяет электрооптических функций. Энергиями конечного состояния экситона будут собственные значения уравнения (24.29) для координаты r_1 ($\mathcal{E}_1 \neq 0$) плюс кинетическая энергия ω_r относительного движения перпендикулярно \mathcal{E}

$$2\omega_r = \frac{k_2^2}{\mu_2} + \frac{k_3^2}{\mu_3}, \quad (24.58)$$

плюс энергия $\omega_{\text{цм}}$ движения центра масс электронно-дырочной пары [17], имеющая вид

$$2\omega_{\text{цм}} = K \cdot M^{-1} \cdot K. \quad (24.59)$$

В равенствах (24.58) и (24.59) k есть момент относительного движения электрона и дырки:

$$k = (k_e - k_h - K_0) \quad (24.60)$$

и K — момент центра масс:

$$K = \frac{1}{2} (k_e + k_h - K_0). \quad (24.61)$$

Тензор M есть сумма тензоров эффективных масс электрона и дырки. Вероятность перехода, пропорциональная $|\varphi(0)|^2$, где $\varphi(0)$ дается выражением (24.32), надо суммировать по всем возможным значениям k_2, k_3 ; K подчиняется условию сохранения энергии:

$$\omega = W_1 + \omega_g + \omega_r + \omega_{\text{цм}} \pm \omega_{\text{фон}}, \quad (24.62)$$

где знак плюс соответствует испусканию фонона, а знак минус — поглощению. Плотность состояний для энергии относительного движения, перпендикулярного \mathcal{E} , есть ступенчатая функция, описываемая соотношениями (24.38), в то время как плотность состояний для движения центра масс пропорциональна $\omega_{\text{цм}}^{1/2}$. Следовательно, мнимая часть диэлектрической проницаемости $\epsilon_i(\omega, \epsilon)$ будет пропорциональна следующему выражению:

$$I(\omega_g - \omega \pm \omega_{\text{фон}}) = \int_{\omega_g - \omega \pm \omega_{\text{фон}}}^{\infty} \theta^{-1/2} (W - \omega_g + \omega \pm \omega_{\text{фон}})^{1/2} dW \int_{W/\theta}^{\infty} |Ai(t)|^2 dt. \quad (24.63)$$

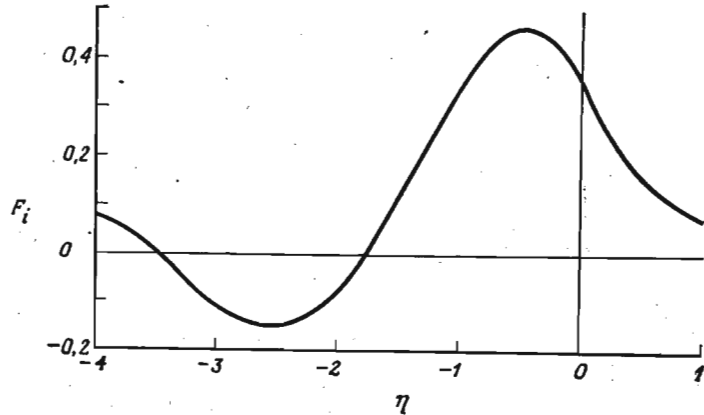
Вычисляя интеграл в (24.63) методами Аспнеса [76], можно показать, что диэлектрическая проницаемость ϵ_i для не прямых разрешенных переходов пропорциональна следующему выражению:

$$I(\eta) = \left(2^{1/2} \frac{\pi}{16}\right) [Ai(\eta) + \eta Ai'(\eta) + \eta^2 Ai_1(\eta)], \quad (24.64)$$

где $\eta = (\omega_g - \omega \pm \omega_{\text{фон}})/\theta$. Изменение в ϵ_i , обусловленное полем \mathcal{E} , пропорционально \mathcal{E}^2 и электрооптической функции:

$$F_i(\eta) = Ai(\eta) + \eta Ai'(\eta) + \eta^2 Ai_1(\eta) - \eta^2 H(-\eta). \quad (24.65)$$

Вид функции $F_i(\eta)$ показан на фиг. 86. Действительную часть диэлектрической проницаемости, связанную с непрямым краем, легко получить, заменяя $Ai(\eta)$ на $Gi(\eta)$ в выражении (24.64). Непрямые переходы, обычно наблюдаются только в пропускании¹⁾, так как они слабы по своей природе; следовательно, в этих спектрах проявляется только $\Delta\epsilon_i$.



Фиг. 86. Электрооптическая функция $F_i(\eta)$, определяющая $\Delta\epsilon_i(\omega, \mathcal{E})$ для прямого разрешенного края.

Рассчитана Д. Е. Аспнесом.

в. Экситоны [79]

В предыдущем разделе исследовалась диэлектрическая проницаемость вблизи энергетического зазора при наличии электрического поля в пренебрежении экситонными эффектами, т. е. кулоновским взаимодействием между электроном и дыркой. Это взаимодействие можно включить в уравнение эффективных масс (24.28), и соответствующую функцию $\epsilon_i(\omega, \mathcal{E})$ можно в принципе получить из выражения (6.3). Оптические матричные элементы вычисляются с помощью волновых функций уравнения эффективных масс для $r=0$ [выражение (6.8), разрешенные переходы] или из их градиента также при $r=0$ [выражение (6.18), запрещенные переходы].

Как указывалось в § 6, в, потенциал экситонного взаимодействия не такой простой, как кулоновский потенциал. Это, в частности, имеет место вблизи критических точек M_1 и M_2 . Мы рас-

¹⁾ В литературе появились сообщения [243] об обнаружении в спектрах электроотражения слабой структуры, соответствующей непрямым переходам; однако неясно, обусловлена эта структура отражением или электропоглощением.

смотрим, однако, ситуацию для критической точки M_0 с чисто кулоновским потенциалом [79]. Результаты легко распространяются на критические точки M_3 . Будем также предполагать, что эффективные массы изотропны. Исследования электрооптического эффекта для критических точек M_1 и M_2 при наличии экситонного взаимодействия до настоящего времени не проводились.

Уравнение эффективных масс можно записать в удобном виде, если за единицу энергии принять энергию связи основного состояния экситона, умноженную на 2: $2\omega_{\text{экс}} = \mu/\epsilon_0^2$, и за единицу длины — соответствующий боровский радиус $a_B = \epsilon_0/\mu$. При этом получаем следующее уравнение:

$$\left[\frac{1}{2} \nabla^2 - \epsilon z + \left(\frac{1}{r} \right) \right] \varphi(\mathbf{r}) = 0. \quad (24.66)$$

Поле ϵ направлено вдоль z и измеряется в приведенных единицах:

$$\epsilon = \frac{\mathcal{E} a_B}{2\omega_{\text{экс}}}. \quad (24.67)$$

Следует отметить, что приведенное поле ϵ составляет $1/4$ отношения разности потенциалов на расстоянии диаметра экситонной орбиты в поле \mathcal{E} к энергии связи экситона. Если это отношение будет иметь величину порядка единицы ($\epsilon \approx 1/4$), то следует ожидать ионизации экситона. Удобно ввести новый параметр $n = (-2W)^{1/2}$; в случае $\epsilon = 0$ связанным водородоподобным состояниям соответствуют целые значения n . Мы ограничим наше обсуждение областью энергий этих связанных состояний. Уравнение (24.66) можно разделить, если ввести параболические координаты [244]:

$$x = (\xi\eta)^{1/2} \cos \varphi, \quad y = (\xi\eta)^{1/2} \sin \varphi, \quad z = \frac{1}{2} (\xi - \eta). \quad (24.68)$$

Благодаря наличию симметрии вращения относительно z волновая функция должна иметь множитель $e^{im\varphi}$, где m — целое число. Волновая функция может быть написана в виде

$$\varphi(\mathbf{r}) = \left(\frac{2}{\pi} \right)^{1/2} \frac{\chi_1(\rho_1) \chi_2(\rho_2) e^{im\varphi}}{(\eta^2 \rho_1 \rho_2)^{1/2}}, \quad (24.69)$$

где $\rho_1 = \xi/n$ и $\rho_2 = \eta/n$. Функции χ_1 и χ_2 удовлетворяют одномерным уравнениям

$$\frac{d^2 \chi_i}{d\rho_i^2} + \left[\frac{1}{4} - U_i(\rho_i) \right] \chi_i = 0,$$

где

$$U_i(\rho_i) = (m^2 - 1)\rho_i^2 - \frac{n_i + \frac{1}{2}(1 + |m|)}{\rho_i} - \frac{(-1)^i \mathcal{E} n^2 \rho_i}{4} \quad (24.70)$$

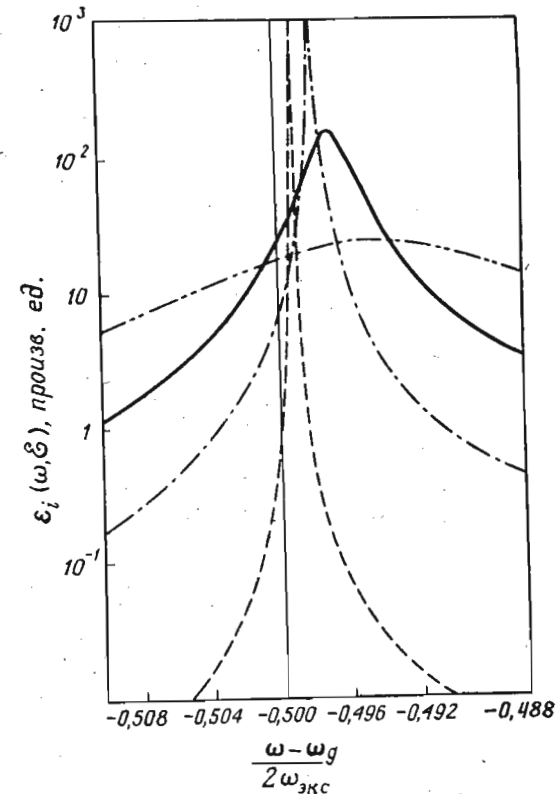
и $n_1 + n_2 = n - 1 - |m|$. Дифференциальные уравнения (24.70) не могут быть решены с помощью стандартных табличных функций. Такое решение возможно в отсутствие модулирующего поля ($e=0$), а также для $e \neq 0$ в отсутствие кулоновского взаимодействия. Эти обстоятельства привели Дьюка и Алферьева [79] к следующей аппроксимации функций U_i в (24.70): для $\rho_i < \rho_i^0$ (точка разрыва) — чисто кулоновский потенциал ($e=0$) и для $\rho_i > \rho_i^0$ — чисто однородное электрическое поле. Решение чисто кулоновской задачи для $\rho_i^0 \geq \rho_i$ получается с помощью функций Куммера [245] (решения не обязаны быть непрерывными в бесконечности) $M(a, b, x)$:

$$\chi_i(\rho_i) \sim n^{1/2} \rho_i^{(1+|m|)/2} \exp\left(-\frac{\rho_i}{2}\right) M(-n_i, 1+|m|, \rho_i) \quad \text{для } \rho_i \leq \rho_i^0. \quad (24.71)$$

Решения для $\rho_i > \rho_i^0$ (кулоновский потенциал отсутствует) получаются в виде линейных комбинаций двух функций Эйри $Ai(\rho_i)$ и $Bi(\rho_i)$; однако для $i=1$, благодаря тому что $U_1 \rightarrow +\infty$ при $\rho_1 \rightarrow +\infty$, функция χ_1 должна стремиться к нулю для $\rho_1 \rightarrow \infty$ и, следовательно, вклад в χ_1 будет получаться только от $Ai(\rho_1)$. Таким образом, поиски решения уравнения (24.70) с помощью такой модели потенциала сводятся к сшиванию решений функций Куммера (непрерывность χ_i и их первых производных) и сумм функций Эйри при $\rho_i = \rho_i^0$. Остается определенный произвол в выборе значений ρ_i^0 . Довольно разумно принять за ρ_i^0 такие значения ρ_i , при которых кулоновский и внешний приложенный потенциалы равны. Для выяснения деталей подбора волновых функций отсылаем читателя к работе Дьюка и Алферьева [79].

Требование непрерывности функции $\varphi(r)$ при $r \rightarrow 0$ накладывает следующее условие: $\varphi(0) = 0$, если $m \neq 0$. Следовательно, для разрешенных переходов мы должны только найти решения с $m=0$. В этом случае и при отсутствии модулирующего поля ($e=0$) положительным значениям целочисленного n будут соответствовать дискретные водородоподобные серии связанных состояний, как это уже было получено в § 6, б. Квантовые числа n_1 и n_2 в этом случае также являются положительными целыми числами: n -й уровень для $m=0$ n -кратно вырожден. Для $e \neq 0$

описанная выше подгонка волновых функций дает квантование n_1 , однако в этом случае они уже не будут целыми числами. Другое квантовое число n_2 не квантовано: энергетический спектр получается непрерывным. Тем не менее требование непрерывности для $e \rightarrow 0$ приводит к тому, что для малых значений e



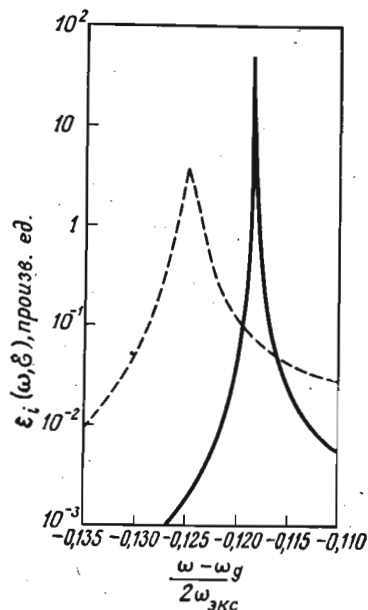
Фиг. 87. ϵ_i в окрестности первого экситонного пика (в произвольных единицах) для различных значений приведенного электрического поля $e = \mathcal{E} a_B / 2\omega_{\text{экс}}$. $e=0,01$ (вертикальная прямая), $e=0,05$ (---), $e=0,075$ (-·-·-), $e=0,10$ (—) и $e=0,15$ (-·-·-).

Учтены только члены, соответствующие наименьшим собственным значениям n [79].

в области линий водородоподобного спектра будут наблюдаться уширенные максимумы. Каждая линия, соответствующая данному n , должна в присутствии электрического поля расщепляться на n компонент. Для больших электрических полей кулоновским потенциалом можно пренебречь, и в области ниже ω_g получа-

ется плавный спектр (типа спектров, обсуждавшихся в предыдущем разделе). На фиг. 87 демонстрируется вклад наименьшего собственного значения с номером n_1 в ϵ_i в области нижайшего экситонного максимума (разрешенные переходы). Видно, что экситонная структура исчезает при e , примерно равном 0,15. Так как e составляет примерно $1/4$ отношения разности потенциалов на диаметре экситонной орбиты с $n=1$ к энергии связи экситона, то тем самым подтверждается качественный вывод, полученный ранее: для того чтобы экситон разрушился под воздействием электрического поля, это отношение должно быть приблизительно равно единице.

На фиг. 88 показаны вклады в ϵ_i от двух наименьших собственных значений с номером n_1 вблизи невозмущенного экситонного состояния с $n=2$. Эти максимумы полностью исчезают для $e=0,05$ [79]. Расщепление экситонов с $n=2$ для $e \neq 0$, обуслов-



Фиг. 88. Вклады двух наименьших собственных значений n_1 в ϵ_i в произвольных единицах в окрестности экситонного пика с $n=2$: $e=0,01$, $i=1$ (—) и $e=0,01$, $i=0$ (---).

Ясно видно расщепление состояний с $n=2$ за счет действия электрического поля [79].

ленное двумя возможными значениями n_1 , хорошо видно на фиг. 88.

Случай экситонов, связанных с запрещенными междузонными переходами [79], не исследовался столь же детально, как это было сделано для разрешенных переходов. Соотношения (24.68) и (24.69) показывают, что правила отбора зависят от направления поляризации падающего света, т. е. от того, направлено электрическое поле света параллельно ($E \parallel \mathcal{E}$) или перпендикулярно ($E \perp \mathcal{E}$) модулирующему электрическому полю. Для конфигурации $E \parallel \mathcal{E}$ находим $m=0$, а для конфигурации $E \perp \mathcal{E}$ $m = \pm 1$, как для состояний, переходы в которые разрешены. Для $E \parallel \mathcal{E}$ и $n=2k+1$ (k — целое число) состояние с $n_1=n_2=k$, запрещенное в отсутствие электрического поля, становится разрешенным в его присутствии. Следовательно, состояние с $n=1$,

запрещенное для «запрещенных» междузонных переходов, например наименьшее экситонное состояние Cu_2O [см. (6.19)], становится разрешенным в присутствии электрического поля. Для $\mathcal{E}=0$ разрешены только электрические дипольные переходы в p -состояния «запрещенного экситона». Так как для $n=1$ мы имеем только s -состояния, то такие переходы запрещены. Электрическое поле смешивает p -подобные состояния с s -состояниями, соответствующими $n=1$, так что переходы становятся разрешенными. Такие индуцированные электрическим полем переходы можно легко наблюдать в модуляционном спектре. В § 26,6 будет рассмотрен пример Cu_2O , иллюстрирующий это явление.

Как показано на фиг. 87 и 88, действие электрического поля на экситонный спектр должно проявляться в уширении экситонных линий и в сдвиге их в сторону высоких энергий. В упомянутых здесь расчетах [79] пренебрегалось шириной линии для $\mathcal{E}=0$. Однако можно считать, что полученные выводы для $\mathcal{E} \neq 0$ останутся качественно верными, если будет учтено уширение, соответствующее нулевому полю. Это поле должно увеличивать ширину линии и сдвигать пики в сторону больших энергий. В зависимости от того, будет ли сдвиг больше, чем уширение, или наоборот, формы линий дифференциального спектра для ϵ_r и ϵ_i будут качественно соответствовать виду (15.2) или (17.3).

Действие электрического поля на непрямой экситонный край [см. (6.41)] теоретически не исследовалось. Однако можно ожидать, что приведенные выше качественные выводы будут оставаться справедливыми: в соответствующем дифференциальном спектре (модуляция электрическим полем) должны обнаружиться сдвиг (фиг. 51) и уширение (табл. VI) линий. Правда, при таких качественных аргументах трудно решить, какой из этих вкладов будет проявляться с большим относительным весом.

г. Параэлектрические и сегнетоэлектрические кристаллы

Известно, что в параэлектрических и сегнетоэлектрических кристаллах обнаруживаются очень сильные электрооптические эффекты [246, 247], которые не могут быть объяснены как междузонный электрооптический эффект (Франца—Келдыша), рассмотренный в § 24, а, б. Электрическое поле производит столь большие изменения в оптических параметрах ($\sim 25\%$), что при попытке объяснить эти явления с точки зрения эффекта Франца—Келдыша [248] потребовалось бы вводить совершенно

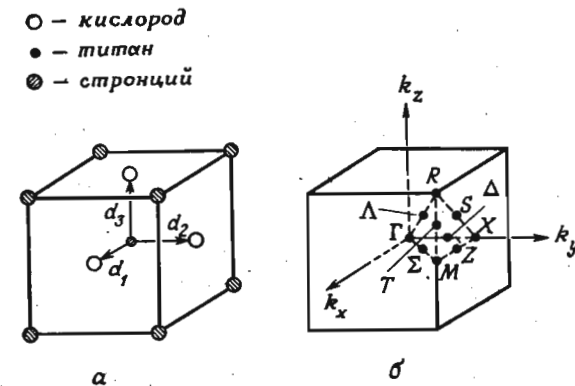
нереальные значения эффективных масс¹⁾ (или матричных элементов p_{cv}). Кроме того, наблюдаемые формы линий не соответствуют эффекту Франца—Келдыша: в довольно уширенном спектре не наблюдается никаких осцилляций, он скорее напоминает спектры, полученные модуляцией напряжения, чем соответствующие эффекту Франца—Келдыша. Наблюдается значительный сдвиг положения критических точек с изменением \mathcal{E} [249]. Эти сдвиги обычно пропорциональны квадрату поляризации P , хотя сообщалось и о сдвигах, линейных по P . Это говорит о том, что здесь действительно наблюдается изменение зонной структуры, обусловленное связанными с поляризацией P смещениями положений составляющих кристалл атомов.

Приложенное поле, как это можно предполагать, изменяет постоянные решетки кристаллов (электрострикция, пьезоэлектрические эффекты) и внутренние координаты атомов в элементарных ячейках. Следовательно, надо ожидать, что в любом модуляционном спектре, полученном модуляцией электрическим полем, кроме вклада, вызванного электрическим полем (эффект Франца—Келдыша), будет содержаться вклад «деформационного» типа, рассмотренного в гл. VI. Можно показать, что для большинства материалов вклады последнего типа значительно меньше (по известным коэффициентам электрострикции и пьезоэлектрическим), чем чисто электрооптические эффекты (вклады пьезоэлектрический и от электрострикции пропорциональны \mathcal{E} и \mathcal{E}^2 соответственно, тогда как вклады от эффекта Франца—Келдыша без учета уширения для прямых трехмерных разрешенных переходов пропорциональны $\mathcal{E}^{1/2}$). Однако в сегнетоэлектрических и параэлектрических материалах приложенное поле может вызывать большие изменения в положениях атомов. Вполне возможно, что соответствующие изменения постоянных решетки будут причиной электрооптических явлений, наблюдаемых в сегнетоэлектрических кристаллах, например в $SbSI$ [246], между тем как изменения внутренних координат атомов будут обуславливать явления, наблюдаемые в параэлектрических и сегнетоэлектрических материалах типа перовскита, таких, например, как $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $KTaO_3$ [249]. Эти изменения внутренних координат, вызванные действием электрического поля, аналогичны изменениям, возникающим в отсутствие электрического поля при изменении температуры кристалла от значений выше температуры Кюри до значений ниже ее [250]. Однако оказывается, что большие электрооптические эффекты, наблюдаемые

¹⁾ Авторы работы [248] попытались интерпретировать спектр электроотражения рутила (TiO_2) с помощью электрооптических функций F - и G -типа. Однако значения постоянных B (24.22), необходимых для подгонки амплитуды, приводили к совершенно неприемлемым значениям m^* (или p_{cv}).

в рутите (TiO_2) [248], не могут быть объяснены только атомными смещениями. Следует отметить, что эти эффекты в противоположность эффектам Франца—Келдыша должны затухать при таких частотах модулирующего поля, при которых ионы уже не могут больше следовать изменениям поля.

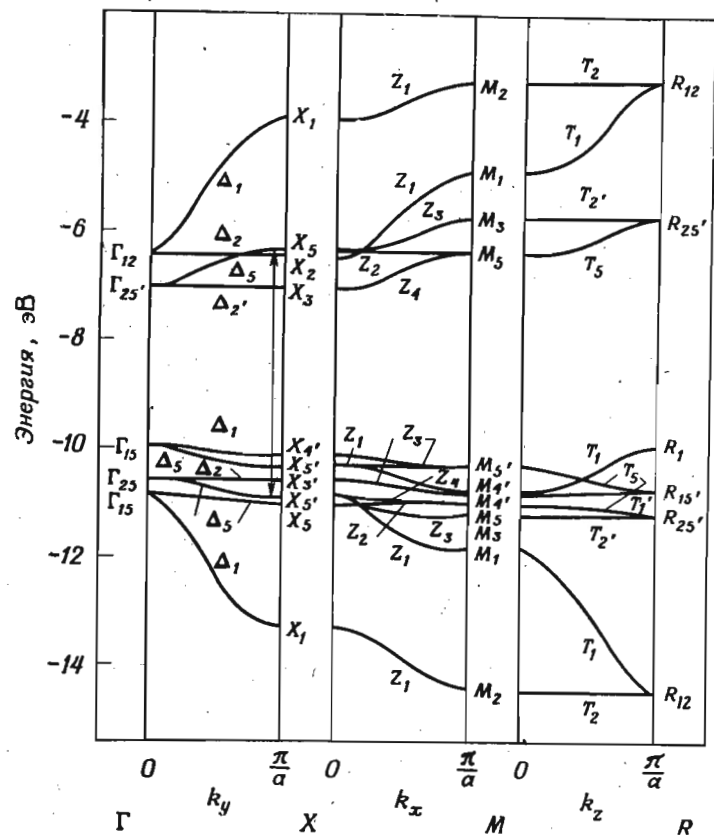
Мы сосредоточим наше обсуждение на материалах со структурой перовскита (например, $SrTiO_3$, $BaTiO_3$ при температурах выше $120^\circ C$) и сходных структур ($BaTiO_3$ при температуре ниже $120^\circ C$, TiO_2), так как эти материалы представляют существен-



Фиг. 89. *a* — элементарная ячейка $SrTiO_3$ со структурой перовскита; *b* — зона Бриллюэна для $SrTiO_3$ кубической структуры [251].

ный теоретический и экспериментальный интерес. Структура перовскита — кубическая, с пятью атомами в элементарной ячейке, распределенными так, как это показано на фиг. 89, *a*. Зонная структура $SrTiO_3$ рассчитана Каном и Лейендеккером [251] (КЛ) методом сильной связи (метод ЛКАО). Валентная зона при $k=0$ в модели КЛ создается из валентных p -орбиталей трех атомов кислорода в элементарной ячейке (9 состояний, которые под действием кубического кристаллического поля расщепляются на 3 группы трехкратно вырожденных состояний симметрии Γ_{15} , Γ_{15} , Γ_{25}). Зоны проводимости при $k=0$ возникают из $5d$ -орбиталей титана (Γ_{25} , Γ_{12}). Интегралы перекрытия между этими p - и d -орбиталями определяют $p-d$ -смешивание при значениях k , отличных от нуля. Присутствие атомов Sr не влияет на расчеты. Уровни этих атомов слишком далеко сдвинуты от края энергетического зазора, так что они не оказывают какого-либо влияния на обсуждавшиеся выше зоны; по этой причине не ожидается существенного различия между зонной структурой $SrTiO_3$ и зонной структурой кубической модификации (выше

120°С) BaTiO₃. Эмпирическим параметром в методе КЛ является ионность соединения, которая влияет на зонную структуру прежде всего через электростатическую энергию или энергию Маделунга точечных ионов; ионность подбирается так, чтобы по-



Фиг. 90. Зонная структура SrTiO₃ вдоль нескольких направлений высокой симметрии [251].

лучить значение наименьшего энергетического зазора, близкое к наблюдаемому экспериментально (~3 эВ). Совпадение получается, если отрицательный заряд ионов кислорода принять за ~1,68 (ионность 85%).

Зонная структура SrTiO₃, полученная методом КЛ, показана на фиг. 90. По этой схеме наименьший прямой энергетический зазор имеет место при $k=0$, хотя не исключена возможность, что этот зазор будет располагаться в точке X. Поскольку зона

проводимости $\Gamma_{15}-X_3$ плоская, малое возмущение, не учитываемое в расчетах КЛ, вероятно, понизит точку X, и минимум X_3 может оказаться наименьшим. В работе [252] предполагалось, что главным дисперсионным механизмом, ответственным за длинноволновую электронную поляризуемость, будут переходы между зонами X_5' и X_5 (на фиг. 50 связаны стрелкой), плоскими вдоль $X-M(Z_4 \rightarrow Z_2)$.

Ожидается, что приложение электрического поля к SrTiO₃ вдоль направления [001] должно произвести эффект, аналогичный эффекту перехода сегнетоэлектрика BaTiO₃ в тетрагональ-

BaTiO₃

Ba ● (000)

Ti ○ ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + \delta z_{Ti}$)

O ○ ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \delta z_{O1}$)

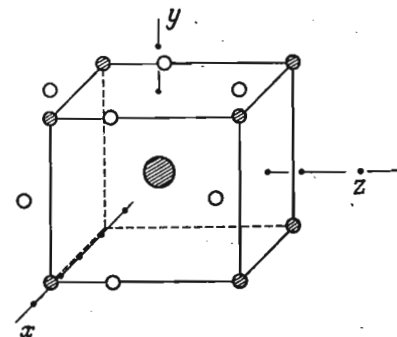
O ○ ($\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} + \delta z_{OII}$)

O ○ ($0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + \delta z_{OII}$)

$$\delta z_{Ti} = 0,014$$

$$\delta z_{O1} = -0,023$$

$$\delta z_{OII} = -0,014$$

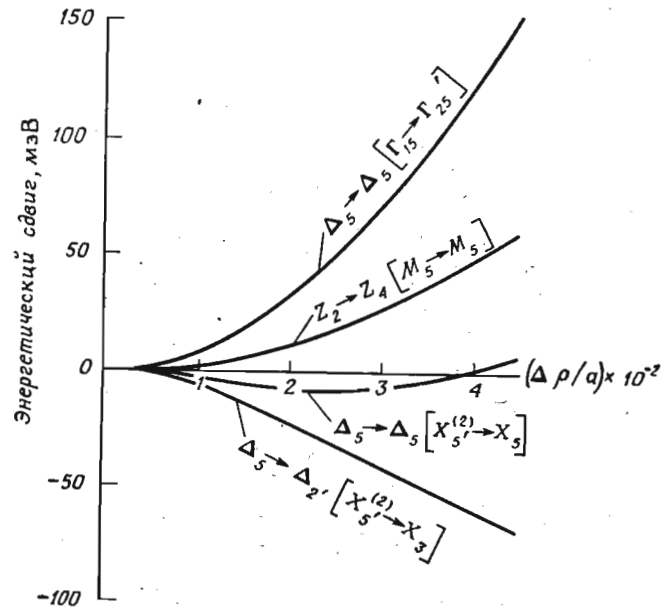


Фиг. 91. Элементарная ячейка сегнетоэлектрического кристалла BaTiO₃ тетрагональной структуры.

Точечная группа C_{4v} . Смещения атомов кислорода и титана преувеличены для наглядности. Параметры элементарной ячейки взяты из работы [250].

ную модификацию (фиг. 91); подрешетки Ti и O должны сдвигаться относительно друг друга так, чтобы возникла результирующая поляризация P. Имеется ряд численных расчетов [249, 253, 254] влияния этих смещений на зонную структуру, а также теоретико-групповой анализ [255], который, помимо прочего, включает анализ действия полей, направленных по [111]. Зук и Кассельман [253] провели расчет влияния на зонную структуру сдвига Δr атомов кислорода по отношению к центру цепочки O—Ti—O вдоль оси поляризации z. Они пренебрегали влиянием изменений углов связей (фиг. 91) на матричные элементы. При таких предположениях искажение структуры воздействует только на уровни Z_2 на гранях, перпендикулярных направлению сдвига Δr ; все уровни Z_4 и уровни Z_2 на гранях, параллельных Δr , не изменяются. Переходы $Z_4 \rightarrow Z_2$ расщепляются на две серии переходов, разрешенных для света, поляризованного соответственно параллельно и перпендикулярно смещению Δr . Брюс [254]

показал, что изменение углов связи оказывает влияние на зонную структуру искаженного кристалла, которым нельзя пренебречь, и провел расчеты зонной структуры BaTiO_3 в сегнетоэлектрической фазе на основе ненарушенной зонной структуры SrTiO_3 , полученной Каном и Лейендеккером. На фиг. 92 показано смещение некоторых переходов, соответствующих схеме на фиг. 90, как функции от $\Delta\rho/a$ (a — размер элементарной ячейки). Поляризация \mathbf{P} пропорциональна $\Delta\rho$; коэффициент пропорциональ-



Фиг. 92. Зависимость некоторых энергетических зазоров SrTiO_3 от относительного смещения $\Delta\rho/a$ атомов Ti и O вдоль направления поляризации \mathbf{P} .

ности можно легко получить, зная атомные заряды. На фиг. 92 наблюдается квадратичное изменение энергетических зазоров в зависимости от поляризации при малых значениях $\Delta\rho$, т. е. при малых \mathbf{P} . При сравнительно больших значениях \mathbf{P} (порядка значений, наблюдающихся в сегнетоэлектрическом BaTiO_3) для некоторых зазоров наблюдаются значительные отклонения от квадратичной зависимости (изменение зазора $X_5 \rightarrow X_3$ почти линейно зависит от \mathbf{P}). Начальное изменение зазора $X_5 \rightarrow X_5$ в зависимости от \mathbf{P} имеет знак, противоположный предсказанному Зуком и Кассельманом.

Гёвиллер [249] указывает, что постоянные Маделунга трех атомов кислорода в элементарной ячейке становятся различными, когда возникает нарушение кубической структуры. Если

не обращать внимания на интегралы перекрытия, это приведет к снятию вырождений, которые легко оценить путем вычисления постоянных Маделунга возмущенной решетки. Гёвиллер [249] провел расчеты влияния смещений ионов на постоянные Маделунга различных атомов и получил зависимость увеличения энергетических зазоров, квадратичную по $\Delta\rho$ и по порядку величины близкую к значениям на фиг. 92: для смещения $\Delta\rho$ кристалла BaTiO_3 ($\Delta\rho/a=0,037$) он получил $\Delta\omega_g^{\perp}=0,13$ эВ и $\Delta\omega_g^{\parallel}=0,18$ эВ. Хотя эти вычисления и можно упрекнуть в том, что ионность предполагается постоянной, тем не менее очевидно, что в расчетах Зука и Кассельмана [253] и Брюса [254] следует учитывать эффект изменения постоянных Маделунга в зависимости от \mathbf{P} .

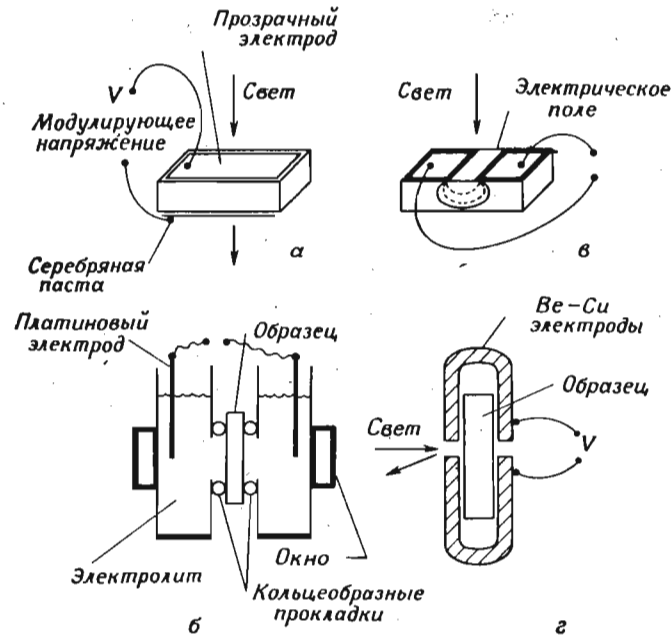
§ 25. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

а. Изоляторы

Однородное электрическое поле в материалах с большим сопротивлением очень легко создается методом конденсатора (фиг. 93). Исследуемый кристалл должен иметь высокое сопротивление (обычно $\rho \geq 10^8$ Ом·см), а также очень низкую фотопроводимость (для проверки отсутствия фотопроводимости достаточно провести измерения для двух уровней интенсивности света). Такое устройство в виде конденсатора с прозрачными электродами вполне применимо для модуляционных исследований пропускания [247] с модулирующим полем, направленным вдоль линии распространения света. В качестве электродов можно использовать напыленные полупрозрачные пленки металлов, а также нанесенные пленки полупроводникового соединения SnO_2 (§ 25, б). Другим удобным методом является помещение образца между двумя электролитическими ячейками так, что электролиты используются в качестве электродов [247] (фиг. 93, б); жидкие электролиты непрозрачны в инфракрасной области ($\lambda > 1,2$ мкм), зато в ультрафиолетовой прозрачны почти до 1800 \AA (§ 25, в). Образец соединяется с электролитической ячейкой уплотнительным резиновым кольцом или пиццеином. Контакт с ячейкой осуществляется каким-либо инертным электродом, например платиновым.

Описанный выше метод вполне применим для измерений пропускания; при измерениях отражения образец обычно значительно толще, чем глубина проникновения света. При этом почти всегда существует небольшая фотопроводимость, достаточная, чтобы возникла цепь короткого замыкания в области, определяющей отражение света, в результате чего никакой модуляции может не получиться. Эту трудность можно обойти, если

проводить измерения с полем \mathcal{E} , перпендикулярным направлению распространения света, используя в качестве отражающей одну из поверхностей образца, параллельных \mathcal{E} . С точки зрения емкости образца, а также простоты его приготовления более удобно пользоваться каким-либо из устройств, изображенных на фиг. 93, в, г. При такой конфигурации проводимость между кон-



Фиг. 93. Различные конфигурации, используемые в оптических модуляционных экспериментах, проводимых на образцах с высоким сопротивлением и низкой фотопроводимостью.

а — конфигурация конденсатора с полупрозрачными электродами; б — конфигурация конденсатора с электродами из электролита; в — асимметричная конфигурация с электродами, лежащими в одной плоскости; г — симметричная конфигурация с электродами, лежащими в одной плоскости.

тактами увеличивается однородно при однородном освещении зазора, так что цепь короткого замыкания не возникает. В качестве электродов могут служить напыленные металлические (золотые) пленки [256, 257] (фиг. 93, в) или металлические скользящие зажимы [258] (фиг. 93, г). Если предположить, что электроды имеют бесконечную протяженность вдоль зазора, распределение потенциала в таких устройствах можно считать двумерным. Направление силовых линий показано на фиг. 93, в. В точках соприкосновения с контактами поле становится беско-

нечным, однако на отражающей поверхности вдали от контактов (в середине зазора) оно довольно однородно. При однородном освещении зазора наблюдаемый эффект будет соответствовать среднему полю, которое по своему значению близко к поверхностному полю в середине зазора (в действительности оно несколько больше). Мы предполагаем, что при отсутствии напряжения между электродами ни поверхностных слоев, ни поверхностных полей нет; такие поля (перпендикулярные поверхности) могли бы изменять направление и величину модулирующего поля.

Наиболее часто используются зазоры между электродами (фиг. 93, в, г) шириной от 0,2 до 1 мм. Максимальные достижимые значения поля ограничиваются, как правило, величиной поля, соответствующей пробой через зазор, либо через образец, либо через окружающую среду (дуга); если происходит пробой, то образец обычно разрушается. Вероятность пробоя можно понизить, если проводить измерения при низких температурах, помещая образец в жидкий азот. Шум, возникающий из-за пузырьков воздуха, можно свести к минимуму, сохраняя дьюар и образец максимально чистыми и свободными от льда и пыли. Пропускание гелия через азот также помогает избежать нежелательных пузырей [259].

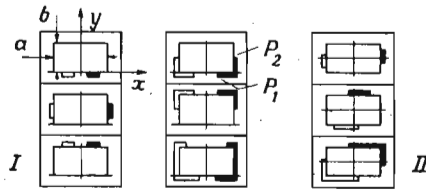
Измерения обычно проводятся с полями порядка 10^4 В·см⁻¹; следовательно, постоянное напряжение, приложенное к образцу, должно быть порядка 1000 В. Во избежание сложностей, связанных с усреднением по времени переменного поля, удобно применять напряжение в виде прямоугольных импульсов. Если удастся избежать деформации прямоугольных волн из-за емкости образца, от генератора прямоугольных волн можно брать очень большие токи (низкий выходной импеданс).

Преимуществом конфигураций, изображенных на фиг. 93, в, г, по сравнению с 93, а, б является то, что отражающая поверхность свободна, так что не возникают проблемы, связанные с прозрачностью электродов. Кроме того, при компланарном расположении электродов, изображенном на фиг. 93, в, г, имеется возможность проводить измерения со светом, поляризованным параллельно и перпендикулярно \mathcal{E} , и, следовательно, можно получить более полную информацию, чем при измерениях с устройством типа конденсатора (по крайней мере для нормального падения).

В работе [259] сообщается о простом генераторе прямоугольных волн, работающем в частотном диапазоне от 100 до 40 000 Гц с максимальным напряжением 3000 В при токе 300 мА с высокоскоростным компаратором («Фэйрчайлд», UA710A), на который подается небольшой сигнал синусоидальной формы, например опорный сигнал от синхронного усилителя. Выход компаратора подается на сетку RCA 8122 тетрода, анод которого

соединен через емкость с отклоняющей сеткой. Таким способом получают прямоугольные волны с произвольной базой.

Чтобы найти распределение поля для конфигураций, изображенных на фиг. 93, в, г, следует решить соответствующую задачу с определенными граничными условиями. Проблема существенно упрощается, если предположить, что проводимость материала достаточно большая, так что поле, перпендикулярное поверхности кристалла, равно нулю везде, за исключением области контактов. В этом случае можно рассмотреть двумерные конфигурации фиг. 93, в, г как соответственные конфигурации плоскопараллельного конденсатора (фиг. 93, а). Этот случай детально исследуется в работе [260] для всех конфигураций, изображенных на фиг. 94. Случаи антисимметричных конфигураций здесь



Фиг. 94. Двумерные конфигурации электродов, для которых было исследовано распределение электрического поля [260].

Здесь рассматриваются только симметричные конфигурации (I).

рассматриваться не будут, так как конфигурации, изображенные на фиг. 93, в, г, симметричны. Компоненты поля в направлениях x и y получаются из комплексного потенциала χ :

$$\mathcal{E}_x = -\operatorname{Re} \frac{d\chi}{dz}, \quad \mathcal{E}_y = \operatorname{Im} \frac{d\chi}{dz}. \quad (25.1)$$

Функция $d\chi/dz$ имеет вид

$$\frac{d\chi}{dz} = -\alpha \frac{B}{A} \frac{\operatorname{cn}\left(\frac{z}{A}, k\right) \operatorname{dn}\left(\frac{z}{A}, k\right)}{\left[\left(1 - \frac{1}{\alpha^2} \operatorname{sn}^2\left(\frac{z}{A}, k\right)\right) \left[1 - \frac{k^2}{\alpha^2} \operatorname{sn}^2\left(\frac{z}{A}, k\right)\right]\right]^{-1/2}}; \quad (25.2)$$

здесь sn , dn и cn — эллиптические функции [261]; k и A связаны с размерами образца a и b следующими соотношениями:

$$a = 2AK(k) = 2AK, \quad b = 2AK(1 - k^2)^{1/2} = 2AK',$$

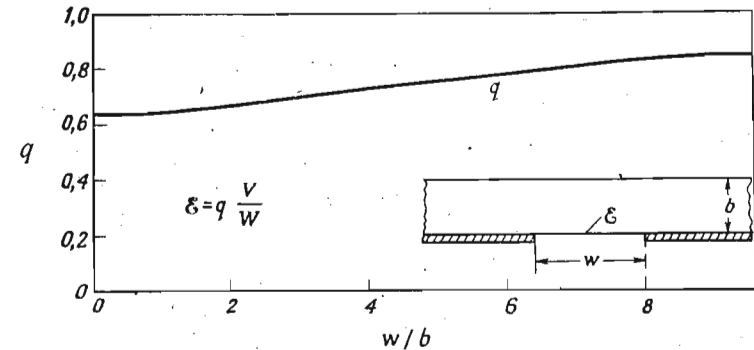
где $K(k)$ — полный эллиптический интеграл первого рода от модуля k ; α — эллиптическая функция [261] $\xi = \operatorname{sn}(z/A, k)$, вычис-

ленная на краю контакта $P_1[\xi(P_1)]$, тогда как $h = \xi(P_1)/\xi(P_2)$. Параметр B дается следующим выражением:

$$B = \frac{V}{2K(k)},$$

где V — приложенное напряжение.

Для вычисления распределения поля, соответствующего конфигурациям на фиг. 23, в, г, можно использовать уравнение (25.2); оно довольно трудно для решения. На фиг. 95 приводится зависимость поправочного множителя q , который необхо-



Фиг. 95. Поправочный множитель для расчета поля в центре зазора между электродами изображенной здесь конфигурации (Д. Е. Аспнес, частное сообщение).

димо учитывать при вычислении поля в середине зазора (фиг. 93, в, при $a \rightarrow \infty$) при использовании выражения

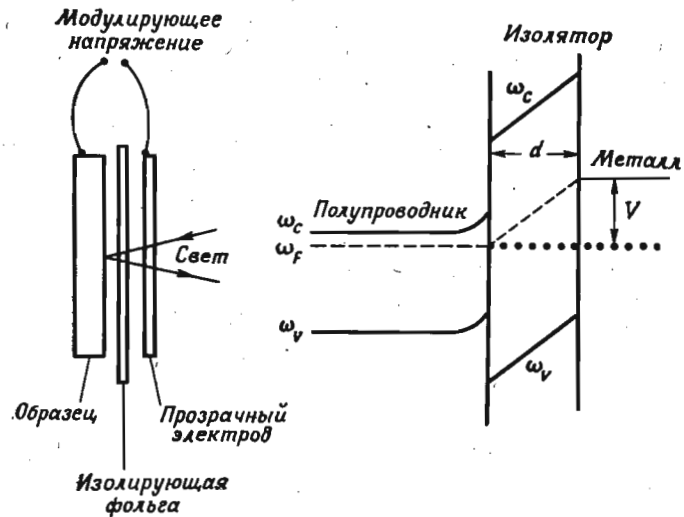
$$\mathcal{E} = \frac{qV}{w}, \quad (25.3)$$

где w — ширина зазора. Следует ожидать, что среднее эффективное поле при равномерном освещении зазора будет несколько выше, чем вычисленное с помощью (25.3).

б. Полупроводники. Метод поля

Метод оптической модуляции электрическим полем, предложенный Серафином [61], изображен схематически на фиг. 96. Поле прикладывается к исследуемому материалу с помощью прозрачного электрода. Обычно для полупроводников поле проникает на глубину порядка 10^4 Å. Поскольку эта глубина зависит от концентрации носителей N в полупроводнике примерно как $N^{1/2}$, то по порядку величины она будет равна 10^4 Å для большого диапазона концентраций. Свет отражается от поверхности

образца после прохождения прозрачного электрода и изолирующего слоя. Глубина слоя, участвующего в отражении, имеет размеры порядка λ или, что всегда меньше, $1/\alpha$ (α — коэффициент поглощения). Таким образом, глубина проникновения света и глубина проникновения приложенного поля — величины одного порядка, так что модуляция отражения (электроотражение) вполне осуществима. Этот метод также применим для модуляции пропускания (электропоглощение), при условии что тол-



Фиг. 96. Схематическое изображение установки для экспериментов по исследованию модулированного отражения методом поля.

Справа приведена схема соответствующего расположения зон в отсутствие поверхностных состояний.

щина образца ненамного больше, чем глубина проникновения поля. На фиг. 96 приводится соответствующая схема энергетических зон рассматриваемой системы в предположении, что поверхностные состояния отсутствуют и электроды металлические (для электродов глубина проникновения ≈ 0). При этих условиях поле на поверхности образца (но не внутри образца) будет $\mathcal{E} = V/\epsilon_0 d$, где ϵ_0 — статическая диэлектрическая проницаемость кристалла; V положительно при положительном электроде. Электростатический потенциал $\phi(x)$ внутри образца может быть найден интегрированием уравнения Пуассона:

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{4\pi\rho(x)}{\epsilon_0}. \tag{25.4a}$$

Мы предположили, что размеры образца бесконечны в двух направлениях, перпендикулярных x . Плотность заряда $\rho(x)$ опре-

деляется плотностью состояний (энергетические зоны плюс примесные уровни) и соответствующей функцией распределения Ферми—Дирака. В условиях равновесия уровень Ферми ω_F (электрохимический потенциал) должен быть постоянным на протяжении всего образца, тогда как начало отсчета энергий сдвигается за счет зависящего от положения электростатического потенциала $\phi(x)$ (приближение Ферми—Томаса, верное только при условии, что $\phi(x)$ мало меняется в пределах постоянной решетки). Умножая обе стороны уравнения (25.4a) на $2d\phi/dx$, получаем

$$d\left(\frac{d\phi}{dx}\right)^2 = -\frac{8\pi\rho(\phi)}{\epsilon_0} d\phi, \tag{25.4б}$$

или

$$\left(\frac{d\phi}{dx}\right)^2 = -\frac{8\pi}{\epsilon_0} \int \rho(\phi) d\phi + \text{const.}$$

Соотношения (25.4б) можно использовать для того, чтобы получить поле на поверхности образца $(d\phi/dx)_{x=0}$. Это поле должно быть связано с приложенным напряжением в отсутствие поверхностных состояний следующим соотношением:

$$\left[\frac{d\phi}{dx}\right]_{x=0} = \frac{V}{\epsilon_0 d}. \tag{25.5}$$

Это условие определяет постоянную интегрирования в уравнении (25.4б). Для того чтобы продолжить наши рассуждения дальше, мы должны ввести в (25.4б) специфические примесные уровни и энергетические зоны. Очень эффективное упрощение можно сделать для случая полупроводника, концентрация носителей которого N сильно отличается от концентрации носителей собственного материала ($\omega_{FB} - \omega_{FI} \gg kT$, где ω_{FB} и ω_{FI} — уровни Ферми для кристалла с концентрацией носителей N и для кристалла с собственной проводимостью соответственно), когда изгибание зон на поверхности таково, что поверхность обладает почти собственной проводимостью (истощенный слой). В этом случае пространственный заряд вблизи поверхности можно считать постоянным $\rho(x) = \pm eN$ (плюс — для кристалла n -типа и минус — для кристалла p -типа) до определенного значения δ глубины проникновения и равным нулю вне этой области. Берем $\phi(\delta) = 0$. Из (25.4б) получаем

$$\phi = \pm \left(\frac{2\pi}{\epsilon_0}\right) eN(x - \delta)^2, \tag{25.6}$$

$$\mathcal{E} = \left[\frac{d\phi}{dx}\right]_{x=0} = \pm \frac{4\pi}{\epsilon_0} eN\delta,$$

следовательно,

$$\delta = \frac{\epsilon_0 |\mathcal{E}|}{4\pi e N}.$$

Поверхностный барьер с распределением потенциала, определяемым выражениями (25.6), называется барьером Шоттки. Полная плотность заряда в поверхностном слое равна $\varphi = \pm eN\delta$; следовательно, мы можем определить емкость C на единицу пространства следующим выражением:

$$C_s = \left| \frac{Q}{\varphi(x=0)} \right| = \frac{\epsilon_0}{2\pi\delta} = \left(\frac{eN\epsilon_0}{2\pi |\varphi(x=0)|} \right)^{1/2}. \quad (25.7)$$

Эта емкость является дополнительной к емкости между электродами (фиг. 96). Так как d обычно много больше, чем δ , то вклад C_s в полную емкость экспериментальной ячейки пренебрежимо мал.

Если применять бoльцмановскую статистику, то при условии, что в запрещенной зоне нет локализованных состояний, уравнения (25.46) могут быть приведены к довольно простой форме, даже если предыдущее приближение не выполняется. В этом случае для концентраций электронов $n(x)$ и дырок $p(x)$ можно написать

$$n(x) = n_1 e^{u_x}, \quad p(x) = n_1 e^{-u_x}, \quad (25.8)$$

где n_1 — собственная концентрация электронов и $u_x (= [\omega_F(x) - \omega_{F1}(x)]/kT)$ есть разность в точке x между энергией Ферми для исследуемого материала и энергией Ферми собственного материала в единицах kT . Удобно записать u_x в следующем виде: $u_x = u_B + y$, где u_B есть функция u_x в глубине материала и $y = e\varphi/kT$. Плотность заряда $\rho(x)$, используемая в уравнениях (25.46), равна

$$\rho(x) = e [p(x) - n(x) - p_B(x) + n_B(x)], \quad (25.9)$$

где индекс B соответствует значениям n и p в глубине материала. Подставляя (25.9) и (25.8) в (25.46), получаем следующее выражение [262]:

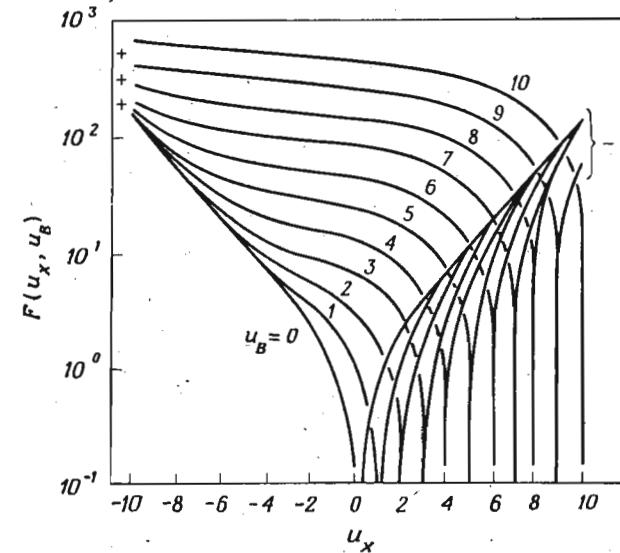
$$\frac{d\varphi}{dx} = \pm \left(\frac{8\pi kT n_1}{\epsilon_0} \right)^{1/2} [e^{-u_B} (e^{-y} - 1) + e^{u_B} (e^{+y} - 1) + (e^{-u_B} - e^{u_B}) y]^{1/2} = \frac{kT}{e\mathcal{L}} F(y, u_B), \quad (25.10)$$

где \mathcal{L} — «длина дебаевского экранирования» для собственного материала:

$$\mathcal{L} = \left(\frac{\epsilon_0 kT}{8\pi e^2 n_1} \right)^{1/2} \quad (25.11)$$

и F — так называемая функция пространственного заряда. Знак плюс в (25.10) соответствует зонам, загнутым вверх. Функция F изображена графически на фиг. 97 в зависимости от $u_x = y + u_B$, причем u_B является параметром [263]. Численные расчеты $d\varphi/dx$ с помощью уравнений (25.46) с использованием статистики Ферми были приведены Зейватцем и Грином [264].

Если пренебречь первыми двумя членами в (25.10) (что можно сделать, если проводимость на поверхности ближе к собственным значениям, чем проводимость в толще кристалла), то



Фиг. 97. Функция пространственного заряда $F(u_x, u_B)$ [263].

мы получаем упомянутый выше барьер Шоттки (истощенный слой). Обогащенный слой получается в тех случаях, когда зоны загнуты вниз на поверхности материала n -типа [в правой части соотношений (25.10) доминирует второй член] и когда зоны загнуты вверх в материале p -типа [в подкоренном выражении (25.10) доминирует первый член]. Противоположный характер имеет слой, поверхностный потенциал которого превышает значения, соответствующие собственной поверхности (истощенный слой).

Предыдущие рассуждения применимы также в случае, когда имеются поверхностные состояния, при условии что φ описывает потенциал в области основного материала. Заряд поверхностных состояний определяется функцией $\varphi(x=0)$ через плотность поверхностных состояний, степень их заселенности и

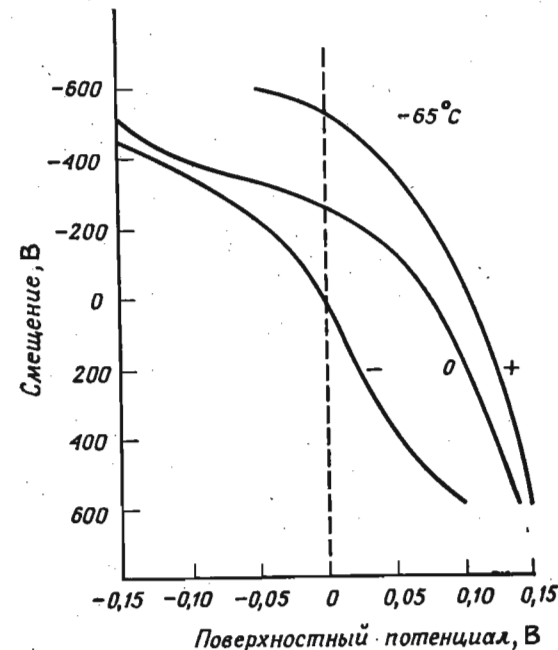
условие постоянства электрохимического потенциала. Однако равенство (25.5) не определяет поля для $x=0$ внутри образца, так как заряд поверхностных состояний сильно экранирует внешнее приложенное поле. Поле \mathcal{E}_i внутри образца $x=0$ описывается следующим выражением:

$$\mathcal{E}_i = - \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)_{x=0} = \frac{\mathcal{E}_0 - 4\pi Q_{ss}}{\epsilon_0} = \frac{(V/d) - 4\pi Q_{ss}}{\epsilon_0}, \quad (25.12)$$

где Q_{ss} есть заряд поверхностных состояний, отнесенный к единице объема.

В полупроводниках существуют два типа поверхностных состояний [265]: медленные состояния, с постоянными времени от секунд до часов, и быстрые состояния, постоянные времени которых имеют величину порядка 10^{-3} — 10^{-8} с. Медленные состояния обычно связаны со слоями окислов и чужеродных адсорбированных веществ; их плотность имеет величину порядка 10^{13} см $^{-2}$, большую, чем плотность быстрых состояний. Поскольку плотности поверхностных состояний порядка 10^{13} см $^{-2}$ соответствует объемная плотность состояний порядка 10^{20} см $^{-3}$, то при такой большой плотности медленных состояний уровень Ферми на поверхности будет, очевидно, захвачен поверхностными состояниями вне зависимости от приложенного внешнего поля. Малых вариаций поверхностного потенциала будет достаточно, чтобы высвободить такое количество поверхностного заряда, которое сможет полностью экранировать очень большие поверхностные поля. Для медленных состояний поверхностный потенциал может измениться; если внешнее напряжение меняется за время, сравнимое с постоянной времени состояний (секунды—часы). При низких температурах эти постоянные времени обычно увеличиваются, так что при 77 К изменение поверхностного потенциала иногда происходит за период времени от часов до дней, чего нельзя добиться при комнатной температуре. Медленные состояния не следуют за модулирующим напряжением обычных частот (100—10 000 Гц), тогда как быстрые состояния следуют за ним. Поскольку плотность быстрых состояний меньше (10^{11} см $^{-2}$), чем плотность медленных состояний, то часто оказывается возможным достигнуть значительной модуляции поверхностного потенциала, тогда как получить смещение его методом приложения постоянного поля невозможно, за исключением, может быть, случая низких температур. Было показано [266], что положение уровня Ферми на поверхности ряда полупроводников IV группы и группы A^{III}B^V на контакте полупроводник—металл захватывается поверхностными состояниями. По-видимому, для полупроводников группы A^{II}B^{VI} это не так [266].

В большинстве проведенных оптических экспериментов с модуляцией электрическим полем высота поверхностного барьера и, следовательно, величина модулирующего поля не были известны. Однако, проводя тщательные измерения действия поля на проводимость, можно определить величину поверхностного поля для максимума и минимума модулирующего напряжения, а также постоянную точку смещения. Изменение проводимости



Фиг. 98. Изменение поверхностного потенциала в зависимости от постоянного смещения, приложенного к электродам, для образца германия *n*-типа (30 Ом·см при комнатной температуре).

Кривые, обозначенные + и —, соответствуют положительному и отрицательному циклам модулирующего напряжения. Кривая 0 соответствует отсутствию модуляции [267].

параллельной поверхности, вызванное модулирующим напряжением (образец на фиг. 96), обусловлено изменением заряда, наведенного этим полем в области пространственного заряда Q_{sc} и изменением поверхностного заряда. Поверхностная подвижность обычно меньше, чем объемная, так что поверхностной проводимостью можно пренебречь. Таким образом, модуляция поверхностного заряда определяет модуляцию поверхностного поля. Можно использовать стандартные методики [267, 268], чтобы определить высоту поверхностного барьера из зависимости модуляции проводимости от приложенного напряжения. В качестве

примера на фиг. 98 приводится зависимость высоты поверхностного барьера для образца германия *n*-типа при 208 К от приложенного напряжения (постоянное смещение) по данным Серафина [267]. Модулирующее напряжение синусоидально и равно 400 В в максимуме. На рисунке приводится кривая, соответствующая постоянной точке, а также две кривые для пиковых значений модулирующего поля. В пределах величин смещения, приведенных на фиг. 98, действие модулирующего напряжения несколько больше, чем действие равноценных изменений постоянного смещения, что согласуется с приведенными выше рассуждениями.

Таким образом, при использовании методики барьера пространственного заряда изменение модулирующего поля в пределах глубины проникновения света (или длины волны) весьма существенно в противоположность случаям, обсуждавшимся в § 25, а. Можно, конечно, жертвуя амплитудой модуляции, свести эти изменения к минимуму, если использовать материалы с низкой концентрацией носителей. Рассмотрим теперь влияние ¹⁾ пространственной неоднородности электрического поля на измеряемые модуляционные спектры в рамках одномерной модели. Электрическое поле света *E* получается как функция от *x* при решении волнового уравнения

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} + \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(x) \right] E(x) = 0. \quad (25.13)$$

Заменяем в (25.13) *E(x)* решением типа ВКБ:

$$E(x) = \hat{z} E_0 \exp[-ik_0 x + i\varphi(x) - i\omega t], \quad k_0 = \frac{\omega}{c} \varepsilon^{1/2}, \quad (25.14)$$

где *E(x)* поляризовано вдоль направления *z*, а \hat{z} есть единичный вектор вдоль этого направления. Полагаем, что $\varphi(x)$ есть медленно меняющаяся функция от *x*. Подставляя (25.14) в (25.13) и записывая $\varepsilon(x) = \varepsilon + \Delta\varepsilon(x)$ (ε — диэлектрическая проницаемость для $\xi = 0$ и $|\Delta\varepsilon(x)| \ll |\varepsilon|$), получаем для функции $\varphi(x)$ следующее уравнение:

$$i\varphi'' + 2\varphi' k_0 - (\varphi')^2 = -\frac{\omega^2}{c^2} \Delta\varepsilon(x). \quad (25.15)$$

Приближенное решение уравнения (25.15) можно легко найти, если φ'' , или $(\varphi')^2$, или обе эти величины пренебрежимо малы по

сравнению с $\varphi' k_0$. Пренебрегая в (25.15) величинами φ'' и $(\varphi')^2$, находим

$$\varphi' \approx \frac{1}{2} k_0 \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}; \quad (25.16)$$

следовательно, величинами φ'' и $(\varphi')^2$ можно пренебречь при следующих условиях:

$$\text{для } (\varphi')^2: \quad \frac{1}{4} \left| \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} \right| \ll 1,$$

$$\text{для } \varphi'': \quad |\Delta\varepsilon'| \ll 2 |k_0 \Delta\varepsilon|.$$

Первое из этих условий в обычных экспериментальных ситуациях всегда удовлетворяется: это то предположение, которое лежало в основе теоретических расчетов, приведенных в § 24, б. Второе условие означает, что изменение $\Delta\varepsilon$ в пределах глубины проникновения, или глубины, сравнимой с длиной волны света, должно быть значительно меньше, чем максимальные значения $\Delta\varepsilon$; это условие выполняется только тогда, когда глубина проникновения поля велика по сравнению с длиной волны или глубиной проникновения света (которая меньше). В этом случае из уравнения (25.16) для эффективного вектора распространения света находим

$$\begin{aligned} k(x) &= k_0 \left[1 + \frac{1}{2} \frac{\Delta\varepsilon(x)}{\varepsilon} \right] = \\ &= \frac{\omega}{c} [\varepsilon + \Delta\varepsilon(x)]^{1/2} = \frac{\omega}{c} [\varepsilon(x)]^{1/2}. \end{aligned} \quad (25.17)$$

Если измеряется электроотражение при нормальном падении в условиях, при которых справедливо соотношение (25.17), коэффициент отражения определяется выражением (8.2) с комплексным показателем преломления, соответствующим поверхностному полю: $n_r + in_i = [\varepsilon + \Delta\varepsilon(x=0)]^{1/2}$. Таким образом, измеряемые спектры получаются в сущности такие же, как в случае однородных полей.

Интересно также рассмотреть противоположный случай, когда $\Delta\varepsilon$ изменяется очень быстро в пределах длины волны (или глубины проникновения света). Экспериментально это легко осуществить, если использовать сильно легированные материалы или очень обогащенные поверхностные слои. Иногда оказывается возможным перейти от случая медленных изменений $\Delta\varepsilon$ к быстрым путем изменения легирования, или амплитуды модуляции, или поля смещения. Выполнение этих условий зависит также от длины волны, при которой проводится измерение, так что имеется возможность в каждом данном эксперименте переходить от

¹⁾ Дальнейшие рассуждения основаны на неопубликованной работе Д. Е. Аспнеса.

одного крайнего случая к другому по всему спектральному диапазону.

Для случая быстрых изменений $\Delta\epsilon$ из уравнения (25.15), пренебрегая $(\varphi')^2$, но не пренебрегая φ'' , получаем следующее выражение:

$$\begin{aligned} \varphi(x) &\approx ik_0^2 \exp \left[2ik_0 x \int_{-\infty}^x dx' \exp(-2ix'k_0) \frac{\Delta\epsilon(x')}{\epsilon_0} \right] \approx \\ &\approx ik_0^2 \int_{-\delta}^x dx' \frac{\Delta\epsilon(x')}{\epsilon_0}, \end{aligned} \quad (25.18)$$

где $x = -\delta$ есть точка, при которой поле исчезает (глубина проникновения ξ).

Накладывая соответствующие граничные условия, находим коэффициент отражения при нормальном падении в следующем виде [если соотношения (25.18) верны]:

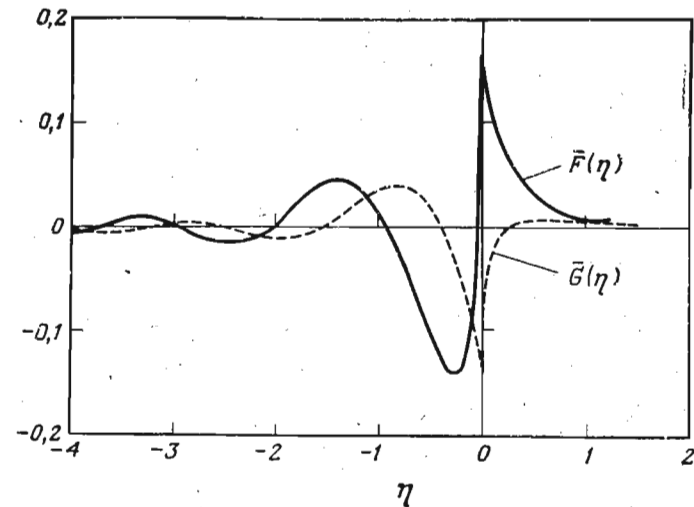
$$R = \frac{\left| k_0 - ik_0^2 \int_{-\delta}^0 dx' (\Delta\epsilon(x')/\epsilon_0) - k_a \right|^2}{\left| k_0 - ik_0^2 \int_{-\delta}^0 dx' (\Delta\epsilon(x')/\epsilon_0) + k_a \right|^2}, \quad (25.19)$$

где k_a — постоянная распространения для среды, окружающей образец. Соотношение (25.19) приводит к такому же результату, какой мог бы быть получен при изменении действительной и мнимой частей ϵ следующего типа:

$$\begin{aligned} \Delta\epsilon_r &\rightarrow 2 \operatorname{Im} k_0 \int_{-\delta}^0 dx' \Delta\epsilon(x'), \\ \Delta\epsilon_i &\rightarrow -2 \operatorname{Re} k_0 \int_{-\delta}^0 dx' \Delta\epsilon(x'). \end{aligned} \quad (25.20)$$

Следовательно, в данном случае эффекты изменения действительной и мнимой частей ϵ смешиваются: коэффициенты β_r и β_i в соотношениях (8.9) не соответствуют независимым изменениям в ϵ_r и ϵ_i . Если, например, k_0 в основном действительно, то соотношения (25.20) указывают на то, что роли $\Delta\epsilon_r$ и $\Delta\epsilon_i$ переменались. Таким образом, можно воздействовать, и довольно сильно, на форму наблюдаемых спектров, переходя от больших к малым глубинам проникновения, т. е. от истощенных поверхностных слоев к обогащенным. Следует при этом помнить, что анализ Крамерса—Кронига спектров электроотражения в условиях малой глубины проникновения дает для $\Delta\epsilon_r$ и $\Delta\epsilon_i$ некоторые эффек-

тивные величины, соответствующие соотношениям (25.20). Средние значения $\Delta\epsilon_r(\xi)$ и $\Delta\epsilon_i(\xi)$, появляющиеся в интегралах в соотношениях (25.20), могут быть получены путем замены в теоретических выражениях, полученных в § 24, б, электрооптических функций F и G их усредненными по пространству значениями. Аспнес вычислил средние значения \bar{F} и \bar{G} функций F и G (неуширенных) для случая барьера, когда поле является линейной функцией координаты (барьер Шоттки). Результаты этих вычислений представлены на фиг. 99 (как функция от пара-



Фиг. 99. Функции $\bar{F}(\eta)$ и $\bar{G}(\eta)$, полученные усреднением функций $F(\eta)$ и $G(\eta)$ по барьеру Шоттки.

Рассчитаны Д. Е. Аспнесом.

метра η , который соответствует максимальному полю); их следует сравнить с функциями F и G , приведенными на фиг. 79. Значения F и G для $\eta=0$ ($\omega=\omega_g$) при усреднении понижаются очень мало, однако осцилляции при $\omega > \omega_g$ спадают довольно быстро, что и следовало ожидать в результате усреднения по полю.

Как уже указывалось, измерения с барьером пространственного заряда при нормальном падении света нельзя проводить с модулирующим полем, совпадающим по направлению с электрическим полем света. Этот недостаток может быть частично ликвидирован путем проведения измерений при наклонном падении: одна из двух возможных мод поляризации (вектор E лежит в плоскости падения) содержит компоненту, совпадающую с ξ по направлению. Это поляризация, для которой отражение

при угле Брюстера отсутствует ($R_{\parallel}=0$), если $n_i=0$, так что измеряемая экспериментально величина $\Delta R/R$ при этих условиях становится бесконечной. Если $n_i \neq 0$, но мало, можно найти «псевдоугол Брюстера» (§ 8, д), при котором R_{\parallel} очень мало, так что $\Delta R_{\parallel}/R$ очень велико. Может возникнуть мнение о возможности большого увеличения чувствительности измерений электроотражения при работе с поляризацией R_{\parallel} и использовании угла падения, соответствующего псевдоуглу Брюстера. Однако тщательное исследование случая с $n_i=0$ показывает, что при угле Брюстера не только $R_{\parallel}=0$, но и $\Delta R_{\parallel}=0$, в то время как отношение $\Delta R_{\parallel}/R_{\parallel}$ становится бесконечным. Отношение сигнал—шум определяется отношением $\Delta R/R^{1/2}$, которое конечно и имеет значение порядка единицы при угле Брюстера. Детальные расчеты показывают, что отношение сигнал—шум при угле Брюстера (и также при псевдоугле Брюстера) иногда может быть больше, чем при нормальном падении.

Обсудим далее различные типы «сухого» монтажа пакета с образцом для модуляционных измерений, основанные на эффекте барьера пространственного заряда. Аналогичные методы с использованием электролитов будут обсуждаться в следующем разделе. Как показано на фиг. 96, основными компонентами пакета при этих измерениях являются образец, диэлектрический слой и прозрачный электрод. Как диэлектрик, так и электрод должны быть, разумеется, прозрачными в области измерений и не должны давать ложных сигналов электроотражения. Серафин с сотрудниками [61, 269] в своих оригинальных устройствах для измерения электроотражения использовал соран в качестве диэлектрической прослойки и покрытый пленкой SnO_2 кварц — в качестве прозрачного электрода. Пленка SnO_2 на кварц наносилась следующим способом: кварц при температуре около 600°C помещался в печь, в которую вместе с потоком кислорода впрыскивался раствор SnCl_2 . При работе с готовым пакетом следует заботиться о предотвращении механических вибраций, которые могут вызвать ложную модуляцию из-за возможных сдвигов в пакете. Этого можно достигнуть, подсоединяя электрод на оптическом контакте с помощью смеси канадского бальзама и масла [191]. Такой пакет можно применять до 4 эВ в ультрафиолетовой области и до 0,5 эВ в инфракрасной области. С момента выхода этой работы Серафина различными авторами был предложен целый ряд других устройств. Шекли [270] в качестве изолирующей прослойки использовал пленку из майлара толщиной $\sim 0,01$ мм, а электродом служил нанесенный на нее полупрозрачный слой золота. Приготовленная таким способом пленка приклеивалась к образцу растворенным в амилацетате

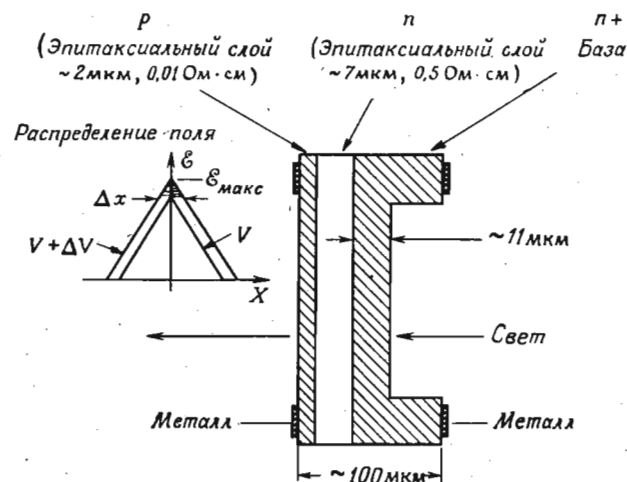
цементом «Дюко». В работе [271] сообщается об использовании напыленных пленок никеля (пропускание 65%) в качестве прозрачных электродов и материала «Кодак» (слой KTFR—KPR) толщиной 1 мкм в качестве диэлектрической прослойки. Людек и Поль [272] предложили другой интересный прием. Они использовали нанесенный испарением в вакууме (с помощью электронной пушки) слой окиси кремния; пленка SnO_2 , нанесенная на этот слой обычным способом, служила проводящим электродом.

На том же принципе (слоя пространственного заряда) основаны еще два несколько необычных способа. В методе Вонга и др. [273] не требуется изготовления сэндвича типа изолятор—прозрачный электрод и, следовательно, область длин волн становится, в принципе, неограниченной. Модуляция поля слоя пространственного заряда создается путем освещения исследуемой поверхности прерывистым светом большой интенсивности с энергией фотона большей, чем ширина запрещенной зоны. Носители, создаваемые этим светом, модулируют поверхностное поле. Влияние этой модуляции на оптические параметры (отражение) измеряется затем с помощью независимого монохроматического источника¹⁾. Другой, также несколько необычный метод [274] электроотражения при наличии поверхностного барьера основан на анизотропии действия поверхностного поля на оптические свойства кубических кристаллов при исследовании отражения от любых плоскостей, кроме (100) или (111). Эту анизотропию можно обнаружить, если измерять отражение при нормальном падении линейно поляризованного света от поверхности вращающегося образца. Компонента отраженного сигнала, синхронная с вращением (двойная частота), измеряет разности между величинами электроотражения для двух перпендикулярных мод, соответствующих двум направлениям, лежащим в плоскости поверхности образца. Эта методика была названа ротоотражением [274].

Модуляцию поля слоя пространственного заряда можно легко получать с помощью p — n -перехода [78, 275]: В однородном переходе поверхностные состояния отсутствуют, следовательно, отсутствует связанный с ними нежелательный эффект экранирования. Область перехода, однако, должна быть доступна для света, так что этот метод применим только тогда, когда глубина проникновения света больше, чем расстояние от поверхности образца до плоскости p — n -перехода. Обычные глубины p — n -перехода больше чем 1 мкм (фиг. 100), так что этот метод не очень удобен для исследования электроотражения; он применяется главным образом для измерений электропропускания. Рассмотрим резкий переход с распределением пространственного заряда

¹⁾ Этот метод известен как фотоотражение.

типа Шоттки и распределением потенциала, описываемым выражением (25.6). Наличие этих условий можно проверить путем измерения емкости перехода, которая должна описываться выражением (25.7) с функцией ϕ , равной наведенному напряжению плюс приложенное напряжение V . Следовательно, для перехода типа Шоттки величина $1/C^2$ должна быть линейной функцией от V . Переходы типа изображенных на фиг. 100 хорошо удовлетворяют этим условиям. На том же рисунке показан профиль поля как функция глубины X для приложенных напряже-



Фиг. 100. Конфигурация $p-n$ -перехода, использованная в работе [78] для измерений электропропускания в германии и кремнии.

Показан также профиль распределения поля в такой конфигурации.

ний V и $V + \Delta V$. В предположении малых изменений ϵ в пределах длины волны (ширина перехода $\gg \lambda$; это условие может не очень хорошо соблюдаться на практике) ослабление интенсивности прошедшего света, если переходить от смещения V к смещению $V + \Delta V$, обуславливается заштрихованной частью диаграммы вблизи максимальных значений поля $\mathcal{E}_{\text{макс}}$. В результате получаем

$$\begin{aligned} \frac{\Delta I}{I} &= -[\alpha(\omega, \mathcal{E}_{\text{макс}}) - \alpha(\omega, 0)] \Delta x = \\ &= [\alpha(\omega, \mathcal{E}_{\text{макс}}) - \alpha(\omega, 0)] \frac{\Delta V}{\mathcal{E}_{\text{макс}}}. \end{aligned} \quad (25.21)$$

Следовательно, измерение $\Delta I/I$ дает непосредственно увеличение коэффициента поглощения ($\sim \epsilon_i$), обусловленное полем $\mathcal{E}_{\text{макс}}$ -Фрова и др. [78] вычислили поправочный множитель к соотноше-

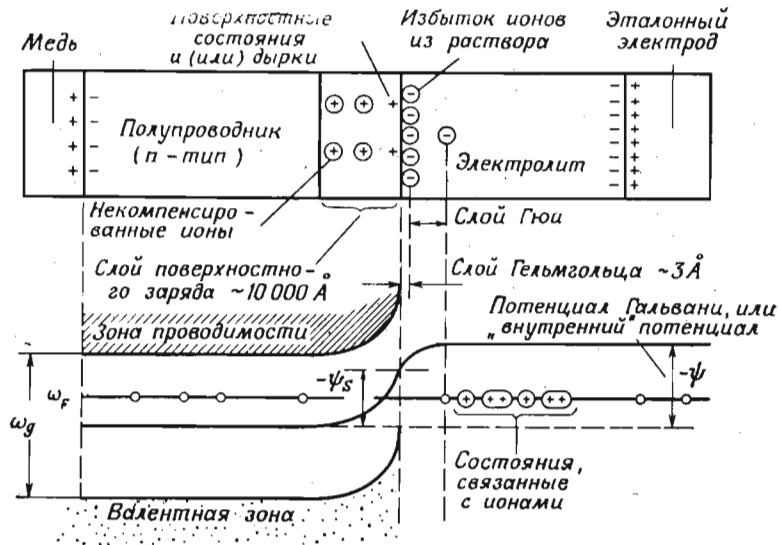
ниям (25.21) для конкретного случая, когда емкость перехода C меняется как $V^{-0.45}$. Авторы нашли, что поправки малы, но ими нельзя полностью пренебречь.

в. Полупроводники. Электролитический метод

Возможность модуляции поля слоя пространственного заряда на границе полупроводник—электролит известна уже давно [276]. В частности, было известно, что можно изменять проводимость тонкого полупроводящего электрода, изменяя напряжение, приложенное к электролитической ячейке, в которой этот полупроводник является одним из электродов. Эти изменения должны быть обусловлены изменениями в пространственном заряде, т. е. в электрических полях на границе полупроводник—электролит. Такие изменения поля можно использовать, как впервые указал Вильямс [277], для целей оптических модуляционных измерений при длинах волн, близких к краю поглощения полупроводника.

Электрохимические свойства пограничной плоскости между полупроводником и электролитом привлекают к себе значительный интерес. На эту тему написан ряд обзорных работ [278, 279]. Для наших целей границу полупроводник—электролит можно рассматривать подобно $p-n$ -переходу: для двух контактирующих проводников (полупроводник—электролит, полупроводник p -типа — полупроводник n -типа) носители заряда имеют различную природу. В состоянии равновесия (ток отсутствует) электрохимические потенциалы электронов в твердом теле и в электролите должны быть одинаковы. Когда полупроводник помещают в электролит, электроны переходят от одного материала к другому, пока электрохимические потенциалы не выравняются, при этом слой пространственного заряда на полупроводнике изменяется или, если его не было, устанавливается. Слой пространственного заряда будет также присутствовать со стороны электролита (слой Гюи). Оба слоя описываются теоретическими выражениями, приведенными в § 25, б. На фиг. 101 приводятся схематическая диаграмма системы полупроводник—электролит и изменения энергетических уровней вдоль координаты, перпендикулярной пограничной плоскости. Ионы не могут подойти к поверхности полупроводника ближе, чем на величину их радиуса, и, следовательно, вблизи поверхности будет существовать тонкий слой, который не будет подчиняться уравнениям электростатики для непрерывных сред. Это так называемый слой Гельмгольца, и распределение потенциала в нем трудно рассчитать. Толщина слоя пространственного заряда в электролите (дебавевская длина) может быть малой ($\sim 5 \text{ \AA}$) для электродов

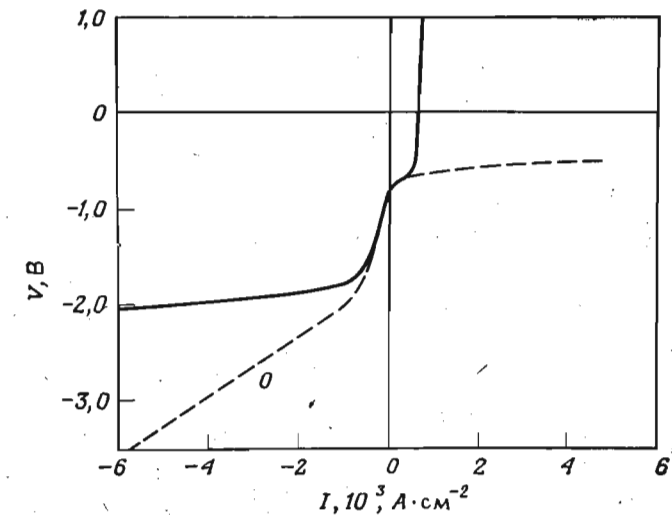
с высокой проводимостью. С точки зрения оптических модуляционных экспериментов это удобно, так как емкость такого слоя создает цепь короткого замыкания для переменного напряжения так же, как и емкость области пространственного заряда в полупроводнике. Импеданс слоя Гюи для переменного напряжения в случае водных электролитов всегда можно сделать пренебрежимо малым, за исключением случаев, когда полупроводник очень сильно легирован ($\sim 10^{20}$ см $^{-3}$); при таких условиях электрооптическим эффектом в электролите можно пренебречь. Не-



Фиг. 101. Схематическое изображение промежуточной плоскости полупроводник—электролит и диаграмма энергетических уровней [278].

водные электролиты (в частности, органические электролиты, которые будут обсуждаться ниже) обычно имеют более низкие плотности ионов, и, следовательно, слой Гюи может понижать модулирующее напряжение. Вольт-амперная характеристика перехода полупроводник—электролит, аналогичная такой же характеристике p — n -перехода, обладает сильной нелинейностью. На фиг. 102 приведены вольт-амперные характеристики германия n - и p -типа в 0,1 н. водном растворе КОН [280]. Мы видим, что в обоих случаях для отрицательного германиевого электрода ток очень мал до значений напряжения около 1,5 В. Для целей оптических модуляционных измерений удобно работать именно в этой области. Во-первых, малая плотность тока гарантирует малое падение напряжения на всей толщине полупроводника и электролита: большая часть его приходится на переход. Во-вто-

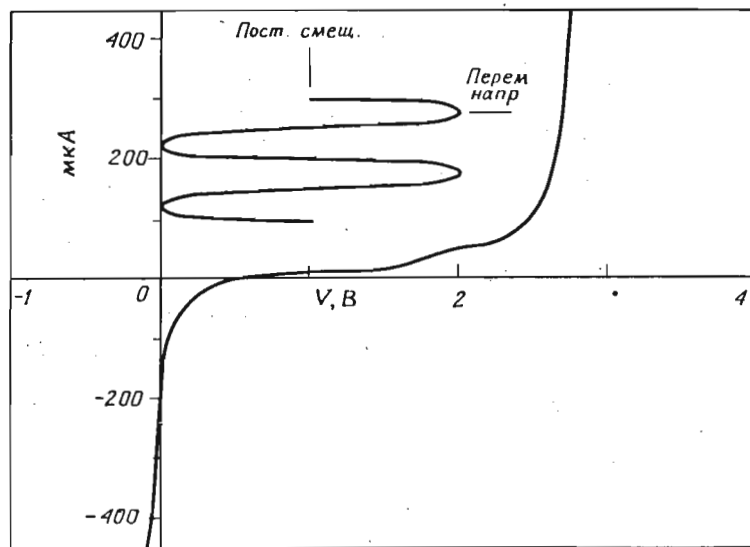
рых, сильные токи вызывают электрохимические реакции, которые приводят к нежелательным эффектам. Большое отрицательное напряжение, приложенное к полупроводнику, вызывает выделение газообразного водорода, что создает шумы при измерении оптического отражения. Большое положительное напряжение вызывает катодное растворение германия. Последний эффект еще более опасен для полупроводниковых соединений, так как скорость растворения для разных компонент соединения обычно разная. Стоит также отметить, что в области малых то-



Фиг. 102. Вольт-амперные кривые германия n -типа (сплошная линия) и германия p -типа (пунктирная линия) в темноте [280].

ков на фиг. 102 вольт-амперная характеристика почти не зависит ни от знака носителей заряда, ни от степени легирования; она зависит только от природы электролита и от типа полупроводника. Это объясняется тем, что электрохимические реакции в области пограничного слоя определяются только концентрацией носителей на поверхности полупроводника, но не в его объеме. Когда приложенное напряжение становится большим, поверхностная концентрация носителей начинает зависеть от концентрации в объеме полупроводника, и возникает зависимость свойств перехода от объемных свойств. Для материала n -типа ток между полупроводником и электролитом обусловлен в основном электронами. Смещение, которое делает полупроводник положительным (положительное смещение), вызывает уменьшение числа электронов на поверхности и, следовательно, насыщение тока, что и показано на фиг. 102. Для образца p -типа такое

насыщение не наблюдается, так как число дырок на поверхности при положительном смещении увеличивается. На фиг. 103 приводится типичная вольт-амперная характеристика германия. Постоянное смещение прикладывается так, чтобы сместить рабочую точку в середину области малых токов. Модулирующее переменное напряжение накладывается на постоянное смещение. Сигналы электроотражения почти всегда получают при отрицательном смещении. Во многих материалах эти сигналы исче-

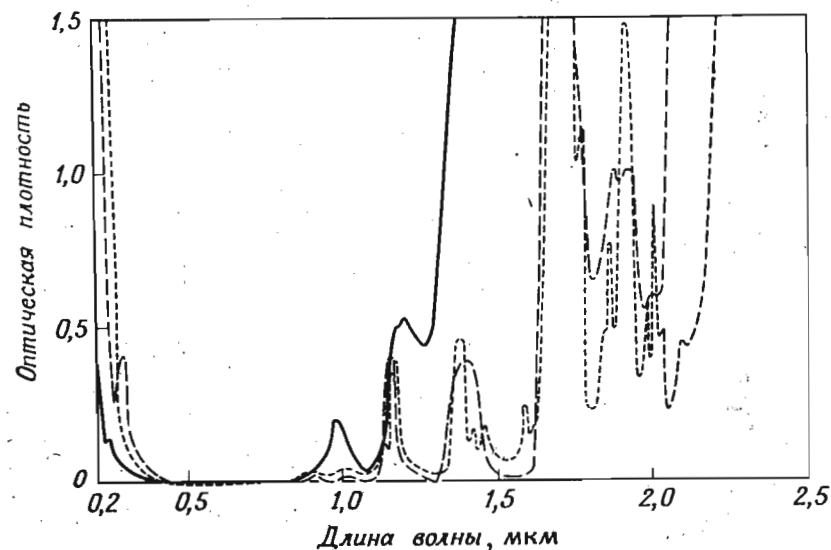


Фиг. 103. Характерные вольт-амперные кривые образца германия p -типа с $p=8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, определяющие обычные рабочие условия для измерений электроотражения.

зают даже при малых положительных смещениях. Так как освещение поверхности полупроводника обычно изменяет форму кривых на фиг. 102 (ток для данного напряжения увеличивается), то удобно сохранить интенсивность падающего света малой, поэтому электролитическую ячейку всегда следует помещать после выходной щели монохроматора.

Область температур при работе с электролитом ограничена точками замерзания и кипения электролита. Измерения при температурах ниже -120°C можно проводить либо с метиловым спиртом (+KCl), либо с этиловым (+ H_2SO_4), тогда как пропиленкарбонат (+KCNS или тетрабутиламмонийперхлорат) позволяет проводить измерения до 250°C . Органические электролиты можно использовать при работе с полупроводниками, реагирующими с водой.

Выбор электролита зависит также от интересующей нас области длин волн. Вода пропускает далекий ультрафиолет, однако в инфракрасной области пропускание ограничено поглощением радикалов ОН, которое начинается примерно от 1,2 мкм. На фиг. 104 приводится поглощение слоя воды толщиной 1 см и двух типичных органических электролитов без радикалов ОН, а именно ацетонитрила и пропиленкарбоната, в области от 2000 до 25000 Å. Мы видим, что в ультрафиолетовой области вода



Фиг. 104. Поглощение воды (сплошная линия), ацетонитрила (точечная линия) и пропиленкарбоната (пунктирная линия) в области 2000—25000 Å.

Толщина слоя жидкости, помещенной в ячейке с кварцевыми окнами, 1 см.

более прозрачна, чем органические электролиты, однако в ближней инфракрасной области (около 1,2 мкм) прозрачнее материалы без радикалов ОН. Ацетонитрил (точка плавления -40°C , точка кипения 82°C , *чрезвычайно токсичен*) для работы в инфракрасной области подходит лучше, чем пропиленкарбонат. Несмотря на то что в спектрах этих соединений в области от 1 до 25 мкм есть полосы поглощения, коэффициенты поглощения их сравнительно малы ($\sim 1 \text{ см}^{-1}$), и, следовательно, тонкие капиллярные слои ($\sim 0,01 \text{ см}$) должны быть практически прозрачны в этой области. Это и является причиной использования тонких капиллярных слоев электролита (между образцом и окном) для оптических модуляционных измерений в инфракрасной области [70, 282, 283]. Таким способом можно несколько расширить область применения электролитического метода и в сторону

ультрафиолетовых длин волн. Из водных электролитов можно получить капиллярный слой достаточно большой проводимости, чтобы подавать модулирующее напряжение к образцу без значительных потерь. Если этого не удается достигнуть, например, при использовании органических электролитов, то для уменьшения потерь можно применять проводящее окно (кварц, покрытый слоем Ge, Si [283] или SnO_2 [282]). В этом случае проводящее окно является одним из электродов. Для того чтобы избежать отражений от передней поверхности окна, окно и образец обычно помещают под некоторым углом друг к другу. Этого нельзя сделать для капиллярных электролитических слоев, но тот же результат может быть достигнут при использовании окон клинообразного профиля [70].

Несмотря на ограничения по температурному интервалу, электролитическая методика имеет ряд преимуществ по сравнению с конфигурациями обычных эффективных полей, рассмотренных в § 25, б. Отпадает необходимость в оптическом подсоединении диэлектрического и прозрачного электродов; проблемы, связанные с вибрацией, также отпадают. Можно использовать сравнительно неровные и неоднородные поверхности. При исследовании поверхностей, чувствительных к действию воздуха или влаги, например, в случае AlSb , Mg_2Ge и др., образец может быть сколот непосредственно в электролите во избежание контакта с воздухом. Измерения, проводимые с помощью электролитической методики, занимают значительно меньше времени, так как отпадает необходимость в тонких операциях по приготовлению сэндвича из образца, изолирующей прослойки и прозрачного электрода. Как будет показано в гл. VIII, электролитический метод годится, в частности, для измерений при наличии статического одноосного напряжения, особенно когда требуется использование поляризованного света. При работе с обычными диэлектрическими слоями присущее им двулучепреломление деполаризует, по крайней мере частично, линейно поляризованный пучок света. При использовании электролитической методики эта проблема не возникает.

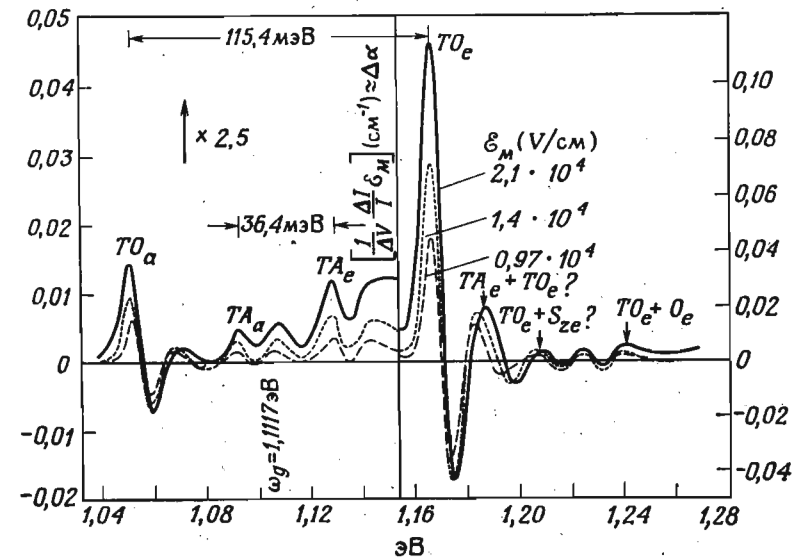
§ 26. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

а. Электропоглощение. Непрямой край

Непрямой край поглощения германия и кремния тщательно исследовался с помощью электролитической методики [78, 257, 275, 284]¹⁾. Якоби [257] сообщает о наблюдении структуры, со-

¹⁾ Электропоглощение в области непрямого поглощения Ge недавно исследовалось В. И. Земским и И. В. Мочан [471]. — *Прим. ред.*

ответствующей одно-, двух- и трехфононным процессам; Фрова и др. [78] приписывают большую часть многофононной структуры, обнаруженной Якоби, осцилляциям функций Эйри, которые были предсказаны в соответствии с соотношением (24.65) и кривой на фиг. 86. На фиг. 105 представлен спектр электропоглощения кремния в области непрямого края, полученный Фровой с сотрудниками [78] при 23° С методом $p-n$ -перехода.

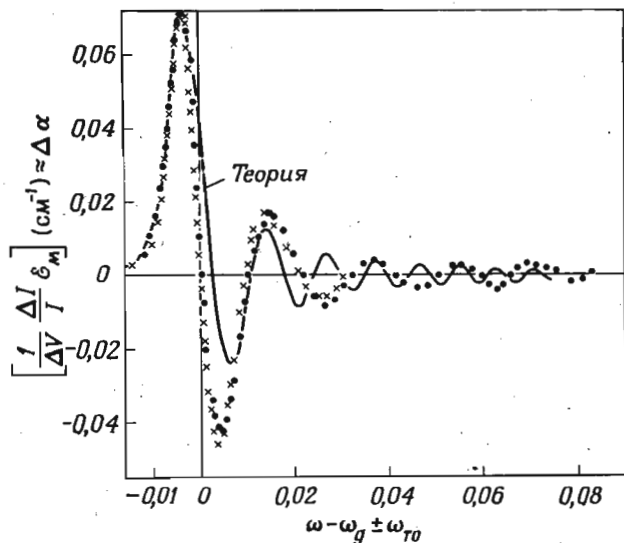


Фиг. 105. Спектр электропоглощения кремния в области непрямого края при 23° С [78].

Указаны некоторые возможные фононные процессы. Нижние индексы a и e обозначают соответственно процессы поглощения и испускания. Обозначения, соответствующие идентификации Якоби [257], помечены вопросами.

Ширина запрещенной зоны ω_g легко определяется по средней точке между сильными максимумами, соответствующими переходам $\text{TO}_a - \text{TO}_e$ или $\text{TA}_a - \text{TA}_e$. На фиг. 105 видны дополнительные осцилляции, которые Якоби приписал многофононным процессам (помечены вопросами), а Фрова и др. [78] — осцилляциям функции Эйри. Последняя идентификация выглядит правдоподобной для первого максимума (обозначенного $\text{TA} + \text{TO}?$), расположенного выше максимума TO , так как этот пик значительно сдвигается по энергии при изменении поля. Осцилляции при более высоких энергиях ($\text{TO} + \text{S}?$, $\text{TO} + \text{O}$, $\text{TA} + \text{TO}?$) должны были бы сдвигаться больше — если бы они были осцилляциями Эйри, — чем это наблюдается на самом деле. Кроме того, затухание осцилляций Эйри должно быть более быстрым для

ожидаемого уширения ($\sim kT$). Таким образом, можно заключить, что если первый пик выше TO с большой вероятностью соответствует дополнительной осцилляции функции Эйри, связанной с максимумом TO , то все другие осцилляции, по-видимому, соответствуют многофононным процессам. Если набор осцилляций соответствует только одному данному фононному процессу, то в соответствии с выражением (24.63) можно смещать соответствующие максимумы фононного поглощения или испускания до



Фиг. 106. Спектры электропоглощения кремния, соответствующие фононным процессам TO_e (точки) и TO_a (крестики) при 23°C , совмещенные путем сдвига по энергии и подгонки по вертикальной шкале.

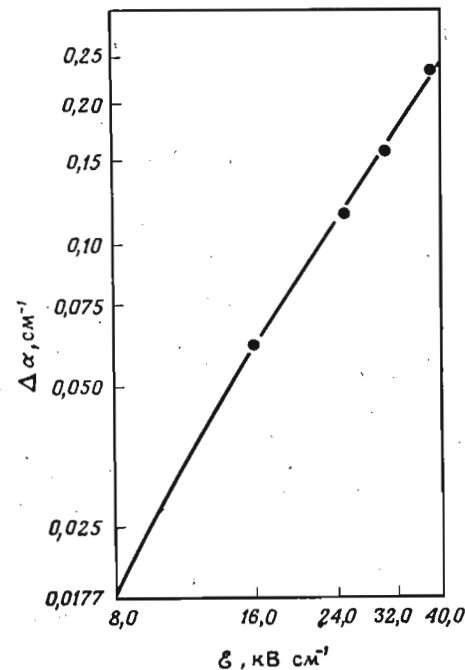
$\mathcal{E}_M = 1,4 \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$. Приводится также теоретическая кривая (сплошная линия), полученная с помощью соотношения (24.65) [78].

совпадения друг с другом вдоль горизонтальной шкалы через равные промежутки $2\omega_{\text{фон}}$ и подгонять их по вертикальной шкале путем умножения на соответствующий множитель, связанный с числом заполнения фононов. Это иллюстрирует фиг. 106 (из работы Фровы и др. [78]). На этом графике главные максимумы TO_a и TO_e , а также первые дополнительные осцилляции совмещены описанным выше методом. Если бы дополнительные осцилляции были обусловлены различными фононами, этого не удалось бы сделать. На фиг. 106 приводится также теоретическая кривая, полученная с помощью неуширенной функции (24.65). Поведение расчетной кривой показывает, как трудно различать эффекты, связанные с осцилляциями Эйри и с другими фонон-

ными процессами. Однако очевидно, что затухание экспериментальных осцилляций, связанных с эмиссией фонона, слишком медленное, чтобы можно было эффектами, на которых основана расчетная кривая, объяснить экспериментальные данные, даже пренебрегая уширением.

Якоби проводил измерения [257] на высокоомном кремнии, облученном быстрыми нейтронами; использованная конфигурация соответствовала изображенной фиг. 93, а. Его результаты аналогичны результатам Фровы и др., за исключением уже упомянутых различий в интерпретации. Такая неоднозначность интерпретации свойственна всем сортам модуляционных спектров, полученных модуляцией электрическим полем; очень часто бывает трудно различить осцилляции Эйри и дополнительные критические точки.

На фиг. 107 приводится зависимость высоты главного максимума TO_e от приложенного поля (от напряжения). Если для описания использовать степенную зависимость типа $\Delta\alpha_{\text{макс}} \sim V^m$,



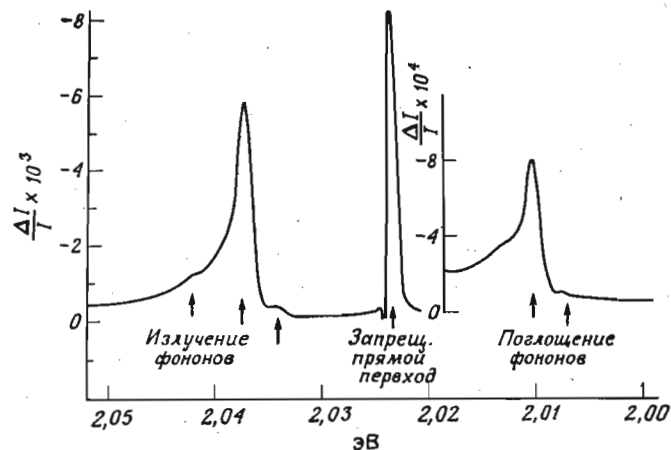
Фиг. 107. Зависимость интенсивности главного пика электропоглощения TO_e (фиг. 106) от приложенного поля при 77 K [257].

то получаем $m = 1,9$ для малых полей и $m = 1,4$ для больших полей в отличие от единой зависимости с $m = 1,33$, ожидаемой в соответствии с выражением (24.65). Более высокое экспериментальное значение m для слабых полей можно качественно объяснить уширением. Для значений поля, при которых $\theta < \Gamma$ (Γ — параметр уширения), первая осцилляция должна затухать при энергии Γ . Так как ее неуширенная ширина $\approx \theta \sim \mathcal{E}^{2/3}$, то для зависимости $\Delta\alpha_{\text{макс}}$ от V находим значение $m \approx 4/3 + 2/3 = 2$. При больших полях ($\theta > \Gamma$) m должно уменьшаться по сравнению с теоретическим значением, рассчитанным без учета уширения. Эта тенденция очевидна из данных, соответствующих зависимости, изображенной на фиг. 107; мы оценили по этой кривой поле, при котором $\theta = \Gamma$, и получили значение $10^4 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$; параметр

уширения при этом $\Gamma \approx 5$ мэВ, что вполне правдоподобно для $T = 82$ К.

Об измерениях электропоглощения в области непрямого края кремния сообщается также в работе [275] (метод $p-n$ -перехода). Спектр электропоглощения германия (метод $p-n$ -перехода) был измерен Фровой и др. [78]. Полученные из этих измерений энергии фононов приводятся в табл. XI.

На фиг. 108 приводится спектр электропоглощения Cu_2O в окрестности наинизшего ($n=1$) (запрещенного) экситонного края,



Фиг. 108. Спектр электропоглощения Cu_2O при 77 К.

Конфигурация соответствует фиг. 93, а ($62 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$). Толщина образца 0,42 мм. На спектре видны запрещенная бесфононная экситонная линия и несколько линий, отвечающих испусканию и поглощению фононов [285].

измеренный Брамсом и Кардоной [285]. Кроме нулевой фононной (запрещенной) экситонной линии при 2,073 эВ, наблюдаются два главных пика, соответствующие переходам с участием фононов (поглощение и испускание) в экситонное состояние с $n=1$. Формы линий этих переходов сходны с формой функции F , приведенной на фиг. 51, и, следовательно, можно предположить, что модуляция обусловлена сдвигом собственных значений энергии, вызванным электрическим полем. На фиг. 108 в области фононной эмиссии наблюдаются, кроме того, два значительно более слабых максимума, также обусловленные экситонными переходами с участием фононов. В соответствующем спектре фононного поглощения эти пики плохо разрешаются.

б. Электропоглощение. Прямой край

Из-за больших значений коэффициента поглощения в области прямых разрешенных краев измерения электропоглощения [284, 286] часто ограничиваются областью ниже края поглощения. Для идеального наинизшего прямого края в одноэлектронном приближении поглощение ниже края при $\mathcal{E} = 0$ должно отсутствовать, а при $\mathcal{E} \neq 0$ должно возникнуть некоторое конечное поглощение (фиг. 43). Однако, поскольку «идеального» края не существует, ниже ω_g появляется некоторое поглощение даже при $\mathcal{E} = 0$. Оно обусловлено частично уширенными экситонными состояниями, простирается до $\omega = 0$ и для малых значений α часто подчиняется правилу Урбаха:

$$\alpha \sim \epsilon_i \sim \exp \lambda [\omega - \omega_0] \quad \text{для } \omega < \omega_0, \quad (26.1)$$

где λ может зависеть от температуры (обычно $\lambda \sim 1/T$). Первые расчеты электрооптического эффекта для экспоненциального края поглощения были проведены Францем [72]. В основе этих расчетов лежало выражение для $\epsilon_i(\omega, \mathcal{E})$, в котором использовано преобразование типа свертки для одной разрешенной критической точки [231, 287]:

$$\epsilon_i(\omega, \mathcal{E}) = \frac{1}{\omega^2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \omega'^2 \epsilon_i(\omega', 0) \left\{ \frac{1}{|\Omega|} \text{Ai} \left(\frac{\omega' - \omega}{\Omega} \right) \right\}, \quad (26.2)$$

где

$$\Omega = 4^{-1/3} \theta = \left(\frac{\mathcal{E}^2}{8\mu} \right)^{1/3}.$$

Параметр θ был определен в соотношении (24.17), и μ — приведенная масса вдоль направления поля \mathcal{E} . Выражение (26.2) может быть выведено строго для параболического одноэлектронного края (приложение II). Можно предположить (без проверки), что выражение с преобразованием свертки такого типа верно также для края любой формы, такого, например, как (26.1), или для края экситонного характера. При таком предположении для экспоненциального края типа (26.1) получается хвост в области низких энергий (см. приложение II):

$$\alpha \sim \epsilon_i \sim \exp \left[\frac{\lambda^3 \Omega^3}{3} + \lambda (\omega - \omega_0) \right]. \quad (26.3)$$

Согласно выражению (26.3), электрическое поле сдвигает край поглощения ω_0 на величину

$$\Delta\omega_0 = -\lambda^2 \Omega^3 = -\left(\frac{\lambda^2 \mathcal{E}^2}{8\mu} \right). \quad (26.4)$$

Модуляция коэффициента поглощения α , вызванная полем \mathcal{E} , будет:

$$\frac{\Delta\alpha}{\alpha} = \lambda^3 \Omega^3. \quad (26.5)$$

Равенства (26.4) и (26.5) дают возможность использовать электрооптический эффект для определения приведенной массы μ . Это было сделано для GaAs [286], CdS и CdSe [288] и аморфного селена [289]. Тот факт, что значения μ , полученные для GaAs, CdS и CdSe, находятся в хорошем согласии с величинами, полученными другими методами, можно рассматривать как подтверждение правильности выражения с преобразованием свертки (26.2), использованной при выводе соотношений (26.4) и (26.5). Полученное Моссом значение приведенной массы GaAs, равное $\mu = 0,065$, является разумным, так как $m_e = 0,065$ и среднее значение массы тяжелой дырки $m_{hh}^* \approx 0,6$. Это говорит о том, что электрооптический эффект при малых частотах определяется главным образом переходами из зоны тяжелых дырок в зону проводимости.

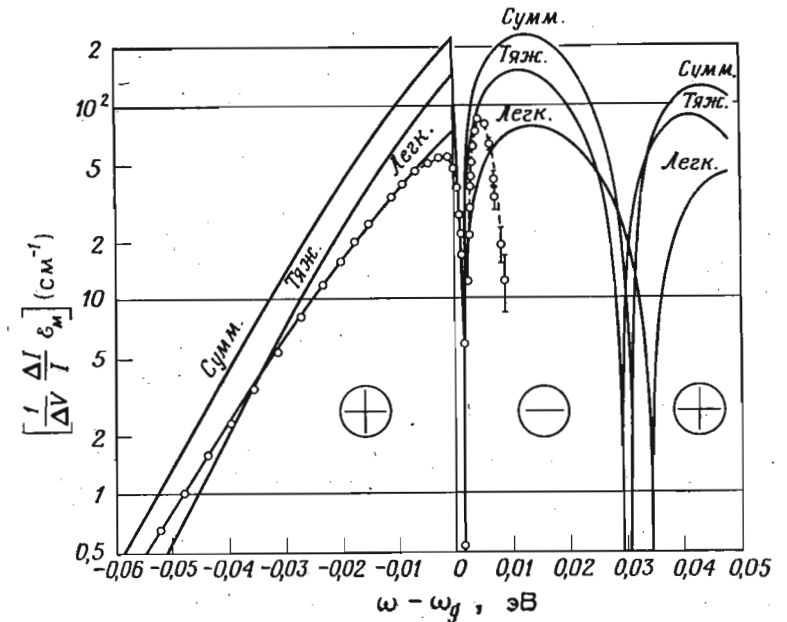
Гутше и Ланге [288] проводили измерения на материалах типа вюрцита CdS и CdSe. Массы электронов при $k=0$ для этих кристаллов хорошо известны [116]; следовательно, можно воспользоваться измеренными значениями приведенных масс для вычисления довольно неуловимых масс дырок: их трудно определить прямыми измерениями, так как в этих материалах нельзя

Таблица XV

Приведенные массы μ , полученные из электрооптических измерений на переходах, включающих A, B и C валентные зоны CdS и CdSe, а также эффективные массы дырок m_h , полученные из этих значений μ , значения этих масс, полученные из экспериментов по эффекту Зеемана на экситонах, и теоретические значения [300]

Кристалл	\mathcal{E}	E	Переход	μ	m_h	m_h (другие)	
						эксперимент	теория [116]
CdS	$\parallel C$	$\perp C$	$\Gamma_9 \rightarrow \Gamma_7$	$0,184 \pm 0,01$	≈ 3	5 [55]	2,5
	$\perp C$	$\perp C$	$\Gamma_9 \rightarrow \Gamma_7$	$0,140 \pm 0,01$	$0,42 \pm 0,07$	0,7 [55]	0,56
	$\parallel C$	$\parallel C$	$\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7$	$0,142 \pm 0,01$	$0,52 \pm 0,1$	—	0,24
	$\perp C$	$\parallel C$	$\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7$	$0,207 \pm 0,01$	~ 10	—	1,2
CdSe	$\parallel C$	$\perp C$	$\Gamma_9 \rightarrow \Gamma_7$	$0,123 \pm 0,01$	$\sim 2,3$	—	2,5
	$\perp C$	$\perp C$	$\Gamma_9 \rightarrow \Gamma_7$	$0,0885 \pm 0,01$	$0,28 \pm 0,08$	0,45 [444]	0,42
	$\parallel C$	$\parallel C$	$\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7$	$0,096 \pm 0,006$	$0,37 \pm 0,01$	—	0,18
	$\perp C$	$\parallel C$	$\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7$	$0,121 \pm 0,01$	$\sim 1,8$	0,9 [444]	0,94

создать дырочную проводимость. Кроме того, гексагональное поле этих кристаллов со структурой цинковой обманки снимает вырождение верхних валентных зон, и, следовательно, жесткое требование пренебрежения междузонным смешиванием для вырожденных зон в теории электрооптических эффектов не выполняется. Этим методом можно определить большое число параметров, а именно продольную и поперечную (относительно



Фиг. 109. Теоретический и экспериментальный спектры электропоглощения германия при 7°С.

$\mathcal{E}_M = 3,3 \cdot 10^4$ В · см⁻¹. Знак сигнала в логарифмической вертикальной шкале обозначен + и - [78].

оси c) массы валентных зон A, B и C (§ 16). Результаты, полученные Гутше и Ланге для CdS и CdSe, приведены в табл. XV вместе со значениями масс дырок, полученными из других измерений (эффект Зеемана на экситонах [55, 56]) и из теоретических расчетов [116]. Дрюс [280] нашел с помощью этого метода значение приведенной массы для аморфного селена $m^* = 5m$.

Спектр электропоглощения германия в области прямого края поглощения был изучен методом p - n -перехода Фровой и др. [78]. На фиг. 109 приводятся результаты для максимального поля $\mathcal{E} = 3,3 \cdot 10^4$ В · см⁻¹, а также результаты теоретической аппроксимации с помощью электрооптической функции $F(\eta)$.

Вклады легких и тяжелых дырок изображены отдельно. Предполагается, что значения приведенных масс равны $\mu = 0,0195$ и $\mu = 0,033$ для легких и тяжелых дырок соответственно. Из рисунка ясно, что хорошее совпадение с экспериментальными данными здесь отсутствует. Расхождение может быть обусловлено отчасти смешиванием зон легких и тяжелых дырок, однако экситонные эффекты также должны давать заметный вклад, так как кривая поглощения при этой температуре значительно отклоняется от зависимости $(\omega - \omega_g)^{1/2}$. Кроме того, выражение (25.21), которое использовалось для вычисления $\Delta\alpha$, верно только для полей, которые мало меняются на расстоянии $1/\alpha$: это условие не может быть выполнено при работе с p - n -переходом в области, близкой к ω_g . Измерения при низкой температуре на высокоомных образцах [127, 290] приводят, однако, к результатам, очень похожим на результаты, полученные методом p - n -перехода, а это говорит о том, что быстрое изменение $\Delta\alpha$ в пространстве не является источником расхождения, показанного на фиг. 109. Учет уширения электрооптической функции F едва ли существенно улучшит совпадение теории и эксперимента на этом графике.

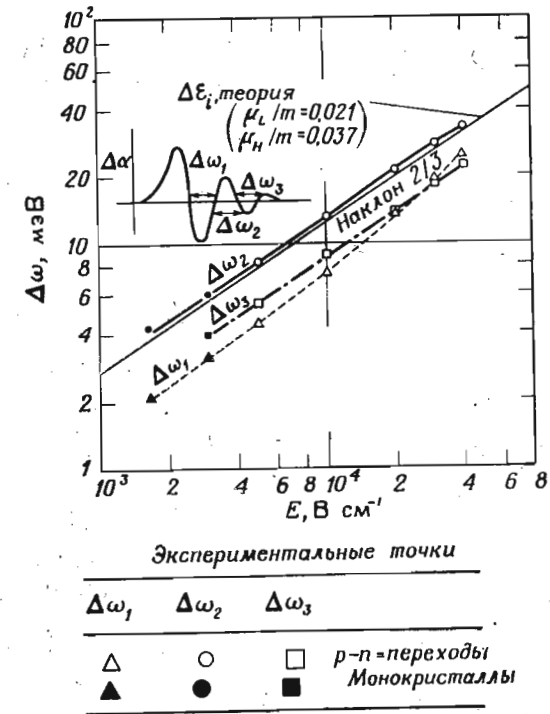
Для определения ширины энергетического зазора из экспериментальных данных по электропоглощению весьма существенно, являются ли сдвиг и уширение экситонов в поле основными эффектами, ответственными за появление первых двух пиков в спектре электропоглощения (те же рассуждения годятся для электроотражения). На фиг. 80 видно, что для чисто одноэлектронных переходов ширина энергетического зазора соответствует положению первого положительного пика в пренебрежении уширением и соответствует несколько более высоким значениям энергии (близким к значениям, при которых $\Delta\epsilon_i = 0$) для уширенных переходов. Если уширение экситонных переходов за счет поля является основным электрооптическим процессом, на что, по-видимому, указывает экспериментально полученная форма линии (вставка на фиг. 110) [290], то экситонной энергии соответствует вторая (отрицательная) осцилляция $\Delta\alpha$. Если преобладает эффект сдвига экситона, обусловленный полем, то энергия экситона может соответствовать положению первого нулевого значения $\Delta\alpha$.

Проблема формы линий во многих случаях не может быть решена окончательно и часто вносит неопределенность порядка ширины линии при определении энергетических зазоров из спектров, полученных модуляцией электрическим полем.

На фиг. 110 показана зависимость от поля энергетической разности между положениями нулевых значений $\Delta\epsilon_i$, полученная для спектра Ge (p - n -переходы) и высокоомные образцы) в экспериментах Хамакавы и др. [290]. Наклон этой прямой

очень близок к теоретической величине $2/3$; следовательно, осцилляции, следующие за первой (которая, по-видимому, имеет экситонный характер), являются осцилляциями типа Франца—Келдыша, ширина которых при температуре эксперимента (14 К) определяется полем \mathcal{E} , но не уширением.

Рис [287] предложил использовать выражение (26.2) для расчета электрооптического эффекта с экситонным взаимодей-

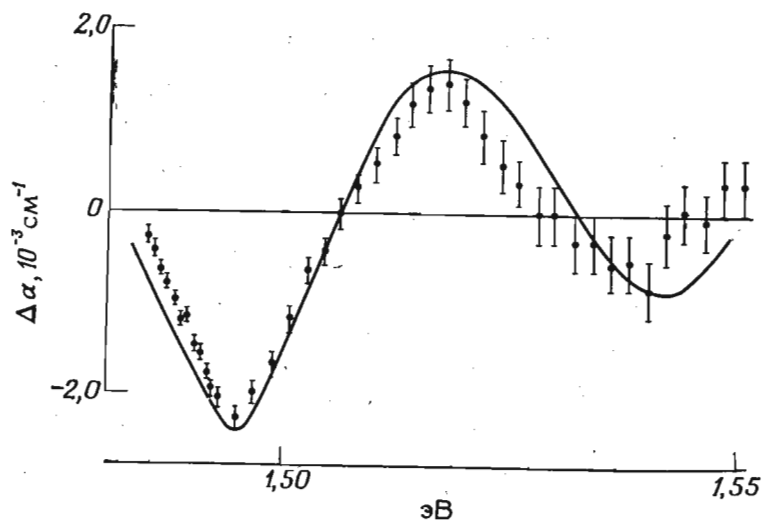


Фиг. 110. Зависимость расстояния между нулевыми значениями $\Delta\epsilon_i$ при 14 К [290] для пика E_0 электропоглощения германия в сравнении с данными теоретических расчетов ($\mathcal{E}^{2/3}$).

ствием. Если невозмущенный ($\mathcal{E} = 0$) спектр ϵ_i и приведенные массы известны, то можно найти возмущенный спектр ($\mathcal{E} \neq 0$), если выполнить преобразование свертки $\epsilon_i(\mathcal{E} = 0)$ с помощью функции Эйри, входящей в уравнение (26.2). Однако границы применимости этого выражения при наличии экситонного взаимодействия неизвестны. На фиг. 111 показаны результаты подгонки к экспериментальным данным [291] теоретических результатов по ϵ_i , полученных с помощью уравнения (26.2) из данных

Стерджа [112] по поглощению со значением приведенной массы $m^* = 0,065$ для $\mathcal{E} = 42 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$.

Индукированное полем поглощение запрещенного экситона с $n=1$ в Cu_2O , отсутствующее при $\mathcal{E}=0$ [см. (6.19)], показано на фиг. 108 [285]. Балларо и др. [292] сообщили об измерениях



Фиг. 111. Электропоглощение GaAs при 77 К.

Экспериментальные точки соответствуют $\mathcal{E} = 42 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$. Теоретическая кривая рассчитана с помощью соотношения (26.2) для $m^* = 0,065 m$ [287].

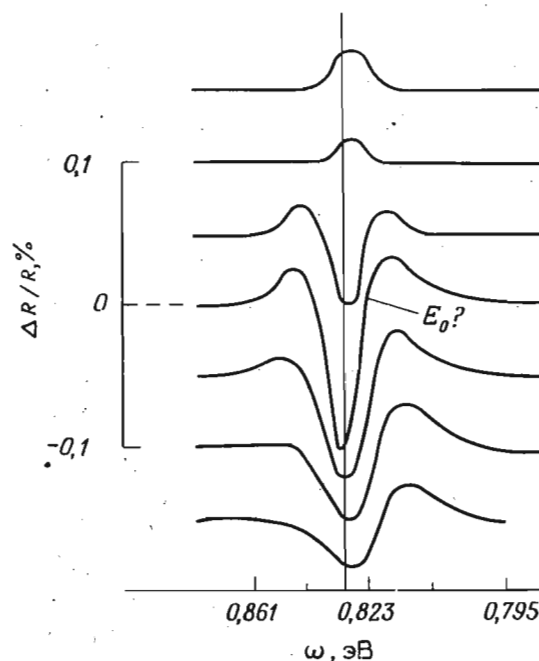
электропоглощения в КВг. Полер и Абрагам [293] исследовали CdSe.

в. Электроотражение. Метод поля

Спектры электроотражения для Ge [61], GaAs [295], Si [191] и CdTe [272] были измерены методом Серафина (метод поля, § 25, б). На фиг. 112 приводится измеренный Серафином [267] спектр электроотражения германия (n -тип, $30 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) в области края E_0 при -65°C для различных значений постоянного смещения (см. подпись к рисунку). Здесь следует отметить, что в литературе имеются различия в определении знака величины $\Delta R/R$. На фиг. 112 $\Delta R/R$ считается положительным, если ΔR увеличивается при увеличении напряжения, приложенного к прозрачному электроду. На графике видно затухание сигнала электроотражения на основной частоте при переходе через нуль поверхностного потенциала смещения (плоская зона). Для

плоских зон на основной частоте сигнал не наблюдается, хотя на второй гармонике еще можно видеть вполне измеримый сигнал.

График наглядно иллюстрирует некоторые проблемы, возникающие при интерпретации спектров электроотражения. Рассмотрим сначала кривую, соответствующую нулевому постоянному смещению, которое означает, что для отрицательного полу-

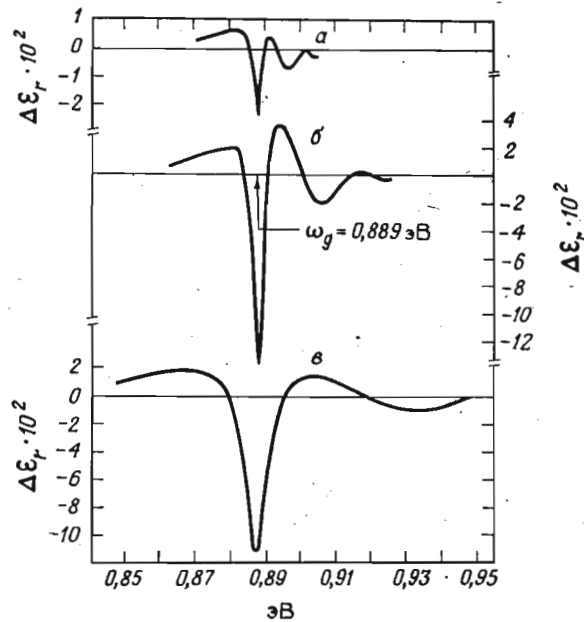


Фиг. 112. Спектры электроотражения вблизи прямого энергетического зазора германия n -типа ($30 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) для различных постоянных смещений.

Поверхностный потенциал как функция постоянного смещения соответствует зависимости, изображенной на фиг. 98. Положительное $\Delta R/R$ отвечает увеличению R при положительном ΔV на электроде, к которому подается модулирующее напряжение. Величины постоянных смещений, соответствующих различным кривым, распределяются равномерно между значениями $+600 \text{ В}$ (нижняя кривая) и -600 В [267]. $T = -65^\circ \text{C}$.

цикла модулирующего напряжения поверхностный потенциал равен нулю. Измеренная величина $\Delta R/R$ является просто результатом действия на R поля в течение положительного полуцикла [$R(\mathcal{E}_{\text{макс}}) - R(0)$]; она должна иметь форму электрооптической функции G для одноэлектронного перехода в предположении, что \mathcal{E} однородно. Если сравнить фиг. 112 с фиг. 80 (край M_0 , $\Delta\epsilon_r$), то аналогии провести нельзя. Однако полученная экспериментально форма линии совершенно сходна с формой линии $\Delta\epsilon_i$ (край M_0), приведенной на фиг. 80; это говорит о том, что здесь

мы, возможно, сталкиваемся со случаем малой глубины проникновения, когда $\Delta\epsilon_r$ и $\Delta\epsilon_i$ меняются ролями в соответствии с (25.20). Если это так, то прямой край E_0 должен быть близок к положению первого нулевого значения величины $\Delta R/R$ (на фиг. 112 обозначено $E_0?$). Значение E_0 , определенное Макфарланом и др. [294] при -65°C , обозначено на фиг. 112 вертикальной линией и располагается значительно выше помеченного



Фиг. 113. Спектры $\Delta\epsilon_r(\omega, \mathcal{E})$, полученные с помощью анализа Крамерса—Кронига данных по электропоглощению германия при 14 К.

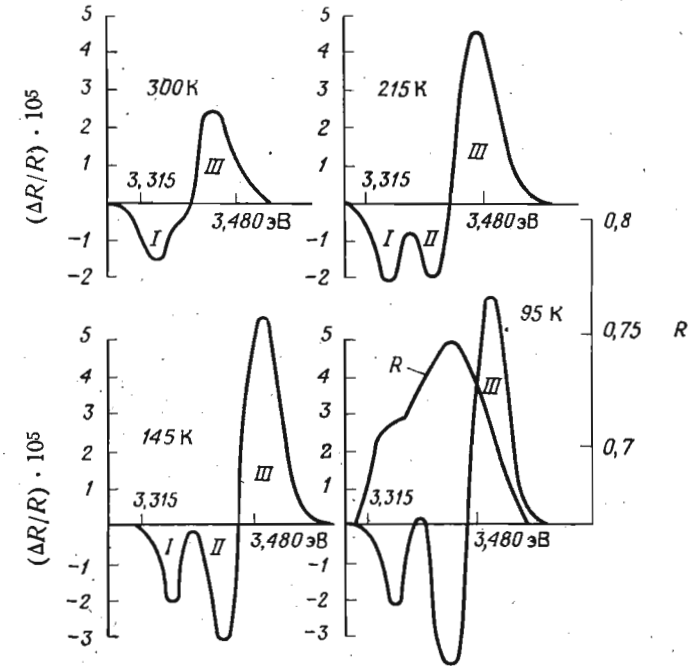
Для кривых (а) $\mathcal{E} = 3 \cdot 10^3 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$, (б) $\mathcal{E} = 10 \cdot 10^3 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ и (в) $\mathcal{E} = 30 \cdot 10^3 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ [290].

($E_0?$). Из сказанного выше заключаем, как это было сделано при обсуждении электропоглощения, что главной причиной большого отрицательного пика в $\Delta R/R$ является разрушение полем основного экситонного состояния, связанного с E_0 . Так как энергия связи экситона [294] только 1 мэВ, то этот максимум практически будет располагаться при энергии E_0 .

На фиг. 113 для сравнения приводятся спектры $\Delta\epsilon_r$, полученные Хамакавой с сотрудниками [290] путем анализа Крамерса—Кронига их данных по электропоглощению. Формы линий на фиг. 113 (14 К) очень хорошо согласуются с формой линии для нулевого смещения на фиг. 112 (208 К), особенно если

учесть, что осцилляции при больших значениях энергии должны исчезнуть вследствие уширения при повышении температуры.

Форма линий на фиг. 112 меняется очень сильно при больших положительных смещениях. Подобные эффекты наблюдаются при многих измерениях электроотражения, проведенных методом барьера пространственного заряда, включая измере-



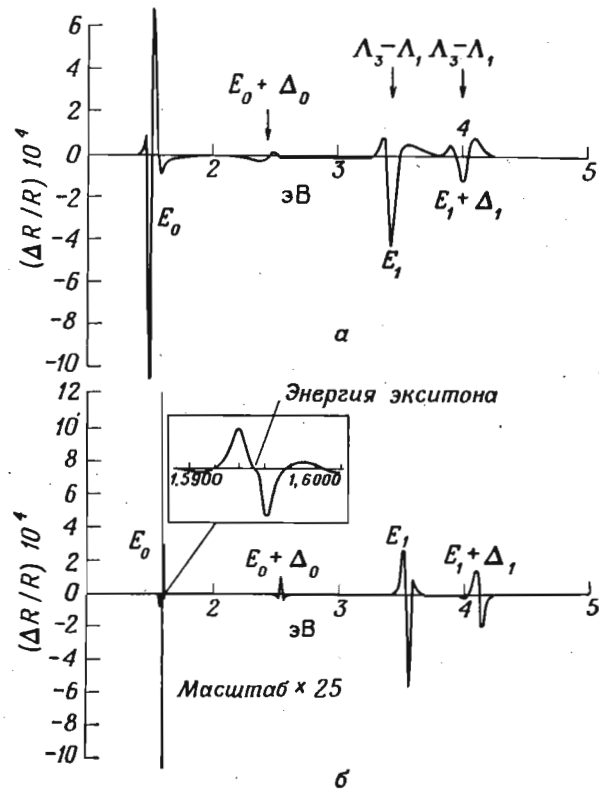
Фиг. 114. Спектр электроотражения кремния *p*-типа при различных температурах [191].

Приводится также спектр отражения кремния при 95 К в той же спектральной области.

ния, проведенные электролитическим методом [71]. Возможным объяснением этих эффектов является уменьшение глубины проникновения, обусловленное характером смещения: положительное смещение приводит к возникновению обогащенного слоя с очень малой глубиной проникновения. Переход от режима с большой глубиной проникновения к режиму с малой глубиной проникновения может быть причиной изменения формы линии за счет перестановки $\Delta\epsilon_r$ и $\Delta\epsilon_i$ в выражении для $\Delta R/R$, как об этом уже говорилось в § 25.

На фиг. 114 приводится участок спектра электроотражения кремния, полученного Серафином [191] при нескольких

температурах. Структура наблюдается в непосредственной близости от максимума отражения 3,3 эВ, обычно обозначаемого E'_0 и приписываемого переходам между валентной зоной $\Gamma_{25'}$ и зоной проводимости Γ_{15} (фиг. 29) в окрестности точки $k=0$. Ряд авторов [45] указывали на сложный характер этих переходов, а так-



Фиг. 115. Спектр электроотражения CdTe при 300 К (а) и 6 К (б) [272].

Для измерений методом поля изготовлялась упаковка с напыленным слоем кремния в качестве диэлектрика и SnO_2 в качестве прозрачного электрода.

же на то, что им может соответствовать более чем один набор эквивалентных критических точек. Это подтверждается данными экспериментов по электроотражению: если пики II—III могут быть в принципе осцилляциями электроотражения, связанными только с одним набором критических точек, то пик I имеет другой характер и, по-видимому, обусловлен иными процессами. Структура, связанная с пиком I, наблюдается и в обычном спектре отражения при 95 К и также приводится на фиг. 114. Сера-

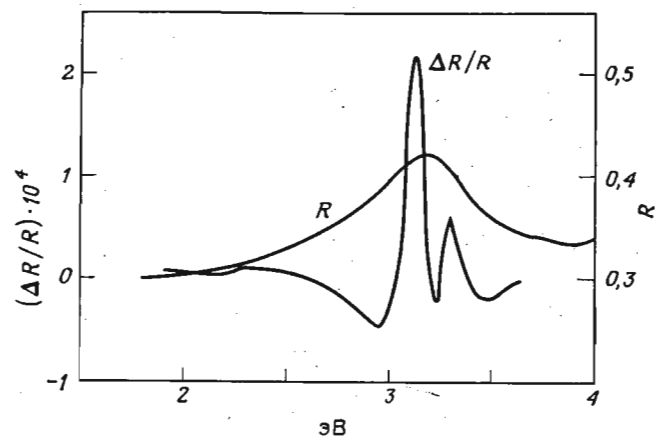
фин [191] отмечает, что для обоих пиков II и III температурный коэффициент равен $-3,3 \cdot 10^{-4}$ эВ \cdot К $^{-1}$, тогда как температурный коэффициент пика I значительно меньше ($-1,5 \times 10^{-4}$ эВ \cdot К $^{-1}$). Этот факт указывает на то, что в этих процессах участвуют два различных набора критических точек. В работе [191] предполагается, что пик I обусловлен прямыми переходами $\Gamma_{25'} \rightarrow \Gamma_{15}$, а максимумы II—III соответствуют критическим точкам Λ , лежащим вдоль направлений $\{[111]\}$. Мы еще вернемся к этому вопросу в гл. VIII в связи с исследованиями пьезоэлектроотражения.

На фиг. 115 приведен спектр электроотражения CdTe, полученный Людеком и Паулем [272] при 300 и 6 К. Из этих спектров можно получить точное значение спин-орбитального расщепления края E_0 в CdTe, измерив расстояние между пиками $E_0(\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_1)$ и $E_0 + \Delta_0$; ввиду большого сходства формы линий обоих максимумов (пик $E_0 + \Delta_0$, конечно, несколько шире) проблема неопределенности формы линии, возникающая при измерении Δ_0 , исчезает. По спектрам электроотражения, полученным методом Серафина, измерены значения спин-орбитального расщепления для InAs, InSb [271] и GaAs [295]; некоторые из полученных значений Δ_0 приведены в табл. II. Интересно отметить, что положение нулевой точки в середине структуры на фиг. 115 для спектра, снятого при 6 К, совпадает с энергией экситона, измеренной Томасом [160]; следовательно, можно думать, что основная структура в E_0 имеет экситонный характер. Осцилляции при более высоких значениях энергии могут быть осцилляциями типа Франца—Келдыша. Структуру E_1 , ($E_1 + \Delta_1$), наблюдаемую на фиг. 115, можно приписать переходам, которые дают аналогичные максимумы в спектрах Ge и InSb (фиг. 9 и 29). Интерпретация с точки зрения эффекта Франца—Келдыша не так проста из-за большого числа неизвестных; так, например, значения полей, соответствующих положительному и отрицательному полувикалам модулирующего напряжения, неизвестны. Для этой интерпретации было бы весьма полезно проанализировать экспериментальные данные с помощью соотношения Крамерса—Кронига. В любом случае почти идентичные формы линий E_1 и $E_1 + \Delta_1$ опять позволяют точно определить величину Δ_1 ($\Delta_1 = 0,58$ эВ).

2. Электролитический метод. Кристаллы типа германия и цинковой обманки

На фиг. 116 приводится спектр электроотражения InP при комнатной температуре в области максимумов $E_1 - (E_1 + \Delta_1)$ [296], а также спектр обычного отражения, иллюстрирующий возможности метода электроотражения для получения хорошего

разрешения [297]. Спин-орбитальное расщепление Δ_1 , неразрешенное в спектре R , хорошо разрешается в спектре $\Delta R/R$. Величина этого расщепления $\Delta_1 = 0,15$ эВ согласуется со значением, полученным из экспериментов по обычному отражению при низкой температуре [297]. Здесь следует указать, какой знак будет использоваться для представления данных по электроотражению, полученных электролитическим методом: мы будем наносить значения $\Delta R/R$, измеренные при условиях, когда к образцу прикладывается *положительный* полуволновой модулирующий на-



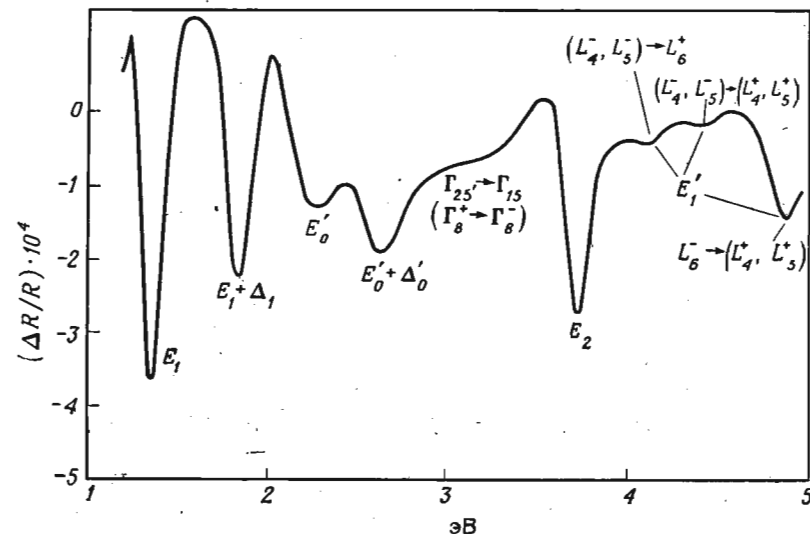
Фиг. 116. Спектры электроотражения и отражения InP в области пиков $E_1 - (E_1 + \Delta_1)$ [296].

Знак $\Delta R/R$ на этом графике и на последующих, иллюстрирующих измерения, проведенные электролитическим методом, соответствует условиям, когда к образцу приложен положительный полуволновой модулирующего напряжения.

пряжения. Аналогичное условие принято в работе Кардони и др. [71], хотя в ней ошибочно указано противоположное.

Чтобы продемонстрировать обилие структуры, получаемой методом электроотражения для кристаллов типа германия и цинковой обманки, на фиг. 117 приводится спектр электроотражения серого олова [298]. Ввиду того что энергетический зазор E_0 отрицателен [299a], никакой структуры, соответствующей E_0 , не наблюдается; с другой стороны, этот спектр представляет практически все типичные критические точки, наблюдаемые в кристаллах типа германия и цинковой обманки; наиболее выделяются максимумы, обозначенные E_1 , $E_1 + \Delta_1$ и E_2 . Соответствующие им междузонные переходы уже много раз обсуждались, в частности в § 8; дублет $E_1 - (E_1 + \Delta_1)$ обусловлен спин-орбитальным взаимодействием. Максимумы E'_0 , $(E'_0 + \Delta'_0)$ приписы-

ваются [298] критическим точкам, лежащим в направлении [100] (Δ); эти критические точки можно видеть на фиг. 29; на фиг. 9 они нарушены из-за большого спин-орбитального расщепления Γ_{15} . По-видимому, последняя ситуация имеет место также для α -Sn [298] в соответствии с $k \cdot p$ -расчетами энергетических зон¹⁾; критические точки $E'_0 - (E'_0 + \Delta'_0)$ вдоль направления Δ появились бы, если бы спин-орбитальное расщепление Γ_{15} было меньше [2996]. Важным подтверждением происхождения $E'_0 -$



Фиг. 117. Спектр электроотражения серого олова (α -Sn) n -типа при -78°C [298].

$-(E'_0 + \Delta'_0)$ является систематизация расщеплений, наблюдаемых во всех кристаллах данной группы [116] (табл. XVI). Положения пиков электроотражения на фиг. 117 показаны стрелками в нижней части фиг. 33; все они соответствуют максимумам в теоретически рассчитанном спектре ϵ_i . В частности, пики E'_1 хорошо коррелируют с критическими точками в L ; соответствующий переход осуществляется между расщепленными спин-орбитальным взаимодействием валентными зонами L_3 (фиг. 9) и зонами проводимости L_3 (также расщепленными из-за спин-орбитального взаимодействия).

¹⁾ Расчеты методом псевдопотенциала, в которых учитывается спин-орбитальное взаимодействие, дают меньшие значения расщепления Δ_{15} зоны проводимости Γ_{15} [2996].

Таблица XVI

Расчетные и экспериментальные ^{а)} величины (в эВ) некоторых спин-орбитальных расщеплений, полученные для кристаллов IV группы и группы A^{III}V ^{б)}

Кристалл	Δ_0 (эксперимент)	Δ_1		Δ'_0		Δ_2	
		эксперимент	расчет в)	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет в)
Si	0,044		0,03				0
Ge	0,29	0,19	0,20	0,19	0,17		0
α -Sn	0,48 ^{г)}	0,48 ^{г)}	0,48	0,35	0,39		0
AlSb	0,75	0,40	0,41	0,27	0,47		0,34
GaP	0,10	0,1	0,07	0,05	0,072		0,02
GaAs	0,34	0,23	0,22	0,19	0,17		0,08
GaSb	0,80	0,46	0,46	0,29	0,48		0,32
InP	0,11	0,15	0,11	0,07	0,086	0,20	0,2
InAs	0,43	0,28	0,28	0,22	0,22		0,02
InSb	0,82	0,50	0,48	0,33	0,45		0,15

а) Экспериментальные величины Δ_0 использовались в расчетах в качестве подгонных параметров для вычисления других расщеплений.

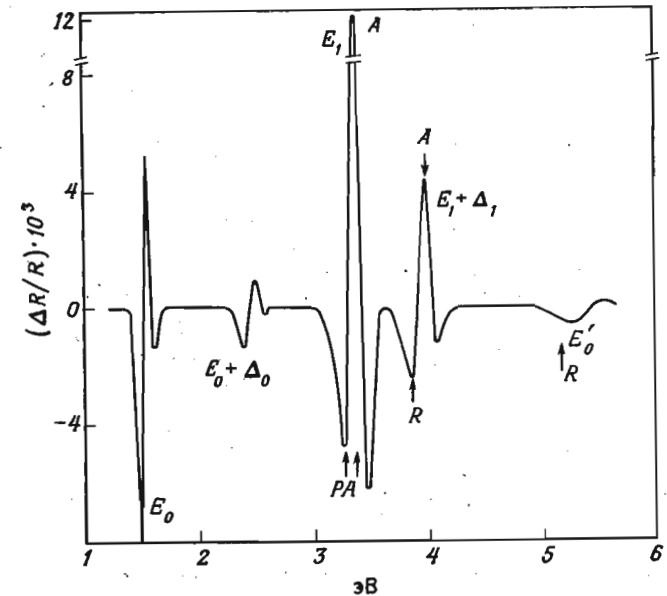
б) Данные взяты из работы [71].

в) Данные взяты из табл. III.

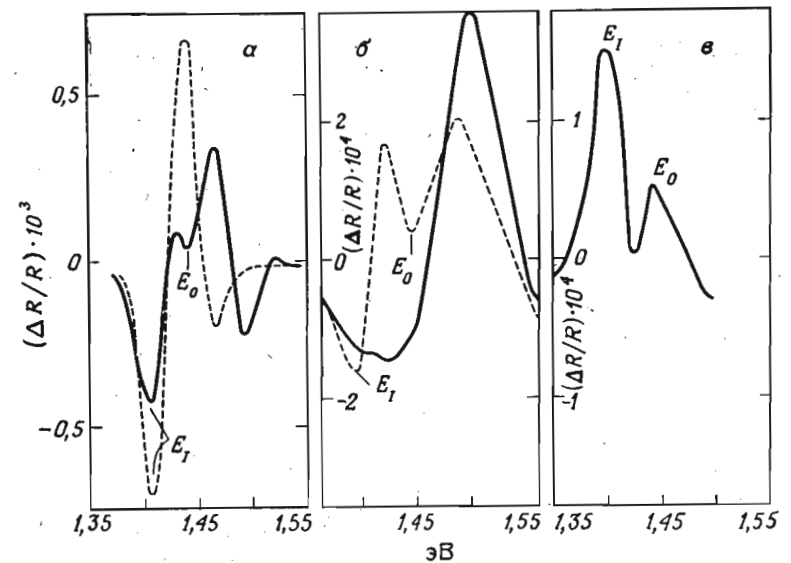
г) Это значение использовалось в качестве подгонного параметра.

Электролитическим методом было обнаружено спин-орбитальное расщепление верха валентной зоны ряда кристаллов рассматриваемой группы. В качестве примера, а также для сравнения с фиг. 115 мы приводим на фиг. 118 спектр электроотражения CdTe [71], полученный электролитическим методом. Из рисунка ясно, что этим методом можно получить довольно точные значения спин-орбитальных расщеплений Δ_0 и Δ_1 независимо от анализа формы линии. Полученные значения Δ_0 собраны в табл. II. Значения Δ_1 для соединений группы A^{III}V и IV группы приводятся в табл. XVI. Этим методом были также определены расщепления Δ_1 для некоторых соединений группы A^{II}BVI. Их можно получить, вычитая значения E_1 по энергии из значений $E_1 + \Delta_1$, которые приводятся в табл. XVII.

В спектрах электроотражения GaAs и InP [71, 295] наблюдаются мелкие примесные уровни, проявляющиеся как оптические переходы ниже края E_0 . На фиг. 119 приводится спектр электроотражения вблизи края E_0 трех типичных образцов GaAs. Мы видим, что во всех трех спектрах краю E_0 предшествует максимум E_1 (часто более сильный, чем E_0), который приписывается примесным уровням [71, 295]. В работе [300]



Фиг. 118. Спектр электроотражения CdTe, полученный электролитическим методом [71].



Фиг. 119. Спектры электроотражения нескольких образцов GaAs, демонстрирующие примесные эффекты (E_1) вблизи фундаментального края (E_0). (а) $N=6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $V_{\text{пост}}=0,35 \text{ В}$, $V_{\text{перем}}=0,25 \text{ В}$; (б) $N=10^{17} \text{ см}^{-3}$, $V_{\text{пост}}=0,75 \text{ В}$, $V_{\text{перем}}=2 \text{ В}$; (в) $P=2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $V_{\text{пост}}=1,5 \text{ В}$ и $V_{\text{перем}}=0,5 \text{ В}$ [71].

Таблица XVII
Эnergии (в эВ) пиков, наблюдаемых в спектре электроотражения полупроводников группы IV, A^{III}B^V и A^{II}B^V со структурной германия — цинковой обманки^а

Кристалл	E_0	$E_0 + \Delta_0$	$E_1(1)$	$E_1(2)$	$E_1(1) + \Delta_1$	$E_1(2) + \Delta_1$	E'_0	$E'_0 + \Delta'_0$	E_2	$E_2 + \delta$	E'_1
Si	4,06 ±0,1	4,13 ±0,1					3,32 3,38		4,31 4,49		
Ge	0,798	1,09	2,12		2,34		3,13	3,32	4,42		4,11; 4,39; 4,89
α -Sn		~3	1,36		1,84		2,28	2,63	3,72		
AlSb	2,22		2,81	2,88	3,21	3,30	3,72	3,99	4,25	4,6	
GaP	2,74	2,84	3,66	3,80			4,78	4,83	5,27	5,74	
GaAs	1,43	1,77	2,89	2,96	3,12	3,19	4,44	4,63	4,99	5,33	
GaSb		1,52	2,03		2,49		3,27	3,56	4,20	4,57	5,50
InP	1,34	1,44	3,12	3,19	3,27	3,34	4,72	4,79			
InAs			2,50		2,78		4,44		4,70	5,18	
InSb			1,88		2,38		3,16		4,08	4,66	
CdTe	1,49	2,41	3,28	3,38	3,87	3,99	5,30				
ZnTe	2,25	3,18	3,61	3,67	4,18	4,27	5,40				
CdS	2,42										
HgSe			2,85		3,15		5,08				
HgTe			2,12		2,78		4,14		4,79	5,24	

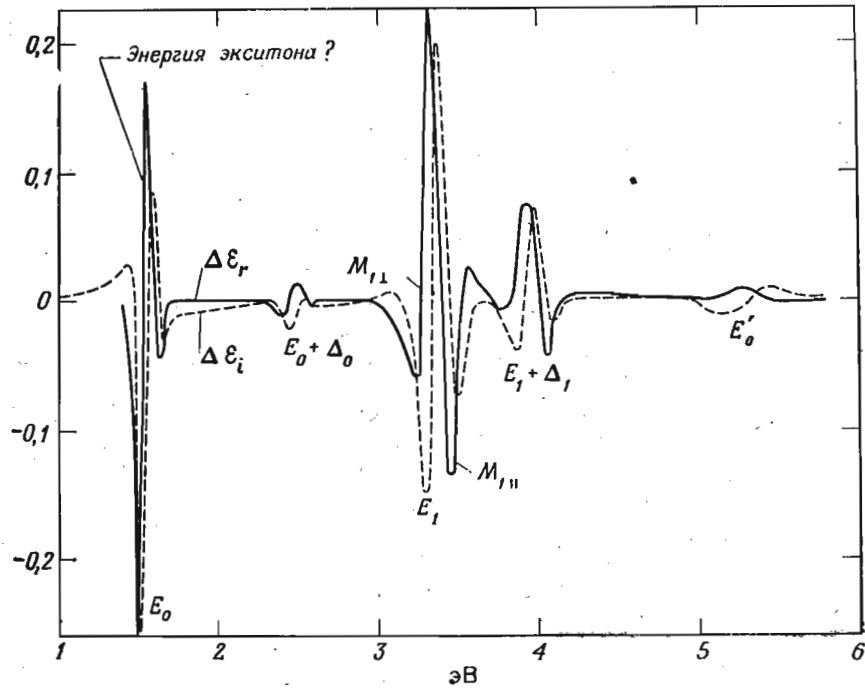
а) Все данные получены при комнатной температуре, за исключением α -Sn, спектр которого измерен при -78°C .

высказывалось предположение, что эти пики (E_1) обусловлены электропоглощением сигнала, отраженного от задней поверхности образца. Мы полагаем, что эти максимумы E_1 действительно обусловлены примесными уровнями, так как они появляются также при измерениях на клинообразных образцах; сигнал, отраженный от обратной поверхности, действительно можно видеть в спектрах некоторых образцов при энергиях, меньших E_1 . Кроме того, часто можно наблюдать расщепление максимума $E_0 + \Delta_0$, обусловленное наличием уровня E_1 [71], в области спектра, где сигнал, отраженный от задней поверхности, полностью поглощается. Мы ничего не можем сказать о механизме, ответственном за модуляцию отражения в области пиков $E_1 - (E_1 + \Delta_0)$; большой вклад может давать модуляция электрическим полем населенности этих уровней в области проникновения поля.

На фиг. 120 демонстрируются результаты анализа Крамера—Кронига данных, приведенных на фиг. 118. Значения Δ_e и Δ_{ei} на фиг. 120 соответствуют разности между двумя спектрами, аналогичными изображенным на фиг. 80, для двух значений ($\mathcal{E}_{\text{макс}}$ и $\mathcal{E}_{\text{мин}}$) электрического поля. Так как $\mathcal{E}_{\text{макс}}$ и $\mathcal{E}_{\text{мин}}$ нам неизвестны, то для анализа экспериментально полученных форм линий мы должны предположить, что $\mathcal{E}_{\text{мин}} \approx 0$. Из фиг. 98 видно, что такое предположение разумно, за исключением области малых амплитуд модулирующего напряжения. При этом предположении из сравнения с максимумами E_0 , ($E_0 + \Delta_0$) на фиг. 80 можно сделать вывод, что формы линий соответствуют краю M_0 . Вывод, к сожалению, не вполне однозначен, так как такая же форма линии ожидается в случае подавления экситона при действии поля (исключением являются осцилляции при более высоких энергиях, которые должны быть обусловлены эффектом Франца—Келдыша). Согласно рассуждениям, развитым в § 26, б, в, подавление экситона полем должно давать существенный вклад в форму линий спектра, приведенного на фиг. 120, а также понижать энергию первого нулевого значения Δ_e , от края на величину энергии связи экситона.

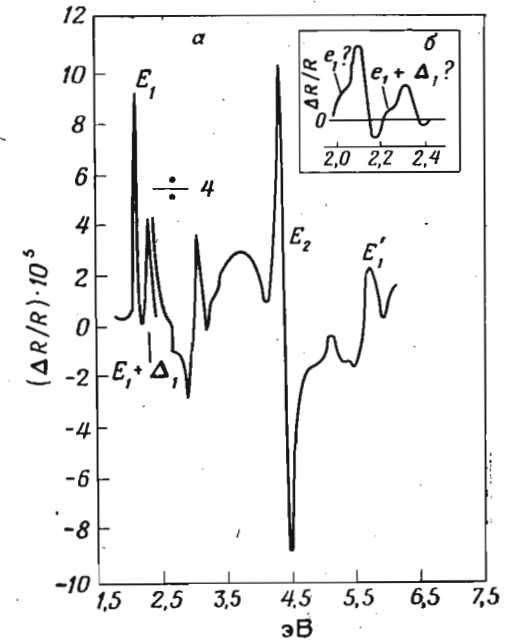
Максимумы E_1 , ($E_1 + \Delta_1$) на фиг. 120 имеют форму, которая соответствует (фиг. 80) критическим точкам типа M_1 , с полем, направление которого совпадает с направлением положительной массы (M_{11}). Как уже говорилось в § 24, а, если кубический кристалл имеет критические точки M_{11} , то следует также ожидать критических точек M_{11} , по крайней мере для некоторых ориентаций \mathcal{E} . Общеизвестно, что критические точки, ответственные за переходы $E_1 - (E_1 + \Delta_1)$, лежат вдоль направлений [111] (фиг. 9 и 29). Эти критические точки имеют малую поперечную массу ($\sim 0,1$ для GdTe) и довольно большую продольную

массу (~ 1); следовательно, можно ожидать, что вклад от продольной точки M_1 будет мал и, вероятно, может затеряться из-за уширения. Интересно отметить, что кривые на фиг. 120 вблизи E_1 и $E_1 + \Delta_1$ могут быть сопоставлены почти также хорошо и с критическими точками $M_{1\parallel}$, однако для этого потребуется большая величина энергетического зазора: при использова-



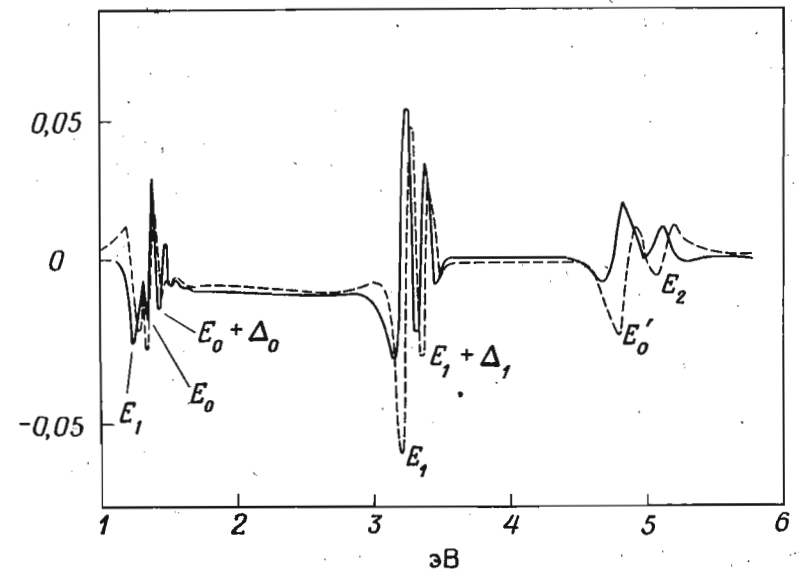
Фиг. 120. Спектры $\Delta\epsilon_r$ и $\Delta\epsilon_i$, полученные с помощью анализа Крамерса—Кронига данных, приведенных на фиг. 118, для CdTe [71].

нии $M_{1\parallel}$ ширина энергетического зазора будет соответствовать значению энергии вблизи высокоэнергетической осцилляции (фиг. 80). В соответствии с расчетами продольной и поперечной масс нам кажется, что если эти пики обусловлены эффектом Франца—Келдыша, то критические точки $M_{1\perp}$ должны давать основной вклад в наблюдаемое электроотражение. В работе [301] обсуждалась возможность экситонного вклада в пики электроотражения; нам это представляется разумным, так как в обычных оптических спектрах наблюдаются отклонения [46] форм линий от одноэлектронных, что приписывается экситонам. Интересно отметить, что переходы в точке $L(e_1, e_1 + \Delta_1)$, которые,



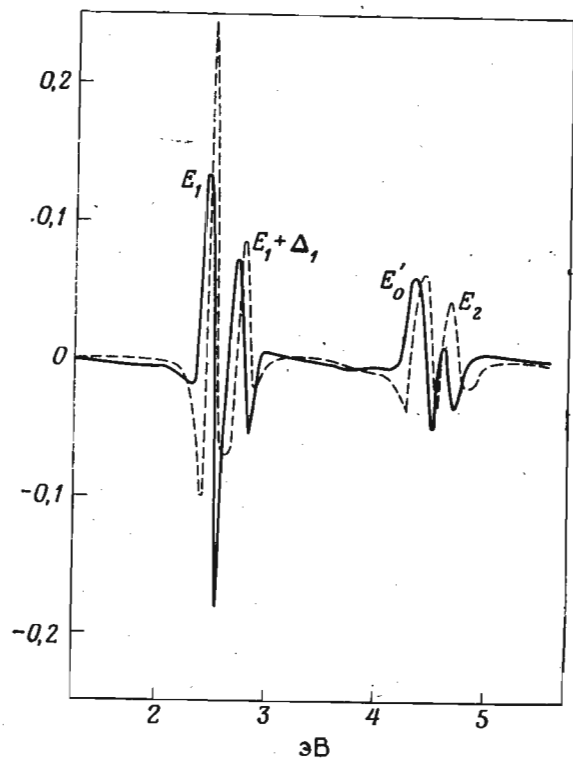
Фиг. 121. Спектры электроотражения германия при комнатной температуре [208].

Переменное напряжение равно 3 В (а) и 1 В (б).



Фиг. 122. $\Delta\epsilon_r$ (сплошная кривая) и $\Delta\epsilon_i$ (пунктирная кривая), полученные путем анализа Крамерса—Кронига данных для InP n-типа [71].

по-видимому, наблюдаются ниже максимумов E_1 , $E_1 + \Delta_1$ в спектрах ряда кристаллов со структурой цинковой обманки [117], не разрешаются в спектрах электроотражения, измеренных Кардоной и др. [71]. Гош [208] сообщил об обнаружении структуры $e_1 - (e_1 + \Delta_1)$ в спектре германия (фиг. 121). Так как положения

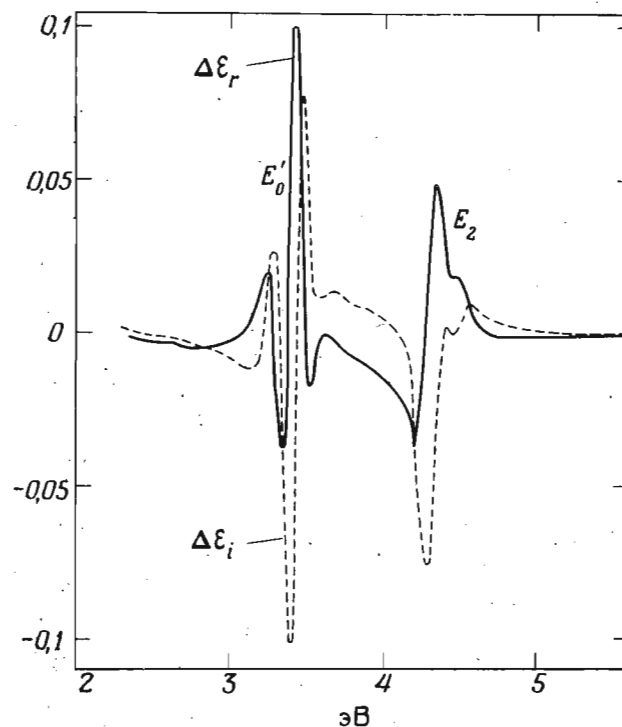


Фиг. 123. $\Delta\epsilon_r$ (сплошная кривая) и $\Delta\epsilon_i$ (пунктирная кривая), полученные путем анализа Крамерса—Кронига данных, приведенных на фиг. 22 [71], для InP p -типа.

этих максимумов не согласуются с измерениями Поттера [154], нам кажется, что необходима дальнейшая работа для разрешения этих противоречий.

На фиг. 122 и 123 приводятся впервые опубликованные спектры $\Delta\epsilon_r$ и $\Delta\epsilon_i$, полученные из значений $\Delta R/R$, измеренных Кардоной и др. [71] для InP и InAs. Спектры очень похожи на те, что приведены на фиг. 120, за исключением перемены знака для спектров InAs на фиг. 123, что следует связать с тем, что измерялся образец InAs p -типа. Мы обычно сталкиваемся с измене-

нием знака спектра при переходе от образца n -типа к образцу p -типа для этой группы соединений. Это изменение говорит о том, что уровень Ферми на поверхности кристалла захватывается поверхностными состояниями где-то в середине энергетического зазора (в германии, однако, перемена знака имеет

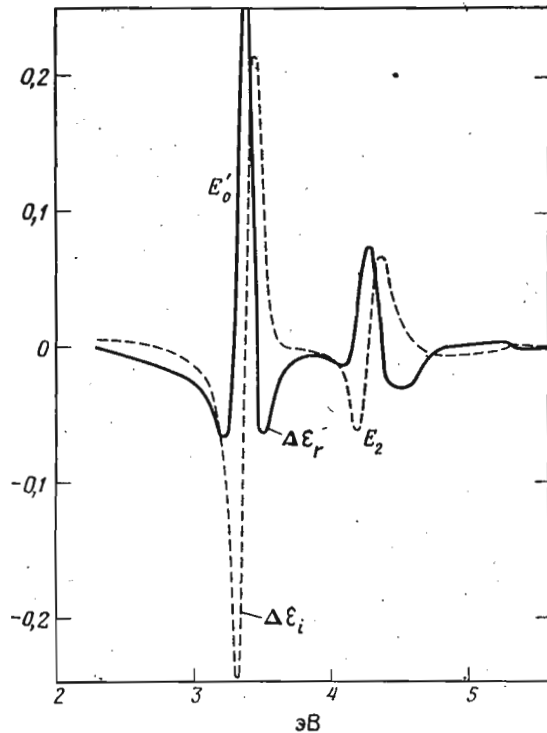


Фиг. 124. $\Delta\epsilon_r$ и $\Delta\epsilon_i$ для поверхности (110) кремния n -типа с электрическим вектором света, направленным по [001] ($E_{||[001]}$), и приложенным к образцу положительным постоянным смещением [71].

место для материала n -типа с $N \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$, следовательно, энергии Ферми на поверхности близки к дну зоны проводимости).

Для всех описанных экспериментов, проведенных электролитическим методом, постоянное смещение, приложенное к образцу, было отрицательным. Как говорилось в § 25, промежуточная плоскость полупроводник—электролит для этого знака обычно создает максимальную блокировку, так что при такой полярности постоянного смещения сигналы максимальны; с положительным смещением во многих случаях невозможно даже получить сигнал. В случае кремния, однако, сигналы получаются

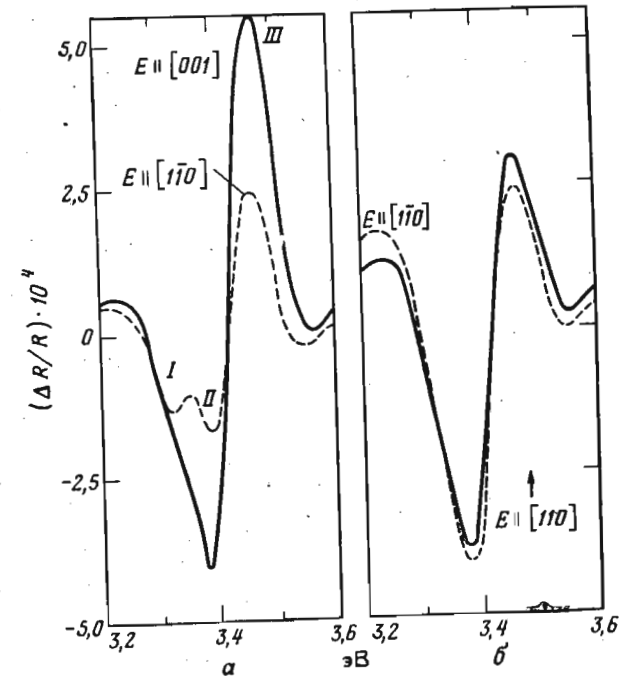
в широком диапазоне значений смещения любого знака. Причиной этого может быть присутствие пленки окисла на поверхности кремния, которая предотвращает прямой контакт кремния с электролитом. Переменой знака постоянного смещения можно изменить знак пиков электроотражения даже при комнатной температуре. Это продемонстрировано на фиг. 10 и 11 из работы



Фиг. 125. $\Delta\epsilon_r$ и $\Delta\epsilon_i$ для поверхности (110) кремния n -типа с электрическим вектором света, направленным по [001] ($E \parallel [001]$), и приложенным к образцу отрицательным постоянным смещением.

Кардоны и др. [71] для кремния n -типа. На фиг. 124 и 125 приводятся результаты анализа Крамерса—Кронига данных этой работы. Видно, что при изменении смещения происходят значительные изменения формы линий. Такие изменения формы могут быть объяснены вариациями глубины проникновения поля. Для положительного постоянного смещения на поверхности кремния n -типа получается истощенный слой с довольно большой глубиной проникновения поля. Сигнал электроотражения может быть рассчитан с помощью соотношения (8.9а). Если глубина проник-

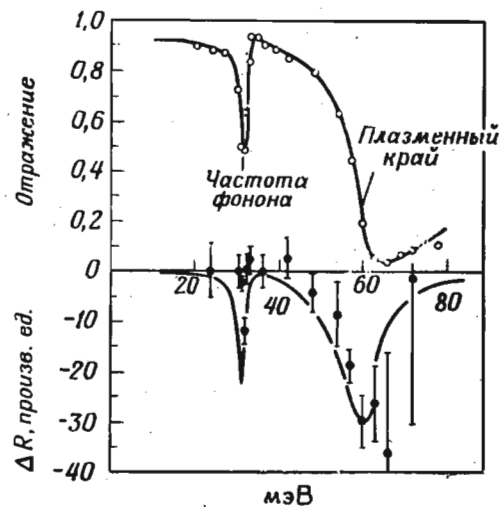
новения поля очень мала, что может быть в случае отрицательного смещения (обогащенный слой), следует пользоваться соотношением (25.19), при этом анализ Крамерса—Кронига не дает величин $\Delta\epsilon_r$ и $\Delta\epsilon_i$, а вместо них получаются величины (25.20). Этим способом можно качественно проанализировать наблюдаемые изменения формы линий.



Фиг. 126. Спектры электроотражения кремния n -типа ($N=10^{16} \text{ см}^{-3}$) при комнатной температуре, иллюстрирующие поляризационные эффекты: а — от поверхности (110); б — от поверхности (001) [274].

В § 24, а рассмотрены теоретически спектры электроотражения при нормальном падении, зависящие от направления электрического поля света E даже для кубических полупроводников, когда их отражающая поверхность имеет симметрию, отличную от (111) или (001). В качестве иллюстрации [247] на фиг. 126 приводятся спектры электроотражения от поверхностей (110) и (001) кремния для двух направлений вектора E . Для поверхности (001) анизотропия практически отсутствует, тогда как для поверхности (110) она довольно значительна. Дублет I—II хорошо разрешается для $E \parallel [1\bar{1}0]$. Это тот же самый дублет, который показан на фиг. 114.

Для сильно легированных полупроводников должно также проявляться плазменное отражение в виде максимума в спектре электроотражения, как это было показано на фиг. 42, так как электрическое поле модулирует плазменную частоту. На фиг. 127 представлен модуляционный спектр в области плазменного края GaAs *n*-типа ($N=2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$), измеренный Эйксом и Хаммером [302]. В этом спектре наблюдается также структура при частоте поперечного оптического фонона (частота остаточных лучей). Для сравнения приводится спектр обычного отра-



Фиг. 127. Инфракрасные спектры электроотражения и отражения GaAs *n*-типа ($N=2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$).

Сплошная кривая рассчитана из известных параметров этого полупроводника [302].

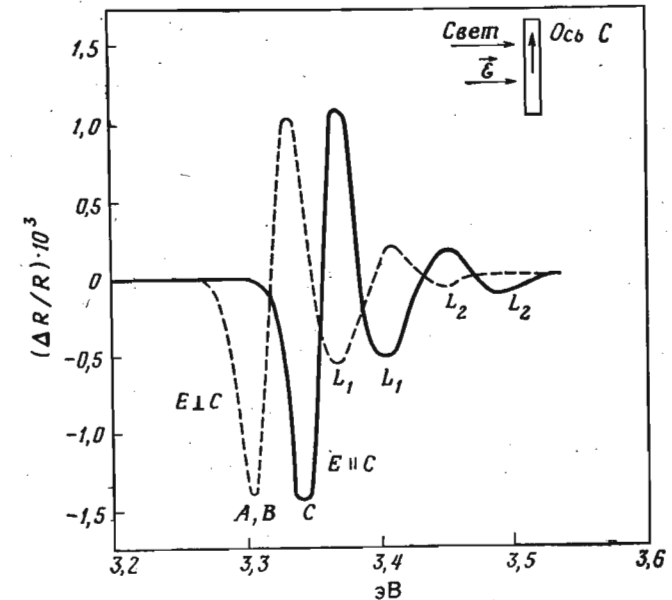
жения. Эти измерения проводились электролитическим методом (метанол + NaCl) при толщине слоя электролита около 0,0005 см; такая толщина не препятствовала проведению измерений в инфракрасной области (поглощение отсутствовало). Сплошные линии представляют результаты расчета, проведенного в предположении, что истощенный слой вблизи поверхности полупроводника был вообще лишен свободных носителей. Диэлектрическая проницаемость кристалла вычислялась по следующей формуле:

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon\omega_0^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\omega\gamma} - \frac{\epsilon_{\infty}\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega/\tau}, \quad (26.6)$$

где $\omega_0 = 3,39 \cdot 10^{-2}$ эВ, $\epsilon_{\infty} = 10,9$, $\Delta\epsilon = 2,0$, $\omega_p = 6,08 \cdot 10^{-2}$ эВ, $\omega_p\tau = 8,3$ и $\gamma = 6,8 \cdot 10^{-4}$ эВ. Интересно заметить, что максимум, обусловленный плазменным краем, располагается почти точно при плазменной частоте (§ 17).

д. Электролитический метод. Кристаллы со структурой вюрцита

На фиг. 128 приведен спектр электроотражения от поверхности кристалла ZnO, содержащей гексагональную ось, для двух возможных направлений поляризации. Этот спектр очень наглядно иллюстрирует правила отбора по поляризации, ожидаемые для края E_0 кристаллов со структурой вюрцита: так как при комнатной температуре спин-орбитальное расщепление Δ_0 кри-

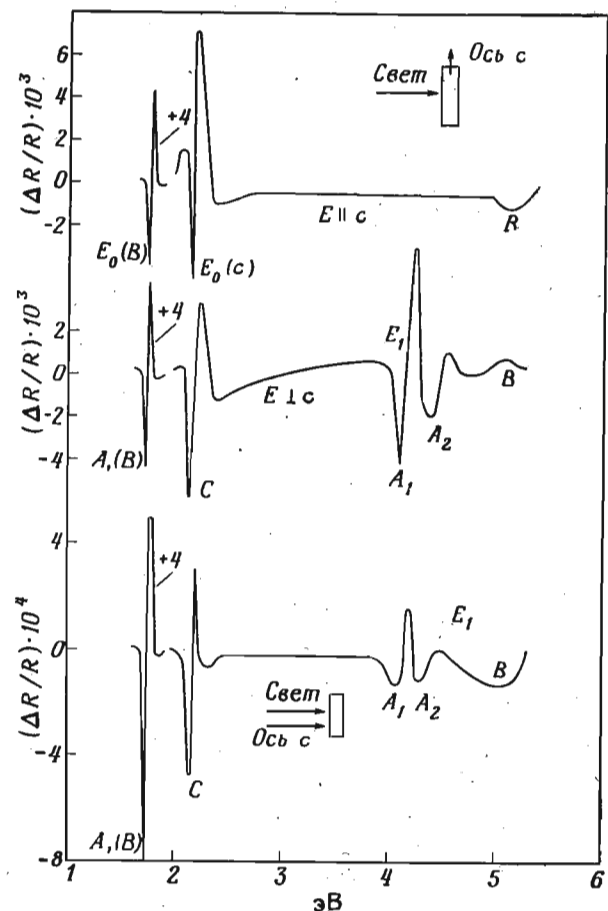


Фиг. 128. Спектр электроотражения ZnO [71].

сталла ZnO пренебрежимо мало ($\Delta_0 \ll kT$), то следует ожидать просто сдвига спектров для $E \parallel c$ и $E \perp c$ под действием гексагонального кристаллического поля [158]. Следует обратить внимание на то, что выше главного отрицательного пика для каждого направления поляризации наблюдаются две добавочные осцилляции L_1 и L_2 . Эти осцилляции не являются осцилляциями Франца—Келдыша, так как с увеличением энергии период их не уменьшается, как можно было ожидать из теоретических предпосылок § 24, а, а, наоборот, слегка увеличивается. В соответствии с выводами § 26, г можно ожидать появления экситонных пиков в области края. Высокоэнергетические осцилляции L_1 и L_2 соответствуют структуре в оптических параметрах, которая приписывалась образованию экситон-фононных комплексов

[303]. Модуляционные методики, в частности электроотражение, могут быть весьма полезны для изучения таких комплексов.

Спектры электроотражения CdS и CdSe вблизи наименьшего края (E_0) при комнатной температуре были измерены электро-

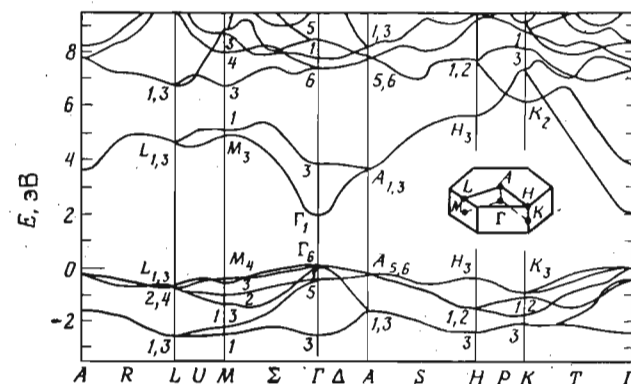


Фиг. 129. Спектр электроотражения гексагонального кристалла CdSe *n*-типа при комнатной температуре [71].

литическим методом Гутше и Ланге [300]. Эти авторы пришли к выводу, что наблюдаемые пики обусловлены подавлением экситонов под действием поля.

На фиг. 129 приводится спектр электроотражения [71] гексагонального CdSe для нескольких ориентаций \mathcal{E} относительно E . На рисунке можно наблюдать две группы пиков: одна из них,

расположенная около 2 эВ; соответствует прямому краю при $k=0$ и его спин-орбитальному расщеплению и другая, расположенная между 4 и 5 эВ, соответствует положению пиков E_1 , $E_1+\Delta_1$ кубического CdSe [272]. Спин-орбитальное расщепление прямого края четко разрешено [AB—C]. Расщепление кристаллическим полем [A—B], которое должно давать два отдельных пика для $E \perp c$, не разрешается, однако его можно оценить из сдвига между пиком для $E \parallel c$ (который полностью соответствует B) и пиком для $E \perp c$ (который в основном соответствует A). Полученная таким способом величина расщепления кристаллическим полем равна $0,029 \pm 0,005$.



Фиг. 130. Зонная структура гексагонального CdSe [304].

Структура на фиг. 129 в области между 4 и 5 эВ явно демонстрирует действие правил отбора: пики E_1 и E_2 появляются только для $E \perp c$, тогда как пик B появляется для всех направлений поляризации. Сходство кристаллической структуры вюрцита и цинковой обманки позволяет сделать вывод, что пики $A_1 - A_2$ являются аналогами пиков $E_1 - (E_1 + \Delta_1)$, наблюдаемых для структуры цинковой обманки, и соответствуют переходам в наборах $\pm [111]$ долин типа $\{[111]\}$. Вырождение этих долин для структуры вюрцита снимается, в результате чего возникают один набор долин вдоль оси c и три других вдоль направлений более низкой симметрии. Эти три набора, по-видимому, ответственны за пик B.

Для иллюстрации этих качественных соображений на фиг. 130 изображены зона Бриллюэна и зонная структура гексагонального CdSe, полученная Бергштроссером и Коэном [304]. Авторы приписали пики $E_1(A_1 - A_2)$ переходам $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_3$: эти зоны фактически почти параллельны вдоль оси c (Δ), так что главная кристаллическая точка не обязательно должна лежать точно при $k=0$.

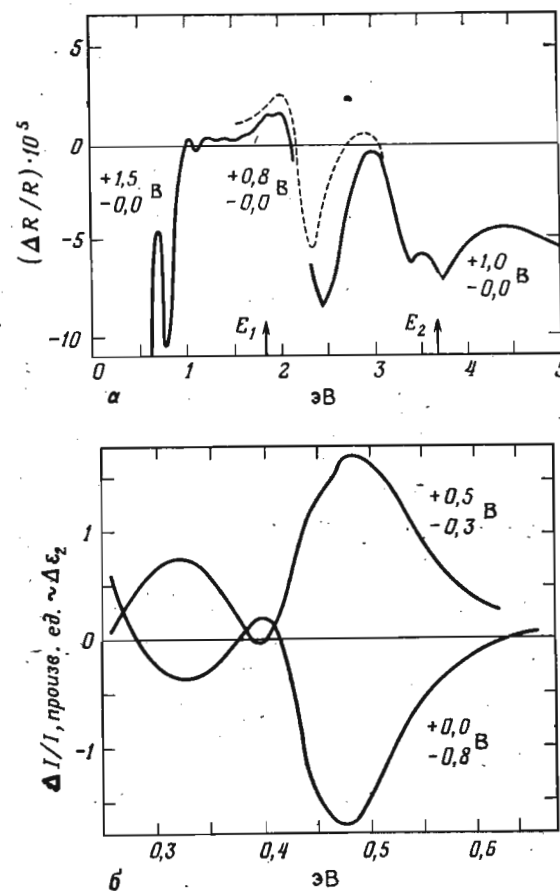
Эти переходы действительно являются аналогами переходов [111] в кристаллах со структурой цинковой обманки. Переходы B были приписаны [304] критической точке U вдоль линий $L-M$. Эти точки аналогичны направлениям $[\bar{1}11]$, $[1\bar{1}1]$, $[11\bar{1}]$ структуры цинковой обманки.

е. Электролитический метод. Соединения $A^{IV}B^{VI}$

Оптические параметры (фиг. 34) и зонная структура (фиг. 35) кристаллов этой группы (PbS , $PbSe$, $PbTe$, $SnTe$ и $GeTe$) обсуждались вкратце в § 9, б. На фиг. 131 приведены спектры электроотражения и электропоглощения эпитаксиальных пленок PbS ; легкость приготовления этих пленок и совершенство их кристаллической структуры [27] делают их очень удобными для оптических измерений. Для этих кристаллов проведены измерения электроотражения и электропоглощения как с положительным, так и с отрицательным смещением. Спектры очень существенно меняются при изменении знака смещения; знак ΔR может при этом измениться без изменения формы линии. Поскольку обычно эпитаксиальные слои наносятся на щелочногалоидные кристаллы, то при этих измерениях необходимо пользоваться неводными электролитами. Опыт показывает, что пропиленкарбонат является наиболее подходящим электролитом для этих материалов. При работе с монокристаллами можно пользоваться водными электролитами.

Фиг. 131, б еще раз иллюстрирует проблематичность выбора между эффектами Франца—Келдыша и подавления экситона, с которой мы уже сталкивались несколько раз: не так просто найти различие между уширенным пиком $\Delta\epsilon_2$ на фиг. 80 и пиком, обусловленным подавлением экситона, хотя узкий центральный пик и широкие крылья на фиг. 131 говорят в пользу последнего. Положения максимумов E_1 и E_2 на фиг. 34 указаны стрелками на фиг. 131; как видим, структура в спектре электроотражения появляется при тех же значениях энергии, что и в спектре обычного отражения. Пик E_1 в спектре электроотражения становится дублетом; при энергиях ниже энергии максимума E_2 наблюдается другой пик, отсутствующий в спектрах отражения. Изменение величины расщепления максимума E_1 в спектрах PbS и $PbSe$ говорит в пользу того, что этот дублет обусловлен спин-орбитальным взаимодействием. В соответствии с зонной схемой на фиг. 35 можно предположить, что этот дублет соответствует расщеплению $L_3(1)$ валентной зоны. Дублетная структура максимума E_2 хорошо видна на фиг. 131, а; эта структура была обнаружена ранее в спектрах обычного отражения в работе Белле [305].

В табл. XVIII даны значения энергий пиков электроотражения и электропоглощения, наблюдаемые в спектрах PbS , $PbSe$ и $PbTe$; для сравнения приводятся величины энергетических зазоров, переходам в которых приписывается наблюдаемая структура.



Фиг. 131. а — спектр электроотражения и б — спектр электропоглощения (вблизи края наименьшего энергетического зазора) кристалла PbS , полученные электролитическим методом [283].

На фиг. 132 показаны спектры электроотражения $SnTe$ и $GeTe$, полученные Аспнесом [306]. Основной пик около 5 эВ объясняется [306] сдвигом Бурштейна—Мосса переходов, в которых участвует высший максимум валентной зоны [307]. Элек-

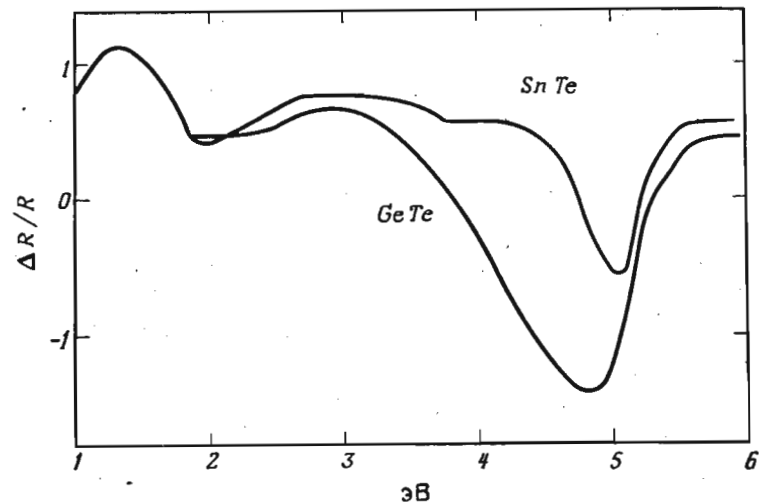
Таблица XVIII

Энергии (в эВ) пиков, наблюдаемых в спектрах электроотражения PbS, PbSe и PbTe, а также приписываемые им критические точки [168]

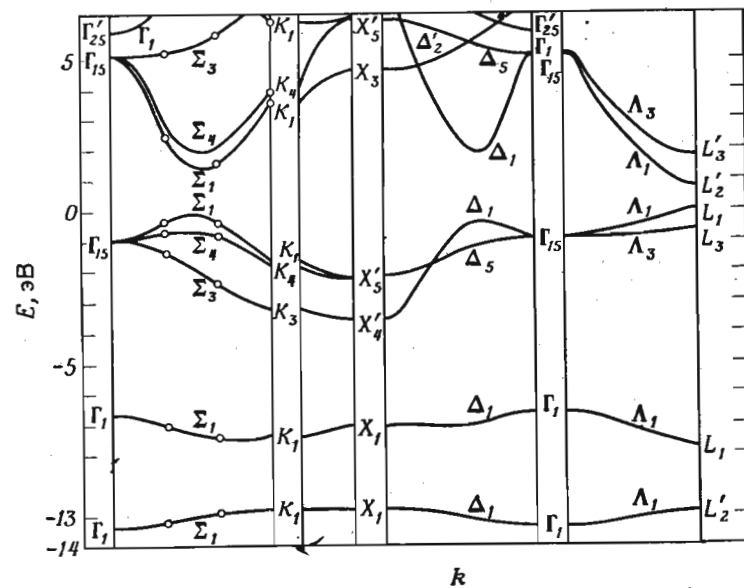
Переход	Пик	Тип критической точки	PbS	PbSe	PbTe
$L_1^6(2) \rightarrow L_2^{6'}(2)$	E_0^a , E_1^b	M_0	0,25	0,11	1,30
$\Sigma_1^5(3) \rightarrow \Sigma_1^5(4)$		M_1	1,48		1,62
$L_1^6(2) \rightarrow L_3^{6'}(1)$	E_1^a , E_0^b	M_0	1,72	1,48	0,21
$L_3^{45}(1) \rightarrow L_2^{6'}(2)$		$M_0 + M_1$	1,92	1,85	2,06
$L_3^6(1) \rightarrow L_2^{6'}(2)$	E_2^b	$M_0 + M_1$	2,00	2,00	2,50
$L_1^6(2) \rightarrow L_3^{45'}(1)$		M_0	2,25	2,00	1,46
$\Sigma_1^5(3) \rightarrow \Sigma_4^5(2)$		M_1	2,52		1,15
$\Sigma_4^5(1) \rightarrow \Sigma_1^5(4)$		M_1	2,85		2,60
$\Delta^6(4) \rightarrow \Delta^6(5)$		M_2	3,02	2,81	1,80
$L_3^{45}(1) \rightarrow L_3^{6'}(1)$		$M_0 + M_1$	3,37	3,19	0,98
$L_3^6(1) \rightarrow L_3^{6'}(1)$	E_2^a	$M_0 + M_1$	3,45	3,34	1,41
$\Sigma_3^5(1) \rightarrow \Sigma_1^5(4)$		M_1	3,84		3,90
$\Sigma_4^5(1) \rightarrow \Sigma_4^5(2)$		M_1	3,89		1,95
$L_3^{45}(1) \rightarrow L_3^{45'}(1)$		$M_0 + M_1$	3,94	3,68	2,21

a) PbS, PbSe.
b) PbTe.

трическое поле модулирует глубину слоя пространственного заряда, который в свою очередь модулирует ϵ_i посредством сдвига Бурштейна—Мосса. Соответствующими переходами, вероятно, будут переходы $\Sigma_1 - \Sigma_4$ (фиг. 133).



Фиг. 132. Спектры электроотражения SnTe и GeTe (Д. Е. Аспнес, неопубликованные данные).

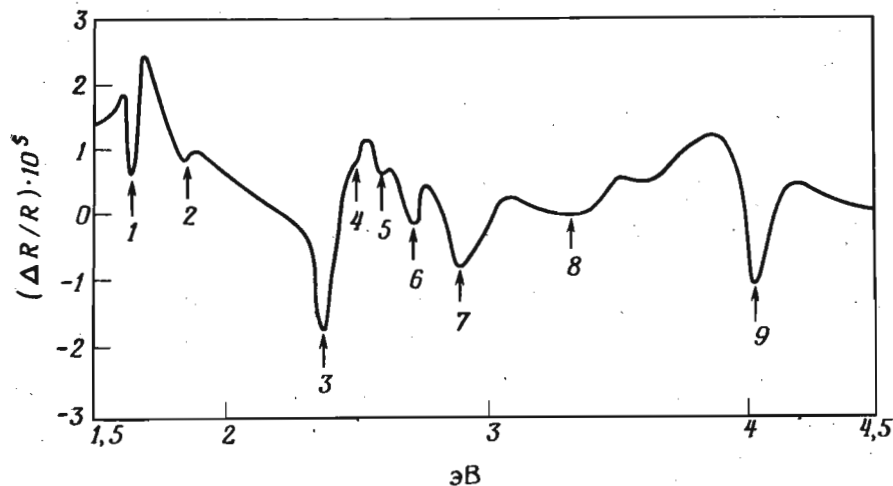


Фиг. 133. Зонная структура SnTe [307].

ж. Электролитический метод; соединения Mg_2Si , Mg_2Ge и Mg_2Sn

Перечисленные в заголовке кристаллы являются кубическими со структурой антифлюорита. Все они в большей или меньшей степени реагируют с водой; при работе с этими соединениями в качестве электролита удобно использовать пропиленкарбонат.

На фиг. 134 приведены спектры электроотражения Mg_2Ge [308]. Обнаруженные пики помечены цифрами 1—9 в порядке увеличения энергии. Спектры с аналогичными пиками и формами линий наблюдаются и для других двух кристаллов рассматриваемой группы [308].



Фиг. 134. Спектр электроотражения Mg_2Ge p -типа [308].

Решетка Бравэ этих кристаллов, так же как германия и цинковой обманки, является гранцентрированной кубической. Более того, элементарные ячейки двух групп изоэлектронны. Следовательно, надо ожидать сходства между зонными структурами кристаллов обеих групп, так как зоны свободных электронов Mg_2X и германия одинаковы. Однако пока еще нет надежных количественных расчетов зонной структуры Mg_2X : между двумя опубликованными расчетами [309, 310] есть существенные расхождения. Можно надеяться, что правильно расшифрованная структура, полученная из измерений электроотражения, будет использована в дальнейшем для определения точных зонных структур этих кристаллов любым из обычных методов, использующих параметризацию.

Сравнение спектра на фиг. 134 со спектрами кристаллов групп германия—цинковой обманки позволяет провести некоторые

простые аналогии. Структура 1—2 соответствует, по-видимому, структуре $E_0 - (E_0 + \Delta_0)$ германия (переходы при $k=0$). Расщепление пиков 1—2, равное 0,2 эВ, дает разумную величину в сравнении с аналогичным значением для германия (0,29 эВ); небольшое смешивание волновых функций Mg с волновыми функциями валентной зоны может уменьшить спин-орбитальное расщепление германия. Величина спин-орбитального расщепления 0,2 эВ была измерена Лоттом и Линчем [311] по поглощению при переходах между расщепленными валентными зонами в кристалле p -типа.

Можно далее предположить, что пики 3—4 соответствуют L -или Λ -переходам [максимумы $E_1 - (E_1 + \Delta_1)$ в германии], а пик 9 соответствует X -переходам (максимум E_2 в германии) или $L_3' \rightarrow L_3$ -переходам (E_1'). Пока мы не будем пытаться идентифицировать остальные максимумы. Положения всех пиков, наблюдаемых в спектрах электроотражения всех трех кристаллов этой группы (для Mg_2Pb измерения не проводились), указаны в табл. XIX совместно с положениями соответствующих максимумов, обнаруженных с спектрах отражения [312], и с положениями пиков в спектре ϵ_i , полученном в результате анализа Крамерса—Кронига [312] данных по отражению.

Таблица XIX

Энергии пиков, наблюдаемых в спектрах электроотражения [308] Mg_2Si , Mg_2Ge и Mg_2Sn , в сравнении со значениями энергии соответствующей структуры в спектрах R и ϵ_i [312]

Пик	Mg_2Si			Mg_2Ge			Mg_2Sn		
	R	ϵ_i	Электроотражение	R	ϵ_i	Электроотражение	R	ϵ_i	Электроотражение
1	2,17	2,18	2,27	1,67	1,7	1,64			
2						1,84			
3	2,75	2,70	2,51	2,57	2,57	2,37	2,12	2,12	1,96
			2,61						2,11
4						2,50	2,30	2,26	2,24
5						2,60			
6	2,85		2,78			2,71	2,50	2,45	2,48
7			3,05	3,00	2,90	2,88	2,73	2,63	2,70
8	3,33		3,28	3,47		3,31	2,96		2,96
9	4,04	3,80	3,80	4,19	4,07	4,03	3,61	3,50	3,60
10							4,06		3,89

3. Сегнето- и параэлектрические кристаллы

Как уже отмечалось в § 24, г, электрооптический эффект в этих материалах связан, по-видимому, почти исключительно

со смещениями ионов под действием поля. Основные доводы в пользу этого вывода таковы [249]:

1. При увеличении поля энергетические зазоры обычно увеличиваются.

2. Величина эффектов на несколько порядков больше, чем ожидается из теории Франца—Келдыша.

3. Сдвиги являются функцией только полной поляризации P (спонтанная плюс наведенная) независимо от температуры и поля, необходимого для создания поляризации.

4. Изменения энергетических зазоров пропорциональны P^2 для малых значений P .

Следовательно, в параэлектрической фазе и при данной температуре они пропорциональны E^2 , а не дробной степени E , как этого требует теория Франца—Келдыша.

Фрова и Бодди [247] исследовали электропоглощение параэлектрического KTaO_3 ниже наименьшего края поглощения; Гёвиллер [249] исследовал спектр электропоглощения BaTiO_3 при температурах выше и ниже точки Кюри ($T_c \approx 120^\circ\text{C}$). Коэффициент поглощения в области ниже края поглощения ω_0 этих кристаллов подчиняется правилу Урбаха [см. (26.1)]. Из выражения (26.1) получаем

$$\int_{\alpha(\xi)}^{\alpha(0)} \frac{d\alpha}{\alpha} = \lambda [\omega_0(\xi) - \omega_0(0)] = \lambda \Delta\omega_0(\xi). \quad (26.7)$$

Таким образом, сдвиг края поглощения $\Delta\omega_0$ можно вычислить из изменения коэффициента поглощения, полученного в модуляционных измерениях пропускания. На фиг. 135 показан сдвиг $\Delta\omega_0$, созданный полем $\xi = 2 \cdot 10^3 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$, приложенным к образцу BaTiO_3 с помощью полупрозрачного электрода (конфигурация, изображенная на фиг. 93, а). Для малых полей, использованных в этих измерениях, $\Delta\omega_0$ пропорционально ξ^2 , т. е. P^2 , выше T_c и пропорционально ξ ниже T_c благодаря наличию, кроме индуцированной поляризации $P_{\text{и}}$, также спонтанной поляризации $P_{\text{сп}}$:

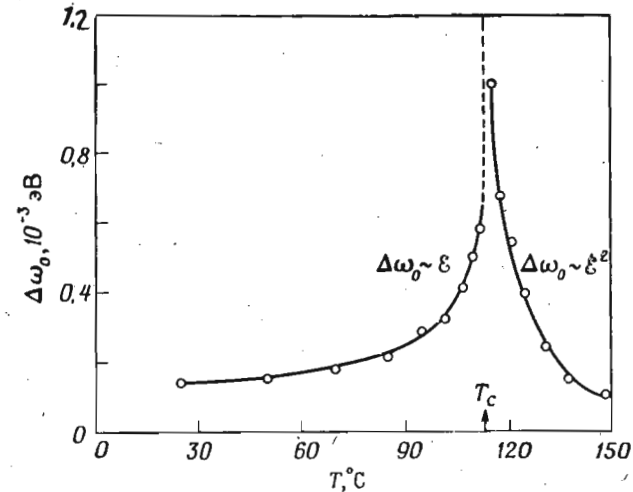
$$\Delta\omega_0 \sim (P_{\text{сп}} + P_{\text{и}})^2 \sim \begin{cases} \xi & \text{для } T < T_c, \\ \xi^2 & \text{для } T > T_c. \end{cases}$$

Гёвиллер [249] предложил описывать зависимость $\Delta\omega_0$ от поля в любом экспериментальном диапазоне следующим выражением:

$$\Delta\omega_0 = aP^2 + bP^4, \quad (26.8)$$

где $a = 0,24 \text{ эВ} \cdot \text{К}^{-2} \cdot \text{м}^4$ и $b \approx 3,4 \text{ эВ} \cdot \text{К}^{-4} \cdot \text{м}^8$ для BaTiO_3 . Выражение (26.8) объясняет также увеличение ω_0 для $\xi = 0$ при температурах ниже T_c как обусловленное спонтанной поляризацией.

Свойства рассматриваемых здесь материалов группы SrTiO_3 можно исследовать электролитическим методом: их можно сделать хорошо проводящими либо легированием, либо нагреванием в вакууме. По-видимому, эти кристаллы не обладают поверхностными состояниями, и, следовательно, постоянное смещение изменяет постоянный поверхностный потенциал. На фиг. 136 приводится спектр электроотражения KTaO_3 для двух значений постоянного смещения и малого модулирующего напряжения [247]. Интересно отметить, что для этих материалов блокирую-



Фиг. 135. Сдвиг поглощения, обусловленный полем $\xi = 2 \cdot 10^3 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ в BaTiO_3 , в зависимости от температуры ($T_c = 113^\circ\text{C}$) для поляризации $E \perp c$ [249].

щим является положительное смещение на образце. Постоянное поверхностное поле ξ_s было определено путем измерений емкости [см. равенство (25.7)]. Для проверки зависимости положения критических точек от поляризации поверхностная поляризация P_s определялась с помощью следующего выражения:

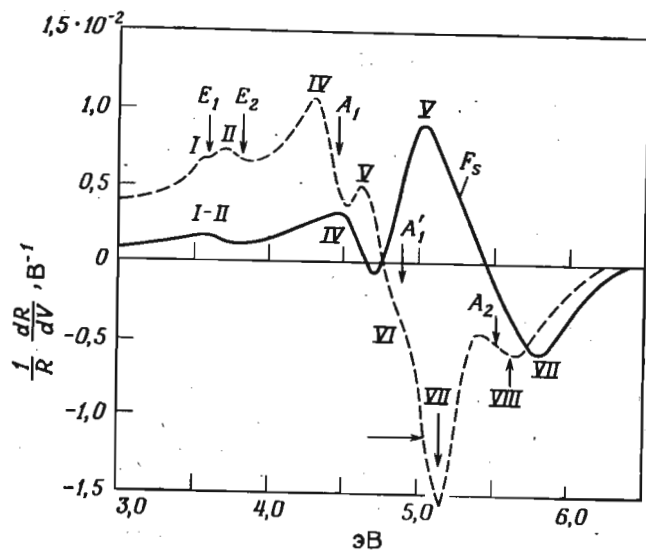
$$P_s = \frac{1}{4} \pi^{-1} \int_0^{\xi_s} (\epsilon - 1) d\xi_s, \quad (26.9)$$

где диэлектрическая проницаемость поверхностного слоя для поля ξ_s была найдена из поверхностной емкости C :

$$\epsilon = \frac{1}{2} \pi^{-1} \left[\frac{eN_s d (C^{-2})}{dV} \right]^{-1}. \quad (26.10)$$

Из выражения (26.10) можно определить концентрацию носителей на поверхности N_s для малых V , при которых ϵ является известной величиной, соответствующей малому полю.

Фрова и Бодди указывали, что кривые на фиг. 136 по форме напоминают производные от соответствующего спектра отражения: максимумам в спектре отражения соответствуют точки перегиба в спектре $\Delta R/R$. Интенсивность пика V на этом рисунке возрастает с увеличением \mathcal{E}_s за счет интенсивности пика IV, при этом расщепление IV—V также увеличивается. Это увеличение расщепления IV—V линейно зависит от P_s ; однако при $P_s=0$ линейность должна нарушиться. При измерении электро-



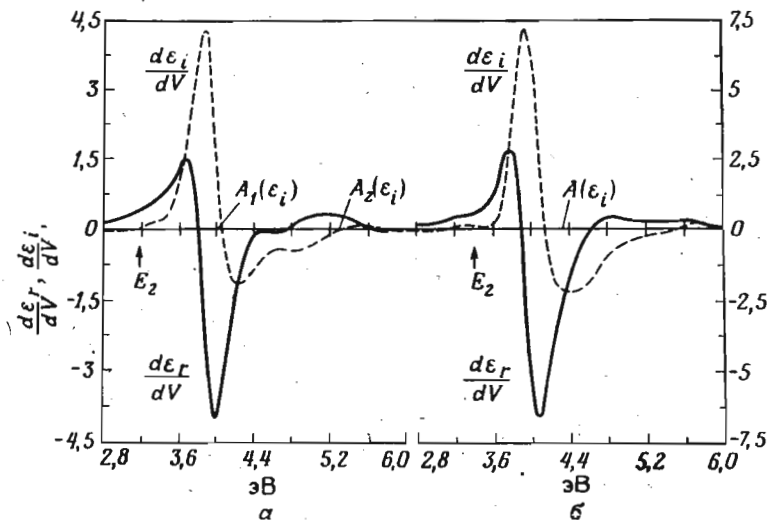
Фиг. 136. Спектр электроотражения от сколотой поверхности (100) кристалла KTaO_3 с $N=3,8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (легирование кальцием).

Принято, что положительное ΔR соответствует увеличению отражения с уменьшением поверхностного поля. $\mathcal{E}_s=2 \cdot 10^6 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ (сплошная линия) и $\mathcal{E}_s=3 \cdot 10^5 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ (пунктирная линия) [247].

отражения от поверхностей (111) или (110) никакого увеличения расщепления IV—V в зависимости от P_s не наблюдается. На основании этого можно приписать пики IV—V переходам в направлении [100]. Если взглянуть на зонную структуру SrTiO_3 [фиг. (90)], которая, видимо, сходна со структурой KTaO_3 , то можно предложить несколько возможных объяснений, например следующее: переходы из зоны X_5' (верхняя или нижняя) в X_3 или X_5 . Эта идентификация пока кажется наиболее подходящей.

Фрова и др. [248] исследовали спектр электроотражения рутила (TiO_2) для нескольких ориентаций поверхности перпендикулярно и параллельно тетрагональной оси (с). Наиболее интересным результатом этой работы является отсутствие больших

сдвигов критических точек в зависимости от поля, которые наблюдаются в спектрах материалов группы KTaO_3 . Исходя из этого, Фрова с сотрудниками [248] утверждают, что наблюдаемые эффекты это действительно эффекты Франца—Келдыша (§ 24, а) в критических точках с большим уширением. Однако для объяснения наблюдавшихся больших значений амплитуд модуляции поля должны иметь значительно большие величины, чем приложенные, особенно при больших значениях параметров уши-



Фиг. 137. Спектры $d\epsilon_r/dV$ и $d\epsilon_i/dV$ в ед. 10^{-2} В^{-1} для рутила при $\mathcal{E}=10^6 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$, полученные из данных по электроотражению путем анализа Крамерса—Кронига.

Измерения электроотражения проводились от поверхности (100), содержащей ось с. Данные приведены для $E \perp c$ (а) и для $E \parallel c$ (б). Стрелки указывают положения соответствующей структуры в ϵ_i [248].

рения, необходимых для объяснения наблюдаемых форм линий. Большие значения поля могут быть объяснены при учете поправок на внутреннее поле, которые могут стать значительными в случае материалов с большой диэлектрической проницаемостью; однако вопросы, связанные с этими поправками, лежат вне рамок теории, развитой в § 24, а.

На фиг. 137 приводится спектральная зависимость величин $d\epsilon_r/dV$ и $d\epsilon_i/dV$ (V — приложенное напряжение), полученная путем анализа Крамерса—Кронига данных по электроотражению для рутила [248]. Отражающая поверхность имела ориентацию (100), так что тетрагональная ось c лежала в этой поверхности. В зависимости от того, поляризован свет параллельно

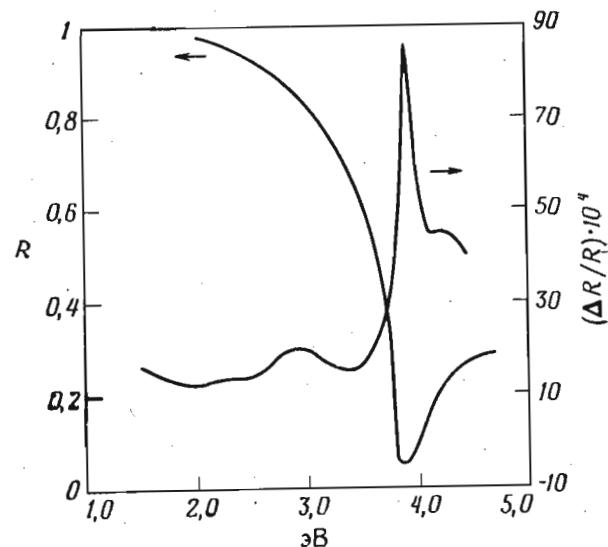
или перпендикулярно оси c , ожидалось проявление анизотропии, которая наблюдалась в обычном спектре отражения. На фиг. 137 для сравнения приводятся положения пиков (A_1, A_2, A) в ϵ_i (полученные из R путем анализа Крамерса—Кронига). Как уже указывалось при рассмотрении спектра $KTaO_3$, положения пиков в спектрах оптических параметров должны соответствовать точкам перегиба в соответствующих модуляционных спектрах.

Гэвиллер [249] сообщил об измерениях электроотражения на изолирующем $BaTiO_3$ с конфигурацией электродов по схеме на фиг. 93, *a*, но со светом, падающим на поверхность образца, свободную от электрода.

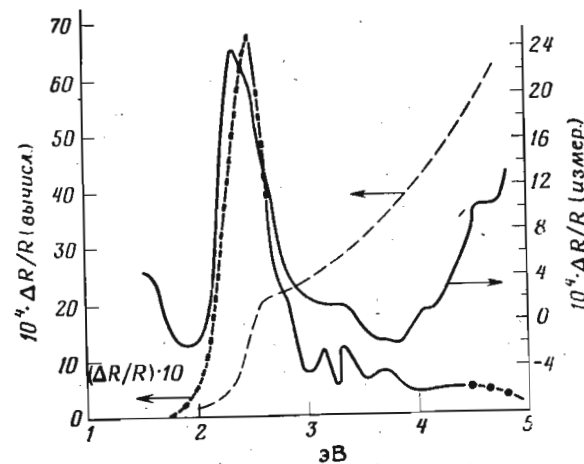
и. Металлы

Длина дебаевского экранирования в металлах имеет величину порядка 1 \AA ; следовательно, можно ожидать, что наведенные электрические поля при конфигурации, используемой в методе поля, будут проникать в металл на величину, меньшую межатомного расстояния. Поэтому возможные оптические эффекты при экспериментах, использующих модуляцию полем, нельзя, видимо, описывать на основе зонной структуры в объеме металла.

Несмотря на то что пространственная область высоких полей очень мала, тем не менее из-за наличия сильных полей могут иметь место измеримые модуляционные эффекты. Фейнлейб [313] сообщает об измерениях спектров электроотражения серебра и золота, проведенных электролитическим методом. Его результаты для серебра показаны на фиг. 138. Резкий пик около 4 эВ соответствует минимуму отражения, который обусловлен комбинацией плазменного края и междузонного края $L_{32} \rightarrow L_{2'}$ (фиг. 40). Фейнлейб объясняет полученные спектры электроотражения модуляцией действительного коэффициента преломления электролита. Эта модуляция, по-видимому, будет возникать в слое Гюй из-за смещений ионов под действием поля. Модельный расчет этого эффекта, проведенный Простаком и Хансеном [314], показывает, что пик на фиг. 139 нельзя объяснить отражением тонкого слоя электролита, диэлектрическая проницаемость которого изменяется в зависимости от приложенного поля. Эти выводы иллюстрируются на фиг. 139 для золота. Пик, обнаруженный Фейнлейбом в спектре электроотражения, не может быть подогнан под расчетную кривую, полученную в предположении модуляции n_r в слое электролита (пунктирная кривая). Пик правильной формы можно получить, если рассматривать модуляцию оптических параметров очень тонкого металлического слоя. В модели, использованной для расчетов штрих-пунктирной кривой на фиг. 139 [314, 315], предполагается, что модуляция



Фиг. 138. Спектр электроотражения серебра [313]. Приводится также спектр отражения того же образца в воздухе.



Фиг. 139. Электроотражение золота (сплошная кривая) [313] в сравнении с расчетными кривыми [314].

Пунктирная кривая соответствует модуляции слоя электролита толщиной 100 \AA , точечная кривая — модуляции слоя металла толщиной $1,5 \text{ \AA}$.

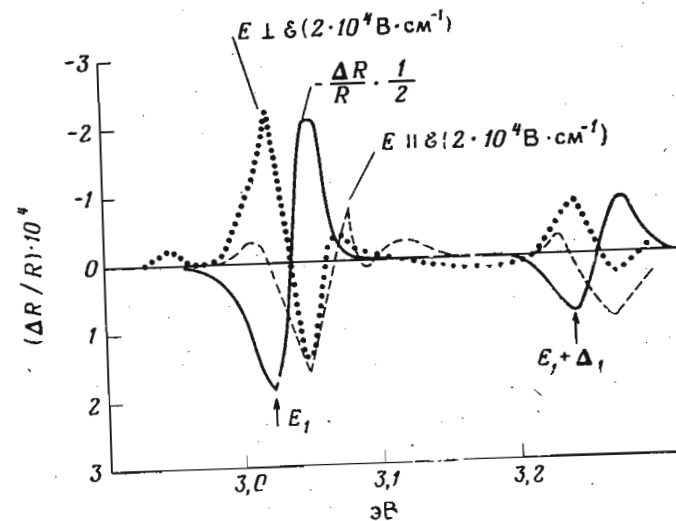
параметров металла заключается в сдвиге по энергии спектрального распределения действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости металла на 0,1 эВ. Предполагается также, что толщина модулируемого поверхностного слоя в металле равна 1,5 Å. Тогда как экспериментальный пик около 2,5 эВ хорошо описывается при учете модуляции оптических параметров металла, возрастание $\Delta R/R$ выше 4 эВ говорит тем не менее о вкладе в наблюдаемый спектр и от модуляции параметров электролита (пунктирная кривая).

Несколько иной метод измерения электроотражения металлов был предложен Стадлером [316]. Путем напыления металлических электродов на тонкую сегнетоэлектрическую пластинку изготовлялся конденсатор. Поле, приложенное к такому конденсатору, ориентирует сегнетоэлектрические домены, кристалл приобретает поляризацию P . В результате возникает заряд $\sigma = \epsilon/4\pi + P$, приходящийся на единичную поверхность электрода; этот заряд может достигать величины $10^8 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ и создает поля того же порядка на поверхности металла на контакте с сегнетоэлектриком. Эти поля сравнимы с полями, получаемыми при использовании электролитической методики, для приложенного напряжения 1 В. Оптические свойства поверхности тонкой металлической пленки, находящейся в контакте с сегнетоэлектриком, исследуются путем измерения отражения от свободной поверхности металла; так как металлический электрод очень тонкий, оптические параметры поверхности, находящейся в контакте с сегнетоэлектриком, влияют на отражение от свободной поверхности.

к. Электроотражение изоляторов

Для GaAs [258, 317], ZnS, ZnSe и CdS [256] были проведены измерения электроотражения с конфигурациями упаковки образца, изображенными на фиг. 93, в, г. Такие же измерения проводились на полуизолирующем (легированном золотом) кремнии при 77 К [317]. На фиг. 140 показаны спектры электроотражения двух поверхностей GaAs: (100) (Форман и др. [317]) и (111) (Рен и Кайзер [258]). В спектре отражения от поверхности (100) не обнаружено никаких поляризационных эффектов. В спектре отражения по поверхности (111) наблюдается сильная зависимость структуры E_1 , $E_1 + \Delta_1$ от поляризации. Максимумы E_0 , не показанные на фиг. 140, не обнаруживают значительных поляризационных эффектов. Отсутствие таких эффектов для максимумов E_1 , $E_1 + \Delta_1$ для поверхности (100) в противоположность поверхности (111) является очень существенным аргументом в пользу того, что эти максимумы соответствуют критическим точкам, лежащим в направлении [111]. Согласно теории

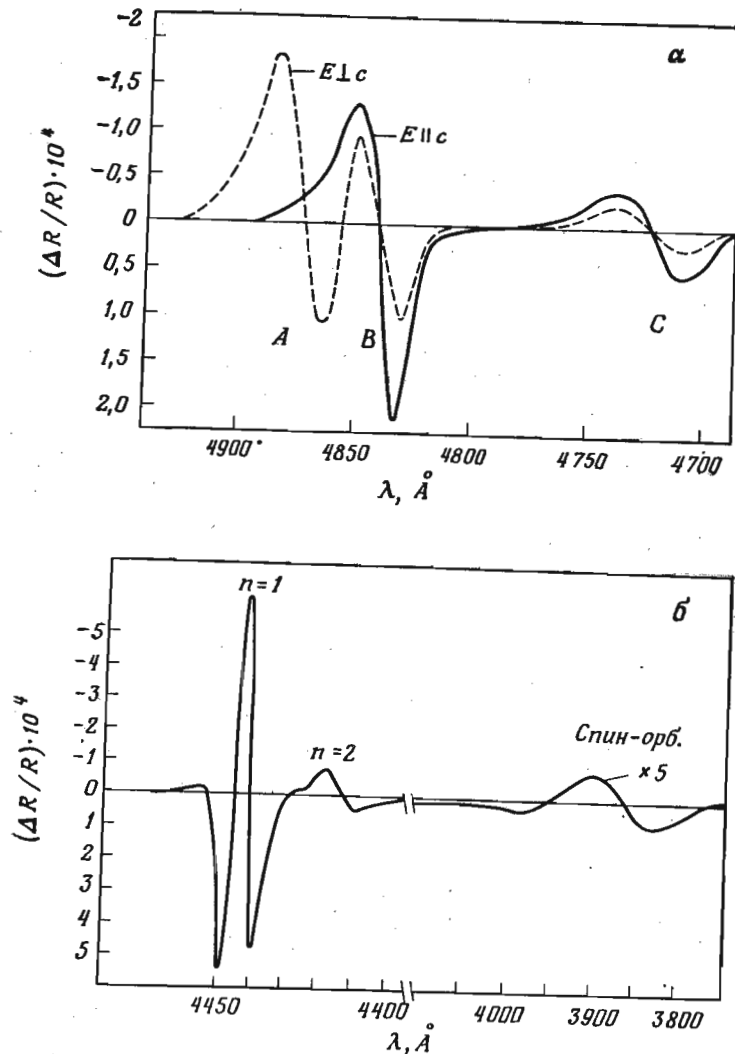
Франца—Келдыша прямых разрешенных междузонных переходов, приведенной в § 23, а, для переходов [111] не следует ожидать анизотропии, если направление вектора ϵ совпадает с направлением [001], однако анизотропия должна появиться, если поле направлено вдоль [110] или [111]. Мы безуспешно пытались сопоставить результаты Рена и Кайзера с соответствующими суммами электрооптических функций F и G . Для этой цели был бы весьма полезен анализ Крамерса—Кронига, но он пока еще не проведен.



Фиг. 140. Спектр электроотражения в области переходов E_1 и $E_1 + \Delta_1$ для поверхности (100) GaAs при 77 К (сплошная линия) [317] и для поверхности (111) (пунктирная линия — $E \parallel [110]$, точечная линия — $E \perp [110]$; поле ϵ направлено вдоль $[110]$) [258].

Спектр E_0 для поверхности [100] кристалла GaAs [258, 317] обнаруживает по крайней мере четыре осцилляции. Попытка подогнать их с помощью электрооптических функций (в данном случае G) сталкивается с проблемами, о которых уже говорилось в § 26, б и г. Поэтому для количественной интерпретации формы линии E_0 необходимо, по-видимому, включать экситонные эффекты.

На фиг. 141 показаны два типа спектров электроотражения экситонов в области наименьшего края поглощения соединений $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$. Правила отбора для пиков А, В, С кристаллов со структурой вюрцита отчетливо проявляются на фиг. 141, а; пик А разрешен только для $E \perp c$. Пики А—В, не разрешенные



Фиг. 141. *a* — спектр электроотражения экситонных пиков в окрестности нижнего края гексагонального CdS при 77 К для плоскости ac с $\mathcal{E} \parallel a$ и $\mathcal{E} \sim 1,8 \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$; *б* — спектр электроотражения экситонных пиков в окрестности нижнего края кубического ZnSe при 77 К для сколотой поверхности с $\mathcal{E} = 2 \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ [250].

в спектре CdSe для $E \perp c$ при комнатной температуре (фиг. 129), хорошо разрешаются для CdS при температуре жидкого азота.

Интересно прокомментировать различие в формах линий пиков в спектрах на фиг. 141, *a* и *б*. Пики на фиг. 141, *a* имеют форму ϵ_r , обусловленную экситонами [$F_1(W)$, фиг. 50], и, следовательно, можно думать, что этот спектр соответствует полному разрушению экситонов электрическим полем. Прикладываемые поля ($\sim 2 \cdot 10^5 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$) действительно достаточно большие, чтобы полностью ионизовать экситоны (в соответствии с выводами § 24, в). Однако величина наблюдаемого сигнала $\Delta R/R$ ($\sim 10^{-4}$) свидетельствует против этого вывода, поскольку экситоны вносят изменение в R порядка 30%. Мы должны поэтому заключить, что поле на поверхности образца значительно меньше номинального $1,8 \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$. Это может иметь место благодаря поверхностной проводимости или фотопроводимости, однако точно механизм этого явления неизвестен. Следовательно, спектр на фиг. 141, *a* должен быть дифференциальным. На основании соотношений (17.3) и фиг. 50 можно считать, что мы имеем дело с дифференциальным спектром уширения экситонов (§ 24, в).

В спектре на фиг. 141, *б* есть линии, формы которых качественно сходны с формой функции F'_1 на фиг. 50, так что можно заключить, что эти спектры обусловлены главным образом сдвигом экситонных линий под действием поля. Интересно отметить, что крылья с обеих сторон пика $n=1$ значительно сильнее, чем крылья на фиг. 50. Более сильные крылья могли бы появиться в спектре производной от ϵ_r , если бы форма экситонных линий была гауссова, а не лоренцева [318].

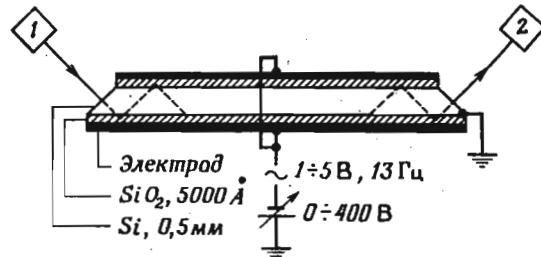
л. Другие оптические модуляционные измерения

Харрик [319] предложил производить модуляцию отражения полупроводника электрическим полем в условиях полного отражения. Как хорошо известно, коэффициент отражения при полном отражении меньше 1, если имеется некоторое поглощение ($n_i \neq 0$). Уменьшение коэффициента отражения, обусловленное поглощением, наибольшее, если угол падения близок к критическому. Эффект можно усилить, если заставить световой пучок совершать многократные полные отражения под углом падения, близким к критическому. Соответствующая схема приведена на фиг. 142.

Поглощенную часть света (n_i) на отражающей поверхности можно затем модулировать в конфигурации эффекта поля [или методом конденсатора (как показано на фиг. 142), или с помощью электролитического метода]. Электрическое поле производит

значительную модуляцию света, прошедшего через конструкцию, изображенную на фиг. 142. Увеличению коэффициента экстинкции n_i соответствует уменьшение интенсивности прошедшего света. Этот модуляционный метод применим только в области прозрачности образца (n_i мало), т. е. ниже наименьшего края поглощения полупроводника. Он, следовательно, должен быть полезен при изучении внутризонных переходов (эффекты свободных носителей) в полупроводниках, примесного поглощения (с примесного уровня на примесный уровень, с примесного уровня в зону) и поверхностных состояний [319, 320]. В полное отражение могут вносить вклад следующие механизмы:

1) переходы из валентной зоны в свободные поверхностные состояния;



Фиг. 142. Схематическое изображение конструкции, применяемой для электромодуляции при полном отражении [319].

1 — монохроматор, 2 — фазово чувствительный детектор.

2) переходы из заполненных поверхностных состояний в зону проводимости;

3) поглощение свободных электронов в поверхностном слое;

4) поглощение свободных дырок в поверхностном слое;

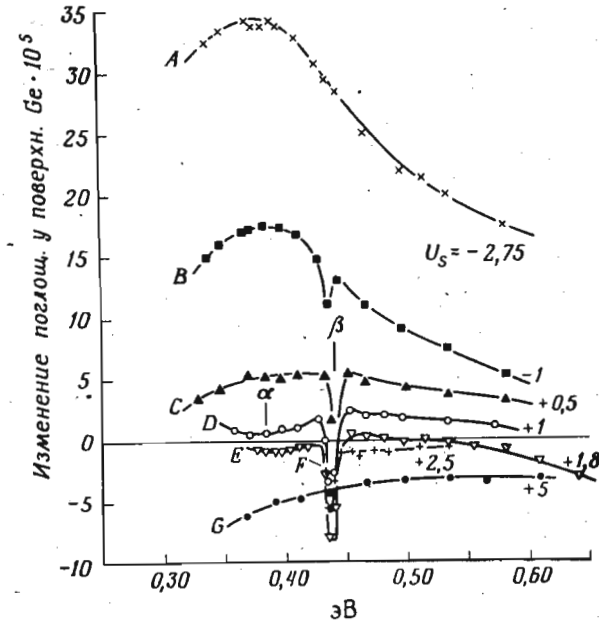
5) переходы между различными валентными зонами (поверхности p -типа);

6) переходы между различными зонами проводимости (поверхности n -типа).

Все вышеперечисленные эффекты могут создавать электрооптическую модуляцию либо за счет модуляции полем плотности носителей, либо за счет смешивания волновых функций (подобно эффекту Франца—Келдыша). Поскольку плотность носителей на поверхности очень сильно меняется под действием приложенного поля, то можно думать, что этот последний эффект будет доминировать в наблюдаемых спектрах.

На фиг. 143 приводятся спектры германия (20 Ом·см, n -тип), полученные методом электроотражения при полном отражении [320]. Различные кривые соответствуют различным значениям поверхностного потенциала ($U_s = e\phi_s/kT$ — приведенный поверх-

ностный потенциал), которые получаются при изменении состава окружающего газа (смеси $O_3 - O_2$, O_2 и $O_2 - H_2O$). Для больших отрицательных значений U_s ($U_s = -2,75$) поверхность приобретает проводимость p -типа, и в модуляционном спектре наблюдаются переходы между валентными зонами (механизм 5). Для больших положительных значений U_s ($U_s = +5$) поверхность приобретает проводимость n -типа, и в модуляционном спектре



Фиг. 143. Спектр оптического поглощения при модуляции полем, полученный с помощью устройства, изображенного на фиг. 142 (полное отражение).

Разные кривые соответствуют различным поверхностным потенциалам, изменение которых достигается изменением атмосферы, окружающей образец [320].

проявляется поглощение ($\sim \omega^{-2}$) свободных носителей (механизм 3). В спектрах, соответствующих промежуточным значениям поверхностного потенциала, появляются два пика (α и β) при 0,38 эВ (широкий) и 0,44 эВ (узкий). Эти пики приписываются [320] переходам из занятых поверхностных состояний в зону проводимости.

Вонг с сотрудниками [273] предложил интересный метод исследования спектров электроотражения полупроводников. Поле в слое пространственного заряда модулируется прерывистым белым светом от интенсивного источника при скользящем падении. Монохроматический свет от спектрометра отражается при

нормальном падении, и отраженный сигнал, модулированный синхронно с частотой прерывания белого света, детектируется обычным способом. В этом методе отсутствуют температурные ограничения и ограничения по длине волны, присущие обычным методикам измерения электроотражения. Практически достигаемая чувствительность, которая является функцией фотопроводимости образца, по-видимому, меньше, чем чувствительность, получаемая электролитическим методом или методом Серафина. Измерения по этому методу, известному как *фотоотражение*, были осуществлены [273] на образцах Ge, CdS и ZnTe.

Другой метод, устраняющий ограничения по длине волны, использует вращение образца и называется ротоотражением [274]. Этот метод можно применять для исследования кубических материалов, обладающих поверхностными состояниями, и при использовании для отражения поверхностей, отличных от (111) и (100): поверхностное поле в слое пространственного заряда, всегда присутствующее, если кристалл обладает поверхностными состояниями (за исключением случая плоских зон), создает оптическую анизотропию поверхности. Измерить эту анизотропию можно путем измерения отражения линейно поляризованного света при нормальном падении, вращая образец вокруг нормали к поверхности. В отраженном пучке появляется компонента, модулированная с частотой, равной двойной частоте вращения, и обусловленная разницей интенсивностей двух нормальных мод отраженного света. Измерения такого типа были проведены на кремнии [274] для поверхности (110); наблюдалась структура, связанная с максимумами E'_0 и E_2 этого кристалла¹⁾.

¹⁾ В работе [460] предлагается оригинальный метод получения модулированного сигнала, основанный на периодическом сканировании светового пучка по «чистому» и по легированному образцам исследуемого кристалла. Модуляция возникает благодаря тому, что в спектре легированного образца положения пиков, соответствующих переходам в критических точках, смещены по отношению к соответствующим пикам в спектре «чистого» образца и, кроме того, плотность состояний для легированного кристалла оказывается более размытой. — *Прим. перев.*

МОДУЛЯЦИОННЫЕ МЕТОДИКИ И ЗАВИСИМОСТЬ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ ОТ СТАТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

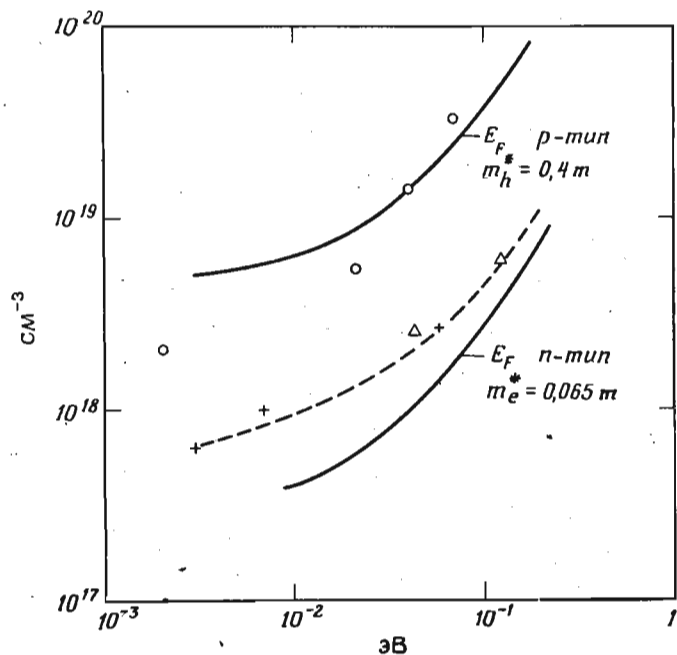
§ 27. ВВЕДЕНИЕ. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ЛЕГИРОВАНИЯ

В предыдущих главах был рассмотрен ряд модуляционных методов, используемых для определения производных от энергетических зазоров по параметру модуляции. В гл. VII, например, данные, полученные модулированием напряжения, использовались для нахождения отношения деформационного потенциала сдвига к гидростатическому. Однако из-за трудности определения точных значений амплитуды модуляции часто оказывается более удобным использовать модуляционную методику для заострения особенностей оптических спектров и затем исследовать зависимость этих модуляционных спектров от внешних статических параметров. Этот метод обладает также тем преимуществом, что дает возможность проводить исследования при больших значениях внешних параметров, которые вызывают уже нелинейные изменения зонной структуры. В качестве примера можно упомянуть сильное магнитное поле, которое полностью изменяет природу оптических спектров, вызывая появление квантовых уровней Ландау. В этом случае модуляционную методику можно применить для усиления магнитооптической структуры, обусловленной квантованием Ландау. Были проведены измерения отражения [69] (магнитопьезоотражение) и поглощения [194] (магнитопьезопоглощение) в сильном магнитном поле с модуляцией напряжения. Проводились также измерения электроотражения в сильном магнитном поле [271].

Некоторые модуляционные методы применялись в комбинации со статическим одноосным напряжением. Балслев [67, 189, 321] провел измерения пропускания [67] с модуляцией длины волны при статическом одноосном сжатии и измерения отражения с модуляцией напряжения при статическом одноосном сжатии. Поллак с сотрудниками [322, 323] сообщил об измерениях электроотражения при одноосном статическом сжатии.

Резкая оптическая структура, получаемая модуляционными методами, обычно не размывается при исследовании двойных или псевдодвойных твердых растворов. Следовательно, большая часть модуляционных методов, описанных в предыдущих главах, может быть использована для исследования зависимости энергетических зазоров таких твердых растворов от их состава.

Известны данные по электроотражению для следующих систем: GaAs—GaP [190], GaAs—InAs [324] и Ge—Si [325]. В предыдущих главах сообщалось об определении температурных коэффициентов энергетических зазоров с помощью модуляционных методов (за исключением термомодуляции); например, температурный коэффициент пика E'_0 для кремния был измерен из спек-



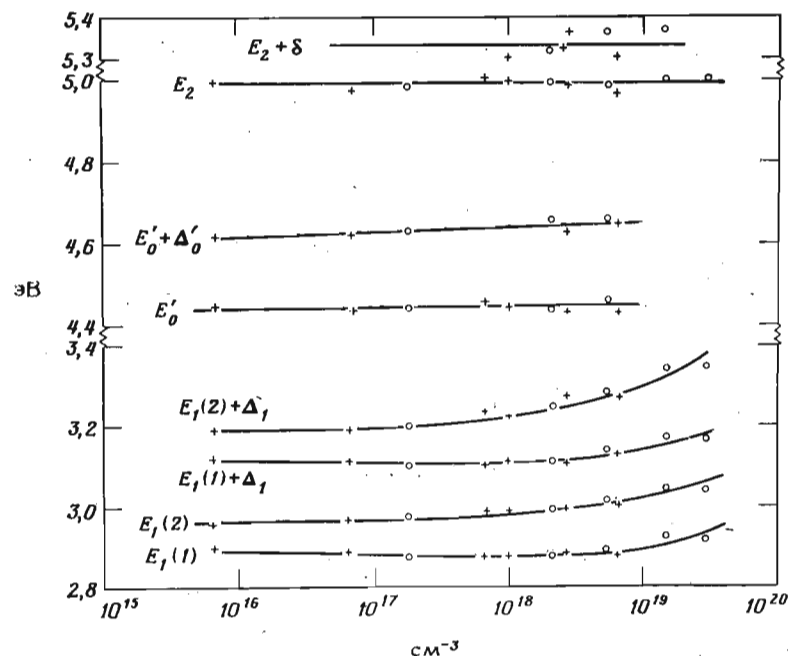
Фиг. 144. Сдвиги Бурштейна—Мосса края E_0 [p -тип (○) и n -тип (+)] и края $E_0 + \Delta_0$ [n -тип (Δ)] в спектре GaAs при 297 К, наблюдаемые методом электроотражения.

Сплошная кривая рассчитана с учетом поправок на непараболичность для материала n -типа (для материала p -типа эти эффекты не учитываются) (см. текст) [71].

тра электроотражения (§ 26, г). В работе [71] сообщается об исследовании электролитическим методом влияния примесей на пики электроотражения для GaAs; для пиков E_0 и $E_0 + \Delta_0$ в спектре сильно легированного GaAs n -типа и для пика E_0 в спектре GaAs p -типа наблюдаются большие сдвиги Бурштейна—Мосса. Эти сдвиги (фиг. 144) обусловлены заполнением дна зоны проводимости или верха валентной зоны для материалов n - или p -типа соответственно. Приведенная на фиг. 144 расчетная кривая (сплошная линия) для материала n -типа получена с учетом эффектов непараболичности [206]. Расчетная кривая для мате-

риала p -типа представляет сдвиг уровня Ферми в валентной зоне. Согласие между рассчитанным сдвигом и наблюдаемым говорит в пользу того, что в материале p -типа высокой степени легирования пик E_0 обусловлен в основном непрямыми переходами с уровня Ферми в валентной зоне на дно зоны проводимости.

На фиг. 145 приводятся графики зависимости от легирования положения различных пиков, наблюдаемых в спектре электроот-

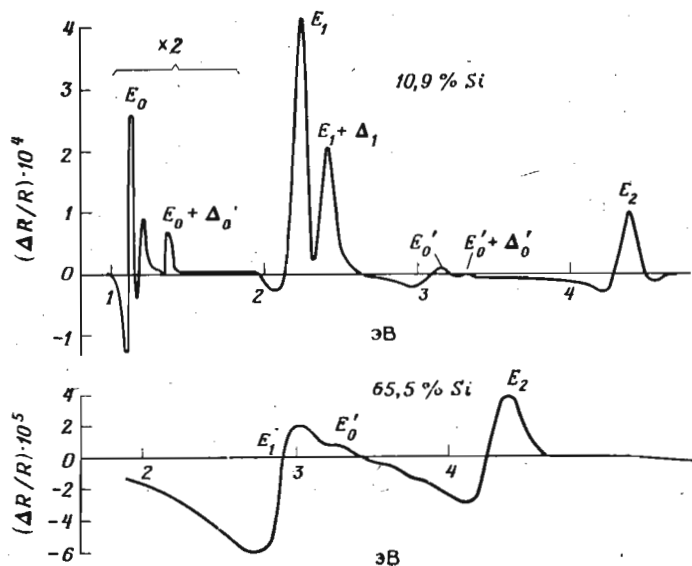


Фиг. 145. Зависимость положений по энергии пиков электроотражения GaAs от степени легирования при 297 К [p -тип (○) и n -тип (+)] [71].

ражения GaAs выше E_0 и $E_0 + \Delta_0$ [71]. Наблюдается слабая зависимость от легирования; исключением являются пики E_1 — $(E_1 + \Delta_1)$ [для каждого из пиков E_1 — $(E_1 + \Delta_1)$ приведены энергии двух осцилляций (1) и (2)]. Высокоэнергетические осцилляции (2) пиков E_1 — $(E_1 + \Delta_1)$ при легировании сдвигаются больше, чем низкоэнергетические осцилляции (1); это можно объяснить [71] тем, что соответствующие энергетические зазоры располагаются ближе к компоненте (1), чем к компоненте (2). В спектре электроотражения германия p -типа с концентрацией дырок $2,4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ наблюдались [71] пики E_1 , $E_1 + \Delta_1$, E'_0 и E_2 .

§ 28. ЭЛЕКТРООТРАЖЕНИЕ БИНАРНЫХ И ПСЕВДОБИНАРНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

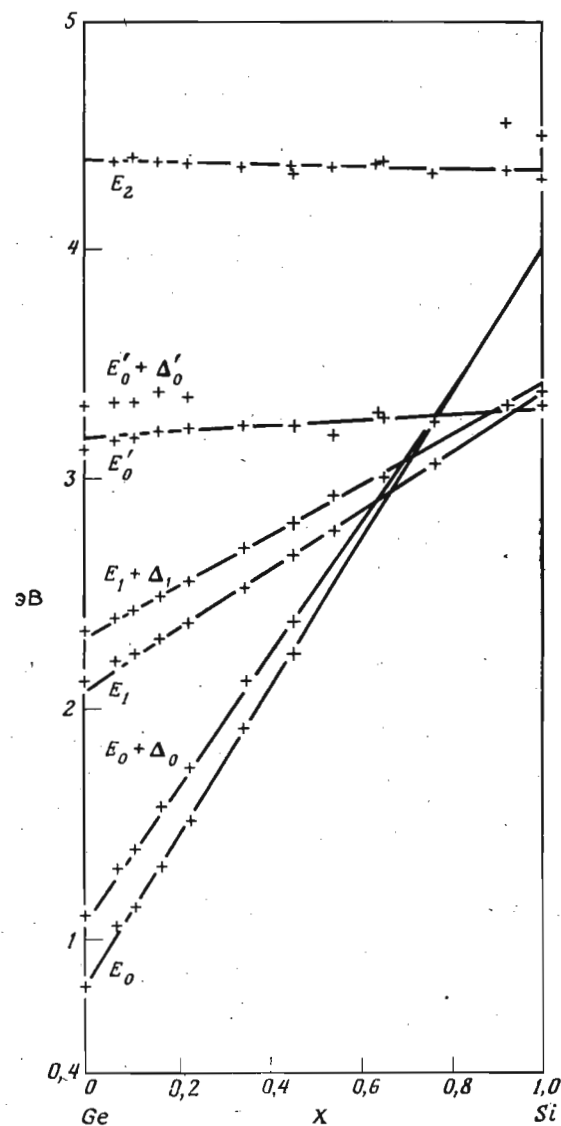
На фиг. 146 показаны спектры электроотражения двух твердых растворов германий—кремний при комнатной температуре [325]. Спектр образца, богатого германием (10,9 ат. % Si), почти такой же резкий, как и спектр чистого германия, и обнаруживает все максимумы, характерные для чистого материала. Как показано на фиг. 147, пики $E_0 - (E_0 + \Delta_0)$ могут быть прослежены до составов с количеством кремния около 46 ат. %. При



Фиг. 146. Спектры электроотражения двух образцов твердых растворов Ge—Si [325].

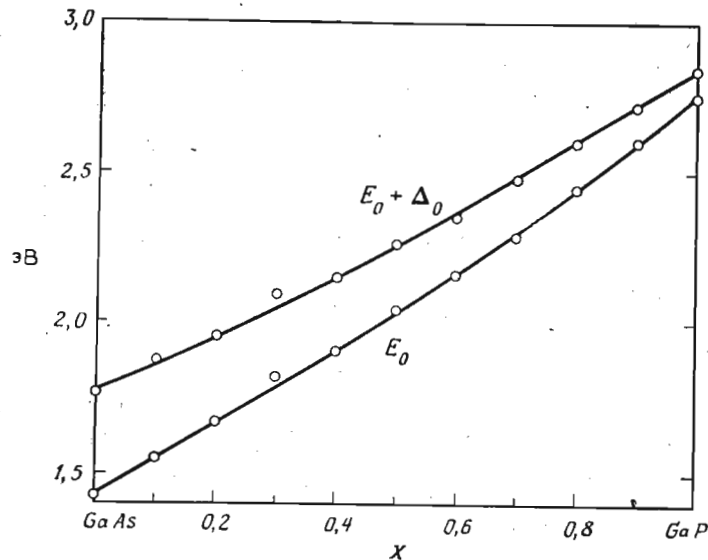
более высоких концентрациях кремния эти пики начинают смешиваться с пиками E_1 , $E_1 + \Delta_1$ и E_0' . Путем линейной экстраполяции значений энергии пика E_0 можно получить предположительное значение энергетического зазора $\Gamma_{25'} - \Gamma_{2'}$ для кремния. На основе линейной зависимости E_0 для составов с содержанием кремния меньше 46 ат. %, полученной методом наименьших квадратов, находим значение $E_0(\text{Si}) = 3,99 \pm 0,02$ эВ. Эта величина может быть несколько больше, если выражение, описывающее изменение E_0 в зависимости от концентрации, имеет небольшой квадратичный член (см. ниже).

Пики $E_1 - (E_1 + \Delta_1)$ на фиг. 147 явно расщеплены вплоть до составов с концентрацией кремния 55 ат. %. По мере приближения к составу со 100% Si наблюдаются суперпозиция пиков



Фиг. 147. Зависимость положений по энергии пиков электроотражения для системы твердых растворов Ge—Si от концентрации компонент [325].

E_1 , $E_1 + \Delta_1$, E'_0 и $E'_0 + \Delta'_0$: зоны должны быть параллельны в большой области k -пространства, что и предполагалось при расчетах зонной структуры [163, 166]. Расщепление Δ'_0 наблюдается до составов с содержанием кремния 25 ат.%; расщепление пика E_2 , обнаруживаемое в спектре чистого кремния, наблюдается также для состава с содержанием кремния 92%.



Фиг. 148. Изменение наименьшего энергетического зазора E_0 и его отщепленной спин-орбитальным взаимодействием компоненты $E_0 + \Delta_0$ в зависимости от состава для системы $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$.

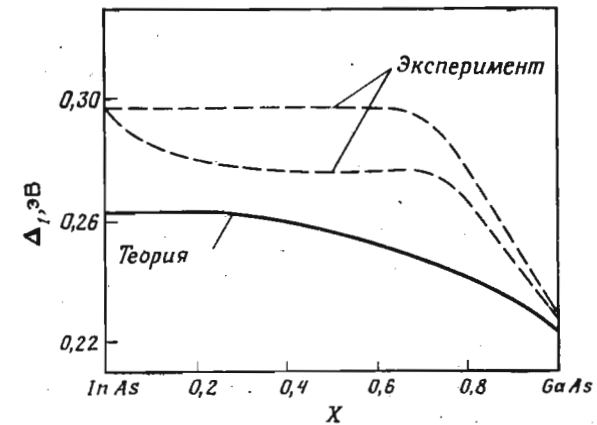
Точки соответствуют экспериментальным данным. Сплошная кривая представляет подгонку методом наименьших квадратов с помощью выражения $E_0 = (0,210x^2 + 1,091x + 1,441)$ эВ и $E_0 + \Delta_0 = (0,182x^2 + 0,884x + 1,776)$ эВ [190].

Были измерены спектры электроотражения двух псевдобинарных систем твердых растворов соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ ($\text{GaAs}-\text{GaP}$ [190] и $\text{GaAs}-\text{InAs}$ [324]). Пики E_0 и $E_0 + \Delta_0$ в спектрах твердых растворов $\text{GaAs}-\text{GaP}$ (аналогичные пики для системы $\text{GaAs}-\text{InAs}$ не были исследованы) изменяются с изменением состава x по слабо нелинейному закону (фиг. 148). Эта нелинейность может быть описана приблизительно следующей квадратичной зависимостью:

$$\begin{aligned} E_0 &= (0,210x^2 + 1,091x + 1,441) \text{ эВ}, \\ E_0 + \Delta_0 &= (0,182x^2 + 0,884x + 1,776) \text{ эВ}, \end{aligned} \quad (28.1)$$

и объясняется [137] флуктуациями потенциала, которые надо прибавить к среднему периодическому виртуальному кристалли-

ческому потенциалу. На фиг. 149 показано изменение Δ_1 с концентрацией для системы твердых растворов $\text{GaAs}-\text{InAs}$, полученное из измерений электроотражения. Экспериментальные кривые (пунктирные) соответствуют двум различным интерпретациям форм линий. В каждом из двух случаев изменение в зависимости от концентрации очень нелинейно. Аналогичные результаты были получены для расщепления Δ_1 системы $\text{GaAs}-$



Фиг. 149. Изменение Δ_1 с изменением состава для системы твердых растворов $\text{Ga}_x - \text{In}_{1-x}\text{As}$.

Пунктирные кривые получены из эксперимента и соответствуют двум различным интерпретациям экспериментальных форм линий [324]. Сплошная кривая рассчитана k - p -методом (Дж. Барбер, неопубликованные данные).

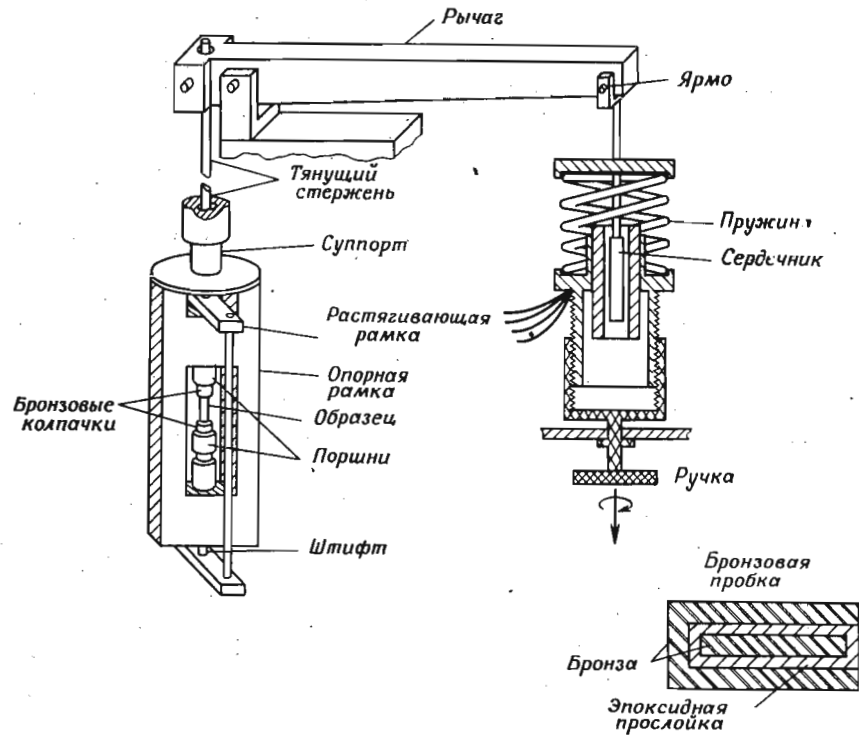
GaP . Эти нелинейности можно предположительно объяснить [190] скольжением критической точки Λ , в которой осуществляются переходы $E_1 - (E_1 + \Delta_1)$ в k -пространстве в направлении [111]; расчеты, проведенные k - p -методом [326], с параметрами, полученными усреднением параметров GaAs и InAs с весом, пропорциональным их концентрации, дают сплошную кривую на фиг. 149. Эта теоретическая кривая обнаруживает нелинейность изменения Δ_1 , обусловленную упомянутым выше скольжением критической точки.

§ 29. ИЗМЕРЕНИЯ С ОДНООСНЫМ НАПРЯЖЕНИЕМ

а. Методика создания напряжения

Во всех экспериментах, в которых модуляционная оптическая методика применяется для исследования свойств образцов, находящихся под одноосным статическим напряжением, напряжение

к образцу прикладывается способом, аналогичным способу Кеваса и Фрише [327]. На фиг. 150 показаны детали типичной аппаратуры для создания напряжения. Напряжение прикладывается с помощью пружины и рычага и измеряется по удлинению пружины с помощью дифференциального линейного транс-



Фиг. 150. Установка для измерений пьезоотражения [323, 327].

форматора с переменным коэффициентом трансформации (ДЛТ). Этот способ предпочтительнее чем подвешивание гирек к рычагу, так как напряжение меняется плавно с помощью винтового устройства и ДЛТ позволяет непрерывно контролировать возможное разрушение образца или проскальзывание внутри крепящих латунных колпачков с эпоксидной прокладкой. Обычные размеры экспонируемой части образца $1,5 \times 1,5 \times 10$ мм. Установкой можно пользоваться и при низких температурах, если рамка и направляющие поршни сделаны из инвара.

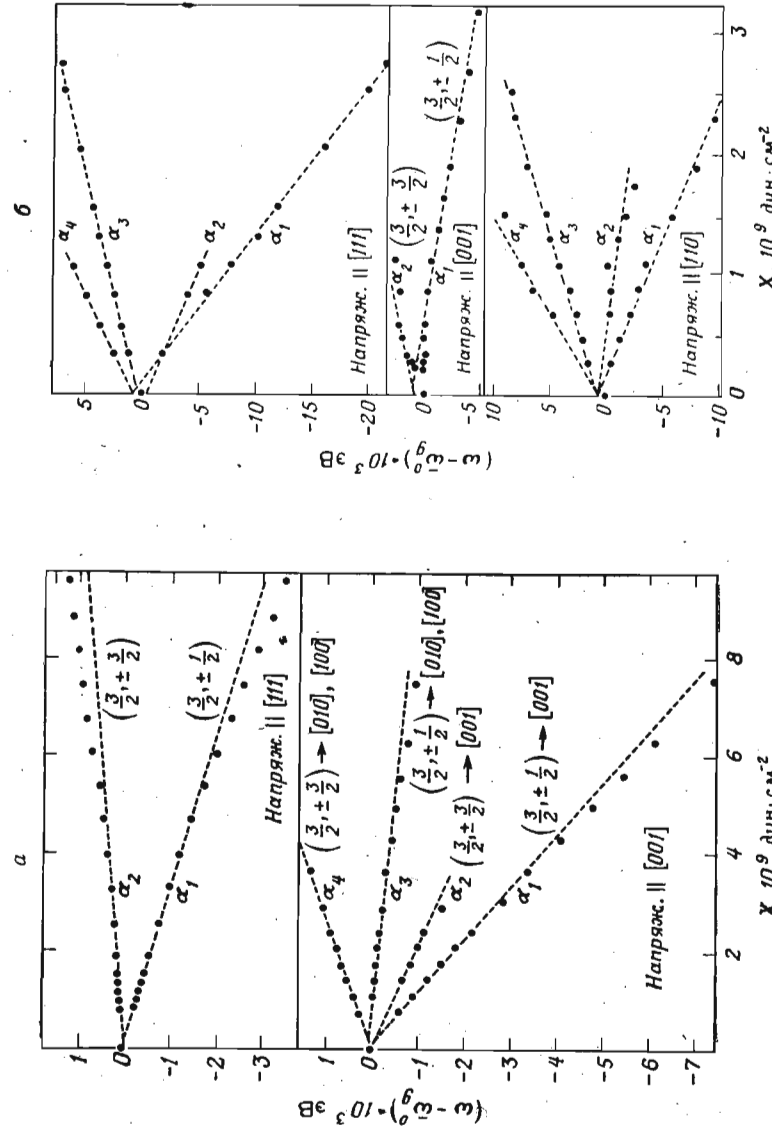
Измерения отражения под воздействием одноосного напряжения можно также проводить методом статического изгибания,

предложенным Филиппом и др. [328]. Однако сообщений о модуляционных измерениях, проведенных таким методом, до сих пор не было.

б. Влияние одноосного напряжения на непрямые переходы: модуляция длины волны

Балслев [67] исследовал влияние одноосного напряжения на спектр не прямых экситонов германия и кремния, полученный методом модуляции длины волны. Соответствующие спектры ненапряженных кристаллов уже обсуждались в § 16 и демонстрировались на фиг. 52 и 53. Влияние напряжения на эти не прямые экситоны проявляется главным образом в расщеплениях и сдвигах соответствующих краев зон; изменение энергии связи экситонов под действием напряжения было рассмотрено Балслевым [67]: оно оказалось пренебрежимо мало по сравнению с экспериментальными ошибками. Сдвиги и расщепления не прямых краев германия и кремния под воздействием одноосного напряжения обсуждались в § 20, г. Непрямой край кремния расщепляется на два края (вследствие расщепления валентной зоны $\Gamma_{25'}$) под действием одноосного напряжения, направленного вдоль оси [111], и на четыре края (расщепляются и валентная зона $\Gamma_{25'}$, и зона проводимости Δ_1), если напряжение направлено вдоль [100]. Для германия получается обратная ситуация, так как наименьший минимум зоны проводимости лежит в направлении [111]. Эти явления иллюстрирует фиг. 151. Для идентификации различных переходов α_i мы использовали на этом рисунке обозначения угловых моментов отщепленных валентных зон; под действием напряжений, направленных по [100] и [111], валентная зона $\Gamma_{25'}$ расщепляется на состояния, волновые функции которых обладают той же симметрией, что и волновые функции угловых моментов $\left(\frac{3}{2}, \pm\frac{3}{2}\right)$ и $\left(\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}\right)$ (§ 20, б).

Знаки деформационных потенциалов b и d валентной зоны, определяющие, какое из состояний сместится по энергии вверх (§ 10, б), нельзя получить с уверенностью из этих экспериментов. Как мы увидим в следующем разделе, эти знаки можно определить, исследуя нелинейность в зависимости смещения расщепленных линий от напряжения: состояния $\left(\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}\right)$ при действии напряжения взаимодействуют со спин-орбитальными состояниями $\left(\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\right)$, что приводит к нелинейности в зависимости их смещений от энергии. Состояния $\left(\frac{3}{2}, \pm\frac{3}{2}\right)$ под



Фиг. 151. Сдвиги и расщепления прямых краев кремния (а) и германия (б) при 80К при одноосном напряжении. Данные получены Балслевым [67] методом измерения пропускания при модуляции длины волны света.

а) $\bar{\omega}_g = 1,210$ эВ; б) $\bar{\omega}_g = 0,761$ эВ.

действием напряжений, направленных по [100] или [111], отделяются от других состояний валентной зоны, поэтому их смещение по энергии должно линейно зависеть от напряжения. Как будет показано в следующем разделе, квадратичное смещение состояний $(\frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2})$ равно

$$\frac{(\delta\omega)^2}{2\Delta_0}, \tag{29.1}$$

где $\delta\omega$ — соответствующее линейное расщепление $(\frac{3}{2}, \pm \frac{3}{2})$, $(\frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2})$ валентных зон и Δ_0 — спин-орбитальное расщепление. Из известной величины расщепления Δ_0 (табл. 1) и величины $\delta\omega$ для кремния (фиг. 151) мы получаем для напряжения, направленного вдоль [111] и имеющего величину $8 \cdot 10^9$ дин·см⁻², квадратичный сдвиг 10 мэВ. Нелинейный сдвиг пика α_1 (напряжение по [111]) имеет знак, соответствующий механизму, при котором α_1 связано с состояниями $(\frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2})$, хотя его величина несколько меньше ожидаемой. Однако пик α_2 не обнаруживает линейной зависимости от напряжения, которую следовало бы ожидать для переходов, включающих состояния $(\frac{3}{2}, \pm \frac{3}{2})$, так что приписывать эти пики переходам $(\frac{3}{2}, \pm \frac{3}{2})$ и $(\frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2})$ на основе одной только нелинейности в зависимости их

смещений от напряжения нельзя. Нелегко сделать это и рассматривая правила отбора по поляризации (§ 20, г): наличие большого числа промежуточных состояний значительно усложняет эти правила отбора [221]. Балслев [67] предложил простой способ получения информации о знаке деформационных потенциалов из наклонов прямых линий на фиг. 151. Он связывал различия в наклонах с изменением энергии связи экситонов. При этих предположениях различия в наклонах прямых линий на фиг. 151 объясняются тем, что экситоны, связанные с верхними отщепленными валентными зонами, имеют меньшую энергию связи, чем экситоны, связанные с нижними зонами. Вычисление энергий связи экситонов, относящихся к различным зонам, позволило решить вопрос о знаке деформационных потенциалов а и б. Было найдено [67], что экситоны, связанные с валентными зонами $(\frac{3}{2}, \pm \frac{3}{2})$, имеют большую энергию связи, чем

экситоны, связанные с зонами $\left(\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}\right)$; следовательно, под действием сжимающего напряжения состояния $\left(\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}\right)$ будут смещаться в сторону больших энергий.

Можно привести убедительный аргумент в пользу того, что экситоны, связанные с состояниями $\left(\frac{3}{2}, \pm\frac{3}{2}\right)$, обладают большей энергией связи по сравнению с экситонами, относящимися к состояниям $\left(\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}\right)$. Он заключается в том, что для данной приведенной массы, описываемой выражением

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{3} \left(\frac{2}{m_{\perp}} + \frac{1}{m_{\parallel}} \right) \quad (29.2)$$

(здесь m_{\perp} и m_{\parallel} — поперечная и продольная массы валентных подзон, разделяемых напряжением по [100] или [111]), энергия связи экситона тем больше, чем больше анизотропия масс [67, 329]. Этот вывод напрашивается из того, что энергия связи двумерного водородоподобного экситона в 4 раза больше энергии связи трехмерного водородоподобного экситона, как это было показано в § 6. Массы m_{\perp} и m_{\parallel} валентной зоны (для напряжения по [100]) имеют следующий вид [2156]:

$$\left. \begin{aligned} -\frac{1}{m_{\parallel}} &= A + B, \\ -\frac{1}{m_{\perp}} &= A - \frac{1}{2} B, \end{aligned} \right\} \left(\frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2} \right); \quad (29.3)$$

$$\left. \begin{aligned} -\frac{1}{m_{\parallel}} &= A - B, \\ -\frac{1}{m_{\perp}} &= A + \frac{1}{2} B, \end{aligned} \right\} \left(\frac{3}{2}, \pm \frac{3}{2} \right).$$

В выражениях (29.3) A и B — параметры валентной зоны, которые отрицательны и для германия, и для кремния [116] ($|A|$ больше, чем $|B|$). Выражения (29.3) показывают, что для известных значений A и B [116] анизотропия масс больше для зон $\left(\frac{3}{2}, \pm\frac{3}{2}\right)$, чем для зон $\left(\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}\right)$; приведенные массы, определяемые выражением (29.2), одинаковы для этих зон. Следовательно, можно ожидать, что энергия связи экситонов,

Таблица XX

Константы деформационного потенциала валентной зоны и наимизшей зоны проводимости германия и кремния, полученные с помощью модуляционных и других методов

	b	d	\mathcal{E}_2	$d_{\infty g}/dp \cdot 10^{12}$
Германий Модуляция длины волны:	непрямые переходы [67]	3,7 ± 0,4 эВ	16,2 ± 0,2 эВ	3 ± 1 эВ · см ² /дин
		3,5 ± 0,4		
	непрямые переходы [321]	4,1 ± 0,4	18,9 ± 1,7	4 [446]
		пьезоотражение [189]		
	пьезоэлектроотражение [323]	4,7 ± 0,5 [445]		
	пьепоглощение			
пьеозолучепределение [447]				
Кремний Модуляция длины волны:	непрямые переходы [67]	5,3 ± 0,4		
		пьепоглощение [448]	-	

относящихся к зонам $\left(\frac{3}{2}, \pm\frac{3}{2}\right)$, больше, чем для экситонов, связанных с зонами $\left(\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}\right)$.

Из расщеплений $\alpha_1 - \alpha_3$ на фиг. 151 можно также получить деформационные потенциалы сдвига \mathcal{E}_2 [выражение (20.13)]. Наблюдаемые сдвиги положений центра тяжести пиков в зависимости от напряжений позволяют оценить гидростатический деформационный потенциал \mathcal{E}_1 [выражения (20.13)] для энергетической разности между валентной зоной $\Gamma_{25'}$ и нижней зоной проводимости (Δ_1 для кремния, L_1 для германия). Все деформационные потенциалы, полученные этим методом, приводятся в табл. XX вместе с аналогичными значениями, полученными другими методами (см. следующий раздел).

в. Наименьший прямой энергетический зазор: пьезоэлектроотражение, пьезопьезоотражение и отражение, измеренное методом модуляции длины волны.

Для исследований оптических свойств при воздействии большого статического одноосного напряжения особенно подходит электролитическая методика измерения электроотражения. Образец, имеющий грани, обработанные соответственным образом путем полировки и травления, устанавливается в устройство для создания напряжения (фиг. 150) и помещается вместе с рамкой в электролит. При этих измерениях следует позаботиться о хорошей электрической изоляции образца от металлической рамки: даже небольшая утечка может закортить через металлическую рамку приложенное к образцу электрическое напряжение. Изоляция обеспечивается эпоксидной прослойкой внутри латунных колпачков (фиг. 150). При измерениях в инфракрасной области, проводимых методом тонкого (капиллярного) слоя электролита, можно использовать ячейку с окном, которое вдвигается внутрь так, чтобы контакт с поверхностью образца осуществлялся без соприкосновения с рамкой, обеспечивающей приложение механического напряжения.

Действие напряжения на прямой край $\Gamma_{25'} - \Gamma_2'$ германия (или край $\Gamma_{15} - \Gamma_1$ для GaAs) описывается гамильтонианом (20.6); под действием одноосного напряжения компонента $J = \frac{3}{2}$ этого края расщепляется вследствие расщепления валентной зоны, а «центр тяжести» двух расщепленных компонент сдвигается за счет гидростатической компоненты этого напряжения. Отщепленный спин-орбитальным взаимодействием край $J = \frac{1}{2}$

испытывает только гидростатический сдвиг. Величина расщепления валентной зоны под действием одноосного напряжения линейно зависит от приложенного напряжения при условии, что она значительно меньше величины спин-орбитального расщепления. При больших значениях напряжения взаимодействие между состояниями $\left(\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}\right)$ и $\left(\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\right)$ становится причиной нелинейных эффектов. Эти нелинейные эффекты обычно пренебрежимо малы при измерениях с модулированным напряжением, поэтому в гл. VI они не рассматривались. Однако при приложении большого статического напряжения они становятся значительными. Такие нелинейные эффекты можно описать, применив гамильтониан (20.6) к трижды вырожденному состоянию $\Gamma_{25'}$ (или Γ_{15}). В результате получаем [323]

$$\begin{vmatrix} \left|\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right\rangle & \left|\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle & \left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle \\ \frac{1}{3}\Delta_0 - \delta\omega_H - \frac{1}{2}\delta\omega_{001} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3}\Delta_0 - \delta\omega_H + \frac{1}{2}\delta\omega_{001} & 2^{-1/2}\delta\omega_{001} \\ 0 & 2^{-1/2}\delta\omega_{001} & -\frac{2}{3}\Delta_0 - \delta\omega_H \end{vmatrix}. \quad (29.4)$$

Диагонализуя гамильтониан, находим выражения, описывающие одновременное действие спин-орбитального взаимодействия и напряжения. Изменения энергетических зазоров между тремя валентными зонами и зоной проводимости, обусловленные и спином, и напряжением, для давления, направленного по [100], описываются следующими выражениями:

$$\begin{aligned} \Delta \left[\Gamma_1 - \left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right) \right] &= -\frac{1}{2}\Delta_0 + \delta\omega_H + \frac{1}{2}\delta\omega_{001}, \\ \Delta \left[\Gamma_1 - \left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right) \right] &= \frac{1}{6}\Delta_0 + \delta\omega_H - \frac{1}{4}\delta\omega_{001} - \\ &\quad - \frac{1}{2} \left[\Delta_0^2 + \Delta_0\delta\omega_{001} + \frac{9}{4}(\delta\omega_{001})^2 \right]^{1/2}, \\ \Delta \left[\Gamma_1 - \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \right] &= \frac{1}{6}\Delta_0 + \delta\omega_H - \frac{1}{4}\delta\omega_{001} + \\ &\quad + \frac{1}{2} \left[\Delta_0^2 + \Delta_0\delta\omega_{001} + \frac{9}{4}(\delta\omega_{001})^2 \right]^{1/2}, \end{aligned} \quad (29.5)$$

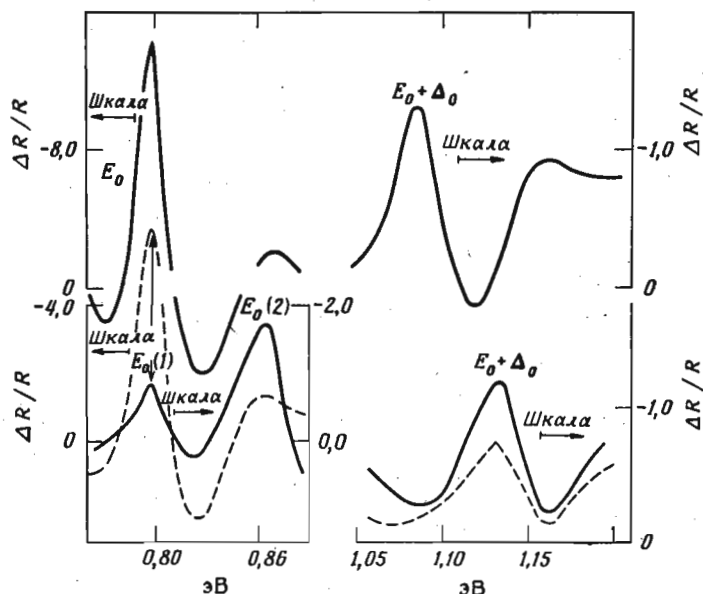
где $\delta\omega_H$ — гидростатический сдвиг, а $\delta\omega_{001}$ — одноосное линейное расщепление состояний $\left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right) - \left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right)$ валентной зоны

[см. (20.7)]. Раскладывая выражения (29.5) в ряд по степеням $\delta\omega_{001}/\Delta_0$ и беря члены второго порядка, получаем

$$\Delta \left[\Gamma_1 - \left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right) \right] = -\frac{1}{3} \Delta_0 + \delta\omega_H + \frac{1}{2} \delta\omega_{001},$$

$$\Delta \left[\Gamma_1 - \left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right) \right] = -\frac{1}{3} \Delta_0 + \delta\omega_H - \frac{1}{2} \delta\omega_{001} + \left[\frac{(\delta\omega_{001})^2}{2\Delta_0} \right], \quad (29.6)$$

$$\Delta \left[\Gamma_1 - \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right) \right] = \frac{3}{2} \Delta_0 + \delta\omega_H + \left[\frac{(\delta\omega_{001})^2}{2\Delta_0} \right].$$



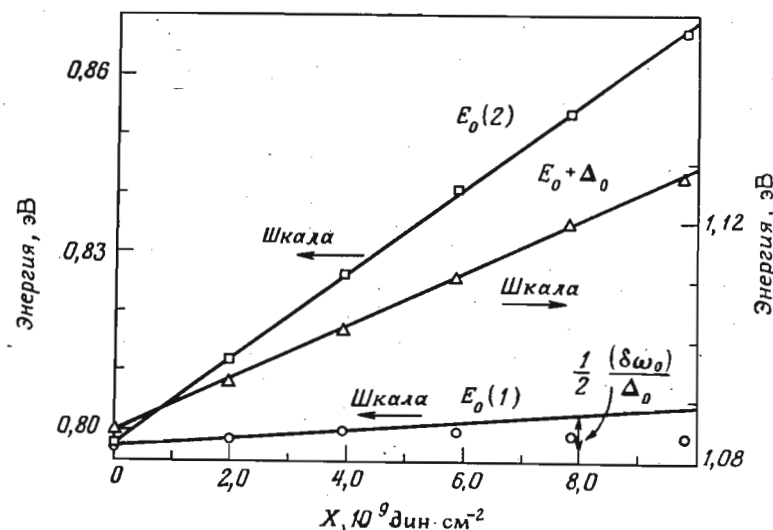
Фиг. 152. Спектры электроотражения пиков E_0 — $(E_0 + \Delta_0)$ германия для нулевого напряжения и для напряжения $9,81 \cdot 10^9$ дин · см⁻² по оси [001].

Свет поляризован параллельно (сплошная линия) и перпендикулярно (пунктирная линия) направлению напряжения [323]. По оси ординат отложено отношение $\Delta R/R$ в произвольных единицах.

Равенства (29.6) справедливы также для напряжения, направленного по [111], при замене $\delta\omega_{001}$ на соответствующее линейное расщепление, возникающее под действием напряжения, приложенного по [111]. Для случаев, когда напряжение приложено вдоль направлений более низкой симметрии, ситуация значительно усложняется: все компоненты расщепленной валентной зоны должны обнаруживать нелинейные сдвиги. Анализ явлений, возникающих под действием напряжения, направленного по

[110], проведен Поллаком и Кардоной [323]. Можно показать, что даже в этом случае одна из валентных зон независима (сдвигается линейно), если выполняется условие изотропии $\delta\omega_{001} = \delta\omega_{111}$.

На фиг. 152 показан результат действия напряжения, направленного вдоль [001], на пики электроотражения E_0 и $E_0 + \Delta_0$ германия. Пик $E_0 + \Delta_0$ обнаруживает только гидростатический сдвиг, о котором говорилось выше, и не обнаруживает расщепле-



Фиг. 153. Энергии пиков $E_0(1)$, $E_0(2)$ и $E_0 + \Delta_0$ в спектре электроотражения от поверхности (110) германия в зависимости от одноосного сжатия по направлению [001] ($X \parallel [001]$).

При напряжении $8 \cdot 10^9$ дин · см⁻² показана величина нелинейного члена, рассчитанного из соотношения (29.6) [323].

ния. Этот сдвиг равен сдвигу центра тяжести расщепляющегося пика E_0 . Таким образом высокоэнергетическая компонента пика E_0 (около 0,86 эВ), возникающая при действии напряжения, видимо, действительно является отщепленной компонентой пика E_0 , а не осцилляцией Франца—Келдыша, так как она прослеживается как отщепленный пик при всех использованных значениях напряжения — от малых до самых больших. Смещение этих пиков в зависимости от малых напряжения показано на фиг. 153. Ясно наблюдается нелинейное смещение одного из пиков E_0 ; оно согласуется с оценками, полученными из (29.6)¹⁾. Нелинейность

¹⁾ Это согласие только качественное. См. недавнюю работу Хенселя и Сузуки [451a].

смещения пика $E_0 + \Delta_0$ наблюдать трудно, так как точность определения положения этого уширенного пика невысока. Наблюдаемая нелинейность сдвига низкоэнергетического пика E_0 доказывает, что он связан с состояниями валентной зоны ($\frac{3}{2}$, $\pm \frac{1}{2}$), и определяет знак соответствующего деформационного потенциала: b должно быть отрицательным. Подтверждением идентификации расщепленных пиков E_0 является также соотношение интенсивностей пиков, наблюдаемое при действии напряжения: для $E \parallel X$ высокоэнергетическая компонента почти отсутствует. В соответствии с правилами отбора, которые обсуждались в § 20, б, эта компонента E_0 должна быть связана с валентными зонами ($\frac{3}{2}$, $\pm \frac{3}{2}$). Интенсивности расщепленных пиков согласуются, по крайней мере качественно, с матричным элементом, полученным из волновых функций (9.3). Интенсивности, ожидаемые в соответствии с этими матричными элементами, таковы:

$$\begin{aligned} \left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right) \rightarrow \Gamma'_2 & \begin{cases} \sim \frac{1}{2}, & E \perp X, \\ = 0, & E \parallel X; \end{cases} \\ \left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right) \rightarrow \Gamma'_2 & \begin{cases} \sim \frac{1}{6}, & E \perp X, \\ \sim \frac{2}{3}, & E \parallel X. \end{cases} \end{aligned} \quad (29.7)$$

На интенсивности линий может влиять также электрооптический эффект, так как при этом появляются множители, зависящие от эффективных масс. Однако эти массы определяются главным образом массами электронов, не зависящими от давления, так что основной вклад в различие интенсивностей этих линий идет от матричных элементов. Взаимодействие между состояниями ($\frac{3}{2}$, $\pm \frac{1}{2}$) и ($\frac{1}{2}$, $\pm \frac{1}{2}$) вызывает смешивание волновых функций, а последнее создает изменение интенсивностей, пропорциональное напряжению. Эти эффекты, наблюдаемые экспериментально [323], могут быть рассчитаны теоретически с собственными векторами матрицы (29.4).

Измерения пьезоэлектроотражения, аналогичные обсуждавшимся выше, были проведены для германия и GaAs [323] с напряжениями вдоль [111] и [110]. Полученные из этих измерений деформационные потенциалы приводятся в табл. XXI.

Таблица XXI

Деформационные потенциалы Ge и GaAs, полученные из модуляционных исследований отражения, в сравнении с величинами, полученными другими методами *)

Потенциалы	Ge		GaAs	
	Пьезоэлектроотражение	Предыдущие результаты	Пьезоэлектроотражение	Предыдущие результаты
$d_{\omega g}^{\omega g} / dp^{**}$ (10^{-6} эВ·бар $^{-1}$)	+12,0 ± 0,5 а) +12,5 ± 0,5 б) +12,5 ± 0,7 в) -2,6 ± 0,2 а)	+13 ± 1 [449] +13,7 ± 1,5 [445] +10,6 ± 1,89 [189] -2,7 ± 0,3 [445] -2,4 ± 0,2 [189] -1,8 ± 0,2 [67] -2,1 ± 0,2 [450] 4,7 ± 0,5 [445] 4,1 ± 0,4 [189] -3,7 ± 0,4 [67] -7,0 ± 1,5 [450] -6,0 ± 0,6 [451] -5,7 ± 0,4 [449] -5,7 ± 0,3 [452] +5,1 ± 1,0 [452]	+11,5 ± 0,5 а) +12,0 ± 0,5 б) +11,5 ± 0,5 в) -2,0 ± 0,2 а)	+11,5 ± 1 [449] +11,8 ± 0,6 [226] +10,5 [189] -1,7 ± 0,2 [189] -1,9 ± 0,1 [226]
b (эВ)				
d (эВ)	-4,7 ± 0,3 б)		-6,0 ± 0,4 б)	-4,4 ± 0,6 [189] -5,4 ± 0,3 [226]
\mathcal{E}_1 (эВ)	-4,5 ± 0,4 а)			
\mathcal{E}_2 (эВ)	+5,1 ± 1,0 а, б)			

*) Потенциалы \mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_2 соответствуют прямому краю E_1 ; их не надо путать с потенциалами, соответствующими непрямыми переходам, приведенным в табл. XX.
**) Гидростатический коэффициент прямого энергетического зазора.
а) Измерения с напряжением по [100].
б) Измерения с напряжением по [111].
в) Измерения с напряжением по [110].

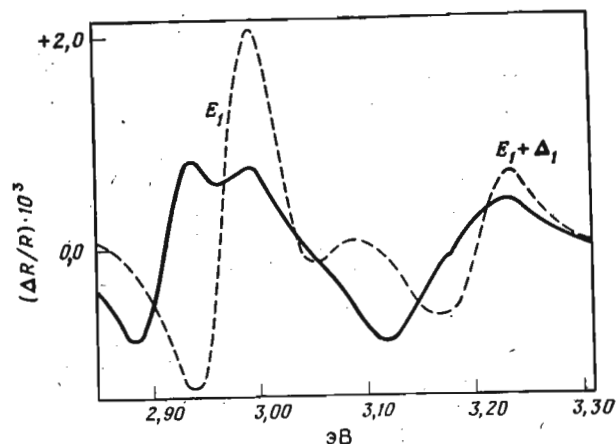
Балслев [189] провел исследования изменения наименьшего энергетического зазора германия и GaAs при одноосном статическом сжатии, используя комбинацию малого модулирующего напряжения и большого статического; в этой работе нет сведений об обнаружении нелинейных эффектов. Дифференциальные измерения пьезоотражения с наложением статического одноосного сжатия были выполнены с помощью устройства типа изображенного на фиг. 69, б. Результаты этих измерений приводятся в табл. XXI.

г. Прямые энергетические зазоры большей величины

Модуляционные измерения при статическом одноосном напряжении проводились для максимумов E_1 , $(E_1 + \Delta_1)$ германия и GaAs и для максимума E'_0 кремния [323]. Обсудим сначала результаты измерений для максимумов E_1 , $(E_1 + \Delta_1)$, так как симметрия соответствующих переходов для германия и GaAs хорошо изучена, чего нельзя сказать о максимуме E'_0 кремния (§ 19, а). Согласно выражению (20.13), пики E_1 , $(E_1 + \Delta_1)$ должны испытывать междолинные расщепления, если напряжение приложено вдоль направления $[111]$. Этот эффект для GaAs иллюстрируется на фиг. 154: для $E \perp X$ видны две компоненты пика E_1 и несколько менее ясно две компоненты пика $E_1 + \Delta_1$, тогда как для $E \parallel X$ появляется только высокоэнергетическая компонента. Этого следовало ожидать, так как переходы E_1 ($\Lambda_3 \rightarrow \Lambda_1$) разрешены только для направлений E_1 , перпендикулярных направлениям рассматриваемых здесь долин $[111]$. Следовательно, для $E \parallel [111]$ разрешены только переходы $\pm [\bar{1}11]$, $\pm [1\bar{1}1]$ и $\pm [11\bar{1}]$, в то время как для $E \perp [111]$ разрешены также переходы $\pm [111]$. Полученные из этих измерений потенциалы \mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_2 [по (20.13)] приводятся в табл. XXI.

Если напряжение приложено вдоль $[100]$, то «междолинное» расщепление переходов E_1 , $E_1 + \Delta_1$ за счет разных сдвигов долин $[111]$ не наблюдается. Однако в отсутствие спин-орбитального расщепления напряжение, направленное по $[100]$, должно вызывать расщепление валентных зон (внутризонное расщепление). Орбитальные волновые функции валентной зоны имеют симметрию \bar{X} и \bar{Y} , где \bar{x} и \bar{y} относятся к осям, для которых \bar{z} совпадает с направлением критической точки, т. е. $[111]$. Для критической точки $[111]$ мы можем взять $\bar{X} = 2^{-1/2}(X - Y)$ и $\bar{Y} = 6^{-1/2}(X + Y - 2Z)$. Следовательно, напряжение, направленное вдоль $[100]$ (симметрия X), делает \bar{X} и \bar{Y} неэквивалентными, т. е. возникает внутридолинное расщепление. Если существует спин-орбитальное взаимодействие, то внутридолинное орбитальное «расщепле-

ние» создает отталкивание между спин-орбитальными состояниями, и, следовательно, заметное увеличение спин-орбитального расщепления. Внутридолинное расщепление также смешивает волновые функции валентной зоны, что приводит к линейному изменению интенсивностей пиков E_1 , $E_1 + \Delta_1$. Индуцированное напряжением квадратичное расщепление пиков E_1 , $E_1 + \Delta_1$ и ли-



Фиг. 154. Пики E_1 и $E_1 + \Delta_1$ в спектре GaAs, снятом от поверхности $(11\bar{2})$ при напряжении $8,05 \cdot 10^9$ дин · см⁻², направленном вдоль $[111]$, для $E \parallel X$ (пунктирная линия) и $E \perp X$ (сплошная линия) [323].

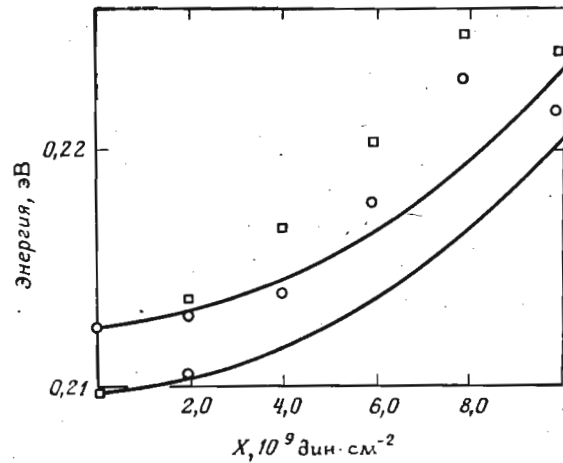
нейное изменение их интенсивностей могут быть получены из гамильтониана:

$$\begin{aligned} & |2^{-1/2}(X + iY) \uparrow\rangle \quad |2^{-1/2}(X - iY) \uparrow\rangle \\ & \begin{vmatrix} \frac{1}{2} \Delta_1 + \delta_H & -\frac{1}{2} \delta_1 \\ -\frac{1}{2} \delta_1 & -\frac{1}{2} \Delta_1 + \delta_H \end{vmatrix}, \end{aligned} \quad (29.8)$$

где δ_H — гидростатический сдвиг и δ_1 — междолинное расщепление, вызванное напряжением, которое могло бы возникнуть в отсутствие спин-орбитального взаимодействия. Изменение энергий пиков E_1 и $E_1 + \Delta_1$, обусловленное напряжением, таково:

$$\begin{aligned} \Delta E_1 &= \frac{1}{2} \Delta_1 + \delta_H - \frac{1}{2} [\Delta_1^2 + \delta_1^2]^{1/2} \approx \delta_H - \left(\frac{\delta_1^2}{4\Delta_1} \right), \\ \Delta(E_1 + \Delta_1) &= -\frac{1}{2} \Delta_1 + \delta_H + \frac{1}{2} [\Delta_1^2 + \delta_1^2]^{1/2} \approx \delta_H + \left(\frac{\delta_1^2}{4\Delta_1} \right). \end{aligned} \quad (29.9)$$

Увеличение расщепления $E_1 - (E_1 + \Delta_1)$, создаваемое напряжением, направленным по оси [100], наблюдалось методом пьезоэлектротоотражения. На фиг. 155 приводятся результаты, полученные для германия, в сравнении с ожидаемыми из соотношений (29.9). Согласие между расчетной кривой и экспериментальными данными (точки) неплохое, если учитывать разброс экспериментальных данных, так как полное увеличение расщепления $E_1 - (E_1 + \Delta_1)$ для X между 0 и 10^{10} дин·см⁻² составляет всего лишь 0,01 эВ. Изменения в форме линий, возникающие вследствие изменений интенсивности с давлением (будет обсу-



Фиг. 155. Расщепление пиков E_1 , $(E_1 + \Delta_1)$ германия при напряжении вдоль оси [001] для плоскости (110) [323].

Сплошные линии рассчитаны по формулам (29.9). Данные, соответствующие параллельной поляризации, обозначены кружками, а соответствующие перпендикулярной поляризации — квадратами.

даться ниже), а также перекрытие пиков, очевидно, также могут влиять на величину расщепления.

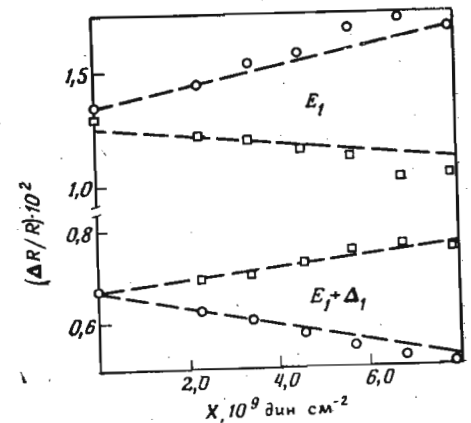
В отсутствии напряжения волновые функции валентной зоны, соответствующие пикам $E_1 - (E_1 + \Delta_1)$, имеют симметрию $(X + iY)\uparrow$ и $(X - iY)\uparrow$ и их обращенных по времени партнеров. Следовательно, в критической точке оптические матричные элементы для этих двух переходов одинаковы; практически пик $E_1 + \Delta_1$ обычно более слабый, чем пик E_1 , однако это обусловлено, по крайней мере частично, большим уширением $E_1 + \Delta_1$. Согласно (29.8), в результате приложения напряжения $(X + iY)$ и $(X - iY)$ смешиваются. Это приводит к зависимости интенсивности пиков E_1 и $E_1 + \Delta_1$ от напряжения и поляризации. Из собственных векторов гамильтониана (29.8) получаем для интенсивностей пи-

ков E_1 и $E_1 + \Delta_1$ для света, поляризованного параллельно (I^{\parallel}) и перпендикулярно (I^{\perp}) направлению напряжения, следующие выражения [323] (в первом порядке по $\alpha_1 = \delta_1/\Delta_1$):

$$\begin{aligned} I_{E_1}^{\parallel}(X) &= I_{E_1}^{\parallel}(0) (1 + \alpha_1), \\ I_{E_1}^{\perp}(X) &= I_{E_1}^{\perp}(0) \left(1 - \frac{1}{2} \alpha_1\right); \\ I_{E_1 + \Delta_1}^{\parallel}(X) &= I_{E_1 + \Delta_1}^{\parallel}(0) (1 - \alpha_1), \\ I_{E_1 + \Delta_1}^{\perp}(X) &= I_{E_1 + \Delta_1}^{\perp}(0) \left(1 + \frac{1}{2} \alpha_1\right). \end{aligned} \quad (29.10)$$

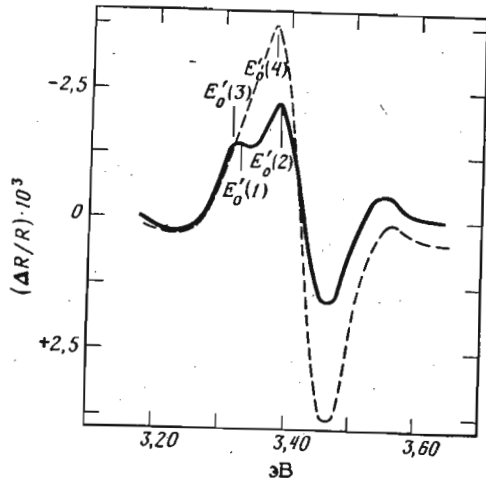
Фиг. 156. Интенсивности пиков E_1 и $E_1 + \Delta_1$ электроотражения GaAs как функция напряжения по оси [001] для плоскости (100).

Свет поляризован параллельно (кружки) (I^{\parallel}) и перпендикулярно (квадраты) (I^{\perp}) направлению напряжения. Пунктирная кривая рассчитана по (29.10) в предположении, что $\delta_1 = \delta_{001}$ (расщепление верха валентных зон при $k=0$) [323].

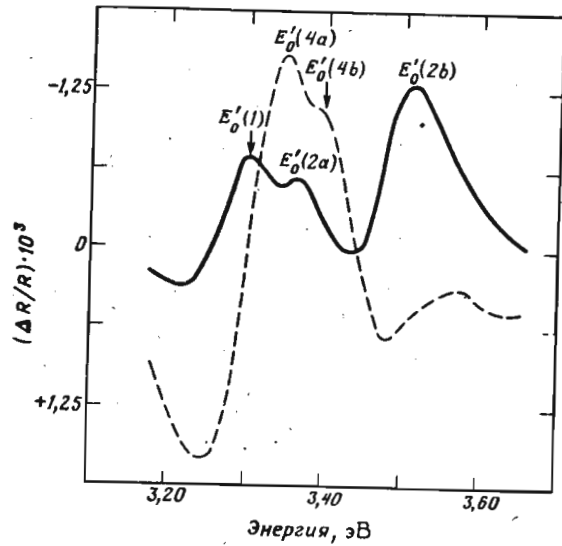


На фиг. 156 демонстрируется наблюдаемая зависимость интенсивностей пиков электроотражения $E_1 - (E_1 + \Delta_1)$ от напряжения, направленного по [100]. Пунктирные линии рассчитаны по формулам (29.10) в предположении, что $\delta_1 = \delta_{001}$ [см. соотношение (29.9)]. Последнее предположение разумно [323] ввиду того, что волновые функции X и Y валентной зоны в критической точке Λ почти такие же, как в точке Γ [103]. Согласие между теоретически предсказанными и наблюдаемыми экспериментально интенсивностями блестящее. Аналогичные изменения высоты пиков в зависимости от напряжения наблюдались Герхардтом [331] в спектре обычного отражения германия, однако количественное сравнение результатов этих экспериментов с теорией невозможно из-за большого фона, на который накладываются пики $E_1 - (E_1 + \Delta_1)$. Измерения электроотражения в области пиков $E_1 - (E_1 + \Delta_1)$ при статическом напряжении вдоль [100] были проведены только для Ge и GaAs [323].

Аналогичное изменение интенсивностей пиков $E_1 - (E_1 + \Delta_1)$ ожидается также для напряжения, приложенного вдоль

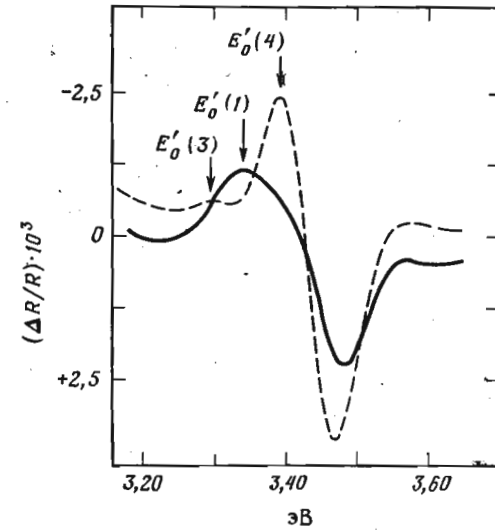


Фиг. 157а.

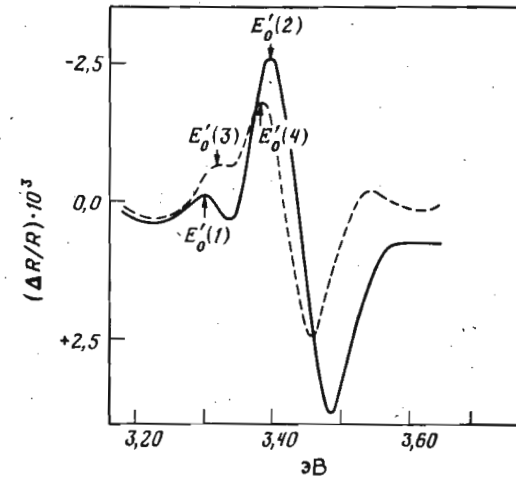


Фиг. 157б.

направления $[111]$, благодаря участию переходов $\pm[\bar{1}11]$, $\pm[111]$ и $\pm[1\bar{1}\bar{1}]$. Теоретический расчет этих эффектов и сравнение с экспериментальными данными для Ge и GaAs выполнены Кардоной и Поллаком [323].



Фиг. 157в.



Фиг. 157г.

Фиг. 157. Спектры электроотражения пиков E'_0 для плоскости $(1\bar{1}0)$ кремния: а — при нулевом напряжении $X=0,0$; б — при напряжении по $[001]$ $X=14,22 \times 10^9$ дин · см⁻²; в — при напряжении по $[111]$ $X=9,48 \cdot 10^9$ дин · см⁻²; г — при напряжении по $[110]$ $X=10,96 \cdot 10^9$ дин · см⁻² [323] (пунктирная линия — параллельная поляризация, сплошная линия — перпендикулярная).

Пики E'_0 в спектре электроотражения кремния (фиг. 126), как уже обсуждалось выше, обусловлены переходами между зонами, параллельными в большой области зоны Бриллюэна, так что в этом случае может существовать некоторое число неэквивалентных критических точек. Следовательно, можно ожидать, что влияние одноосного напряжения на эти пики приведет к довольно сложным явлениям: могут иметь место междолинные расщепления нескольких неэквивалентных критических точек, а также внутримолинные расщепления, появляющиеся при слабом спин-орбитальном взаимодействии. На фиг. 157 приводятся спектры электроотражения кремния от поверхности (110) при нулевом напряжении (*a*) и при большом напряжении, направленном вдоль [001] (*b*), [111] (*в*) и [110] (*г*). Сложное многократное расщепление, наблюдаемое в случае, когда напряжение приложено вдоль [011], подтверждает высказанное выше предположение. Пик, обозначенный $E'_0(1)$, является, по-видимому,

компонентой, которая существует для $E_{||}$ [110] при нулевом давлении. Все остальные пики возникают, по-видимому, из пика $E'_0(2)$; если это так, то расщепление пика $E'_0(2)$ имеет величину порядка 0,2 эВ. Тот факт, что для других направлений напряжения расщепление пика $E'_0(2)$ имеет меньшую величину, предполагает, что соответствующий этому пику переход происходит в точке, лежащей в направлении [100] (Δ -линии). Пики $E'_0(4b)$, $E'_0(2a)$ и $E'_0(2b)$ могут быть приписаны меж- и внутримолинным расщеплениям критических точек Δ , однако полное объяснение полученного спектра с учетом только этих переходов невозможно. Для объяснения расщепления пиков $E'_0(1) - E'_0(4)$ при напряжении вдоль [111] и зависимости их интенсивности от поляризации можно привлечь также внутримолинные расщепления. Детальный теоретический анализ результатов этих измерений и их интерпретация должны дать богатую информацию о деформационных потенциалах этих переходов.

§ 30. МОДУЛЯЦИОННЫЕ МЕТОДИКИ В ПРИСУТСТВИИ ПОСТОЯННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ

а. Теория

Рассмотрим сначала теоретические аспекты влияния магнитного поля на экстремум невырожденной зоны. Для простоты будем рассматривать минимум зоны проводимости, обладающий сферической симметрией при $k=0$. Волновая функция в присут-

ствии однородного магнитного поля, направленного по z , имеет вид [329, 332]

$$\psi(r) = u_0(r) F(r), \quad (30.1)$$

где $u_0(r)$ есть периодическая часть блоховской функции в экстремуме и $F(r)$ — функция, удовлетворяющая уравнению эффективных масс (§ 6, б):

$$\frac{1}{2m^*} \left(\mathbf{p} + \frac{1}{c} \mathbf{A} \right)^2 F(r) = \omega_H F(r). \quad (30.2)$$

В уравнении (30.2) m^* есть эффективная масса в экстремуме, \mathbf{A} — вектор-потенциал и ω_H — энергия соответствующего электронного состояния, измеряемого от дна невозмущенной зоны. Выбираем масштаб таким образом, чтобы $\mathbf{A} = (0, Hx, 0)$, где H — величина статического поля. Уравнение (30.2) принимает следующий вид:

$$-\frac{1}{2m^*} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \left(\frac{\partial}{\partial y} + \frac{iHx}{c} \right)^2 + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right\} F(r) = \omega_H F(r). \quad (30.3)$$

Уравнение (30.2) обладает трансляционной симметрией вдоль y и z , так что решение его имеет вид

$$F(r) = \exp[i(k_y y + k_z z)] f(x). \quad (30.4)$$

Подставляя (30.4) в (30.3), находим

$$-\frac{1}{2m^*} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \left(k_y + \frac{Hx}{c} \right)^2 \right\} f(x) = \left(\omega_H - \frac{k_z^2}{2m^*} \right) f(x). \quad (30.5)$$

Как хорошо известно, уравнение (30.5) аналогично уравнению одномерного гармонического осциллятора, энергия которого сдвинута на k_z^2/m^* , и минимум потенциальной энергии лежит при $x_0 = -(c/H)k_y$. Следовательно, собственные значения энергии его есть

$$\omega_n = \left(\frac{k_z^2}{2m^*} \right) + \omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (30.6)$$

где ω_c — энергия циклотронного резонанса $\omega_c = H/m^*c$. Энергия ω_H не зависит от k_y . Собственными функциями уравнения (30.5) являются хорошо известные волновые функции гармонического осциллятора $\Phi_n(x - x_0)$, центр которых располагается при x_0 . Следует заметить, что зависимость энергии от k_z не меняется при воздействии магнитного поля и, как ожидалось, магнитное поле не влияет на движение вдоль этого направления. Таким образом, мы получаем для энергии набор одномерных полос,

разделенных на величину ω_c (подуровни, или подзоны, Ландау). Плотность состояний внутри каждой из таких полос определяется одномерной функцией типа (4.6).

Аналогичные рассуждения могут быть проведены для максимума валентной зоны. Оптические переходы между подзонами Ландау должны происходить с сохранением k_y и k_z . Если в переходе не участвуют ни фононы, ни дефектные уровни (прямые переходы), то суммарная плотность состояний для этих переходов описывается выражением, аналогичным (4.6); следует ожидать, что в присутствии магнитного поля прямые переходы становятся значительно более резкими, чем в его отсутствие из-за одномерной природы подзон Ландау. Обычный спектр поглощения в присутствии сильного магнитного поля H должен иметь формы линий типа $(\omega - \omega_g)^{-1/2}$, аналогичные получаемым в дифференциальных спектрах при $H=0$ для каждого разрешенного перехода между подзонами Ландау. Ожидается, что формы линий в дифференциальном спектре при $H \neq 0$ будут иметь вид, соответствующий зависимости $(\omega - \omega_g)^{-3/2}$, еще более резкий по сравнению с линиями в обычных спектрах магнитопоглощения и магнитоотражения. Эффект лоренцева уширения линий обычных оптических спектров при $H \neq 0$, форма которых определяется зависимостью $(\omega - \omega_g)^{-1/2}$, описывается функциями $F(W)$ из соотношений (15.4), изображенными на фиг. 51:

$$\begin{aligned} \epsilon_r(H \neq 0) &\approx \eta^{-1/2} F(-W), \\ \epsilon_i(H \neq 0) &\sim \eta^{-1/2} F(W). \end{aligned} \quad (30.7)$$

Формы дифференциальных спектров для $H \neq 0$ определяются функцией $F'(W)$. Эта функция [127] изображена на фиг. 158 вместе с функцией $F(W)$. Ясно видно заострение, характерное для всех дифференциальных спектров.

Вероятность прямых оптических переходов между двумя подзонами Ландау n_i и n_j , принадлежащими i -й и j -й зонам, пропорциональна квадрату матричного элемента

$$\int f_{n_i}^*(x) u_i(\mathbf{r}) \mathbf{p} \cdot \mathbf{n}_j(\mathbf{r}) f_{n_j}(x) dV_r, \quad (30.8)$$

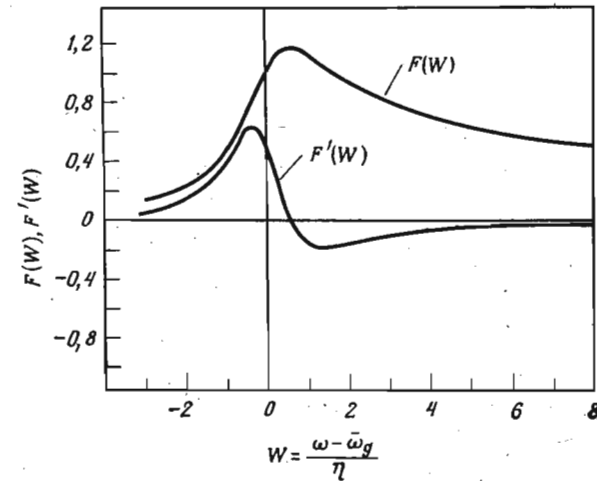
где $\hat{\mathbf{n}}$ — единичный вектор поляризации \mathbf{E} .

Матричный элемент (30.8) можно вычислить, если предположить, что волновые функции f_n изменяются медленно по сравнению с блоховскими функциями u_j [это хорошее приближение для случая малых магнитных полей; f мало изменяется на расстоянии меньшем, чем протяженность волновой функции основного состояния гармонического осциллятора $L_H = (c/H)^{-1/2}$].

В этом случае матричный элемент (30.8) может быть написан в следующем виде [333]:

$$\begin{aligned} &\langle u_i | \mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{n}} | u_j \rangle \int f_{n_i}^*(x) f_{n_j}(x) dx + \\ &+ \langle u_i | u_j \rangle \int f_{n_i}^*(x) \mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{n}} f_{n_j}(x) dx. \end{aligned} \quad (30.9)$$

Для междузонных переходов вследствие ортогональности блоховских функций исчезает второй член в выражении (30.9),



Фиг. 158. Функции $F(W)$ (см. фиг. 51) и $F'(W)$.

Эти функции определяют форму линий уширенных прямых переходов между уровнями Ландау (см. текст).

тогда как для внутризонных переходов обычно можно пренебречь первым членом. Мы ограничимся в наших рассуждениях междузонными переходами; для этого случая из уравнений (30.9) получается правило отбора $n_i = n_j$. Вероятность перехода равна нулю при $n_i \neq n_j$ вследствие ортогональности волновых функций гармонического осциллятора с различными квантовыми

числами n . Спектр поглощения для $\langle u_i | \mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{n}} | u_j \rangle \neq 0$ (разрешенные переходы для $H \neq 0$) состоит из серии асимметричных пиков, энергии которых определяются следующими выражениями:

$$\begin{aligned} \omega_n &= \omega_g + \left(n + \frac{1}{2}\right) \left(\frac{1}{m_c^*} + \frac{1}{m_v^*}\right) \frac{H}{c}; \\ &\text{для } n=0, 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (30.10)$$

Форма этих пиков уже обсуждалась (фиг. 158). Точка пересечения графика зависимости энергии n -го пика от H с энергетической осью соответствует ω_g . Наклон определяет величину приведенной массы $1/\mu = 1/m_v^* + 1/m_c^*$.

Рассмотрим далее форму магнетооптических линий для прямых переходов с участием фонона [333]. Как указывалось в § 5, эти переходы осуществляются через промежуточное состояние. Фотон вызывает вертикальные переходы в промежуточное состояние или из него с сохранением n и k_z , в то время как при фононном переходе ни k_z , ни n не сохраняются: возможны переходы между любой начальной подзоной n_0 и любой конечной n_f . Полагая, что вероятность фононного перехода не зависит сильно от k_z , n_0 или n_f , находим, что полная вероятность переходов между подзонами n_0 и n_f для частоты ω пропорциональна следующему выражению:

$$\omega - \omega_g - H(n_0/m_v^* + n_f/m_c^*)/c \int_0^{\omega_c^{-1/2} \omega_v^{-1/2}} d\omega_c, \quad (30.11)$$

где

$$\omega = \omega_c + \omega_v + \omega_g + \frac{H}{c} \left[\frac{n_0}{m_v^*} + \frac{n_f}{m_c^*} \right];$$

здесь ω_c и ω_v есть энергия электрона и дырки (в зоне проводимости и в валентной зоне соответственно), измеренные от экстремумов соответствующих зон. Подынтегральное выражение в (30.11) есть просто произведение плотностей состояний для возможных начального и конечного состояний: все переходы равновероятны. Интегрирование (30.11) дает для данного набора начальных и конечных подзон (n_0 и n_f)

$$\begin{aligned} \epsilon_i = \text{const} & \quad \text{для } \omega > \omega_g + \frac{H}{c} \left[\frac{n_0}{m_v^*} + \frac{n_f}{m_c^*} \right], \\ \epsilon_i = 0 & \quad \text{для } \omega < \omega_g + \frac{H}{c} \left[\frac{n_0}{m_v^*} + \frac{n_f}{m_c^*} \right]. \end{aligned} \quad (30.12)$$

Спектр непрямых переходов между магнитными подзонами будет представлять собой набор ступенек при энергиях

$$\omega = \omega_g + \frac{H}{c} \left[\frac{n_0}{m_v^*} + \frac{n_f}{m_c^*} \right]; \quad n_0, n_f = 0, 1, 2, \dots \quad (30.13)$$

Из значений энергий ступенек, если известны соответствующие им значения n_0 и n_f , можно найти независимо m_v^* и m_c^* . Как указывалось выше, из спектра прямых переходов в магнитном

поле можно получить только приведенную массу $1/\mu = 1/m_v^* + 1/m_c^*$, так как действует правило отбора $n_0 = n_f$. Дифференциальный спектр, соответствующий спектру (30.12), представляет собой набор дельта-функций при энергиях, определяемых выражением (30.13).

До сих пор мы рассматривали случай сферических поверхностей постоянной энергии, но можно [330] найти решение уравнения (30.2) также для произвольных масс (положительных или отрицательных). Такие решения интересны при обсуждении действия однородного магнитного поля на переходы между критическими точками, не совпадающими с максимумом валентной зоны и минимумом зоны проводимости. Следуя Бальдерески и Бассани [330], напишем уравнение эффективных масс по отношению к главным осям:

$$\left[\frac{1}{2m_x} \left(p_x + \frac{1}{c} A_x \right)^2 + \frac{1}{2m_y} \left(p_y + \frac{1}{c} A_y \right)^2 + \frac{1}{2m_z} \left(p_z + \frac{1}{c} A_z \right)^2 \right] F(\mathbf{r}) = \omega_H F(\mathbf{r}). \quad (30.14)$$

Выбираем следующую калибровку:

$$\begin{aligned} A &= \frac{1}{2} \mathbf{H} \times \mathbf{r} + \frac{1}{2} \text{grad} [H_y xz + H_z xy - H_x yz] = \\ &= H_y z \hat{x} + (H_z x - H_x z) \hat{y}, \end{aligned} \quad (30.15)$$

где \hat{x} , \hat{y} — единичные векторы вдоль направлений x и y . Уравнение (30.15) имеет следующие интегралы движения:

$$p_y; \quad S = \mathbf{H} \cdot \mathbf{p} + \frac{1}{c} (H_z H_y x) = \mathbf{H} \cdot \left(\mathbf{p} + \frac{1}{c} \mathbf{A} \right) = \mathbf{H} \cdot \boldsymbol{\pi}. \quad (30.16)$$

Здесь $\boldsymbol{\pi} = \mathbf{p} + (1/c)\mathbf{A}$ есть обобщенный импульс. Оператор S является диагональным, так как на компоненту скорости вдоль направления H (для данного \mathbf{H} она пропорциональна среднему значению $\mathbf{H} \cdot \boldsymbol{\pi}$) поле \mathbf{H} не действует. Переходим к новым канонически сопряженным переменным \bar{p} и \bar{q} :

$$\bar{p} = p_z - \frac{m_c^2 H_z}{m_x m_y H^2} S,$$

$$\bar{q} = \frac{c}{H_y} \left(p_x + \frac{1}{c} H_y z \right) + \frac{c}{m_y} \frac{H_x H_z}{H_y \beta} \left(p_z - \frac{S}{H_z} \right), \quad (30.17)$$

где

$$\frac{1}{m_c} = \frac{1}{H} \left[\frac{H_x^2}{m_y m_z} + \frac{H_y^2}{m_x m_z} + \frac{H_z^2}{m_x m_y} \right]^{1/2} \quad (30.18)$$

и

$$\beta = \left[\frac{H_x^2}{m_y} + \frac{H_y^2}{m_x} \right]. \quad (30.19)$$

Подставляя (30.17) в уравнение (30.14), получаем гамильтониан в следующем виде:

$$\bar{\mathcal{H}} = \frac{H^2}{m_c^2} \bar{p}^2 + \frac{1}{c^2} \beta \bar{q}^2 + \frac{m_c^2}{2m_x m_y m_z} \left(\frac{S}{H} \right)^2 \quad (30.20)$$

для $m_c^2 > 0$. Гамильтониан (30.20) — это гамильтониан гармонического осциллятора со сдвигом начала отсчета энергий (если $\beta < 0$, то знак меняется). Находим собственные значения

$$\omega_H = \left(n + \frac{1}{2} \right) \omega_c + \frac{m_c^2}{2m_x m_y m_z} \left(\frac{S}{H} \right)^2, \quad (30.21)$$

где

$$\omega_c = \frac{\beta}{|\beta|} \frac{H}{m_c}.$$

Следовательно, квантование Ландау имеет место для критических точек M_0 и M_3 любого типа. Для критических точек M_1 и M_2 квантование Ландау будет иметь место, только если значения H находятся внутри конуса:

$$\frac{H_x^2}{m_y m_z} + \frac{H_y^2}{m_x m_z} + \frac{H_z^2}{m_x m_y} \geq 0. \quad (30.22)$$

Легко видеть, что выражение (30.22) представляет собой полуклассическое условие закрытых орбит, заключающееся в данном случае в том, что линия пересечения плоскости, перпендикулярной H , с поверхностью постоянной энергии должна быть эллипсом. Постоянная движения (S/H) в (30.21) играет роль k_z из (30.6). Матричный элемент для внутризонных переходов пропорционален следующему выражению [уравнение (30.9)]:

$$\langle u_0 | \mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{n}} | u_f \rangle \int F_{n_0, k_{y0}, s_0}^*(\mathbf{r}) F_{n_f, k_{yf}, s_f}(\mathbf{r}) dV_{\mathbf{r}}. \quad (30.23)$$

В противоположность случаю изотропных эффективных масс, который обсуждался выше, волновые функции F пропорциональны волновым функциям гармонического осциллятора с различными ориентациями и положениями центров. Например,

центр каждой волновой функции гармонического осциллятора сдвинут в p -пространстве от $p=0$ на величину

$$\frac{m_c^2 H_z}{m_x m_y H^2} S. \quad (30.24)$$

Следовательно, волновые функции валентной зоны и зоны проводимости не обязательно должны быть ортогональны для $n_0 = n_f$. Эта ортогональность сохраняется для произвольной ориентации \mathbf{H} , если тензоры эффективных масс валентной зоны и зоны проводимости имеют пропорциональные компоненты по одинаковым осям. Если это условие не выдерживается, но главные оси обоих тензоров эффективных масс одинаковы, то правило отбора еще выполняется для \mathbf{H} , направленного вдоль главных осей.

Для переходов между экстремумами с произвольными тензорами эффективных масс должны наблюдаться пики для каждого целого значения n_0 и n_f в результате нарушения правила отбора. В этом отношении ситуация аналогична случаю непрямых переходов, так что в принципе из этих магнитооптических спектров можно независимо определить массы валентной зоны и зоны проводимости.

Действие модулирующего агента, при котором сохраняется трансляционная симметрия, например длины волны или напряжения, на междузонные переходы для $H \neq 0$ должно проявляться главным образом в появлении структуры, которая определяется производной от контуров линий по отношению к энергетическому зазору, о чем говорилось выше; изменением в ω_c , обусловленным изменениями массы под действием напряжения, обычно можно пренебречь. Модуляция одноосным напряжением может вызвать эффекты расщепления и поляризации, которые можно рассчитать в соответствии с выводами гл. VI. Интересно также обсудить случай модуляции электрическим полем (магнитоэлектротражение и магнитоэлектропоглощение). В целях нашей дискуссии мы будем полагать, что массы изотропны. Могут возникнуть две различные ситуации: когда модулирующее электрическое и статическое магнитное поля параллельны ($\mathcal{E} \parallel \mathbf{H}$) и когда они перпендикулярны или пересекаются ($\mathcal{E} \perp \mathbf{H}$) [334, 335]. Для $\mathcal{E} \parallel \mathbf{H}$ эффекты электрического и магнитного полей не смешиваются: магнитное поле действует только на движение, которое перпендикулярно его направлению, тогда как \mathcal{E} действует на движение, параллельное \mathbf{H} . Волновую функцию эффективной массы можно записать в виде произведения волновой функции $f_{\mathbf{H}}$, удовлетворяющей уравнению (30.5) для $k_z = 0$, на функцию f_E , которая является решением одномерного электрооптического уравнения. Магнитные правила отбора сохраняются, и задача

междузонных переходов между двумя подзонами Ландау с $n_0 = n_f$ эквивалентна задаче переходов между одномерными зонами (подзоны Ландау) в электрическом поле, которая обсуждалась в § 24, а. Формы линий спектра ϵ_i для каждой особенности Ландау определяются выражениями (24.45) и табл. XIV вместо одномерной плотности состояний $[\omega - \omega_g - \omega_c(n + 1/2)]^{1/2}$. Если исследуется эффект, обусловленный действием электрического поля, например $\epsilon_i(\mathcal{E}, \mathbf{H}) - \epsilon_i(0, \mathbf{H})$, то получаются формы линий, изображенные на фиг. 82.

Случай скрещенных полей ($\mathcal{E} \perp \mathbf{H}$) несколько более сложный, так как воздействия \mathcal{E} и \mathbf{H} не являются независимыми априори. Если электрическое поле, направленное по x , ввести в уравнение эффективных масс (30.3), то последнее примет следующий вид:

$$-\frac{1}{2m^*} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \left(\frac{\partial}{\partial y} + i \frac{Hx}{c} \right)^2 - 2m^* \mathcal{E} x + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right\} F(\mathbf{r}) = \omega_{\mathbf{H}, \mathcal{E}} F(\mathbf{r}). \quad (30.25)$$

Гамильтониан уравнения (30.25) обладает трансляционной симметрией вдоль y и z , так что волновая функция $F(\mathbf{r})$ может быть написана в виде

$$F(\mathbf{r}) \sim f(x) \exp[i(k_y y + k_z z)], \quad (30.26)$$

где $f(x)$ есть решение уравнения

$$-\frac{1}{2m^*} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \left(k_y + \frac{Hx}{c} \right)^2 - 2m^* \mathcal{E} x \right\} f(x) = \left(\omega_{\mathbf{H}, \mathcal{E}} - \frac{k_z^2}{2m^*} \right) f(x). \quad (30.27)$$

Путем сдвига начала отсчета по x можно уравнение (30.27) привести к уравнению гармонического осциллятора. Сначала перепишем (30.27) следующим образом:

$$-\frac{1}{2m^*} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \left(k_y + \frac{m^* c}{H} \mathcal{E} + \frac{Hx}{c} \right)^2 \right\} f(x) = \left\{ \omega_{\mathbf{H}, \mathcal{E}} - \frac{k_z^2}{2m^*} + \frac{m^*}{2} \left(\frac{c \mathcal{E}}{H} \right)^2 + \frac{k_y c \mathcal{E}}{H} \right\} f(x). \quad (30.28)$$

Уравнение (30.28) есть уравнение гармонического осциллятора (с измененным началом отсчета энергии) с центром в

$$x_0 = -\frac{c}{H} \left(k_y + \frac{m^* c}{H} \mathcal{E} \right). \quad (30.29)$$

Энергия, измеренная от дна (верха) невозмущенной зоны, равна

$$\omega_{\mathbf{H}, \mathcal{E}} = \omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{k_z^2}{2m^*} - \frac{k_y c \mathcal{E}}{H} - \frac{m^*}{2} \left(\frac{c \mathcal{E}}{H} \right)^2. \quad (30.30)$$

Волновые функции являются волновыми функциями гармонического осциллятора с началом отсчета, сдвинутым на x_0 (30.29). В оптическом переходе k_y и k_z сохраняются. Для переходов между зонами с различными эффективными массами положения равновесия гармонических осцилляторов сдвинуты для каждой зоны по-разному. Различие в сдвигах пропорционально \mathcal{E} : электрическое поле вызывает нарушение правила отбора $n_0 = n_f$. Для $\mathcal{E} \neq 0$ разрешаются переходы с $n_0 \neq n_f$, которые запрещены для $\mathcal{E} = 0$, в результате чего, как указывалось выше, становится возможным независимое определение m_c^* и m_v^* . Электрическое поле вызывает и линейный, и квадратичный сдвиги по энергии для каждого состояния [см. равенство (30.30)]. Линейный сдвиг не зависит от m^* ; следовательно, он одинаков и для валентной зоны, и для зоны проводимости и не наблюдается в оптических переходах. Кроме того, существуют квадратичные сдвиги валентной зоны и зоны проводимости, которые приводят к сдвигу в сторону меньших энергий (без уширения) положений пиков Ландау [334]. Этот сдвиг определяется следующим выражением:

$$\Delta \omega(\mathcal{E}, \mathbf{H}) = \frac{m_v^* + m_c^*}{2} \left(\frac{c \mathcal{E}}{H} \right)^2. \quad (30.31)$$

Теперь можно найти мнимую часть диэлектрической проницаемости [334] путем вычисления двухцентрового интеграла перекрытия волновых функций гармонического осциллятора. В результате получаем [334]

$$\epsilon_i = \frac{2H}{c} e^{-a^2/2} \sum_{n_v n_c} (2^{n_v + n_c} n_v! n_c!)^2 \times \\ \times |\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{n}}|^2 \sum_{m=0} \frac{(-1)^{n_c - m} n_c! n_v! 2^m}{m! (n_c - m)! (n_v - m)!} a^{n_c + n_v - 2m} (\omega - \omega_{cv})^{-1/2}, \quad (30.32)$$

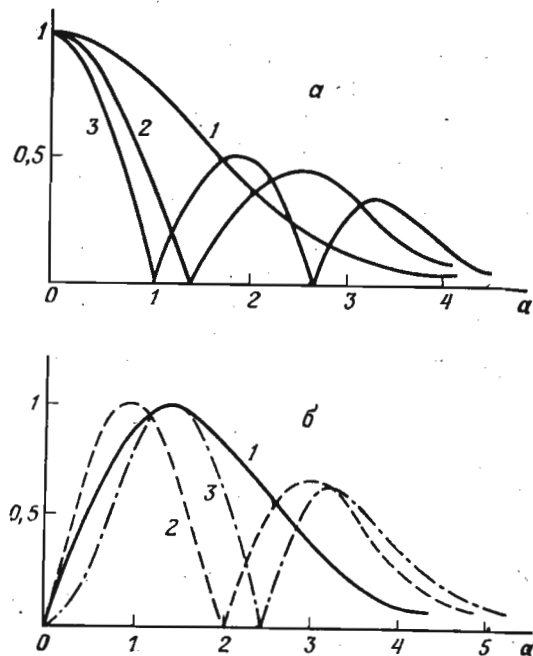
где

$$\omega_{cv} = \omega_g + \frac{H}{m_c^* c} \left(n_c + \frac{1}{2} \right) + \frac{H}{m_v^* c} \left(n_v + \frac{1}{2} \right) - \frac{m_c^* + m_v^*}{2} \left(\frac{c \mathcal{E}}{H} \right)^2$$

и

$$a = \frac{\mathcal{E} L_M}{\omega_c}, \quad L_M = \left(\frac{c}{H} \right)^{1/2}.$$

Суммирование по m в (30.32) проводится до меньшего из значений n_v или n_c . Суммирование по n_c или n_v проводится до величин, для которых $(\omega - \omega_{cv})^{-1/2}$ действительно. Здесь L_M есть радиус Ландау, т. е. размер волновой функции гармонического осциллятора с $n=0$. Следовательно, параметр a измеряет отношение изменения энергии в электрическом поле на диаметре цик-



Фиг. 159. Относительные интенсивности переходов в скрещенных электрическом и магнитном полях как функции параметра a .

a — разрешенные переходы: (1) $n_c = n_v = 0$, (2) $n_c = n_v = 1$, (3) $n_c = n_v = 2$; b — запрещенные переходы: (1) $n_c = 1, n_v = 0$, (2) $n_c = 1, n_v = 2$, (3) $n_c = 1, n_v = 3$ [334].

лотронной орбиты к энергии квантования в магнитном поле, т. е. отношение электрического возмущения к магнитному.

На фиг. 159 иллюстрируется эффект действия электрического поля (по отношению к приведенной переменной a) на интенсивность некоторых разрешенных и запрещенных переходов в соответствии с расчетами, проведенными Ароновым [334] с помощью соотношений (30.32). Очевидно, что измерения такой зависимости от поля позволяют довольно убедительно идентифицировать уровни Ландау, участвующие в переходах.

Форма линий при обычных модуляционных измерениях величины $\varepsilon_i(\mathcal{E}, \mathbf{H}) - \varepsilon_i(0, \mathbf{H})$ (или любого другого оптического параметра) определяется двумя факторами. Первый из них есть сдвиг по энергии $\Delta\omega$ линии $\varepsilon_i(0, \mathbf{H})$, определяемый соотношением (30.31); форма соответствующей этому вкладу линии определяется зависимостью $(\omega - \omega_g)^{-3/2}$ (для малых \mathcal{E}) или уширенной функцией F' (фиг. 158). Другой вклад определяется изменением силы осциллятора в зависимости от \mathcal{E} (уменьшение числа переходов с $n_c = n_v$ с увеличением \mathcal{E} для малых значений \mathcal{E}). Соответствующие этому вкладу линии имеют форму, определяемую зависимостью $(\omega - \omega_g)^{-1/2}$. Легко видеть, что отношение $(\omega - \omega_g)^{-3/2}$ к $(\omega - \omega_g)^{-1/2}$ резко возрастает, когда $(\omega - \omega_g)/\omega_c$ стремится к нулю; следовательно, если частота уширения значительно меньше, чем ω_c , то для разрешенных переходов вблизи ω_g вклад в модуляционный спектр, обусловленный сдвигом края, становится доминирующим. Отрицательный знак сигнала соответствует уменьшению ε_i при увеличении \mathcal{E} . Запрещенные переходы дают пики типа $(\omega - \omega_g)^{-1/2}$ и противоположного знака.

В работах [127, 335] приводятся два других расчета обсуждавшегося выше эффекта. Исследование Врехена [127] основано на расчетах возмущения, возникающего при действии поля \mathcal{E} на уровни Ландау, что справедливо только для $a \ll 1$. Эти расчеты легко обобщить на случай вырожденных зон, для которых предыдущие рассуждения неприменимы. Расчеты Аронова и Пикуса [335] основаны на модели двух зон, в которой пренебрегается $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -взаимодействием между всеми зонами, исключая наименее проводимости и наивысшую валентную зону. В пределах этого приближения и в предположении невырожденных зон учитываются эффекты непараболичности.

В расчетах, проведенных с помощью теории возмущений для невырожденных зон, каждая подзона Ландау с квантовым номером n сдвигается во втором порядке по электрическому полю за счет взаимодействия с подзонами $n-1$ и $n+1$; вследствие того что гамильтониан электрического поля пропорционален координате x , для матричных элементов возмущения вдоль направления \mathcal{E} имеет место правило отбора $n = \pm 1$. Смешивание $|n \pm 1\rangle$ с $|n\rangle$ ослабляет оптическое междузонное правило отбора и делает переходы с $n_c = n_v \pm 1$ разрешенными. Этим методом легко получить сдвиг, квадратичный по энергии, соответствующий выражению (30.31). Как было показано выше, это соотношение выполняется точно.

Метод Аронова и Пикуса [335] основан на двухзонной модели $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -взаимодействия между валентной зоной и зоной проводимости [336]. Гамильтониан $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -взаимодействия между

s-подобной зоной проводимости и p-подобной валентной зоной имеет следующий вид:

$$\begin{pmatrix} |c\rangle & |v\rangle \\ \frac{\omega_g}{2} & kP \\ kP & -\frac{\omega_g}{2} \end{pmatrix}. \quad (30.33)$$

Мы пренебрегали членом $k^2/2$ свободного электрона, т. е. полагали $m^* \ll 1$. Состояние валентной зоны в (30.33) есть линейная комбинация $|X\rangle$, $|Y\rangle$, $|Z\rangle$ с коэффициентами, пропорциональными компонентам вектора \mathbf{k} . Два других состояния валентной зоны в двухзонном приближении не учитываются. Поместим начало отсчета энергии в центре запрещенного зазора. P — матричный элемент оператора импульса \mathbf{p} . Гамильтониану (30.33) соответствуют собственные значения

$$\omega = \pm \left[\left(\frac{\omega_g}{2} \right)^2 + k^2 P^2 \right]^{1/2}. \quad (30.34)$$

Соотношение (30.34) очень похоже внешне на выражение для энергии релятивистского электрона: $\omega_g/2$ эквивалентно энергии покоя mc^2 , а P^2 является эквивалентом c^2 . Электронная и дырочная зоны соответствуют электронному и позитронному состояниям. Раскладывая (30.34) в ряд по степеням k , находим

$$P^2 = \frac{\omega_g}{2m^*}, \quad (30.35)$$

являющееся эквивалентом c^2 . Если присутствуют однородные скрещенные электрическое и магнитное поля, то, применяя преобразование Лоренца [где c^2 заменено выражением (30.35)], можно исключить действие или электрического, или магнитного полей и прийти к задаче о движении электрона либо в электрическом, либо в магнитном однородном поле. Эта задача может быть решена с учетом непараболичности (релятивистский электрон в магнитном поле [335]), если желательно получить решение непараболической задачи в присутствии полей \mathcal{E} и H . Исключить электрическое поле можно при условии, что $\beta = \mathcal{E}/(PH/c) < 1$; магнитное поле — при $\beta > 1$. Результирующие эффективные электрическое и магнитное поля описываются следующими выражениями [335, 335a]:

$$\begin{array}{lll} \beta < 1 & \bar{H} = H(1 - \beta^2)^{1/2} & \bar{\mathcal{E}} = 0, \\ \beta > 1 & \bar{\mathcal{E}} = \mathcal{E}(1 - \beta^{-2})^{1/2} & \bar{H} = 0. \end{array} \quad (30.36)$$

Рассмотрим случай $\beta < 1$. Преобразованная частота $\bar{\omega}$ и кристаллический момент $\bar{\mathbf{k}}$ по отношению к движущейся системе будут иметь следующий вид:

$$\bar{\omega} = \frac{\omega + P(\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{u}})}{(1 - \beta^2)^{1/2}}; \quad \bar{k}_y = \frac{k_y + \beta\omega/P}{(1 - \beta^2)^{1/2}}; \quad \bar{k}_z = k_z; \quad \bar{k}_x = k_x, \quad (30.37)$$

где $\hat{\mathbf{u}}$ — единичный вектор, перпендикулярный \mathcal{E} и H (вдоль y). Соотношения (30.37) указывают, что если \mathbf{k} -вектор света в покоящейся системе практически равен нулю, то в случае движущейся системы он отличен от нуля из-за доплеровского сдвига. Следовательно, переходы происходят с изменением k_y , т. е. между состояниями, для которых функции гармонических осцилляторов имеют центры в различных точках. Как уже было показано, правило отбора $n_0 = n_f$ не выполняется. Энергия релятивистских уровней Ландау в движущейся системе имеет следующий вид [335, 335a]:

$$\bar{\omega} = \left[\left(\frac{1}{2} \omega_g \right)^2 - 2P^2 \bar{H} \left(n + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right) \right]^{1/2}. \quad (30.38)$$

Пики поглощения возникают при следующих значениях энергии $\bar{\omega}$ (покоящаяся система):

$$\omega = (1 - \beta^2)^{1/2} \left\{ \left[\left(\frac{1}{2} \omega_g \right)^2 + 2P^2 H (1 - \beta^2)^{1/2} \left(n_c + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right) \right]^{1/2} + \left[\left(\frac{1}{2} \omega_g \right)^2 + 2P^2 H (1 - \beta)^{1/2} \left(n_v + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right) \right]^{1/2} \right\}. \quad (30.39)$$

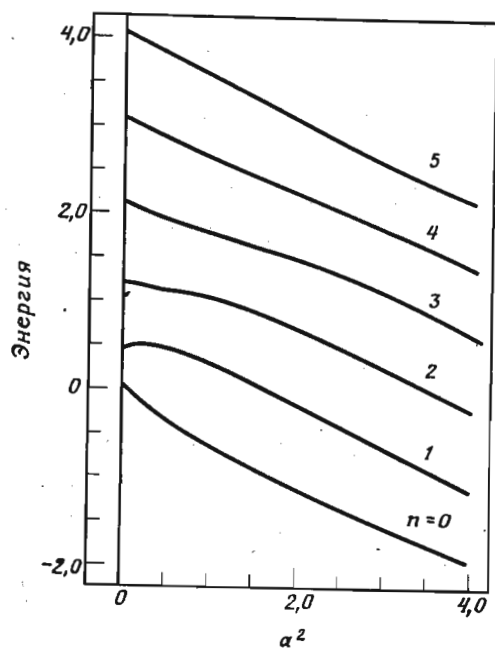
Член $\pm 1/2$ в выражении (30.39) соответствует спину электрона. Разлагая (30.39) в ряд по степеням H , получаем во втором порядке результат (30.31).

Приведенные выше рассуждения, очевидно, не годятся для вырожденных валентных зон германия и соединений со структурой цинковой обманки. Однако можно получить уровни Ландау валентной зоны в магнитном поле в приближении эффективных масс, решая систему четырех дифференциальных уравнений [332]. Вследствие вырождения уровней, энергия которых близка к невозмущенному краю зоны, распределены неравномерно. При более высоких энергиях уровни становятся эквидистантными (вырождение снимается $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -возмущением) и становятся справедливыми выводы, полученные для невырожденных

зон. Решение системы уравнений эффективных масс имеет следующий вид [332]:

$$\begin{aligned} |na \pm \rangle &= a_{1,n}^{\pm} \varphi_{n-2}(x) u_{10} + a_{2,n}^{\pm} \varphi_n(x) u_{20}, \\ |nb \pm \rangle &= b_{1,n}^{\pm} \varphi_{n-2}(x) u_{30} + b_{2,n}^{\pm} \varphi_n(x) u_{40}, \end{aligned} \quad (30.40)$$

где знаки + и — относятся к легким и тяжелым дыркам соответственно; φ_n и φ_{n-2} есть функции гармонического осциллятора с номерами n и $n-2$; u_{10} — блоховские функции, соответствующие



краю зоны. Действие скрещенного электрического поля ($\mathcal{E} \perp \mathbf{H}$) на энергии состояний, описываемых выражениями (30.40), может быть рассчитано с помощью теории возмущений [127, 337]. Интересно заметить, что благодаря плавному изменению потенциала возмущения в пределах межатомного расстояния его матричные элементы пропорциональны $\langle u_{10} | u_{j0} \rangle$:

Фиг. 160. Вычисленные энергии (в единицах циклотронной энергии зоны легких дырок) серий $a+$ валентной зоны легких дырок как функция параметра a^2 [337].

так как блоховские функции ортогональны, то никакого смешивания между последовательностями a и b не будет наблюдаться. Можно показать [127], что смешивание между состояниями легких и тяжелых дырок мало. Следует ожидать, что отталкивательное возмущение второго порядка, обусловленное полем \mathcal{E} , вызовет выравнивание расстояний между уровнями Ландау, которые для малых n , как уже указывалось, распределены неравномерно. Фиг. 160 иллюстрирует эффект действия \mathcal{E} на уровне Ландау, рассчитанный Врехеном и др. [337]. Явно видно выравнивание взаиморасположения уровней для больших a , т. е. для больших значений \mathcal{E} .

б. Экспериментальные методики

Все магнитооптические модуляционные эксперименты по исследованию междוזонных переходов, о которых шла речь, были проведены в Национальной магнитной лаборатории.¹⁾ Для экспериментов использовались соленоиды, в которых можно было получить поля около 100 кГс при мощностях около 5 МВт. Свет распространялся параллельно магнитному полю (конфигурация Фарадея).

В экспериментах по модуляции напряжения использовались преобразователи (транзюсеры) из сплава титаната и цирконата свинца типа описанных в § 21. Для измерений магнитоотражения образец приклеивался к преобразователю с помощью цемента Дюко. Для измерений магнитоотражения [194] образец устанавливался в транзюсер, выполненный в форме обоймы, подобный изображенному на фиг. 68; для низкотемпературных измерений использовалась вакуумная замазка, дающая достаточно хорошее соединение. Эггервол и др. [194] использовали в своих экспериментах по магнитоотражению [338] кристаллы германия, которые выращивались в форме тонких пластинок с естественными поверхностями, годными для проведения оптических измерений. Эти поверхности не требовали ни полировки, ни травления.

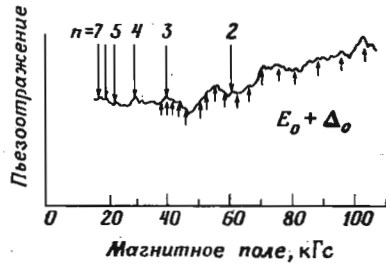
В работах [70, 271] сообщается об измерениях магнитоэлектротражения при параллельных полях. Пиджин и др. [271] для этих экспериментов использовали метод слоя пространственного заряда, описанный в § 24; поле прикладывалось с помощью полупрозрачного никелевого электрода и изолирующего фоторезистивного слоя. Сообщается также [70] об измерениях при комнатной температуре, проведенных с помощью электролитической методики. На образцах германия с сопротивлением, достаточно большим, чтобы можно было использовать метод, иллюстрируемый фиг. 93, г, измерялось магнитоэлектротражение в скрещенных полях [127]. Контакты с образцом осуществлялись с помощью специального жидкого металла (Викинг LS232), наплавленного на германий, и золотой фольги, приклеенной к области, где этот металл наплавлен.

в. Результаты. Магнитоотражение

На фиг. 161 приводится спектр магнитоотражения [227] кристалла InSb в области пиков E_0 , $E_0 + \Delta_0$. В этих измерениях проводилось развертывание магнитного поля, а энергия фотона сохранялась постоянной. Для наблюдения детальной структуры

¹⁾ National Magnet Laboratory, Massachusetts Institute of Technology, Physics Department, Cambridge, USA. — Прим. ред.

в небольшом диапазоне энергии фотонов этот метод предпочтительнее, чем разворачивание ω при постоянном магнитном поле, так как при разворачивании магнитного поля интенсивность падающего света не меняется. Разворачивание ω при постоянном поле более удобно для охвата большого энергетического диапазона. Магнитооптическая структура, связанная с краем $E_0 + \Delta_0$ в спектрах германия и кристаллов со структурой цинковой обманки, в обычных спектрах отражения или поглощения не наблюдается. Структура, соответствующая краю E_0 , почти не различима в спектрах отражения при комнатной температуре. Фиг. 161 очень убедительно иллюстрирует возрастание чувствительности при использовании модуляционных методик.



На фиг. 162 изображены графически значения энергий различных пиков, соответствующих переходу E_0 .

При разворачивании магнитного поля энергия фотона сохранялась постоянной. Для E_0 $\omega = 0,253$ эВ; для $E_0 + \Delta_0$ $\omega = 1,13$ эВ. Показан также обычный спектр магнитоотражения для $\omega = 0,253$ эВ [227].

Фиг. 161. Спектры магнитопьезоотражения вблизи E_0 и $E_0 + \Delta_0$ краев InSb при комнатной температуре.

При разворачивании магнитного поля энергия фотона сохранялась постоянной. Для E_0 $\omega = 0,253$ эВ; для $E_0 + \Delta_0$ $\omega = 1,13$ эВ. Показан также обычный спектр магнитоотражения для $\omega = 0,253$ эВ [227].

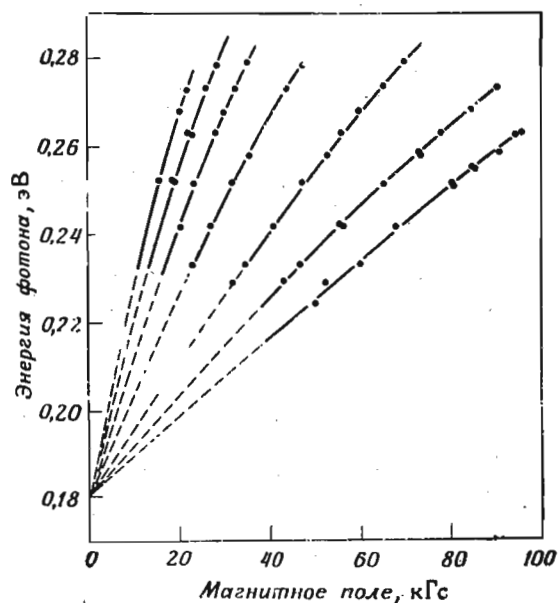
в спектре магнитопьезоотражения InSb (измерения проводились в конфигурации Фарадея при комнатной температуре). Положения по энергии различных переходов экстраполируются к значению ширины энергетического зазора InSb, соответствующего нулевому полю. При больших значениях магнитного поля H наблюдается нелинейная зависимость положений пиков от величины поля; такая нелинейность объясняется непараболичностью зон. Ожидается, что зоны сильно непараболичны при энергиях выше края зоны на величину порядка ω_g . Эта непараболичность качественно сходна с непараболичностью, описываемой выражением (30.38), но для точного описания следует учесть в расчетах вырождение валентной зоны. Кривые, изображенные на фиг. 162,

Таблица XXII
Энергетические зазоры, эффективные массы и g -факторы, определенные магнитооптическими модуляционными методами для Ge, InAs и InSb^{a)}

Кристалл	E_0	Δ_0	m_{s0}^*		g_{s0}^*		$m_{e\perp}^*$		$m_{e\parallel}^*$		
			эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	
Ge	0,795 [227] (300 K)	0,282 [70]	0,074 [339] 0,084 [76]					0,080 [194] (20 K)	0,0791	1,49 [194] (20 K)	1,35
InAs		0,38 [271]	0,14 [271]	0,11	-13,0 [271]	-13,9	0,13				1,4
InSb	0,181 [227] (300 K)	0,803 [339] [271]	0,10 [271]	0,14	-9,3		0,13				1,3

а) Индекс s_0 указывает на отщепленную валентную зону при $k=0$; обозначения $m_{e\perp}^*$ и $m_{e\parallel}^*$ соответствуют поперечной и продольной массам нижней зоны проводимости германия. Экспериментальные данные сравниваются с результатами расчетов к.р.методом.

детально не анализировались. Эггервол [339] определил эффективную массу m_{s0}^* отщепленной валентной зоны InSb по данным, аналогичным приведенным на фиг. 161, но полученным при 20 К. Таким же образом он определил величину спин-орбитального расщепления валентной зоны этого соединения. Эти результаты приводятся в табл. XXII. Мавройдес и др. [227] из спектра магнитопьезоотражения германия определил $m_{s0}^* = 0,074$. Обсуждение этих результатов будет приведено в § 29, д.



Фиг. 162. Энергии междузонных пиков магнитопьезоотражения в зависимости от магнитного поля.

$T=300$ К [227].

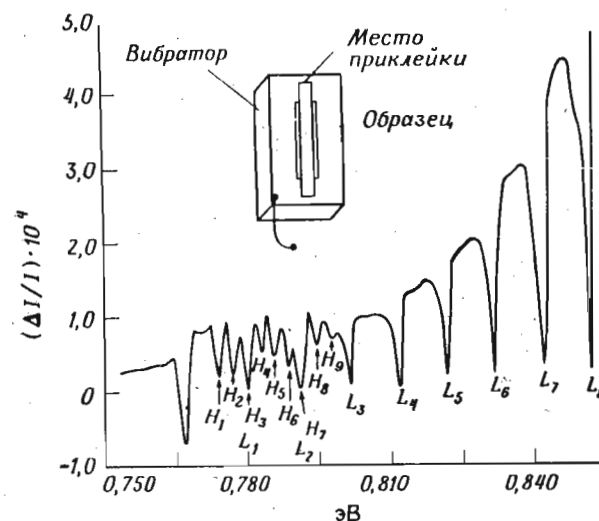
г. Результаты. Магнитопьезопоглощение

Как уже упоминалось, правило отбора $n_0 = n_f$ для неярких переходов не выполняется, и, следовательно, изучение этих переходов позволяет определить массы электронов и дырок по отдельности. На фиг. 163 приводится спектр магнитопьезоотражения германия [194] в области непрямого края L_1 . Пики в этом спектре имеют форму, которая была предсказана для магнитооптических модуляционных спектров неярких переходов: уширенная дельта-функция.

Если магнитное поле прикладывается по [110], то четыре эквивалентные электронные долины L_1 распадаются на две эквивалентные пары: $[111]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$ и $[\bar{1}\bar{1}1]$, $[11\bar{1}]$. Последняя пара имеет циклотронную массу $m_{c2}^* = (m_{\perp} m_{\parallel})^{1/2}$, тогда как циклотронная масса пары $[111]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$ определяется следующим выражением [см. (30.18)]:

$$m_{c1}^* = m_{\perp} \left(\frac{3}{2} \left[1 + \frac{m_{\perp}}{2m_{\parallel}} \right] \right)^{1/2}. \quad (30.41)$$

Эггервол с сотрудниками [194] приписал пики, наблюдаемые в спектре на фиг. 163, переходам с одного уровня Ландау вблизи



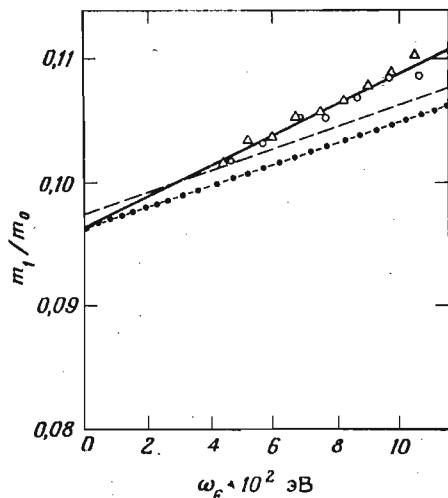
Фиг. 163. Спектр магнитопьезопоглощения наименьших неярких переходов в германии для $H=89,9$ кГс вдоль [100].

$T=20$ К; $\mathcal{E} \parallel H \perp$ напряжению [194].

максимума валентной зоны на различные уровни Ландау зоны проводимости. Можно выделить две серии пиков: серия L соответствует легким электронам с массой m_{c1}^* , а серия H — тяжелым электронам с массой m_{c2}^* . Дистанция между пиками несколько уменьшается с увеличением квантового номера n_f из-за эффектов непараболичности; экстраполяция этих расстояний к $n_f=0$ при 20 К дает следующие значения масс:

$$\left. \begin{aligned} m_{c1}^* &= (0,0963 \pm 0,001), \\ m_{c2}^* &= (0,344 \pm 0,008); \end{aligned} \right\} \left. \begin{aligned} m_{\parallel}^* &= 1,49 \pm 0,06, \\ m_{\perp}^* &= 0,0796 \pm 0,001. \end{aligned} \right\} \quad (30.42)$$

На фиг. 164 приводятся значения массы m_{c1}^* легких электронов (полученные на основе данных, аналогичных изображенным на фиг. 163) в зависимости от энергии уровней выше дна зоны проводимости для $H=0$. Эти значения были получены для расстояний между последовательными уровнями $\Delta\omega(n_f) = H/m_{c1}^* c$. Ясно виден эффект непараболичности зоны проводимости. Эта непараболичность должна обуславливаться главным образом



Фиг. 164. Зависимость легкой электронной массы, полученной из данных, приведенных на фиг. 163, от энергии ω_F выше дна зоны проводимости.

Сплошная кривая — результат подгонки методом наименьших квадратов; точечная кривая получена по формуле (30.43); пунктирная кривая — результат расчетов к-р-методом [103].

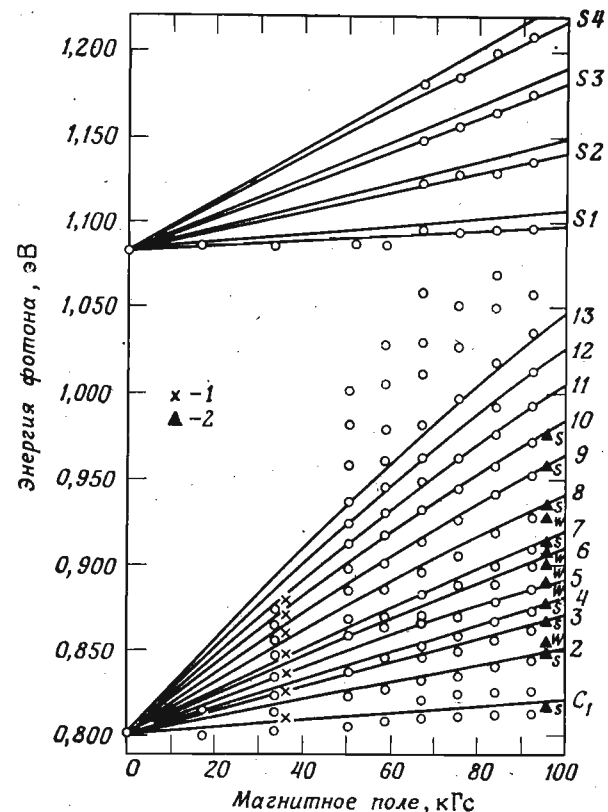
увеличением m_{c1}^* с энергией, которое может быть получено в рамках двухзонной модели [см. (30.34)]:

$$\frac{1}{m_{c1}} = \frac{1}{m_{c1}(0)} \left[1 - \left(\frac{2\omega_F}{\omega_g} \right) \right]. \quad (30.43)$$

В выражении (30.43) взяты члены до первого порядка в разложении по ω_F/ω_g . Ширина запрещенной зоны ω_g в (30.43) есть зазор $L_3 - L_1$ на схеме, приведенной на фиг. 29 (~ 2 эВ). Точечная кривая на фиг. 164 получена с помощью выражения (30.43), пунктирная кривая — из расчетов Кардоны и Поллака [103] зонной структуры, проведенных к-р-методом с учетом взаимодействия 15 зон. Экспериментально наблюдаемое изменение массы в зависимости от $\Delta\omega$ происходит почти на 30% быстрее, чем это ожидается в соответствии с расчетами. Причина такого ускоренного роста неизвестна.

д. Результаты. Магнитоэлектротоотражение в параллельных полях

Данные по магнитоэлектротоотражению в параллельных полях известны для Ge, GaSb и InSb при комнатной температуре [70] (электролитическая методика) и для InAs и InSb [271] при 1,5 К

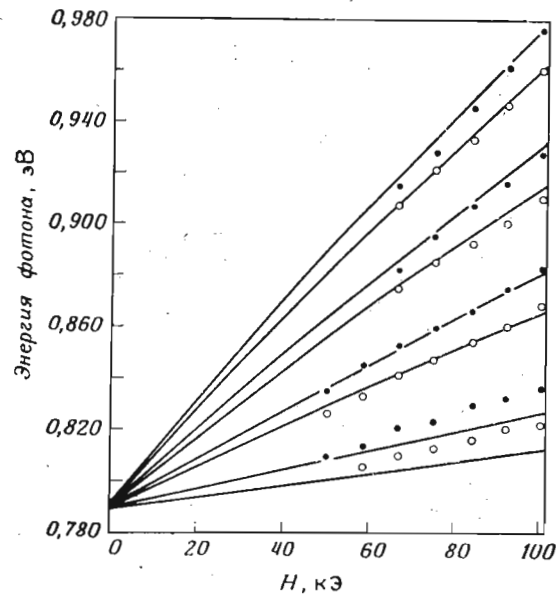


Фиг. 165. Энергии пиков магнитоэлектротоотражения в зависимости от H (o) германия при комнатной температуре.

1 — данные Звердлинга и др. [438]; 2 — данные Врехена [127] (буквы w и s обозначают слабую и сильную структуры соответственно); сплошные линии рассчитаны по теории Пиджина и Брауна [340]. Данные из работы [70].

(полупрозрачный никелевый электрод). На фиг. 165 показаны энергетические положения пиков магнитоэлектротоотражения германия вблизи краев E_0 и $E_0 + \Delta_0$ в зависимости от магнитного поля, а также данные, полученные с помощью других магнитооптических методик (магнитопоглощения, магнитоэлектротоотражения в скрещенных полях). Сплошными линиями изображены

результаты расчетов, проведенных методом Пиджина и Брауна [340]. В то время как для расчета положений пиков, связанных с E_0 , должно быть явно учтено вырождение валентной зоны, валентная зона, участвующая в переходах $E_0 + \Delta_0$, невырождена, и расчеты можно проводить простым методом, описанным в § 30, а. Наклоны графиков зависимости пиков, соответствующих переходам $E_0 + \Delta_0$, на фиг. 165 дают сумму обратных эффективных масс валентной зоны и отщепленной зоны проводимости $1/m_e^* +$



Фиг. 166. Энергии пиков магнитоэлектроотражения, соответствующих переходам $E_0 + \Delta_0$ в InAs при 1,8 К в зависимости от магнитного поля.

Сплошные линии соответствуют теоретическим значениям, полученным из эффективных масс и g -факторов с учетом непараболичности зон; точками обозначены экспериментальные значения σ_L ; кружками — экспериментальные значения σ_R [271].

$+1/m_{s0}^*$. Электронную эффективную массу m_e^* можно получить путем теоретической подгонки пиков E_0 , если известны параметры валентной зоны. Гровс и др. [70] получили этим способом значение $m_e^* = 0,042$ при комнатной температуре. Используя это значение m_e^* , из наклона графиков, соответствующих переходам $E_0 + \Delta_0$, получаем $m_{s0}^* = 0,084$. В табл. XXII эти величины сравниваются с результатами теоретических расчетов (см. приложение III). Как показано сплошной кривой на фиг. 165, наблюдаемые экспериментально магнитооптические пики, соответствующие переходам $E_0 + \Delta_0$, должны, согласно теории, расщеп-

ляться в дублеты. Это расщепление обусловлено эффективными g -факторами валентной зоны и зоны проводимости: для переходов в конфигурации Фарадея должно иметь место правило отбора $\Delta J_z = \pm 1$ (мы полагаем, что поле H направлено либо по [100], либо по [111]). Так как и зоне проводимости, и отщепленной валентной зоне соответствует $J = 1/2$, то их расщепление можно представить эффективным g -фактором (g_e^* и g_{s0}^*). Теоретическое расщепление линий $E_0 + \Delta_0$ описывается следующим выражением:

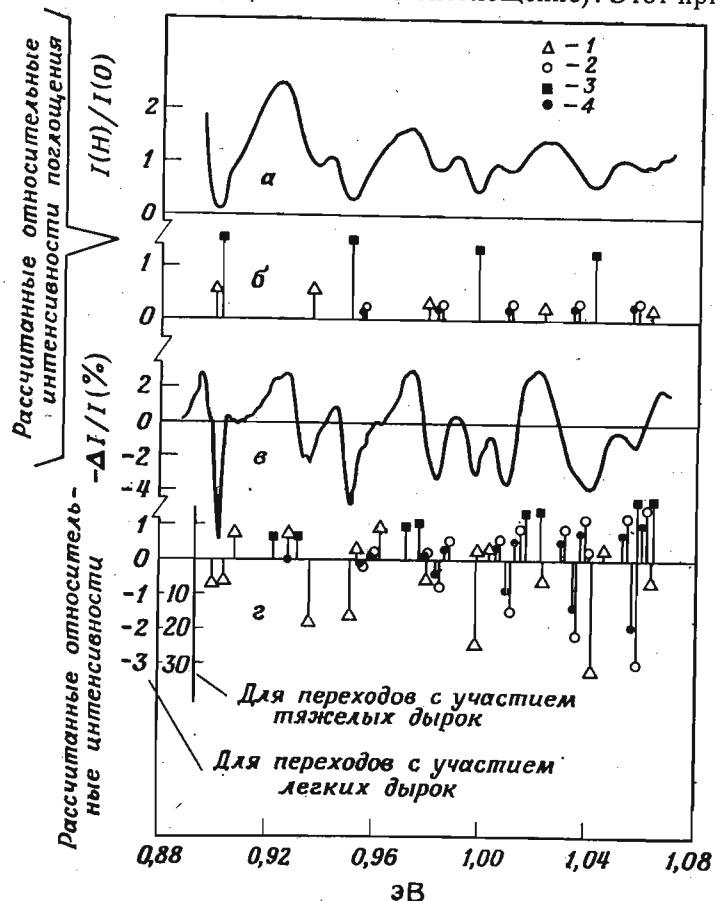
$$\mu H (g_e^* + g_{s0}^*). \quad (30.44)$$

Если используется круговая поляризация, то для каждого направления поляризации (правая σ_R или левая σ_L) наблюдается только один пик из дублета. Соотношение (30.44) позволяет из экспериментально измеренной величины расщепления определить g_{s0}^* , если известно g_e^* . В спектре германия при комнатной температуре этого расщепления нет, однако оно обнаруживается в спектрах магнитоэлектроотражения InSb и InAs при 1,8 К [271]. На фиг. 166 показаны результаты для InAs. Расщепление, обусловленное g -фактором, явно разрешается. Сплошные линии — теоретические кривые, полученные с учетом малых эффектов непараболичности. [Эти эффекты могут быть приближенно описаны соотношением (30.38), специально модифицированным с учетом неравенства $g^* \neq 2$]. Из данных, приведенных на фиг. 166, можно определить и m_{s0}^* , и g_{s0}^* ; полученные результаты также приведены в табл. XXII. В работе [271] указывалось, что расхождение между теоретическими и экспериментальными данными для самой нижней линии на фиг. 166 может быть связано просто с неточностью определения положения пика.

е. Результаты. Магнитоэлектропоглощение в скрещенных полях

На фиг. 167 приведены полученные Врехеном [127] при 77 К спектры магнитопоглощения и магнитоэлектропоглощения германия для поляризации σ_+ и $H \parallel [110]$. Согласно расчетам, число линий в модуляционном спектре (электрическое поле смещения равно $1000 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ и модулирующее поле равно $250 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$) должно быть значительно больше числа линий, получаемых в спектре обычного магнитопоглощения. Это происходит в результате нарушения правила отбора $n_f = n_0$. Большое число рассчитанных линий в эксперименте явно не разрешается, хотя огибающая, качественно соответствующая уширенным линиям на фиг. 167, г, видна на фиг. 167, в. Можно думать, что положительные пики в $-\Delta I/I$ соответствуют скоплению запрещенных переходов. Число возможных переходов может быть уменьшено

приложением одноосного напряжения, которое снимает вырождение валентной зоны (магнитопьезопоглощение). Этот прием по-



Фиг. 167. Спектры магнитопоглощения (а) и магнитоэлектропоглощения в скрещенных полях (в) германия [127].

Свет циркулярно поляризован (σ_+); магнитное поле 96 кЭ параллельно [110]. Температура 77 К. На графиках б и г показаны рассчитанные интенсивности линий. В спектр а вносят вклад только разрешенные переходы, в то время как в спектр в, соответствующий скрещенным полям, вносят вклад и разрешенные (отрицательный сигнал), и запрещенные (положительный сигнал) переходы. Интенсивность переходов тяжелых дырок была поделена на 10 (г); они проявляются сильнее в модуляционном спектре (г), чем в обычном спектре (б). Значки 1, 3 и 2, 4 относятся к переходам с участием легких и тяжелых дырок соответственно.

зволит Врехену [127] разрешить два запрещенных перехода в спектре магнитоэлектропоглощения германия¹⁾.

¹⁾ Влияние магнитного поля на поглощение германия исследовалось с использованием модуляции электрического поля в работе [472]. — Прим. ред.

НЕСКОЛЬКО СООТНОШЕНИЙ, ВКЛЮЧАЮЩИХ ФУНКЦИИ ЭЙРИ

Цель этого приложения — ознакомить читателя с тем типом расчетов с использованием функций Эйри, которые были проведены в § 24. Большую часть выведенных здесь соотношений и использованных методов можно найти в работе Аспнеса [76].

Путем простой подстановки и дифференцирования под знаком интеграла можно показать, что дифференциальное уравнение

$$\frac{d^2 F(x)}{dx^2} = xF(x) \quad (I.1)$$

[см. (24.30)] имеет два независимых решения:

$$Ai(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} ds \exp\left(-\frac{is^3}{3} + ixs\right),$$

$$Bi(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} ds \left[\exp\left(-\frac{s^3}{3} + xs\right) - \sin\left(\frac{1}{3}s^3 + xs\right) \right]. \quad (I.2)$$

Функция Эйри $Ai(x)$ непрерывна, тогда как функция $Bi(x)$ расходится для $x \rightarrow \infty$. Используя (I.1), находим

$$\begin{aligned} Ai^2(\omega) &= [Ai^2(\omega) + 2tA(\omega)A'(\omega)] - 2tA(\omega)A'(\omega) = \\ &= \left(\frac{d}{dt}\right) [\omega Ai^2(\omega)] - 2A''(\omega)A'(\omega) = \\ &= \left(\frac{d}{dt}\right) [\omega Ai^2(\omega)] - \left(\frac{d}{dt}\right) [A'^2(\omega)]. \end{aligned} \quad (I.3)$$

Интегрирование соотношения (I.3) приводит к выражению

$$\int_{t_1}^{t_2} Ai^2(\omega) d\omega = [\omega Ai^2(\omega) - A'^2(\omega)]_{t_1}^{t_2},$$

и в частности к соотношению (24.19):

$$\int_t^{\infty} Ai^2(\omega) d\omega = Ai'^2(t) - t Ai^2(t). \quad (I.4)$$

Для того чтобы вывести равенство (24.24), мы должны сначала получить интегральное представление для функции $Ai^2(x)$. Из (I.2) получаем

$$Ai^2(x) = \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} ds dt \exp \left\{ i \left[\frac{s^3}{3} + \frac{t^3}{3} \right] + ix(s+t) \right\}. \quad (I.5)$$

Осуществляем замену переменных:

$$t+s=\gamma; \quad \frac{1}{2}(t-s)=\alpha, \quad (I.6)$$

что приводит к следующему выражению:

$$\begin{aligned} Ai^2(x) &= \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} d\gamma d\alpha \exp \left(\frac{i\gamma^3}{12} + i\gamma\alpha^2 + ix\gamma \right) = \\ &= \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\gamma \exp \left(\frac{i\gamma^3}{12} + ix\gamma \right) \int_{-\infty}^{+\infty} d\alpha \exp i\gamma\alpha^2. \end{aligned} \quad (I.7)$$

Интегрирование по α в (I.7) можно легко провести, если деформировать контур интегрирования. При этом интеграл по линии $(-\infty, +\infty)$ заменится на интеграл по линии $[-(1+i)s; +(1+i)s]$ с $s \rightarrow \infty$ (действительное). В результате получаем

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\alpha \exp i\gamma\alpha^2 = \exp \left(\frac{\pi i}{4} \right) \int_{-\infty}^{+\infty} d\beta \exp (-\gamma\beta^2) = \left(\frac{\pi}{\gamma} \right)^{1/2} \exp \left(\frac{\pi i}{4} \right). \quad (I.8)$$

Из соотношений (I.7) и (I.8) следует

$$\begin{aligned} Ai^2(x) &= \frac{\pi^{1/2}}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \gamma^{-1/2} d\gamma \exp \left[\left(\frac{\gamma^3}{3} + x\gamma + \frac{\pi}{4} \right) i \right] = \\ &= \frac{\pi^{1/2}}{2\pi^2} \int_0^{\infty} \gamma^{-1/2} d\gamma \cos \left[\frac{\gamma^3}{3} + x\gamma + \frac{\pi}{4} \right]. \end{aligned} \quad (I.9)$$

Аналогичным образом можно получить интегральное представление для $Ai(x)Bi(x)$ [76]:

$$Ai(x)Bi(x) = \frac{\pi^{1/2}}{2\pi^2} \int_0^{\infty} \gamma^{-1/2} d\gamma \sin \left[\frac{\gamma^3}{3} + x\gamma + \frac{\pi}{4} \right]. \quad (I.10)$$

Соотношения (I.9) и (I.10) дают интегральное представление выражения (24.24).

Выведем далее соотношение, определяющее свойство ортонормированности двух функций Эйри с центрами в произвольных точках x и y :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt Ai(t-x) Ai(t-y) = \delta(x-y); \quad (I.11)$$

это выражение использовалось для получения нормирующих постоянных (24.32) [соотношения (24.33)]. Учитывая (I.2), можно написать

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} dt Ai(t-x) Ai(t-y) &= \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dv du \exp \left(i \left[\frac{u^3}{3} + \right. \right. \\ &\left. \left. + \frac{v^3}{3} - xu - yv \right] \right) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp [i(u+v)t] dt. \end{aligned} \quad (I.12)$$

Заменяя в (I.12) интеграл по t его значением $2\pi\delta(u+v)$ и выполняя интегрирование по v , получаем

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt Ai(t-x) Ai(t-y) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} du \exp (i[x-y]u) = \delta(x-y).$$

ВЫРАЖЕНИЕ ДЛЯ $\varepsilon(\omega, \xi)$
В ОБЛАСТИ КРАЕВ ПОГЛОЩЕНИЯ

Выведем соотношение (26.2) для прямых переходов вблизи критической точки типа M_0 . Будем исходить из выражения (24.39), которое верно для любой ориентации ξ , при условии, что взяты соответствующие эффективные массы [см. (24.40)] в выражении для θ_1 . Для преобразования интеграла в (24.39) используем соотношение

$$\frac{4^{-1/3}}{\pi} \int_0^{\infty} t^{-1/2} dt \text{Ai}(t+x) = \text{Ai}^2(4^{-1/3}x) \quad (\text{II.1})$$

(соотношение (B.17) из работы Аспнеса [76]), которое легко получается из (I.2). Выражение (24.39) можно теперь написать в следующем виде:

$$\begin{aligned} \varepsilon_l(\omega, \xi) &= \frac{4 \times 4^{-2/3} \pi |\mathbf{p}_{cv} \cdot \hat{\mathbf{n}}|^2 \mu |\xi|}{\omega^2 \Omega} \int_{-\infty}^{\omega - \omega_g} \text{Ai}^2 \left[-4^{-1/3} \frac{W}{\Omega} \right] \frac{dW}{\Omega} = \\ &= \frac{4^{1/3} \pi |\mathbf{p}_{cv} \cdot \hat{\mathbf{n}}|^2 \mu |\xi|}{\omega^2 \Omega} \int_{(\omega_g - \omega)/\Omega}^{\infty} \text{Ai}^2(x) dx, \end{aligned} \quad (\text{II.2})$$

где произведена замена $4^{-1/3}\theta = \Omega$ и предполагается для простоты, что энергетические зоны имеют сферическую симметрию.

Подставляя (II.1) в (II.2), находим

$$\varepsilon_l(\omega, \xi) = \frac{|\xi| |\mathbf{p}_{cv} \cdot \hat{\mathbf{n}}|^2 \mu}{\omega^2 \Omega} \int_0^{\infty} t^{-1/2} dt \int_{(\omega_g - \omega)/\Omega}^{\infty} \text{Ai}(t+x) dx. \quad (\text{II.3})$$

Интегрируя по частям, получаем из (II.3)

$$\varepsilon_l(\omega, \xi) = \frac{2|\xi| \mu |\mathbf{p}_{cv} \cdot \hat{\mathbf{n}}|^2}{\omega^2 \Omega} \int_0^{\infty} t^{-1/2} dt \text{Ai} \left(t + \frac{\omega_g - \omega}{\Omega} \right). \quad (\text{II.4})$$

Подставляя $t = (\omega' - \omega_g)\Omega$ и используя выражение (24.21) для $\varepsilon_l(\omega, 0)$, получаем

$$\varepsilon_l(\omega, \xi) = \frac{1}{\omega^2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \omega'^2 \varepsilon_l(\omega', 0) \left\{ \frac{1}{\Omega} \text{Ai} \left(\frac{\omega' - \omega}{\Omega} \right) \right\}. \quad (\text{II.5})$$

Можно показать, что выражение (II.5), выведенное для прямых переходов вблизи критической точки M_0 , верно и для других типов критических точек, и для непрямых переходов [231].

Основываясь на расчетах Франца [72], мы можем предположить, что выражение (II.5) верно для края, описываемого соотношением (26.1). Так как рассматривается область края поглощения только вблизи ω_0 , то множитель ω'^2 в (II.5) можно вынести из-под знака интеграла. Используя (I.2), получаем

$$\begin{aligned} \varepsilon_l(\omega, \xi) &\sim \int_{-\infty}^{\omega_0} d\omega' \exp[\lambda(\omega' - \omega_0)] \left\{ \frac{1}{\Omega} \text{Ai} \left(\frac{\omega' - \omega}{\Omega} \right) \right\} = \\ &= \frac{\exp(-\lambda\omega_0)}{2\pi\Omega} \int_{-\infty}^{+\infty} ds \exp\left(\frac{i}{3}s^3 - \frac{is\omega}{\Omega}\right) \int_{-\infty}^{\omega_0} d\omega' \exp\left(\left[i\frac{s}{\Omega} + \lambda\right]\omega'\right) = \\ &= \frac{1}{2\pi\Omega} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp\left(\frac{i}{3}s^3 + \frac{is(\omega_0 - \omega)}{\Omega}\right)}{\left[i\frac{s}{\Omega} + \lambda\right]} ds. \end{aligned} \quad (\text{II.6})$$

Последний интеграл в (II.6) можно вычислить методом стационарной фазы для предельного случая $(\omega_0 - \omega) \rightarrow \infty$ (см. [72]). Главный вклад в этот интеграл получается от вычета в полюсе $s = i\lambda\Omega$:

$$\varepsilon_l(\omega, \xi) \sim \exp\left(\frac{\lambda^3 \Omega^3}{3} + \lambda(\omega - \omega_0)\right), \quad (\text{II.7})$$

а это и есть выражение (26.3).

**к · р-ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЯ,
ЭФФЕКТИВНЫЕ МАССЫ
И ЭФФЕКТИВНЫЕ
g-ФАКТОРЫ ПОЛУПРОВОДНИКОВ [161, 162]**

Гамильтониан **к · р**-возмущения в присутствии спин-орбитального взаимодействия [см. выражения (9.5) и (9.6)] имеет вид

$$\mathcal{H}' = \left(\mathbf{p} + \frac{1}{4c^2} \boldsymbol{\sigma} \times \nabla V \right) \cdot \mathbf{k} = \pi \cdot \mathbf{k}. \quad (III.1)$$

Как уже указывалось в § 9, зависящий от спина член $(1/4c^2)\boldsymbol{\sigma} \times \nabla V$ в выражении (III.1) иногда приписывается зависящему от **к** спин-орбитальному взаимодействию, которое обычно вносит малый вклад по энергии [161], так что в наших рассуждениях мы будем пренебрегать этим членом. Применение теории возмущения во втором порядке к **к · р**-гамильтониану в окрестности экстремума невырожденной зоны приводит к следующему выражению:

$$\omega_l(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} \left(\frac{1}{m} \right)_{\mu\nu} k_\mu k_\nu. \quad (III.2)$$

Тензор обратной эффективной массы $(1/m)_{\mu\nu}$ имеет вид

$$\left(\frac{1}{m} \right)_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} + \sum_{l \neq l_0} \frac{\langle l_0 | p_\mu | l_0 \rangle \langle l_0 | p_\nu | l_0 \rangle + \langle l_0 | p_\nu | l_0 \rangle \langle l_0 | p_\mu | l_0 \rangle}{\omega_{l_0} - \omega_l}, \quad (III.3)$$

где компоненты \mathbf{k} (k_μ) измеряются от точки экстремума. Равенства (III.2) и (III.3) дают выражение (2.9).

Аналогичный анализ вырожденных зон требует применения теории возмущения для вырожденных состояний. Это эквивалентно диагонализации матрицы

$$\omega^{jh} = \sum_{\mu, \nu} D_{\mu\nu}^{jh} k_\mu k_\nu, \quad (III.4)$$

где

$$D_{\mu\nu}^{jh} = \frac{1}{2} \delta_{\mu\nu} + \sum_{l \neq l_0} \frac{\langle l_0 | p_\mu | l_0 \rangle \langle l_0 | p_\nu | l_0 \rangle}{\omega_{l_0} - \omega_l}. \quad (III.5)$$

Индексы *j* и *h* обозначают различные состояния вырожденного мультиплета. Выражение (III.4) можно записать в виде эффективного гамильтониана для квазисвободного электрона:

$$\mathcal{H}' = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu}^{jh} p_\mu p_\nu. \quad (III.6)$$

Можно показать [342], что выражение (III.6) остается верным в присутствии магнитного поля, если просто заменить **p** на **p + A/c** [уравнение (30.2)]. Рассмотрим случай экстремума, обладающего крамерсовым вырождением, когда в кристаллу приложено однородное магнитное поле. В присутствии магнитного поля тензор $D_{\mu\nu}$ не может быть симметризован и, следовательно, гамильтониан (III.6) нельзя диагонализировать, чтобы получить его в форме (30.14). Мы можем, однако, разделить $D_{\mu\nu}$ на симметричную и антисимметричную части. Симметричная часть дает гамильтониан (30.14) с тензором обратной эффективной массы (III.3). Антисимметричная часть дает следующий вклад:

$$\mathcal{H}'' = - \left(\frac{i}{c} \right) [D_{xy}^A H_z + D_{yz}^A H_x + D_{zx}^A H_y],$$

где

$$D_{\mu\nu}^A = \frac{1}{2} \sum_{l \neq l_0} \frac{\langle l_0 | p_\mu | l_0 \rangle \langle l_0 | p_\nu | l_0 \rangle - \langle l_0 | p_\nu | l_0 \rangle \langle l_0 | p_\mu | l_0 \rangle}{\omega_{l_0} - \omega_l}, \quad (III.7)$$

и $\langle l_0 |$ должно быть одним из членов крамерсова дублета. Выражение (III.7) может быть написано в терминах тензора эффективного *g*-фактора, который учитывает электронный спин. Орбитальный вклад в этот эффективный *g*-фактор имеет вид

$$\begin{aligned} g_{\mu\nu}^* (\text{орб.}) &= \\ &= -2 \sum_{l \neq l_0} \frac{\langle l_0 | p_\mu | l_0 \rangle \langle l_0 | p_\nu | l_0 \rangle - \langle l_0 | p_\nu | l_0 \rangle \langle l_0 | p_\mu | l_0 \rangle}{\omega_{l_0} - \omega_l} = \\ &= 4 \text{Im} \sum_{l \neq l_0} \frac{\langle l_0 | p_\mu | l_0 \rangle \langle l_0 | p_\nu | l_0 \rangle}{\omega_{l_0} - \omega_l}. \end{aligned} \quad (III.8)$$

Рассмотрим минимум Γ_2' материала типа германия (фиг. 29). В пределах энергетического диапазона, учитываемого на фиг. 29, с состоянием Γ_2' взаимодействуют только состояния Γ_{25}' ; взаимодействие с Γ_{15} запрещено по четности. Мы будем в выражениях (III.3) и (III.8) учитывать только матричные элементы **p**, соответствующие переходам между Γ_2' и Γ_{25}' ; предполагается, что все другие матричные элементы вносят пренебрежимо малые

вклады в m^* и g^* из-за того, что соответствующие энергетические знаменатели велики. Используя волновые функции расщепленных спин-орбитальным взаимодействием зон $\Gamma_{25'}$, имеющие вид (9.3), находим для состояния $\Gamma_{2'}$ изотропную эффективную массу и g -фактор [343]:

$$\frac{1}{m^*} = 1 + \frac{P^2}{3} \left(\frac{2}{E_0} + \frac{1}{E_0 + \Delta_0} \right),$$

$$g^* = 2 \left[1 - \frac{P^2 \Delta_0}{3E_0(E_0 + \Delta_0)} \right], \quad (\text{III.9})$$

где $P^2 = 2 |\langle \Gamma_{2'} | p_x | x \rangle|^2$, E_0 есть энергетический зазор $\Gamma_{25'}(\Gamma_8^+)$ — $\Gamma_{2'}$ и Δ_0 — спин-орбитальное расщепление $\Gamma_{25'}$. Из расчетов энергетических зон известно, что P^2 изменяется мало для различных соединений данной группы [113, 116]: для всех кристаллов групп IV и A^{III}B^V величина $P^2 \approx 23$ эВ [116].

Вычислим теперь эффективную массу m_{s0}^* и g -фактор g_{s0}^* валентной зоны Γ_7^+ , отщепленной от $\Gamma_{25'}$ вследствие спин-орбитального взаимодействия. В энергетическом диапазоне, представленном на фиг. 29, матричный элемент p связывает Γ_7^+ с $\Gamma_{2'}$ и Γ_{15} . Обычно учитывают также взаимодействие со следующим состоянием зоны проводимости $\Gamma_{12'}$ [20]. Используя волновые функции (9.3), находим, что m_{s0}^* и g_{s0}^* изотропны и определяются выражениями

$$\left(\frac{1}{m_{s0}^*} \right) = -1 + \frac{1}{3} \left[\frac{P^2}{E_0 + \Delta_0} + \frac{2Q^2}{E_0' + \Delta_0} + \frac{2R^2}{E_0'' + \Delta_0} \right],$$

$$g_{s0}^* = 2 \left[-\frac{1}{3} - \frac{1}{3} \frac{P^2}{E_0 + \Delta_0} + \frac{1}{3} \frac{Q^2}{E_0' + \Delta_0} + \frac{1}{3} \frac{R^2}{E_0'' + \Delta_0} \right]. \quad (\text{III.10})$$

Q и R пропорциональны матричному элементу P между состояниями $\Gamma_{25'}$ и Γ_{15} и между $\Gamma_{25'}$ и $\Gamma_{12'}$. E_0' и E_0'' есть энергетические зазоры $\Gamma_8^+ - \Gamma_{15}$ и $\Gamma_8^+ - \Gamma_{12'}$ соответственно. Для расчета величин m_{s0}^* и g_{s0}^* , приведенных в табл. XXII, использовались величины P^2 , Q^2 и R^2 , полученные из расчета зон [103, 113]. Можно, однако, получить совершенно точные величины без детального расчета зон, если взять $P^2 = 23$ эВ, $Q^2 = 15$ эВ и $R^2 = 20$ эВ для всех соединений групп IV и A^{III}B^V.

Для поперечной массы $m_{e\perp}^*$ минимума зоны проводимости L_1 (см. табл. XXII) из выражения (III.3) получаем

$$\frac{1}{m_{e\perp}^*} = 1 + \frac{P'^2}{2} \left[\frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_1 + \Delta_1} \right]. \quad (\text{III.11})$$

Матричный элемент P'^2 практически такой же, как P^2 [103]. Энергетические зазоры E_1 и $E_1 + \Delta_1$ в точке L почти такие же, как в точке Λ [103]. Для того чтобы оценить непараболичность минимума L_1 , можно применять те же аргументы, что и в § 30, г. Мы полагаем, что взаимодействие между L_1 и L_3' осуществляется только через P (спин-орбитальным расщеплением L_3' пренебрегаем). Таким образом получаем гамильтониан, аналогичный (30.33), который дает для энергии с началом отсчета в середине энергетического зазора

$$\omega = \left[\left(\frac{\omega_g}{2} \right)^2 + \frac{k_{\perp}^2 P'^2}{2} \right]^{1/2} + \frac{k_{\perp}^2}{2}, \quad (\text{III.12})$$

где ω_g равно $E_1 + \Delta_1/2$. Поперечная циклотронная эффективная масса, получающаяся из магнитооптических экспериментов [344]:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{k} \left(\frac{\partial \omega}{\partial k} \right)_{\omega_F} =$$

$$= 1 + \frac{P'^2}{2 [(1/2\omega_g)^2 + 1/2k^2 P'^2]^{1/2}} \approx \frac{P'^2}{\omega_g [1 + (2\omega_F/\omega_g)]}, \quad (\text{III.13})$$

где ω_F есть энергия точки наблюдения, измеренная относительно дна зоны. Приближенная форма уравнения (III.13) эквивалентна (30.43). Ошибка, появляющаяся, если пренебречь в (III.13) массой свободного электрона, для германия меньше 10%.

МОДУЛЯЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ¹⁾

Работам, охватывающим период до 1968 г., посвящен ряд обзоров [345—347]. В настоящей статье рассматриваются работы, вышедшие после опубликования книги «Модуляционная спектроскопия» в декабре 1967 г. Основное внимание обращено на приложение существующих модуляционных методик к новым проблемам, на развитие новых модуляционных методик и на теоретический анализ формы линий в модуляционных спектрах, особенно в спектрах электроотражения.

§ 1. ЭЛЕКТРООТРАЖЕНИЕ

а. Экспериментальная методика

Как хорошо известно, измерения электроотражения на проводящих образцах выполняются с модулирующим полем, сосредоточенным в области пространственного заряда вблизи поверхности. Используются два основных метода измерения: метод конденсатора («сухого сэндвича») [61] и электролитический метод [71]. Очень удобный тип сухого сэндвича был недавно описан в работах [348, 349]. Изолирующий тонкий слой ($\sim 200 \text{ \AA}$) Al_2O_3 напылялся с помощью электронной пушки. В качестве модулирующего электрода использовалась полупрозрачная пленка никеля, нанесенная испарением в вакууме на слой Al_2O_3 . Таким способом можно легко получить у поверхности поля до $10^6 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$, и измерения можно проводить при низких температурах и при энергиях фотона вплоть до 6,5 эВ.

В последних работах много внимания уделялось как методу сэндвича [350, 351], так и электролитическим методам [352] при контролируемых условиях измерений и при одновременном измерении поверхностных полей. Целью этих работ было количественное сравнение полученных экспериментально форм линий с существующими теориями электрооптического эффекта. Хамакавой с сотрудниками [353] было установлено, что можно полу-

чить количественно воспроизводимые результаты при электролитических измерениях, беря электролит с определенным значением рН и помещая в него размельченный германий. При этом обычно оказывается возможным изменять постоянный поверхностный потенциал, меняя напряжение смещения (постоянный поверхностный потенциал зачастую трудно бывает изменять). Такая методика позволяет модулировать поверхностное поле от нуля (ровные зоны) до требуемой величины, что весьма удобно для сравнения экспериментальных результатов с теорией. Чтобы избежать усреднения по полю, которое усложнило бы сравнение с теоретическими результатами (проявляющими резко нелинейную зависимость от поля), желательно употреблять для модуляции волны прямоугольные формы.

Для измерения поверхностного поля используется ряд методов. Серафин [354] применял обычный метод проводимости в эффекте поля. Недостатком этого метода является неопределенность в величине поверхностной подвижности. Фрова и Аспнес [351] обходили эту трудность, производя одновременное измерение проводимости в эффекте поля и эффекта Холла. Изменения проводимости и эффекта Холла, производимые модулирующим электрическим полем, измерялись методом конденсатора. Этот метод позволяет одновременно измерять две величины — поверхностную подвижность и поверхностную концентрацию носителей, с помощью которых можно рассчитать поверхностное поле.

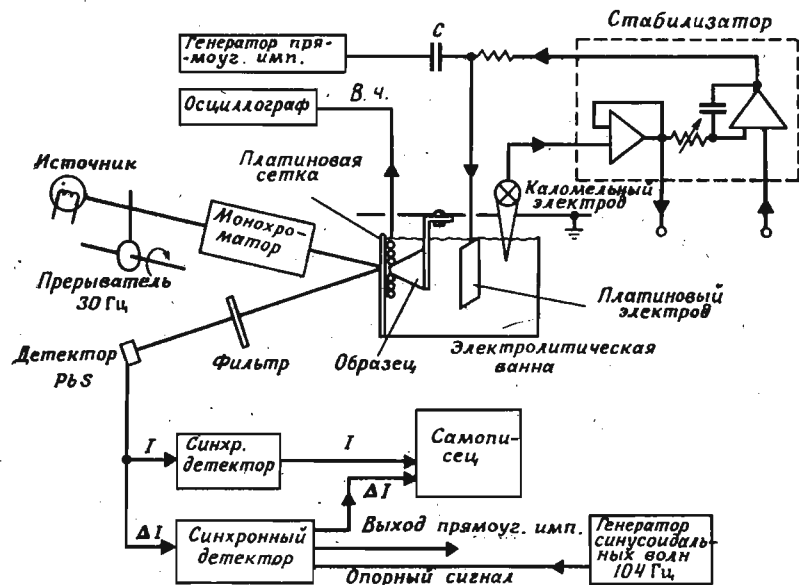
Было найдено, что для соответствующим образом обработанного (мягкой электрополировкой) германия постоянный поверхностный потенциал устанавливается таким образом, что при максимальном отрицательном напряжении на модулирующем электроде зоны выравниваются. При этом отпадает необходимость внешней подгонки модулирующего напряжения для получения плоских зон (нулевое поверхностное поле) в одном из полуэлектродов.

Аспнес и Фрова [352] недавно провели очень тщательные измерения электроотражения электролитическим методом на германии с собственной проводимостью при одновременном измерении высокочастотного фотонапряжения и емкости поверхностного слоя с целью определить условия, соответствующие выравниванию зон, и поверхностную концентрацию носителей. Экспериментальное устройство изображено схематически на фиг. 1. Кроме обычной электронной схемы для измерения электроотражения, это устройство содержит стабилизатор напряжения, с помощью которого осуществляется регулирование постоянного поверхностного потенциала образца и приложение модулирующего напряжения, а также емкостный делитель напряжения с высокочастотным зондом для определения емкости промежуточного слоя (германий — электролит). Кроме изображенных на фиг. 1

¹⁾ Cardona M., Modulation Spectroscopy of Semiconductors, Festkörperprobleme, X, 125—173 (1970).

элементов схемы, в эксперименте использовался также лазер мощностью 1 мВт с синхронным по фазе механическим прерывателем, необходимый для измерений высокочастотного фотонапряжения.

Модулирующее напряжение прикладывается к платиновому электроду от стабилизатора, состоящего из двух операционных усилителей: буферного усилителя, получающего сигнал от кало-



Фиг. 1. Блок-схема электронной, электролитической и оптической систем, использованных Аспнесом и Фровой [352] для измерений электроотражения при одновременном измерении емкости поверхностного слоя и высокочастотного фотонапряжения.

мельного электрода, и запускающего усилителя, подсоединенного к платиновому электроду. Регулирование постоянной времени обеспечивается RC-цепью обратной связи. Высокочастотный емкостный делитель состоит из емкости C и платиновой сетки, играющей роль зонда и помещенной вблизи промежуточного слоя полупроводник—электролит. Это дает возможность измерять емкость через временные интервалы в микросекунду путем измерения на осциллографе сигнала, производимого генератором прямоугольных импульсов, связанным с зондом. Те же зонд и осциллограф используются для измерения высокочастотного фотонапряжения, возникающего в результате действия лазера. Высокочастотное фотонапряжение представляет собой

сумму изменений потенциала Дембера и поверхностного барьерного потенциала φ_{s0} . Аспнес показал, что оно исчезает, если

$$\varphi_{s0} = kT \ln \frac{\mu_n}{\mu_p}, \quad (1)$$

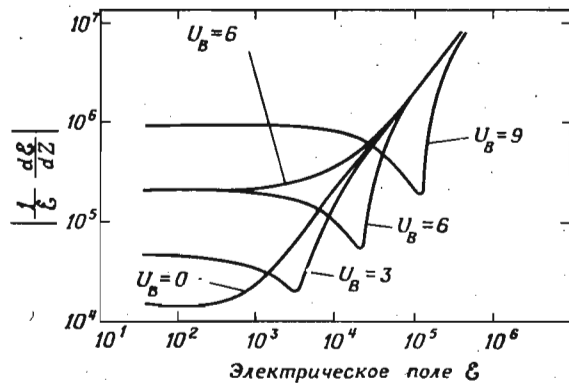
где μ_n и μ_p — соответственно подвижности электронов и дырок. Таким образом, если найден поверхностный потенциал, при котором фотонапряжение равно нулю, то это значит, что определены условия, соответствующие выравненным зонам, так как φ_{s0} связано непосредственно с выравниванием зон. Если определен поверхностный потенциал, соответствующий минимальной емкости промежуточного слоя, и известны условия, соответствующие выравненным зонам, то можно вычислить поверхностную концентрацию носителей для ровных зон. Из этих параметров легко определить поверхностное поле.

При сравнении экспериментальных результатов с теорией следует учитывать неоднородность поверхностного поля. Вследствие пространственной неоднородности возникает смазывание медленно затухающих осцилляций Франца—Келдыша. Аспнес и Фрова [355] теоретически рассмотрели задачу отражения электромагнитных волн от поверхности с градиентом оптических параметров, направленным перпендикулярно поверхности, как это имеет место при наличии неоднородного поля слоя пространственного заряда. Для поля с малой глубиной проникновения (сравнимой с глубиной проникновения света) результаты аналогичны полученным в теории однородного поля (при соответствующем усреднении поля), за исключением того, что $\Delta\epsilon_r$ и $\Delta\epsilon_i$ должны быть заменены подходящими линейными комбинациями.

Осцилляции Франца—Келдыша содержат информацию об эффективных массах, поэтому интересно проводить измерения с однородными полями, чтобы получить как можно больше осцилляций. При слабых полях глубина проникновения (и соответственно однородность поля) наибольшая для образцов с собственной проводимостью. Хэндлер и др. [356] показали, однако, что для больших полей их однородность, которая определяется выражением $\left| \frac{1}{\mathcal{E}} \frac{d\mathcal{E}}{dz} \right|$ у поверхности, может оказаться лучшей для примесных образцов. На фиг. 2 показаны зависимости величины $\left| \frac{1}{\mathcal{E}} \frac{d\mathcal{E}}{dz} \right|$ от поверхностного поля для нескольких образцов германия различной степени легирования [степень легирования оценивается с помощью параметра $u_B = (E_F - E_{FI})/kT$, где $(E_F - E_{FI})$ есть разность уровней Ферми для данного образца и для образца с собственной проводимостью соответственно]. Выбор образцов, показывающих наилучшую

однородность для данного поверхностного поля, позволил Хэндлеру с сотрудниками [356] наблюдать большое число осцилляций вблизи краев E_0 , $E_0 + \Delta_0$ германия даже при комнатной температуре.

Кроме обсуждавшейся выше конфигурации продольного эффекта поля, измерения можно проводить также с поперечными полями, при условии что сопротивление образца очень большое ($\rho \geq 10^8$ Ом·см). Преимущества такого рода измерений — однородность поля, а также появление сильной оптической анизотропии, связанной с использованием поперечного поля: даже при



Фиг. 2. Параметр, характеризующий однородность поверхностного поля, в зависимости от величины поверхностного поля для различных степеней легирования, определяемых параметром U_B .

Из рисунка видно, что наилучшую однородность можно получить на образцах, обладающих собственной проводимостью ($U_B = 0$) [356].

исследовании оптически изотропных образцов измерения со светом, поляризованным параллельно модулирующему полю \mathcal{E} , должны давать иные результаты, чем при $E \perp \mathcal{E}$. Известно, что при легировании полупроводников примесями, уровни которых лежат вблизи середины запрещенной зоны, можно, если они компенсируются мелкими остаточными уровнями, получить образцы с высоким сопротивлением при низких температурах. Следовательно, измерения с поперечным полем можно проводить на кремнии, легированном золотом [337]. Поле прикладывается с помощью двух золотых электродов, напыленных на отражающую поверхность, с зазором между ними $\sim 0,5$ мм. Свет отражается от поверхности между электродами. Используя аналогичную методику, Фишер с сотрудниками [358] измерил поперечное электроотражение германия. Высокоомные образцы (10^8 Ом·см при 77 К) готовились из материала n -типа высокой чистоты

($\sim 10^{18}$ см $^{-3}$) путем γ -облучения кобальтом-60; известно, что доза 10^{18} см $^{-3}$ создает 10^{15} см $^{-3}$ глубоко лежащих акцепторных уровней.

б. Теория

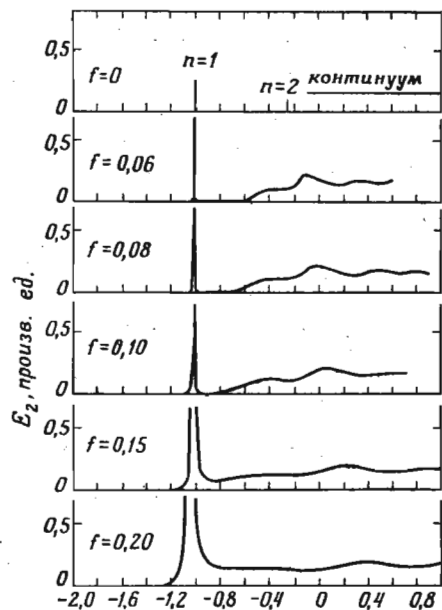
Большинство последних теоретических исследований влияния электрических полей на оптические параметры связано с проблемой экситонов [359—363]. Влияние электрического поля на одноэлектронное междузонное поглощение хорошо изучено, по крайней мере для тех случаев, когда структура обусловлена хорошо определенными изолированными критическими точками [76, 232]. Как известно, экситонное взаимодействие модифицирует структуру, связанную с междузонными переходами в критических точках, иногда довольно существенно. Эту задачу можно приближенно решить, используя соответствующее уравнение Шредингера для водорода с притягивающим (критические точки M_0) или отталкивающим (критические точки M_3) кулоновским потенциалом. Притягивающий кулоновский потенциал усиливает оптическую структуру (критическая точка M_0), отталкивающий подавляет оптическую структуру (критическая точка M_3).

Тот факт, что потенциал однородного электрического поля обладает особенностью в бесконечности, препятствует исследованию его с помощью теории возмущений даже в случае малых полей. Возникает необходимость решать уравнение эффективных масс Шредингера для относительного движения электрона и дырки в присутствии внешнего поля и кулоновского взаимодействия. Это уравнение имеет, по крайней мере в случае изотропных масс, ось симметрии вращения (параллельную приложенному полю), и, следовательно, его решение можно свести к решению двумерного уравнения, которое в свою очередь можно разделить на два одномерных уравнения путем перехода к параболическим координатам. Эти уравнения могут быть численно проинтегрированы. Одному из них соответствуют дискретные собственные значения, другое имеет непрерывный спектр собственных значений, так как внешний потенциал на больших расстояниях стремится к $-\infty$. Непрерывность спектра собственных значений создает ряд трудностей при использовании численных методов решения уравнений. Условие нормировки имеет вид

$$\int \chi_{E_1}^*(\zeta) \chi_{E_2}(\zeta) d\zeta = \delta(E_1 - E_2). \quad (2)$$

Очевидно, что использование численных методов затрудняется присутствием δ -функции. Чтобы избежать численного решения, Дьюк и Алферьев [79] заменили потенциал в уравнении эффективных масс, представляющий собой сумму кулоновского

потенциала и потенциала внешнего поля, чисто кулоновским потенциалом вблизи $\rho=0$ (ρ — расстояние между электроном и дыркой) и потенциалом внешнего поля для больших значений ρ . Решения обеих задач затем сшиваются на поверхности разрыва. Так как это разделение должно быть проведено в параболических координатах, то поверхность разрыва, по которой происходит переход от одного потенциала к другому, не является просто поверхностью $\rho=\text{const}$ и, таким образом, не имеет явного физического смысла. Как мы увидим далее, некоторые результаты этих расчетов, такие, например, как *уменьшение* энергии связи экситона с *увеличением* поля даже для малых полей, противоречат результатам, полученным численным методом решения с истинным потенциалом. Эти результаты, видимо, существенным образом зависят от характера потенциала в максимуме барьера, где происходит переход от кулоноподобного поля к однородному полю.



Фиг. 3. Влияние электрического поля (измеряется параметром f) на спектр водородоподобного экситона [359].

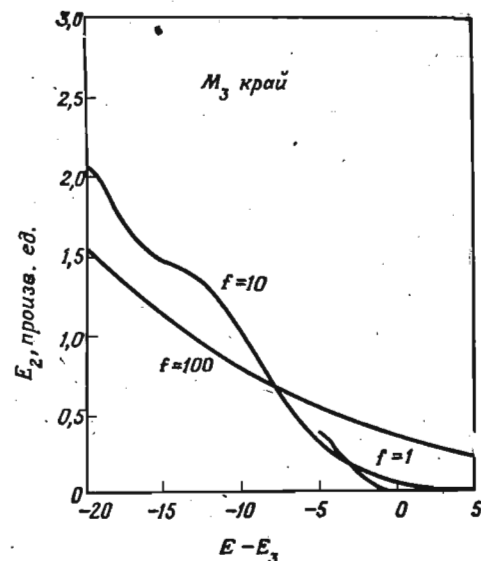
Масштаб по оси абсцисс выражен в ридбергах.

Ральф [359] разрешил проблему нормировки непрерывных волновых функций, приняв условие ее затухания при больших фиксированных значениях аргумента. Это граничное условие, которое неявно предполагает конечность размеров кристалла, приводит к тому, что собственные состояния становятся дискретными, и таким образом устраняет проблему нормировки, так как в этом случае волновые функции могут быть нормированы на единицу стандартным способом.

Блосси [362] предложил несколько иное, не эквивалентное приближение: он показал, что нормировочный интеграл уравнения (2) может быть получен просто из асимптотического поведения функции $\chi_E(\xi)$ без использования полных численных решений. Результаты работы Ральфа показаны на фиг. 3 для различных значений приведенного поля f (f — поле в единицах отноше-

ния ридберговской постоянной экситона к его борновскому радиусу). Экситон с $n=2$ исчезает для значений $f \approx 0,2$, тогда как экситон с $n=1$ остается до значений $f \approx 1$. Аналогичные результаты были получены Блосси, который рассматривал также случай края M_3 (эффективный отталкивающий кулоновский потенциал). Результаты для края M_3 , показанные на фиг. 4, обнаруживают сглаживание особенности типа квадратного корня вблизи M_3 вследствие кулоновского взаимодействия и появления осцилляций типа Франца—Келдыша ниже особенности для $f \neq 0$.

Фиг. 4. Влияние электрического поля (измеряется параметром f) на край M_3 в присутствии экситонных эффектов [362].



где E_0 — энергетический зазор, а C_0 — отрицательная постоянная. Этот результат противоречит результатам Дьюка и Алферьева, которые получили аналогичное выражение, но с $(E_0 - E)$ в степени $3/2$.

Общее замечание к упомянутым выше работам состоит в том, что в них пренебрегают уширением экситонных линий за счет времени жизни, т. е. предполагают, что для $f=0$ экситонам соответствуют бесконечно узкие дискретные уровни. Уширение за

$$\epsilon_i \sim \exp \left[C_0 \frac{E_0 - E}{f} \right], \quad (4)$$

Общее замечание к упомянутым выше работам состоит в том, что в них пренебрегают уширением экситонных линий за счет времени жизни, т. е. предполагают, что для $f=0$ экситонам соответствуют бесконечно узкие дискретные уровни. Уширение за

счет времени жизни имеет существенное значение при описании экспериментальных результатов, так как оно обычно больше, чем уширение, вызванное электрическим полем. До настоящего времени нет удовлетворительного описания электрооптического эффекта экситона с учетом уширения. Приближение Риса [364, 365], использующее преобразование типа свертки, должно быть справедливо в непрерывной области, но, видимо, не годится для дискретных состояний. Это приближение основано на выражении для спектрального уширения, в котором используется преобразование типа свертки:

$$\varepsilon_i(\omega, \mathcal{E}) = \frac{1}{\omega^2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \omega'^2 \varepsilon_i(\omega', 0) \frac{1}{\Omega} \text{Ai}\left(\frac{\omega' - \omega}{\Omega}\right), \quad (5)$$

где Ai — функция Эйри и $\Omega = (\mathcal{E}^2/8\mu)^{1/2}$ (здесь μ — приведенная масса). Не очень ясно, каковы пределы применимости соотношения (5); было бы интересно проверить численным методом, применимо ли оно для объяснения результатов, приведенных на фиг. 3.

Для качественного рассмотрения поведения экситона вблизи главных междузонных критических точек может быть полезной замена кулоновского экситонного взаимодействия контактным взаимодействием Костера—Слэтера (δ -функция расстояния между электроном и дыркой). Однако использовать это приближение надо с большой осторожностью, так как оно дает самое большее только одно связанное состояние ниже критической точки M_0 , что противоречит характеру поведения водородоподобных экситонов. В этом приближении комплексная диэлектрическая проницаемость вблизи критической точки выражается следующим образом:

$$\varepsilon(\omega) = \frac{1}{1 + gF(\omega)} \varepsilon^0(\omega), \quad (6)$$

где $\varepsilon^0(\omega)$ — диэлектрическая проницаемость в отсутствие экситонного взаимодействия ($g < 0$) и $F(\omega)$ — комплексная функция, связанная с оптической плотностью состояний $N_d(\omega)$ соотношением

$$F(\omega) = - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\omega - \omega' + i\eta} N_d(\omega') d\omega'. \quad (7)$$

Плотность состояний $N_d(\omega)$ связана с мнимой частью $\varepsilon^0(\omega)$ и средним матричным элементом переходов P^2 выражением

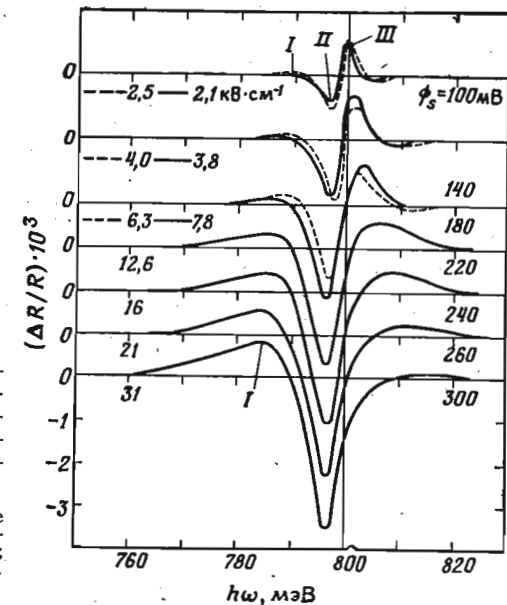
$$\varepsilon_i^0(\omega) = \frac{4\pi^2}{\omega^2} P^2 N_d(\omega). \quad (8)$$

В работе [363] рассмотрена задача влияния однородного электрического поля на экситон Костера—Слэтера, о котором говорилось выше. Расчеты, ограниченные случаем одномерных экситонов, дают [результат, аналогичный выражению (6), где $\varepsilon^0(\omega)$ заменено на $\varepsilon^0(\omega, \mathcal{E})$] междузонную (Франца—Келдыша) диэлектрическую проницаемость в присутствии однородного поля и в отсутствие кулоновского взаимодействия.

Этот простой метод, по-видимому, пригодный также для трехмерных зон, можно использовать для объяснения влияния экситонного взаимодействия на формы линий в спектрах электроотражения [366].

в. Результаты

Как уже говорилось, Аспнес и Фрова провели эксперименты по одновременному измерению электроотражения и поверхност-

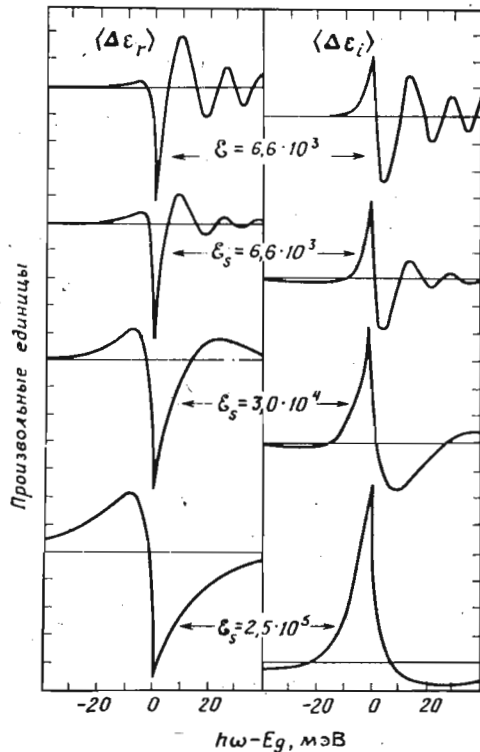


Фиг. 5. Спектр электроотражения в области пика E_0 германия с почти собственной проводимостью для различных величин поверхностного потенциала.

Указано также соответствующее поверхностное поле [352]. Пунктирная кривая — образец на аноде; сплошная — образец на катоде. $T = 302$ К.

ного поля на германии как методом сэндвича [351], так и с помощью электролитической методики [352]. Результаты, полученные обоими методами, по существу одинаковы. На фиг. 5 показан пик E_0 , полученный электролитическим методом, для различных значений поверхностного поля (поверхностного потенциала) на образце с собственной проводимостью. Наблюдается заметное изменение формы линии при увеличении поля. Анало-

гичное изменение формы линии в зависимости от поля может наблюдаться для большинства спектров электроотражения, измеряемых методом барьера пространственного заряда. Это изменение приписывается переходу от режима слабого поля с большой глубиной проникновения (поле однородно в пределах глубины проникновения) к режиму сильного поля с малой глубиной



Фиг. 6. Действительная и мнимая части эффективной диэлектрической проницаемости $\langle \Delta \epsilon \rangle$ при исследовании электроотражения методом барьера пространственного заряда для различных величин поверхностного поля \mathcal{E}_s в германии с почти собственной проводимостью [355].

проникновения, в котором поле резко меняется в пределах глубины проникновения света. В последнем случае сигнал электроотражения описывается следующим выражением [355]:

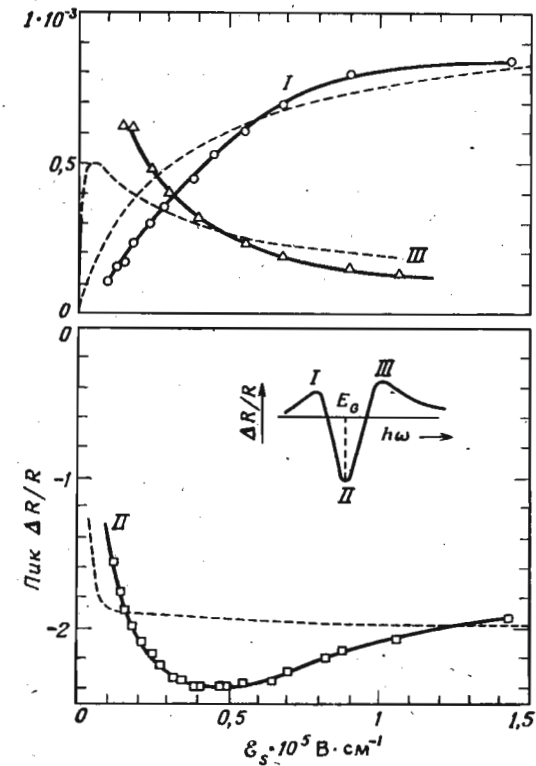
$$\frac{\Delta R}{R} = \alpha \langle \Delta \epsilon_r \rangle + \beta \langle \Delta \epsilon_i \rangle; \quad (9)$$

здесь α и β — дифференциальные коэффициенты Серафина и Боттки и $\langle \Delta \epsilon \rangle$ определяется как

$$\langle \Delta \epsilon \rangle = \langle \Delta \epsilon_r \rangle + \langle \Delta \epsilon_i \rangle = -2ik \int_{-\infty}^0 \Delta \epsilon(z') e^{-2ikz'} dz', \quad (10)$$

где $\Delta \epsilon(z')$ — величина, полученная в теории однородного поля для точки z' ; z — координата, перпендикулярная поверхности в предположении, что $z=0$, k — невозмущенный волновой вектор. Для очень малых глубин проникновения поля выражение (10) можно написать в следующем виде:

$$\langle \Delta \epsilon \rangle = -2ik \int_{-\infty}^0 \Delta \epsilon(z') dz'. \quad (11)$$



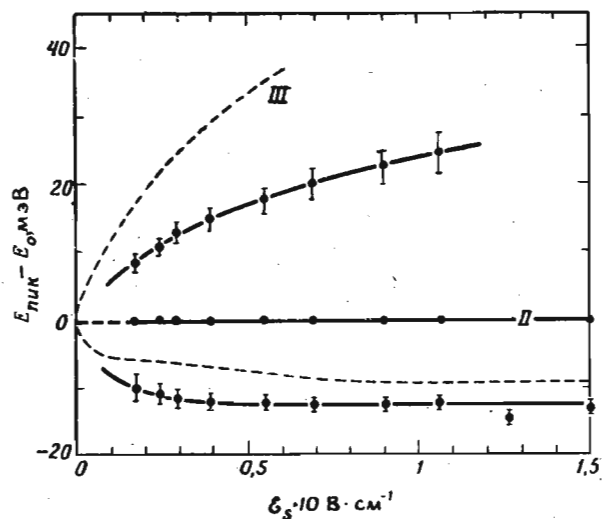
Фиг. 7. Интенсивность пиков электроотражения I, II и III в зависимости от поверхностного поля \mathcal{E}_s .

Пунктирная кривая получена теоретически; экспериментальные точки получены методом сухого сэндвича [351].

Интеграл описывает среднее изменение диэлектрической проницаемости, а коэффициент перед ним создает смешивание действительной и мнимой частей.

На фиг. 6 приводятся результаты расчетов $\langle \Delta \epsilon \rangle$ [355] для германия с собственной проводимостью при различных значениях

поверхностного поля. Изменение формы линий, наблюдаемое на фиг. 5, можно легко объяснить на основе данных, приведенных на фиг. 6: в области пика E_0 значение $\beta \approx 0$ и $\Delta R/R \sim \langle \Delta \epsilon_r \rangle$. Для малых полей ($\mathcal{E}_s \leq 5$ кВ/см) наблюдается сильный отрицательный пик *II*, за которым следует положительный *III*. Другой слабый отрицательный пик наблюдается выше пика *III*. Такое поведение соответствует верхним кривым $\langle \Delta \epsilon_r \rangle$ на фиг. 6; осцилляции при более высоких энергиях могут быть подавлены за счет рассеяния. При более высоких полях на фиг. 5 наблюдается воз-



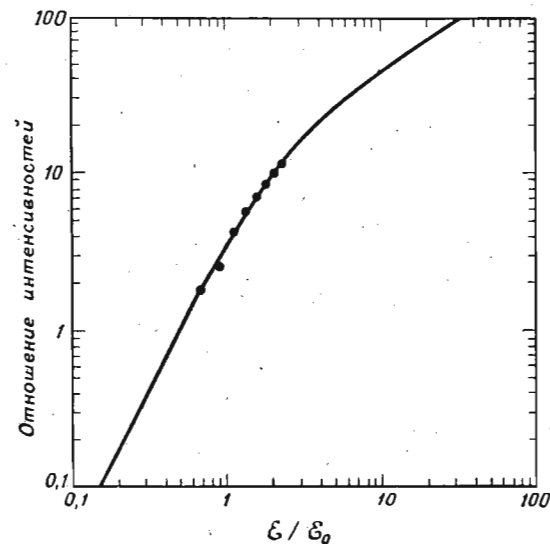
Фиг. 8. Смещение по энергии пиков *I*, *II* и *III*, изображенных на фиг. 7, в зависимости от поверхностного поля.

Пунктирные кривые рассчитаны по теории Аспнеса и Фровы [351].

растание пика *I* за счет пика *III*, как и следует ожидать в соответствии с расчетами, результаты которых приведены на фиг. 6. Поведение этих пиков (теоретическое и экспериментальное) очень наглядно иллюстрируется фиг. 7, где интенсивности пиков *I*, *II* и *III* представлены как функции поверхностного поля. Измеренная экспериментально величина поля, соответствующая пересечению кривых, описывающих интенсивности пиков *I* и *III*, вполне удовлетворительно согласуется с соответствующей расчетной величиной, особенно если учесть, что эффектами уширения и экситонными эффектами в этих расчетах пренебрегали. При переходе от режима слабых полей к режиму сильных полей наблюдается слабое смещение положений пиков *I*, *II* и *III*, как показано на фиг. 8. Это поведение также предсказывается расчетами, учитывающими пространственную зависимость $\Delta \epsilon$.

На кристалле арсенида галлия исследовалось изменение структуры спектра электроотражения в области пика E_0 в зависимости от приложенного однородного поля в конфигурации поперечного поля [357]. Результаты сравнивались с расчетами эффекта Франца—Келдыша с учетом лоренцева уширения [76, 232]. Интенсивность сигнала, которая без учета уширения пропорциональна $\mathcal{E}^{1/2}$, становится пропорциональной \mathcal{E}^2 , если выполняется соотношение

$$\theta = \left(\frac{\mathcal{E}^2}{2\mu} \right)^{1/2} \ll \Gamma, \quad (12)$$



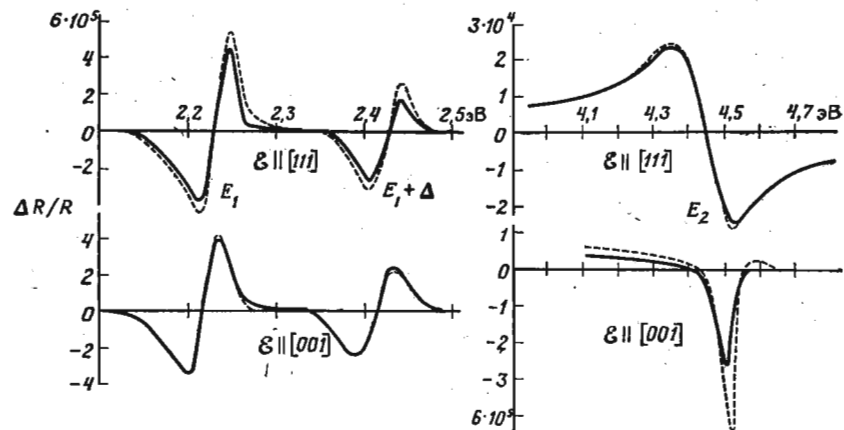
Фиг. 9. Изменение относительной интенсивности (в произв. ед.) сигнала E_0 поперечного электроотражения кристалла GaAs при 77 К в зависимости от приведенного поля $\mathcal{E}/\mathcal{E}_0$.

Точками указаны экспериментальные данные; сплошная кривая рассчитана с параметром уширения $\Gamma = 11$ мэВ [357].

где Γ — параметр уширения. Таким образом, в этом случае зависимость от \mathcal{E} приобретает тензорный характер. Для $\theta \approx \Gamma$ зависимость интенсивности пика от \mathcal{E} становится линейной, так как она должна быть приблизительно пропорциональна площади под главным неуширенным пиком (его высота $\sim \mathcal{E}^{1/2}$, ширина $\sim \mathcal{E}^{1/2}$). При больших значениях поля вновь восстанавливается зависимость порядка $\mathcal{E}^{1/2}$, соответствующая неуширенным пикам. Эти эффекты иллюстрируются на фиг. 9, где показано отношение интенсивностей пиков для перехода E_0 в спектре GaAs, а также

результаты аппроксимации экспериментальных данных теоретическим отношением интенсивностей, полученным из уширенной электрооптической функции $G(x, \Gamma)$ с использованием параметра уширения $\Gamma \approx 11$ мэВ.

На фиг. 10 приводятся результаты измерений поперечного электроотражения, проведенных Фишером с сотрудниками [358], для области пиков E_1 , $E_1 + \Delta_1$ и E_2 германия. Наблюдаемая зависимость от поляризации пиков E_1 , $E_1 + \Delta_1$ в поле, направленном по [111] (для поля, направленного по [001], поляризации не наблюдается), подтверждает соответствие этих пиков переходам, обладающим симметрией Λ .

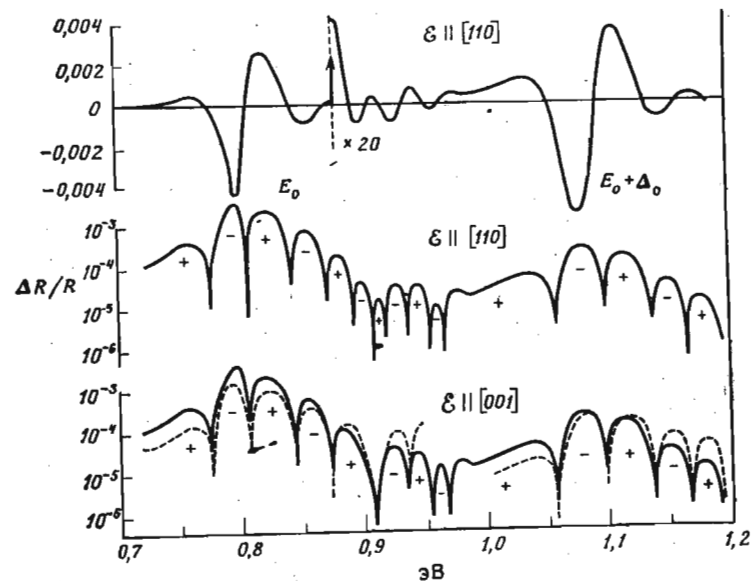


Фиг. 10. Спектр поперечного электроотражения пиков E_1 , $E_1 + \Delta_1$ и E_2 германия.

Сплошные кривые соответствуют $E \perp \xi$; пунктирные кривые — $E \parallel \xi$ [358]. $T = 86$ К.

Величина и знак этой анизотропии близки к тому, что следовало бы ожидать для долин с большей продольной массой (только поперечные компоненты поля создают электрооптический эффект). Отсутствие поляризационных эффектов для пика E_2 при $\xi \parallel [111]$ указывает на то, что соответствующие переходы не обладают симметрией [111]. Поляризационные эффекты оказываются сильными в этом случае для $\xi \parallel [001]$. Большое различие спектров, соответствующих $\xi \parallel [111]$ и $\xi \parallel [001]$, говорит либо о том, что для каждой из этих конфигураций доминирующими являются критические точки различной симметрии, либо о различных механизмах электроотражения. Например, структура, соответствующая $\parallel [001]$, может быть обусловлена главным образом сдвигом края по энергии, тогда как причиной возникновения более широкой структуры, соответствующей $\xi \parallel [111]$, могут быть изменения матричных элементов. Выяснение этого вопроса представляет собой довольно интересную задачу.

Хэндлер с сотрудниками [356] провел электролитическим методом измерения электроотражения германия, степень легирования которого подбиралась так, чтобы в пределах глубины проникновения света поле было очень однородным. Результаты этих измерений, проведенных при комнатной температуре для краев E_0 и $E_0 + \Delta_0$, показаны на фиг. 11. Пунктиром в полулогарифмической шкале нанесены теоретические кривые, полученные из

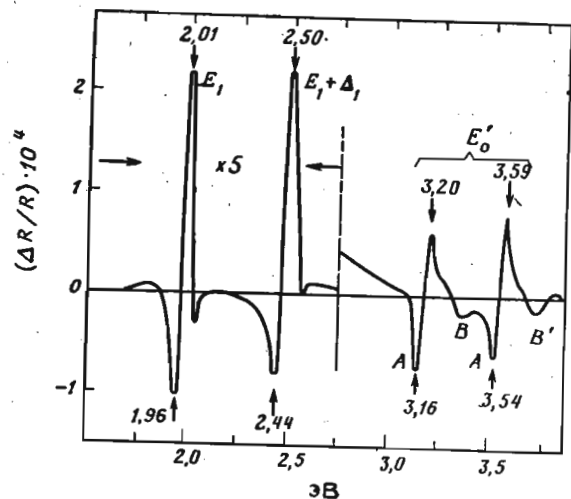


Фиг. 11. Пики электроотражения E_0 и $E_0 + \Delta_0$ германия, измеренные при комнатной температуре с однородным поверхностным полем (в соответствии с критериями фиг. 2).

Верхняя кривая — экспериментальный спектр в линейной шкале; две нижние кривые — экспериментальные данные (сплошные кривые) в полулогарифмической шкале для двух различных ориентаций поверхности, а также теоретическая кривая (пунктир) [356].

выражений для эффекта Франца—Келдыша с учетом лоренцева уширения. Благодаря существованию двух различных типов дырок (легких и тяжелых) следует рассматривать два набора осцилляций Франца—Келдыша. Их «периоды» отличаются мало, несмотря на различие приведенных масс (0,38 для тяжелых дырок, 0,022 для легких), так как в выражение для «периодов» осцилляций массы входят как $\mu^{1/2}$. Биения, которые можно видеть на фиг. 11, обусловлены этими небольшими различиями в $\mu^{1/2}$ для зон легких и тяжелых дырок. Величины параметров уширения, использованные для теоретического описания кривых на фиг. 11, весьма небольшие: 3 мэВ для E_0 и 9 мэВ для $E_0 + \Delta_0$.

Основную структуру спектров электроотражения материалов со структурой цинковой обманки составляют пики E_0 , E_1 (и сопутствующий ему отщепленный спин-орбитальным взаимодействием пик $E_1 + \Delta_1$) и E_2 . Известно, что существует и более слабая структура, например пик E'_0 , располагающийся между $E_1 + \Delta_1$ и E_2 , и E'_1 выше E_2 . Оба пика E'_0 и E'_1 обладают спин-орбитальным расщеплением, но оно еще недостаточно изучено. Расщепление



Фиг. 12. Структура спектра электроотражения пиков E_1 , $E_1 + \Delta_1$ и E'_0 InSb; видны различные компоненты в области пика E'_0 .

Компоненты A и A' наблюдаются только для поверхностей с проводимостью n -типа [348]. $T=80$ К; концентрация носителей $6 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$.

пика E'_0 связано с расщеплением верхней валентной зоны и второй нижней зоны проводимости вблизи Γ_1 ; расщепление пика E'_1 связано с расщеплениями тех же зон в точке L . Недавняя работа Глоссера с сотрудниками [348] внесла значительный вклад в понимание структуры, связанной с E'_0 ; результаты этой работы по структуре изображены на фиг. 12. Авторы обнаружили, что компоненты $A - A'$ пика E'_0 исчезают в спектрах кристаллов p -типа; поэтому они предположили, что эти пики связаны с переходами электронов проводимости из самой нижней зоны во вторую зону проводимости. Пики, обозначенные $B - B'$, располагающиеся выше, чем $A - A'$, на величину, равную ширине запрещенной зоны E_0 , соответствуют переходам из валентной зоны в зону про-

водимости; Парсонс и др. [349] обнаружили в спектре GaSb структуру, по своему поведению аналогичную пику A на фиг. 12. Эти авторы приводят сведения о детальном исследовании структуры E'_0 и E'_1 в спектрах GaAs, GaSb и Ge. В табл. I приводятся положения наблюдаемых пиков; там же приводятся данные работы [367] по спектрам, полученным модуляцией длины волны, а также значения пиков в дифференциальных спектрах, которые получены на основе расчетов зонной структуры этих материалов [368].

Глоссер и Серафин сообщают о довольно любопытной обратимости структуры спектров электроотражения InSb (метод сухого сэндвича; электроды $Al_2O_3 - Ni$) после освещения светом с энергией фотонов больше 2,7 эВ [369]. Спектр сохранял перевернутый вид даже после выключения света. Время восстановления при комнатной температуре составляло минуты, а при 77 К — дни. Это явление интерпретировалось как следствие внутренней фотоэмиссии из InSb в ловушки диэлектрического слоя Al_2O_3 .

Иногда в спектре электроотражения наблюдается структура, обусловленная мелкими примесными состояниями, расположенными ниже края E_0 . Вильямс [370] детально исследовал такую структуру в спектре GaAs, легированного контролируемыми примесями (Mn, Si, Cd).

До сих пор при обсуждении спектров электроотражения мы ограничивались рассмотрением электрооптических эффектов, обладающих четной зависимостью от электрического поля, таких, как эффект Франца—Келдыша. Кристаллы со структурой цинковой обманки не обладают симметрией инверсии и, следовательно, должны обнаруживать линейный электрооптический эффект, который можно измерить на модулирующей частоте даже в отсутствие постоянного смещения или поверхностного поля. Такой эффект наблюдался для CuCl Донуа с сотрудниками [371] и Молером [372]. На фиг. 13 приводятся пики отражения E_0 и $E_0 + \Delta_0$ в спектре CuCl, квадратичный и линейный сигналы электроотражения на этих пиках. Оба пика имеют знак, который ожидается для квадратичного эффекта по теории электрооптического эффекта экситонов. Знак наблюдаемой структуры соответствует увеличению энергии связи с ростом поля в соответствии с теорией. Линейный электрооптический эффект, наблюдаемый для поля, параллельного оси четвертого порядка ($\mathcal{E} \parallel C_4$), силен только для света, поляризованного с $E \perp \mathcal{E}$. Пики E_0 и $E_0 + \Delta_0$ имеют противоположные знаки; на основании этого можно предположить, что поле вызывает отталкивание обоих экситонных состояний. Наблюдаемое правило отбора можно легко объяснить: электрическое поле, направленное вдоль z , может связать

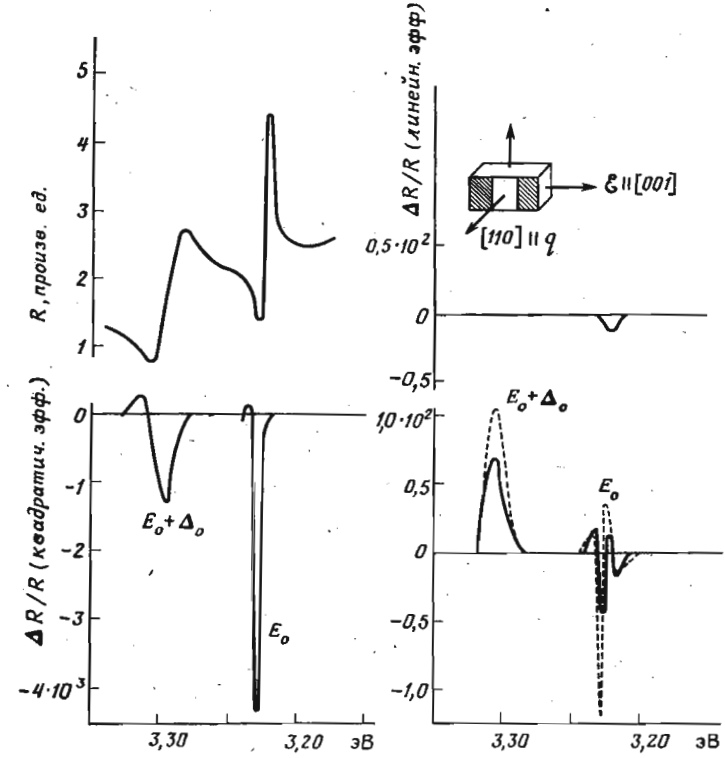
Таблица 1
Положение по энергии (эВ) пиков E_0 , E_2 и E_1 в спектрах отражения некоторых полупроводников, полученных методом модуляции длины волны [367] и электроотражения [349]

Измерения проводились при низких температурах ($T < 80$ К), если не указывается особо. Приводятся также соответствующие данные расчетов спектров, полученных на основе модуляции длины волны

	E_0	E_2	E_1
GaAs	Модуляция длины волны	5,11 5,64 5,91 6,07	6,26 6,5 6,7
	Электроотражение	5,14 5,53 5,76 6,00	
	Расчет	4,94 5,85	
GaSb	Модуляция длины волны	4,35 4,55 4,75 5,07	5,51 5,65 5,62 5,98 5,6 6,0
	Электроотражение	4,34 4,57 4,72 5,11	
	Расчет	4,4	
InAs	Модуляция длины волны	4,74 4,85 5,33 5,52	6,3 6,6 6,8
	Электроотражение, 300 К	4,70 5,18	
	Расчет	4,75 6,0	
InSb	Модуляция длины волны	4,23 4,56 4,75 4,92	5,33 5,50 5,96 5,25 5,15 5,50 5,9
	Электроотражение, 300 К	4,08 4,66	
	Расчет	4,4 4,9	
Ge	Модуляция длины волны	4,49 5,01	5,65 5,88 5,25 5,49 5,77
	Электроотражение, 300 К	4,42	

только компоненты x и y экситонов Γ_{15} , вызывая появление сигнала только для E , параллельного либо x , либо y ($\& \perp C_4$).

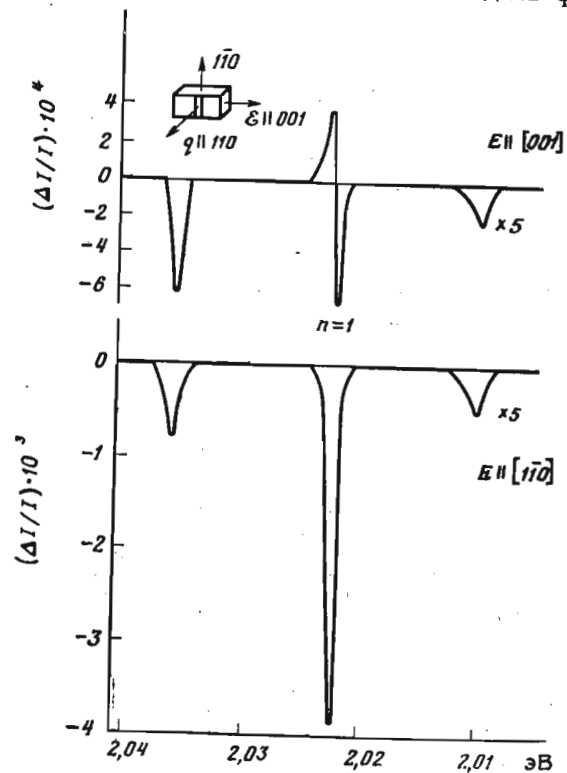
До сих пор мы обсуждали только работы на материалах группы германия. Исследования электроотражения и электропропускания проводились также для кристаллов других типов, таких, как Cu_2O [373, 374], HgI_2 [375, 376] и Se [378]. Особый



Фиг. 13. Спектр отражения, линейный и квадратичный спектры электроотражения $CuCl$ при 85 К [371].

интерес представляет работа по электроотражению на основном состоянии экситона в Cu_2O . Это запрещенный дипольный (четное состояние) экситон, который в присутствии модулирующего поля становится дипольным разрешенным [373]. В недавней работе Дейсса и др. [374] с ориентированными образцами изучались правила отбора, связанные с индуцированными полем дипольными переходами. На фиг. 14 приводится спектр электропропускания Cu_2O для модулирующего поля $\& \parallel [001]$ и для света, распространяющегося вдоль $[110]$ ($q \parallel [110]$), для двух главных

направлений поляризации ($E \parallel [001]$ и $E \parallel [110]$). На рисунке видны линия, соответствующая переходу с $n=1$, и два спутника, соответствующие непрямым переходам (с поглощением фонона с испусканием фонона). Линия $n=1$ имеет s -подобную форму для $E \parallel [001]$, хотя для неё следовало бы ожидать форму линии



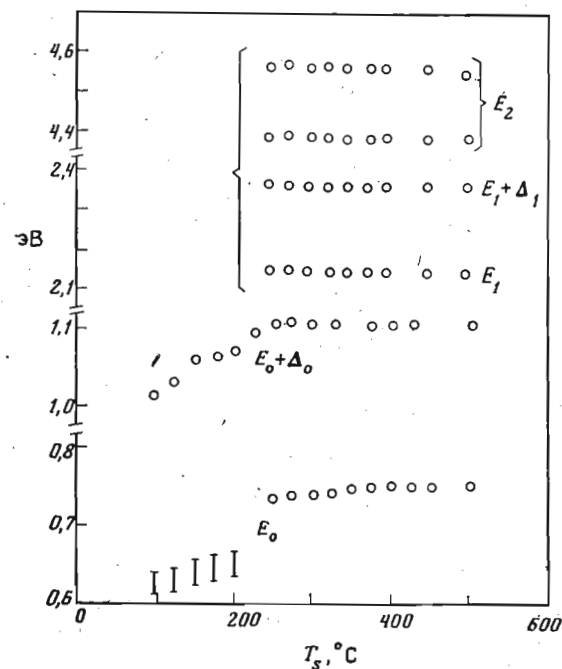
Фиг. 14. Спектры электропропускания экситона с $n=1$ кристалла SiO_2 для конфигурации поля, изображенной в верхней части рисунка.

Центральные линии соответствуют запрещенным переходам, индуцированным полем (для $E \parallel [001]$ есть также квадрупольная компонента). Крайние линии соответствуют непрямым переходам с участием фононов [374].

индуцированного полем экситона для $E \parallel [110]$. Причиной этого может быть тот факт, что линия $n=1$ представляет собой наложение перехода, индуцированного полем, и квадрупольного перехода, сдвинутого полем: квадрупольный переход разрешен для $E \parallel [001]$, но не разрешен для $E \parallel [110]$ (при $q \parallel [110]$). Форма сдвинутой полем квадрупольной линии должна определяться производной от индуцированной полем дипольной линии, что объясняет форму линии для $E \parallel [001]$. Интересно заметить, что знак

сдвинутого полем квадрупольного вклада в линию с $n=1$ и аналогичный вклад в не прямые пики соответствуют увеличению энергии связи экситона в присутствии поля.

Возникший недавно интерес к свойствам аморфных материалов вызвал появление работ, в которых они исследуются с помощью модуляционных методик. Пиллер и др. [377] сообщают об исследовании спектров электроотражения тонких гер-



Фиг. 15. Положение пиков электроотражения E_0 , $E_0+\Delta_0$, E_1 , $E_1+\Delta_1$ и E_2 германиевых пленок в зависимости от температуры нанесения пленки.

Ниже $\sim 200^\circ \text{C}$ пленки аморфны [377].

маниевых пленок, нанесенных при различных температурах подложки T_s . Пленки, нанесенные при $T_s \leq 200^\circ \text{C}$, аморфны, а пленки, нанесенные при $T_s \geq 200^\circ \text{C}$, имеют кристаллическую структуру. Как для кристаллических, так и для аморфных пленок наблюдаются пики E_0 , $E_0+\Delta_0$, хотя в случае аморфного материала они сдвинуты в сторону низких энергий. Другие пики, такие, как E_1 , $E_1+\Delta_1$ и E_2 , наблюдаются только в спектрах кристаллических пленок (фиг. 15).

Аналогичные исследования были проведены Вейзером и Штуке [378] для кристаллического и аморфного селена. Они

нашли, что низкоэнергетический пик (эквивалентный, по-видимому, пику E_0 в германии) наблюдается в обоих случаях, тогда как структура при более высоких энергиях есть только в спектрах кристаллических пленок.

§ 2. ФОТООТРАЖЕНИЕ

а. Экспериментальные методики

В оригинальных экспериментах по фотоотражению Вонга с сотрудниками [273] отражение образца модулировалось с помощью интенсивной лампы, свет от которой фокусировался на образец. Этот свет прерывался с частотой 13 Гц. Монохроматический пучок, отражение которого исследовалось, фокусировался в ту же точку. Сообщаются результаты полученные для Ge, CdS и ZnTe.

При исследовании фотоотражения очень важно избежать рассеянного и диффузно отраженного света от модулирующего источника, который может достичь детектора и дать ложный сигнал, во много раз больший, чем сигнал фотоотражения, что ограничивает чувствительность этой методики. Фотолюминесценция, вызванная модулирующим светом, дает обычно ложные сигналы, значительно меньшие, чем фотоотражение, за исключением случая очень низких температур [379]. Задачу избавления от ложных сигналов можно облегчить, используя монохроматическое лазерное излучение в качестве модулирующего источника и соответствующие фильтры для предотвращения попадания света от лазера на детектор. Отличные результаты были получены с He—Ne-лазером [379—382], работающим на длине волны 6328 Å; для исключения ложных сигналов применялся фильтр Корнинга 2—64. Преимуществом работы с лазером является простота фокусировки его на образец. Для исследования фотоотражения в большинстве случаев оказывается достаточным использовать лазер мощностью 1 мВт; применение более мощных лазеров не дает существенного увеличения чувствительности, так как сигнал фотоотражения пропорционален интенсивности модулирующего света приблизительно в степени $1/3$, а ложный сигнал растет линейно с ростом интенсивности модулирующего света. Для избавления от ложного сигнала используют ряд методов. Если модулирующий свет линейно поляризован (что выполняется при использовании лазеров), то большого успеха можно добиться, либо измеряя отражение света, поляризованного перпендикулярно направлению поляризации модулирующего света, либо помещая перед детектором поляризатор, скрещенный с модулирующим светом [381]. Предложен также метод,

в котором пробный пучок модулируется с частотой Ω_1 , отличной от частоты модулирующего света Ω_2 ; при этом сигнал фотоотражения появлялся при частотах $\Omega_1 \pm \Omega_2$, тогда как ложный сигнал от рассеянного света появлялся только при частоте Ω_1 (и гармониках) [383]. Можно также уменьшить интенсивность ложного сигнала, используя второй детектор, помещенный таким образом, чтобы принимать только ложный сигнал. Сигналы от обоих детекторов посылаются на разностный усилитель; при этом усиление подбирается таким образом, чтобы исключить ложный сигнал [379].

Когда длина волны модулирующего источника меньше длины волны края основного поглощения, явление фотоотражения связано с фотовозбуждением электронно-дырочных пар модулирующим светом (этот вопрос будет обсуждаться в следующем разделе). Сопровождающее эти эффекты изменение температуры обычно слишком мало ($\sim 0,01$ К, согласно работе [380]), чтобы вызвать заметные изменения отражения (термоотражение). Наложение эффектов возникновения пар и температурной модуляции наблюдалось Нильсоном при использовании ртутной дугой, обладающей, по-видимому, значительной инфракрасной компонентой, как источником модулирующего света. Сигнал отражения обладает временной задержкой по отношению к модулирующему свету, кроме того, он уменьшается при увеличении частоты. Отсутствие такой временной задержки и зависимости от частоты является критерием отсутствия термоотражения в сигнале фотоотражения.

Зависимость рассматриваемого явления от плотности пар, создаваемых модулирующим светом, вводит добавочный фактор, зависящий от качества образца: время жизни таких пар вблизи поверхности. Образцы, дающие сильные сигналы при использовании других модуляционных методов, иногда оказываются непригодными для исследования фотоотражения: время жизни инжектируемых носителей оказывается слишком малым. В следующем разделе будет показано, что природа сигналов фотоотражения обычно такая же, как природа сигналов электроотражения. Методика фотоотражения, однако, обладает тем преимуществом, что не требует изготовления электродов и изолирующих слоев на отражающей поверхности. Наличие таких слоев и электродов при пользовании методикой электроотражения с поверхностным барьером вносит ограничения в размеры рабочих температурных диапазонов и диапазонов длин волн. Однако величина сигналов фотоотражения обычно на порядок меньше сигналов, получаемых в электроотражении. Кроме того, в экспериментах по фотоотражению существует проблема рассеянного света, отсутствующая в электроотражении.

б. Механизмы фотоотражения и результаты

Наибольший интерес в последнее время привлекали исследования механизма процессов, ответственных за наблюдаемые сигналы фотоотражения. Это проявилось в появлении ряда теоретических [385, 386] и экспериментальных работ [380—382], посвященных специально вопросу о механизме фотоотражения. Были предложены три механизма; все они связаны с рождением электронно-дырочных пар модулирующим светом:

(1) модуляция поля поверхностного барьера фотоинжектируемыми парами [273];

(2) сдвиг Бруштейна краев поглощения вследствие заполнения зон фотоинжектируемыми носителями [385];

(3) экранирование экситонного взаимодействия фотоинжектируемыми парами [386].

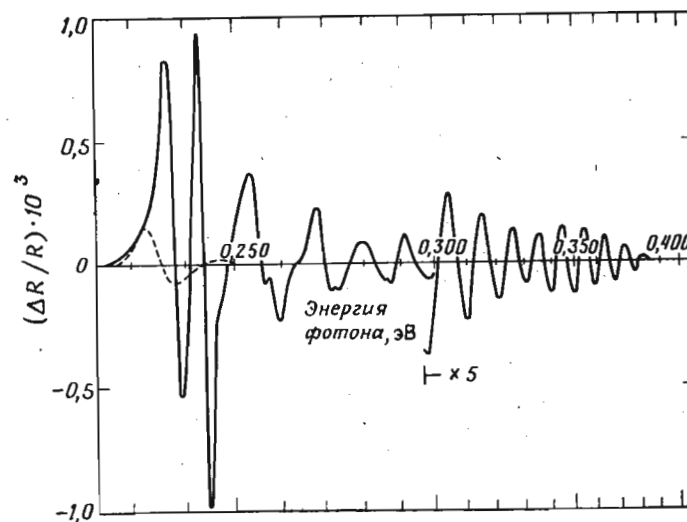
Температурная модуляция, создаваемая модулирующим светом, как уже указывалось в предыдущем разделе, при больших частотах прерывания (несколько сотен герц) пренебрежимо мала. Любой из трех предложенных механизмов может действовать, и даже быть доминирующим, в зависимости от обстоятельств. По-видимому, механизм (1) (тождественный электроотражению) является наиболее общим.

Формы линий, которые следует ожидать для этих трех механизмов, весьма различны. В механизме (1) инжектируемые носители обычно уменьшают (экранируют) среднее поверхностное поле, проявляющееся в оптике (исключение составляют кристаллы с почти собственной проводимостью [382]), и, следовательно, оптическая структура становится более острой при включении модулирующего света. В этом случае можно ожидать, что главный пик в $\Delta R [= R$ (свет включен) $- R$ (свет выключен)] будет *положительным*. При действии механизмов (2) и (3) модулирующий свет (т. е. инжектируемые носители) сглаживает остроту оптической структуры или сдвигает ее в сторону больших энергий; в этих случаях ожидается, что главный пик в ΔR будет *отрицательным*.

Механизм (2) может действовать только в случае таких оптических переходов, в которых участвует либо максимум валентной зоны, либо дно зоны проводимости, так как время жизни носителей в более низких валентных зонах или в более высоких зонах проводимости слишком короткое, чтобы возможно было сколько-нибудь значительное заполнение. Следовательно, этот механизм может сказываться в случае наименьшего прямого энергетического зазора кристаллов типа алмаза, цинковой обманки и вюрцита, однако он должен отсутствовать в случае переходов при более высоких энергиях. Таким образом, сильные сиг-

налы, наблюдаемые в спектрах Ge и GaAs в области пиков E_1 и $E_1 + \Delta_1$, не могут быть обусловлены механизмом (2).

Механизм (2) может быть также исключен в случае наименьшего прямого края (E_0) кристалла InSb. Шэй и др. [387] исследовали фотоотражение этого кристалла в области края E_0 в сильном магнитном поле (магнитофотоотражение) и обнаружили богатую структуру, связанную с уровнями Ландау (фиг. 16). Вследствие расщепления подзон Ландау только наинизший пик в спектре на фиг. 16 должен испытывать влияние заполнения

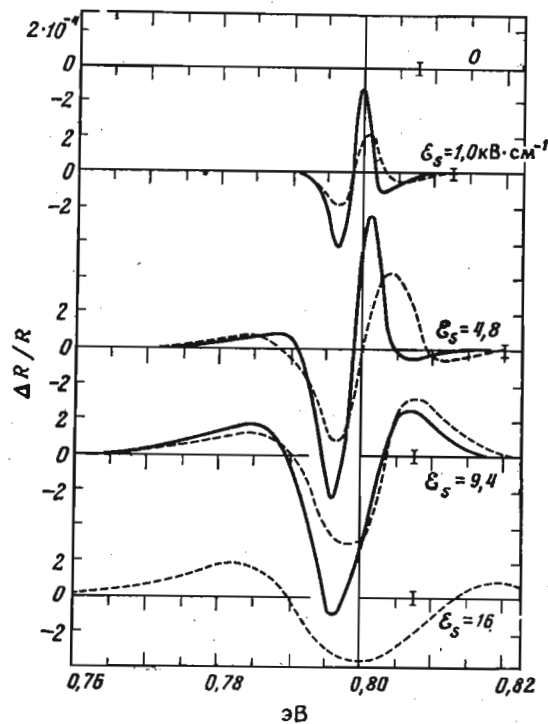


Фиг. 16. Спектр фотоотражения InSb при 50 К в присутствии магнитного поля $B = 19,8$ кГс, направленного по [211].

Пунктирной кривой изображен спектр при нулевом поле [387].

зоны (сдвиг Бурштейна); относительные интенсивности пиков на фиг. 16 совершенно аналогичны интенсивностям, наблюдаемым в магнитоэлектроотражении [388]. Отсюда следует заключить, что механизм (2) не играет роли для перехода E_0 в InSb. В пользу механизма (1) в этом случае говорят наблюдения изменений в фотоотражении, обусловленных вариациями постоянного (при нулевом освещении) поверхностного поля [380—382]. Эти вариации легко осуществляются с помощью электролитической методики [71]. Аспнес [382] выполнил очень тщательные измерения фотоотражения образца Ge, помещенного в электролит, в зависимости от постоянного смещения. Он провел одновременные измерения поверхностного потенциала ϕ_s и поверхностного поля \mathcal{E}_s и смог показать, что для $\phi_s = 0$ сигнал исчезает. Его

результаты для пика E_0 германия для нескольких значений \mathcal{E}_s , показаны на фиг. 17. Интересно отметить, что в противоположность электроотражению знак сигнала одинаков для противоположных знаков \mathcal{E}_s . В пределах ошибок эксперимента сигнал исчезает для $\mathcal{E}_s=0$, как и требуется при действии механизма (1) (и только этого механизма). Ширина осцилляций растет



Фиг. 17. Фотоотражение в области края E_0 германия [110] для нескольких величин поверхностного поля в темноте [382].

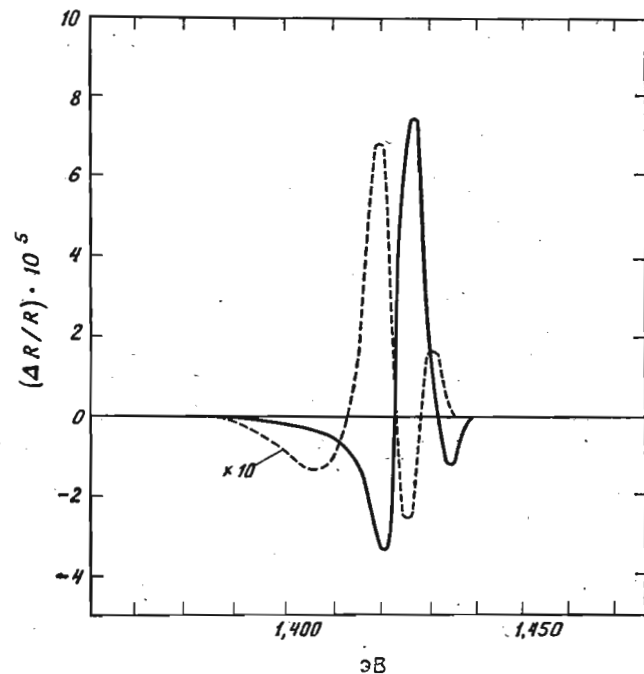
$T=302$ К. $\varphi_s > 0$ — пунктирная кривая; $\varphi_s < 0$ — сплошная кривая.

с увеличением \mathcal{E}_s в согласии с теорией электроотражения Франца—Келдыша. Форма линий, наблюдаемая для $\mathcal{E}_s=1,0$, также качественно согласуется с формой, которую предсказывает эта теория; при больших значениях \mathcal{E}_s форма линии меняется, что также качественно согласуется с теорией неоднородного поля Аспнеса и Фровы [355] (см. фиг. 6).

Знак сигнала на фиг. 17 говорит о том, что модулирующий свет *увеличивает* поверхностное поле (главный пик в ΔR при 0,795 эВ *отрицателен*). Такой знак сигнала не является обычным

для фотоотражения. Это обусловлено тем, что образец обладает почти собственной проводимостью и соответственно большой длиной экранирования: увеличение концентрации электронно-дырочных пар N_i вызывает уменьшение длины дебаевского экранирования L

$$L = \left(\frac{\epsilon_0 k T}{8 \pi e^2 N_i} \right)^{1/2}; \quad (13)$$



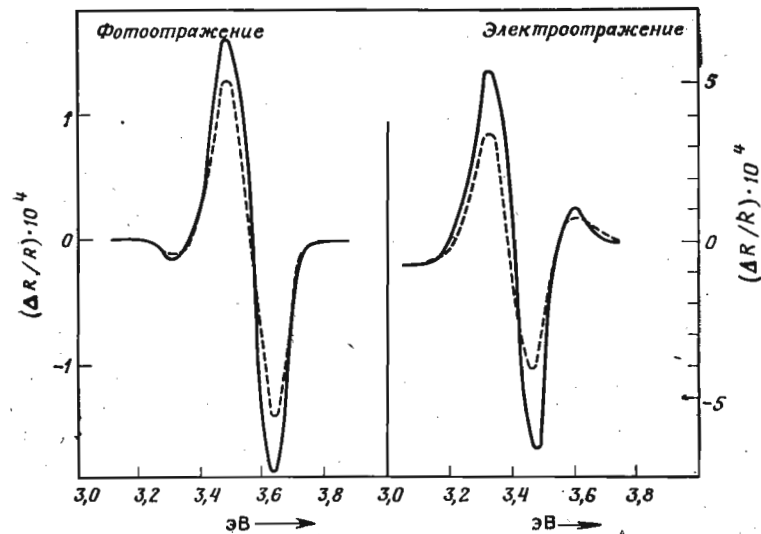
Фиг. 18. Спектр фотоотражения пика E_0 ультрочистого GaAs для двух различных интенсивностей модулирующего лазера [389].

$T=300$ К. Сплошная кривая получена при увеличении интенсивности лазерного излучения в 100 раз.

здесь ϵ_0 — статическая диэлектрическая проницаемость, N_i — собственная концентрация электронов. Так как L больше, чем глубина проникновения света, то это приводит к увеличению среднего поверхностного поля для постоянного значения φ_s .

Шэй [389] провел систематическое исследование фотоотражения края E_0 сверхчистых эпитаксиальных слоев GaAs в зависимости от легирования, температуры и интенсивности лазерного излучения. На фиг. 18 приводятся спектры, полученные для двух интенсивностей лазерного излучения, различающихся в 100 раз,

для самого чистого из имевшихся в наличии образцов ($N_d = 1,65 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$). При малой интенсивности модуляции знак сигнала противоположен знаку сигнала на фиг. 17 (главный пик при 1,43 эВ положителен), что говорит об уменьшении поверхностного поля с увеличением интенсивности света. Шэй объяснял этот факт захватом инжектируемых дырок поверхностными состояниями (что явно отсутствует в экспериментах Аспнеса). Захваченные дырки экранируют (и, следовательно, уменьшают)



Фиг. 19. Спектры фотоотражения (слева) и продольного электроотражения (справа) пика E_0 кремния. Для поверхности (110) обнаруживаются поляризационные эффекты [381].

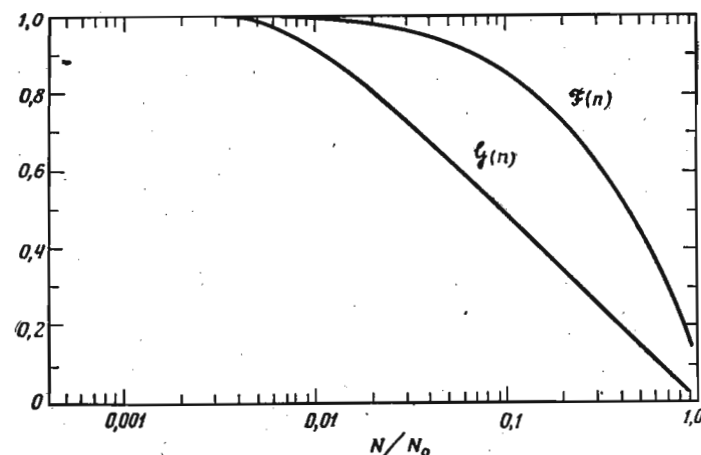
$T=300 \text{ К}$. $E \parallel [100]$ — сплошная кривая; $E \parallel [110]$ — пунктирная кривая.

электрическое поле. Эта модель может качественно объяснить наблюдаемое увеличение периода и амплитуды осцилляций фотоотражения с легированием. На фиг. 18 видно, что для больших интенсивностей лазерного излучения знак сигнала противоположен знаку его при слабом освещении, что можно объяснить заполнением зоны [механизм (2)]; это явление наблюдалось только для самых чистых из измеренных образцов.

Убедительные данные о связи между фотоотражением и электроотражением были получены в работе [381] при измерениях на поверхности (110) кремния. Хорошо известно, что структура спектра продольного электроотражения (при наличии барьера пространственного заряда) от поверхности (110) кремния ани-

зотропна в области около 3,3 эВ; при поляризации падающего света $E \parallel [001]$ интенсивность света больше, чем при $E \perp [001]$. Подобная же анизотропия была обнаружена в спектре фотоотражения, как показано на фиг. 19. Этот факт исключает в данном случае механизмы (2) и (3).

Вблизи края E_0 кристалла GaAs при 2К были обнаружены [379] чрезвычайно сильные сигналы фотоотражения ($\Delta R/R \approx 10^{-2}$). Сопровождающий пик был приписан примесным экситонам с малой энергией связи. Эффект настолько силен, что его



Фиг. 20. Функции $\mathcal{F}(n)$ и $\mathcal{G}(n)$, определяющие поправки к энергии связи экситона и к интенсивности экситона с $n=1$ при условии экранирования свободных носителей.

По оси абсцисс отложена приведенная плотность электронов N/N_0 с $N_0 = 1,67(\mu^2 T)/\epsilon_0 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Приведенная масса выражена в единицах массы свободного электрона [386].

можно наблюдать непосредственно в спектре отражения (свет включен — свет выключен) без добавочного фазочувствительного детектирования. Природа этой модуляции пока неясна.

Алберс [386] количественно рассмотрел механизм (3), а именно экранирование электронно-дырочного кулоновского взаимодействия за счет инжекции свободных носителей. В кристалле типа CdS происходит захват инжектированных дырок, так что экранирование осуществляется только инжектируемыми электронами. Экранированный кулоновский потенциал имеет вид

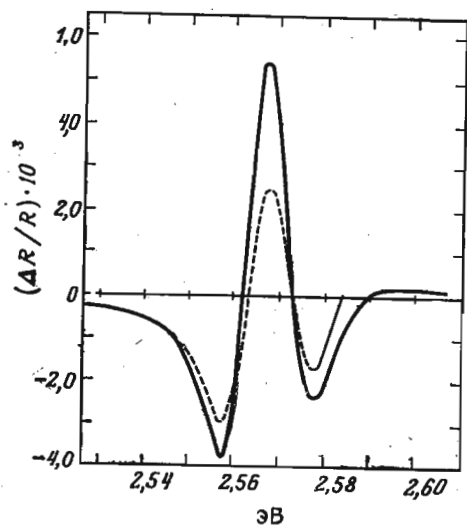
$$V(r) = \frac{\exp(-ar)}{\epsilon_0 r}, \quad (14)$$

где постоянная экранирования для высоких температур дается следующим выражением:

$$\alpha = \left(\frac{4\pi N e^2}{\epsilon_0 k T} \right)^{1/2} \quad (15)$$

[ср. с выражением (13)], где N — плотность свободных электронов. Алберс решал уравнение эффективных масс, соответствующее потенциалу (14), с N , взятым как параметр для экситона $E_0(B)$ в CdS и с основной вариационной функцией, имеющей вид

$$F = F_{\text{экс}}(\beta) e^{-\beta r}. \quad (16)$$

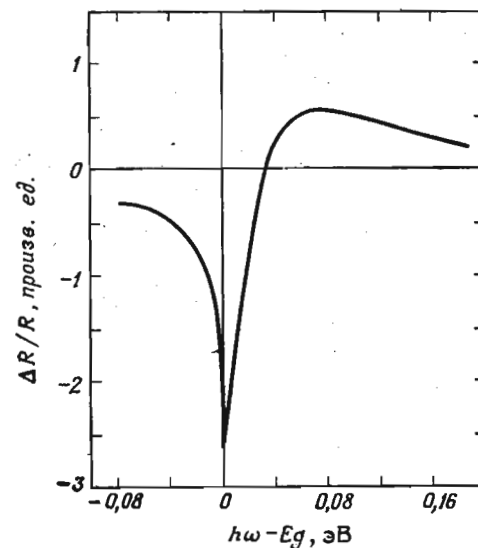


Фиг. 21. Экспериментальный спектр фотоотражения (пунктир) V -экситона кристалла CdS в сравнении с расчетом (сплошная кривая), основанным на механизме экранирования носителей.

Предполагалось, что возмущение ΔN полностью размывает экситонную структуру с $n \geq 2$ [386].

Он показал, что энергию связи и силу осциллятора основного состояния неэкранированного экситона ($n=1$) следует умножить на функции $\mathcal{S}(N)$ и $\mathcal{F}(N)$, показанные на фиг. 20. Если эти функции известны, то вклад экранирования в фотоотражение экситона $E_0(B)$ кристалла CdS легко рассчитать. Эти расчетные результаты, соответствующие экспериментальным условиям работы Вонга с сотрудниками [273], показаны на фиг. 21 в сравнении с экспериментальными результатами. Из рисунка можно сделать вывод, что в фотоотражении пика E_0 кристалла CdS доминирует механизм (2) (по крайней мере для случая темновой концентрации электронов образца, исследованного в работе [273]).

На фиг. 22 показана форма пика $E_0(B)$ кристалла CdS, рассчитанная в предположении действия механизма (2), при наличии только междозонных переходов (экситоны не учитыва-



Фиг. 22. Сигнал фотоотражения, ожидаемый для края зоны CdS (междозонные переходы) на основе механизма бурштейновского сдвига [385].

ются) [385]. Эта форма линии не согласуется с экспериментальными результатами, приведенными на фиг. 21.

§ 3. МОДУЛЯЦИЯ НАПРЯЖЕНИЕМ И ДРУГИЕ МОДУЛЯЦИОННЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ ПРИ СТАТИЧЕСКОЙ НАГРУЗКЕ

а. Экспериментальные методики

Исследования оптических параметров методом модуляции напряжения сталкиваются с рядом значительных трудностей; механическое движение, связанное с модулирующим напряжением, вызывает ложные эффекты, которые иногда могут превышать модуляцию оптических параметров. Эти ложные эффекты возникают из-за механических вибраций в экспериментальной системе (включая распространение звука в воздухе) и из-за неоднородностей отражающей поверхности образца. Вибрацию системы и распространение звука можно свести к минимуму, если колеблющиеся части модулятора сделать как можно меньшими. В этом отношении систему можно существенно

упростить, если пользоваться тонкими образцами ($\sim 0,1$ мм толщиной), наклеенными на пьезоэлектрический датчик (например, датчик, изготовленный из сплава титаната и цирконата свинца). Для того чтобы правильно прикладывать напряжения к образцу, необходимо использовать длинный кристалл и приклеивать его к датчику только концами: действие напряжения будет однородным вдали от концов образца [390].

В работе [391] измерялось пьезопоглощение на образцах AgBr, возбуждаемых электростатическим способом на частоте его механических колебаний [392]. Механические колебания возбуждались с помощью конденсатора, одной из пластин которого был слой серебра, нанесенный на поверхность образца, изготовленного в форме удлиненного параллелепипеда. Использовались резонансные частоты в диапазоне 50—100 кГц.

Селл и Кэйн [393] описывают остроумное устройство, позволяющее прикладывать одновременно и статическое, и модулирующее напряжение. Напряжение создается в пневматической камере, которая с помощью специального клапана попеременно заполняется и разрежается. Для этой цели можно использовать либо вращающийся клапан, приводимый в движение мотором, либо клапан, управляемый соленоидом. Напряжение к образцу передается с помощью поршня и направляющего стержня. Величину напряжения можно измерять с помощью датчика (например, кварцевого), помещенного между образцом и закрепляющей обоймой. Измерения проводились при частоте около 100 Гц с модулирующим усилием около 5 кг.

6. Теория

Кэйн [394] провел общий теоретико-групповой анализ действия напряжения на тензор диэлектрической проницаемости. Поскольку у нас нет возможности детально обсудить эту весьма обстоятельную работу, мы отметим только некоторые наиболее общие ее выводы. В работе предлагается рациональная единая система обозначений большого количества деформационных потенциалов, упоминаемых в литературе. Эти обозначения можно использовать для описания влияния напряжения на междузонные переходы с учетом либо без учета экситонного взаимодействия. Симметричный тензор второго ранга, описывающий напряжение, раскладывается на неприводимые компоненты; для материалов типа германия и цинковой обманки, которыми ограничено наше обсуждение, таких компонент три. В гамильтониан включаются только члены, линейные по напряжению. Эти члены формально аналогичны кинетической энергии, т. е. являются квадратичными функциями от p_i и, следовательно, им также соответствует тензор второго ранга. Таким образом, анализ сим-

метрии гамильтониана напряжения эквивалентен анализу кинетической энергии в приближении эффективных масс¹⁾. Действие напряжения на диэлектрическую проницаемость характеризуется тензором четвертого ранга, который для рассматриваемых нами кубических кристаллов имеет только три независимые компоненты (аналогично тензору упругости). В обозначениях Кэйна эти компоненты тензора напряжений W_1 , W_3 и W_5 , где нижний индекс обозначает соответствующее неприводимое представление. W_1 соответствует гидростатическому напряжению, W_3 и W_5 — напряжениям сдвига по [001] и [111]. Неприводимые компоненты W_1 , W_3 и W_5 являются комплексными функциями частоты. Изменения диэлектрической проницаемости ϵ в параллельном и перпендикулярном направлениях по отношению к напряжению для напряжений величины X , направленных по [001] и [111], даются следующими выражениями:

напряжение [001]:

$$\delta\epsilon_{\parallel} = \left(\frac{W_1}{3} + \frac{2W_3}{\sqrt{6}} \right) X,$$

$$\delta\epsilon_{\perp} = \left(\frac{W_1}{3} - \frac{W_3}{\sqrt{6}} \right) X;$$

напряжение [111]:

$$\delta\epsilon_{\parallel} = \left(\frac{W_1}{\sqrt{3}} + 2W_5 \right) X,$$

$$\delta\epsilon_{\perp} = \left(\frac{W_1}{\sqrt{3}} - W_5 \right) X.$$

(17)

Заметная структура в W_i возникает вблизи критических точек. Следует различать два типа вкладов в эту структуру: один обусловлен сдвигом краев энергетических зазоров за счет напряжения, другой — изменениями матричных элементов. Вклад первого типа пропорционален производной по частоте от невозмущенной структуры в диэлектрической проницаемости, в то время как вклад второго типа пропорционален самой этой невозмущенной структуре²⁾. Основную роль вблизи особенности будет играть сдвиг по энергии. Отношение сдвига по энергии к соответствующей структуре, обусловленной изменением матричных элементов, пропорционально отношению E_g/Γ , где Γ есть феноменологический параметр уширения и E_g — энергетический зазор, ответственный за изменение матричного элемента

¹⁾ Аналогичный вывод впервые получен по методу инвариантов в работе Г. Е. Пикуса [473]. — Прим. ред.

²⁾ Это утверждение справедливо только для случая невырожденных зон. — Прим. ред.

(смешивание волновых функций). Изменения матричного элемента можно наблюдать только для малых энергетических зазоров (например, обусловленных спин-орбитальным взаимодействием).

Для малых напряжений (когда величины расщеплений меньше энергий связи экситона) необходимо рассматривать влияние напряжения на экситонные состояния, симметрия которых определяется симметрией произведения волновых функций, соответствующих краям зон. Если расщепления велики по сравнению с энергиями связи экситонов, то экситонные уровни сдвигаются вместе с соответствующими краями энергетических зазоров, так что в этом случае следует рассматривать междузонные деформационные потенциалы. Кэйн [394] показал, что экситонные деформационные потенциалы \mathcal{D} меньше, чем деформационные потенциалы D соответствующих краев зон: экситон, образованный из волновых функций всех вырожденных зон, не очень чувствует расщепление отдельных вырожденных зон. Эти различия между деформационными потенциалами для случаев малого и большого напряжений еще ждут экспериментального подтверждения.

Следует рассматривать несколько типов деформационных потенциалов. Гидростатические деформационные потенциалы (в обозначениях Кэйна имеют нижний индекс 1) определяют однородные сдвиги данного вырожденного мультиплета. Сдвиговые напряжения вызывают расщепления мультиплетов с данным значением k (внутризонные деформационные потенциалы), а также расщепления различных точек, соответствующих эквивалентным долинам (междузонные деформационные потенциалы). Нижние индексы 3 и 5 используются для характеристики соответствующих неприводимых компонент напряжения. Заметим, что некоторые деформационные потенциалы описывают изменения первого порядка в матричных элементах, но изменения только второго порядка (по напряжению) в энергиях.

Исследования влияния одноосного напряжения на ϵ с точки зрения симметрии проводятся обычно в предположении не зависящего от напряжения спин-орбитального взаимодействия. В действительности гидростатическое сжатие должно увеличивать спин-орбитальные расщепления в результате большей локализации волновых функций (перенормировка волновых функций). Для изменения $\delta\Delta_0$ спин-орбитального расщепления валентной зоны германия в точке Γ при гидростатическом напряжении расчеты методом ОПВ [395] дают следующее выражение:

$$\frac{\delta\Delta_0}{\Delta_0} = -4 \frac{\delta a_0}{a_0}, \quad (18)$$

где a_0 есть постоянная решетки и δa_0 — ее изменение, обуслов-

ленное напряжением. Выражение (18) может быть получено с помощью простых аргументов, основанных на перенормировке волновой функции, вызванной действием сжатия. В результате такой перенормировки появляется множитель $\sim -3\delta a_0/a_0$ в выражении $\delta\Delta_0/\Delta_0$; кроме того, из-за зависимости Δ_0 от p возникает еще множитель $\delta a_0/a_0$. Экспериментальные данные [397] дают величину $\delta\Delta_0/\Delta_0$, примерно в 5 раз меньшую, чем предсказывается соотношением (18). Нужно отметить, что недавние расчеты методом Корринги—Кона—Ростокера (ККР) для CdTe [396], а также экспериментальные результаты, которые будут приведены ниже, дают величину $\delta a_0/a_0$, в несколько раз меньшую, чем предсказывается соотношением (18). Это может быть связано с сильной локализацией соответствующих волновых функций, так что изменения в пределах элементарной ячейки не очень меняют нормировку, либо с изменением относительной доли d -волновой функции атома металла в состоянии Γ_{15} в зависимости от давления.

Хенсель и Сузуки [400] рассмотрели возможную зависимость спин-орбитального взаимодействия от одноосного напряжения. Возьмем для примера максимум валентной зоны германия в точке $k=0$ (симметрия $\Gamma_{25'}$). Обычное рассмотрение в гамильтониане возмущения орбитальной части, связанной с напряжением, и спин-орбитального взаимодействия дает три независимых матричных элемента: a (гидростатический), b (чисто сдвиговый по $[001]$) и d (чисто сдвиговый по $[111]$). Если, однако, учитывается зависимость спин-орбитального взаимодействия от напряжения, то следует явно рассматривать симметрию расщепленных спин-орбитальным взаимодействием состояний (Γ_8^+ , Γ_7^+) в двойной группе и брать большее число параметров: взаимодействие состояний Γ_8^+ и Γ_7^+ , обусловленное напряжением, нельзя больше рассматривать только как функцию расщепления состояния Γ_8^+ . Зависимость от напряжения спин-орбитального гамильтониана в $\Gamma_{25'}$ ($\sim L \cdot \sigma$ в сферических обозначениях; $L \equiv$ орбитальный угловой момент, $\sigma \equiv$ матрицы Паули) описывается следующим выражением:

$$H_{e, s_0} = a_2 (L \cdot \sigma) (e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}) + 3b_2 \left(L_x \sigma_x - \frac{1}{3} L \sigma + \text{цп} \right) + \frac{3}{2} d_2 (L_x \sigma_y + L_y \sigma_x + \text{цп}). \quad (19)$$

Орбитальный гамильтониан, обусловленный напряжением, по форме аналогичен гамильтониану (19) с параметрами a_1 , b_1 и d_1 вместо a_2 , b_2 и d_2 и L вместо σ . Из этих гамильтонианов получают следующие выражения, определяющие зависимость состояний Γ_8^+ и Γ_7^+ от напряжения:

Гидростатическое сжатие:

$$\begin{aligned} \Gamma_8^+ : \quad \Delta E_H &= (a_1 + 2a_2) (e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}), \\ \Gamma_7^+ : \quad \Delta E_H &= (a_1 - a_2) (e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}). \end{aligned} \quad (20a)$$

Напряжение по [001]

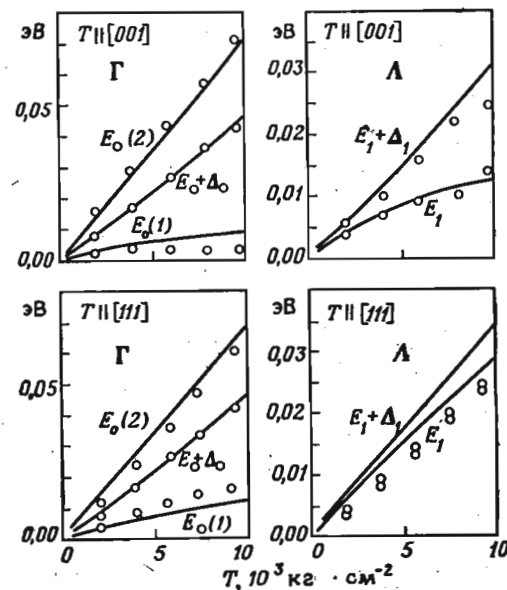
$$\begin{aligned} \text{линейное расщепление: } \Delta E_{001} &= 2(b_1 + 2b_2) (e_{zz} - e_{xx}), \\ \text{связь } \Gamma_8^+ - \Gamma_7^+ : \quad 2^{1/2} (b_1 - b_2) & (e_{zz} - e_{xx}). \end{aligned} \quad (20б)$$

Напряжение по [111]

$$\begin{aligned} \text{линейное расщепление: } \Delta E_{111} &= 2\sqrt{3} (d_1 + 2d_2) e_{xy}, \\ \text{связь } \Gamma_8^+ - \Gamma_7^+ : \quad \sqrt{6} (d_1 - d_2) & e_{xy}. \end{aligned} \quad (20в)$$

Из соотношений (20) видно, что если зависимость спин-орбитального взаимодействия от напряжения отсутствует, то взаимодействие состояний $\Gamma_8^+ - \Gamma_7^+$ связано с линейным расщеплением¹⁾. Одновременное измерение взаимодействия $\Gamma_8^+ - \Gamma_7^+$ и расщепления Γ_8^+ должно давать в результате как орбитальный, так и спин-орбитальный деформационные потенциалы. Степень взаимодействия $\Gamma_7^+ - \Gamma_8^+$ можно измерить либо путем исследования нелинейных членов в расщеплении Γ_8^+ , либо из линейной зависимости от напряжения матричных элементов (или интенсивности оптической структуры). Зависимость матричных элементов от напряжения можно также получить, исследуя зависимости от напряжения эффективных масс в циклотронном резонансе [400]. Саравиа и Браст [401] провели детальные расчеты влияния напряжения на зонную структуру германия методом псевдопотенциала. Гамильтониан псевдопотенциала был линеаризован по напряжению, однако квадратичная зависимость может возникнуть благодаря взаимодействию соседних состояний, вызванному линейным по деформациям гамильтонианом. Предполагалось, что атомные формфакторы псевдопотенциала имеют сферическую симметрию и не зависят от напряжения для данного вектора обратной решетки K (модель жестких ионов). Необходимые производные от атомных формфакторов были получены из теории экранирования [402]. Эти расчеты дают деформационные потенциалы для края $E_0, E_0 + \Delta_0$ (переходы $\Gamma_{25'} \rightarrow \Gamma_{2'}$) и для края $E_1, E_1 + \Delta_1$ (переходы $\Lambda_3 \rightarrow \Lambda_1$), находящиеся в хорошем согласии с данными измерений пьезоэлектротоотражения [399]. На фиг. 23

показана графически зависимость от напряжения энергии пиков $E_0, E_0 + \Delta_0, E_1$ и $E_1 + \Delta_1$ германия, определенная из данных по пьезоэлектротоотражению [399] и рассчитанная Саравиа и Брастом [401] (величины междоузельных зазоров в отсутствие напряжения считаются равными нулю). Теория в общем хорошо согласуется с экспериментом, в частности наблюдается квадратичная зависимость Δ_1 от напряжения, обусловленная отталкиванием между двумя состояниями Λ_3 , расщепленными спин-орбитальным



Фиг. 23. Влияние напряжения на переходы $E_0, E_0 + \Delta_0, E_1$ и $E_1 + \Delta_1$ германия. Сплошные кривые — расчеты Саравиа и Браста [401]; кружки — данные измерений электроотражения [399]. Изменения энергетических зазоров измеряются относительно величин, соответствующих нулевому напряжению.

взаимодействием. Рассчитанная квадратичная зависимость положения низкоэнергетической компоненты E_0 от напряжения, обусловленная отталкиванием $\Gamma_8^+ - \Gamma_7^+$, для напряжения по [001] оказывается более слабой, чем наблюдаемая экспериментально. Для напряжения по [111] наблюдается обратное соотношение. Этот факт будет обсужден ниже в связи с экспериментами на кремнии с модуляцией длины волны при статическом напряжении. Следует отметить, что квадратичной зависимости Δ_1 от напряжения, рассчитанной для напряжения по [111] (долины $(\bar{1}11)$, $(1\bar{1}1)$ и $(11\bar{1})$), экспериментально не наблюдается.

¹⁾ Видно, что учет зависимости спин-орбитального расщепления от деформаций не меняет общего характера расщепления зоны, а вносит лишь поправки в константы деформационных потенциалов. — Прим. ред.

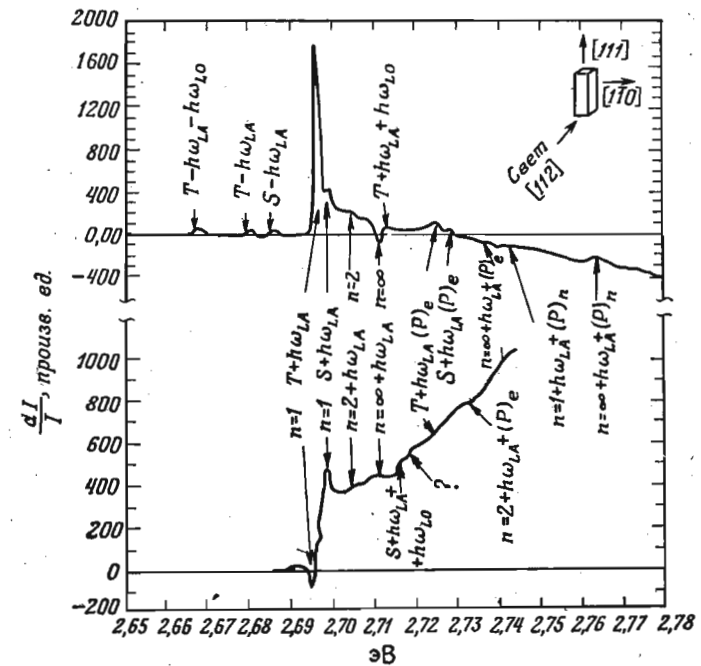
Все одноэлектронные уровни твердых тел при $k=0$ имеют, по крайней мере, крамерсовское вырождение. Если вместо одноэлектронных рассматривать экситонные переходы, то крамерсовское вырождение, справедливое только для нечетного числа частиц, может быть снято вследствие экситонного взаимодействия (электронно-дырочный обмен)¹⁾. Наиболее наглядно это явление можно продемонстрировать для фундаментального края поглощения кристаллов со структурой типа вюрцита (так называемая линия A , соответствующая переходу $\Gamma_9 \rightarrow \Gamma_7$). Соответствующий экситон имеет симметрию $\Gamma_9 \times \Gamma_7 = \Gamma_5 + \Gamma_6$. Для оптических дипольных переходов разрешено только дважды вырожденное экситонное состояние Γ_5 , и в поглощении наблюдается только пик A . Напряжение, перпендикулярное оси c (т. е. вдоль z), снимает вырождение (x, y) экситона Γ_5 и расщепляет уровень на две линии, поляризованные вдоль x и y соответственно. Это расщепление является результатом совместного воздействия (перекрестный член) напряжения и экситонного обмена на экситоны. Его можно рассматривать как результат квадратичного, отталкивания между экситонными уровнями A и B . Это расщепление крамерсовского вырождения, обусловленное обменом и напряжением, наблюдалось в экспериментах по обычному отражению для CdS , CdSe и ZnO . Как будет показано ниже, модуляционные оптические измерения, использующие пьезоотражение и модуляцию длины волны, являются наиболее подходящими методиками для исследования этих расщеплений.

в. Результаты. Модулированное напряжение

На фиг. 24 показан спектр пьезопропускания AgBr в области непрямого края поглощения при 12 К для напряжения по $[111]$, полученный Аскарелли [391]. В спектре, измеренном с напряжением, направленным по $[001]$, для разных линий была обнаружена различная зависимость от поляризации; характер этой зависимости свидетельствует в пользу того, что в переходах участвует валентная зона $[111]$, при этом минимум зоны проводимости располагается в точке (000) . Спектр очень богатый. Первый сильный пик относят за счет не прямых переходов в основное состояние экситона ($n=1$) с испусканием LA -фонона; экситон формируется из состояний «одетого» электрона (полярон) и дырки. При более низких энергиях наблюдается слабая структура, обусловленная поглощением фононов. Аскарелли предположил существование обусловленного многодолинностью синглет-триплетного расщепления («valley-orbit splitting») глав-

¹⁾ По поводу обменного взаимодействия экситонов см. ссылку на стр. 154. — Прим. ред.

ного пика ($n=1+h\omega_{LA}$). Недавно было, однако, показано, что такое расщепление невозможно [403]. Аскарелли объяснил также часть структуры на фиг. 24 образованием экситонов с одетыми электронами (без полярной ямы) и одетыми дырками, и наоборот (т. е. триплет $+h\omega_{LA}$ + полярон). Из этих данных он вывел для электрона и дырки значения констант полярной связи



Фиг. 24. Спектр пьезопропускания AgBr при 12 К для напряжения в направлении $[111]$.

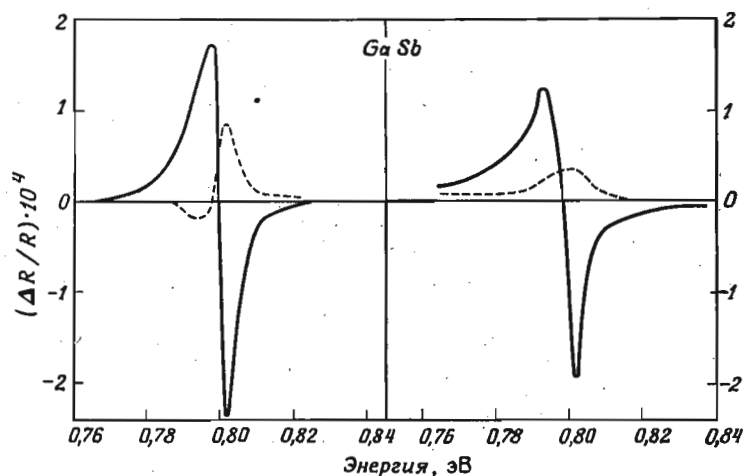
Верхняя кривая — свет поляризован с $E \parallel [110]$; нижняя кривая — свет поляризован с $E \parallel [111]$ [391].

($\alpha_e = 1,69$, $\alpha_h = 2,5$), которые находятся в согласии с другими экспериментами.

На фиг. 25 показан спектр пьезоотражения GaSb в области прямого края (E_0), полученный с помощью пьезоэлектрического трансдюсера, для напряжений вдоль $[001]$ и $[111]$ и для поляризации, параллельной и перпендикулярной напряжению [359]. Наблюдается сильная зависимость от поляризации. Она обусловлена расщеплением соответствующих валентных зон (Γ_8) при одноосном сжатии: для $E \parallel X$ переходы из отщепленной зоны

$\left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right)$ запрещены, тогда как для $E \perp X$ лишь слабо разрешены переходы из зоны $\left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right)$. В результате этого обусловленное напряжением эффективное изменение энергетического зазора равно $\delta\omega_H - \frac{1}{2}\delta\omega$ для $E \parallel X$ и $\delta\omega_H + \frac{1}{4}\delta\omega$ для $E \perp X$ ($\delta\omega_H$ — гидростатическая компонента сдвига; $\delta\omega$ — расщепление, обусловленное одноосным напряжением). Из отношения амплитуд измеряемых сигналов, имеющего вид

$$\frac{\Delta R_{\parallel}}{\Delta R_{\perp}} = \frac{\delta\omega_H - \frac{1}{2}\delta\omega}{\delta\omega_H + \frac{1}{4}\delta\omega} \quad (21)$$



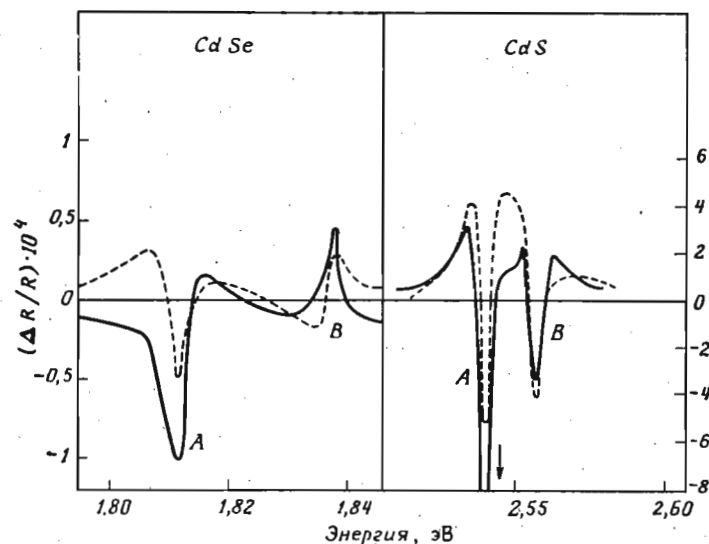
Фиг. 25. Спектр пьезоотражения края E_0 кристалла GaSb при 77 К для напряжений вдоль [001] (слева) и [111] (справа) [390].

Сплошная кривая — $E \perp X$; пунктир — $E \parallel X$.

можно определить отношение $\delta\omega/\delta\omega_H$. Если $\delta\omega_H$ известно из измерений, проведенных с гидростатическим сжатием, то можно определить сдвиговые деформационные потенциалы валентной зоны.

В табл. II приводятся величины b и d , полученные в этих, а также в других экспериментах, для некоторых кристаллов типа алмаза и цинковой обманки. При переходе от кристаллов IV группы к кристаллам групп $A^{III}B^V$ и $A^{IV}B^{IV}$ отношение $d/\sqrt{3b}$ (отношение расщеплений при одинаковом напряжении вдоль [111] и вдоль [001]) возрастает. Это возрастание связано, по-видимому, с увеличением ионного заряда [390].

На фиг. 26 приведены спектры пьезоотражения экситонов A и B (E_0) кристаллов CdS и CdSe для напряжения вдоль [1120], снятых в поляризованном свете с $E \perp c$ и для E , направленного параллельно и перпендикулярно напряжению. В соответствии с выводами одноэлектронной теории для обеих поляризаций спектры



Фиг. 26. Спектры пьезоотражения CdS и CdSe при 77 К.

Для данного напряжения и направления распространения света отношение интенсивностей пиков A и B для обеих поляризаций указывает на наличие деформационно-обменного расщепления [390]. Сплошная кривая — $E \perp c$, $\perp X$; пунктирная кривая — $E \perp c$, $\parallel X$.

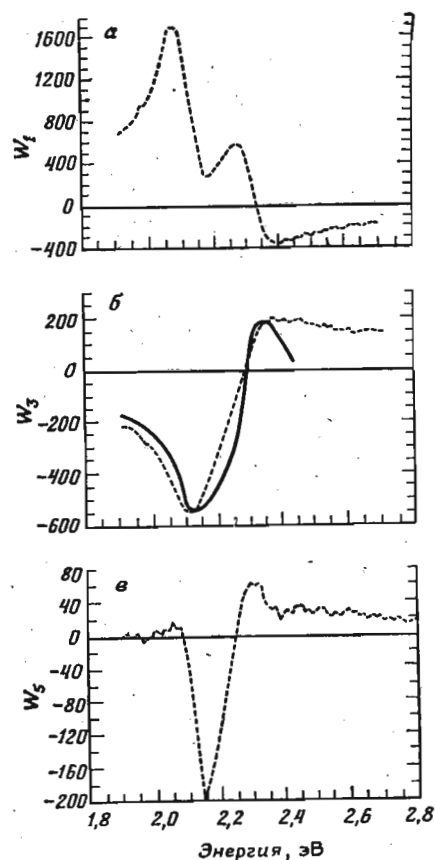
Таблица II

Деформационные потенциалы b и d , полученные из экспериментов по пьезоотражению [390] и из других измерений для ряда полупроводников групп германия и цинковой обманки

	Ge	GaAs	GaSb	InP	ZnS	CdTe	AlSb
b (эВ) а)	-2,8	-1,75	-3,3	-1,55	-0,53	-1,1	
	-2,6 б)	-2,0 б)	-2 а)			-1,18 з)	-1,5 д)
d (эВ) а)	-4,95	-5,55	-8,35	-4,4	-3,7	-5,45	
	-4,7 б)	-6,0 б)	-4,6 в)			-4,84 з)	-4,3 д)

а) Величины b и d определены с погрешностью $\pm 20\%$, включающей в себя погрешность 10% величины a .
Значения приводятся по данным работ: [399] — б, [454] — в, [453] — з, [404] — д.

должны быть одинаковы вследствие крамеровского вырождения. На фиг. 26 ясно видно, что пик A для $E \perp X$ сильнее, чем для $E \parallel X$. Для пика B ситуация противоположна, по крайней мере в случае CdS . Как уже говорилось выше, это может быть связано с обменным расщеплением вырожденных экситонов Γ_5 . Из отношения интенсивностей для обоих направлений поляризации



можно получить информацию о константе обменного взаимодействия [390].

На фиг. 27 показаны неприводимые компоненты (W_1 , W_3 , W_5) пьезооптического тензора германия, полученные Селлом и Кэйном на их пневматической установке для модуляции напряжения. Измерения проводились в спектральной области, соответствующей пикам E_1 , $E_1 + \Delta_1$ (переходы в критической точке Λ , направление $[111]$), так что для напряжения вдоль $[001]$ не должно наблюдаться ни сдвига, ни расщепления. Если пренебречь зависимостью матричных элементов от напряжения, коэффициенты W_3 , соответствующие напряжению вдоль $[001]$, должны быть равны нулю.

Фиг. 27. Неприводимые компоненты W_1 , W_3 , W_5 тензора пьезоотражения германия при 300 К. Сплошная кривая W_3 получена теоретически [393].

Однако из фиг. 27 видно, что это не так; следовательно, коэффициент W_3 обусловлен изменением матричных элементов с напряжением. В пользу этого утверждения говорит большая ширина структуры W_3 по сравнению с W_1 и W_5 , которые обусловлены сдвигом по энергии. На фиг. 27, б показаны также результаты теоретической подгонки (сплошная кривая) к экспериментальным данным, откуда можно получить деформационный потенциал D_3^5 , который обеспечивает изменение матричных элементов (орбитальное взаимодействие, обусловленное напряже-

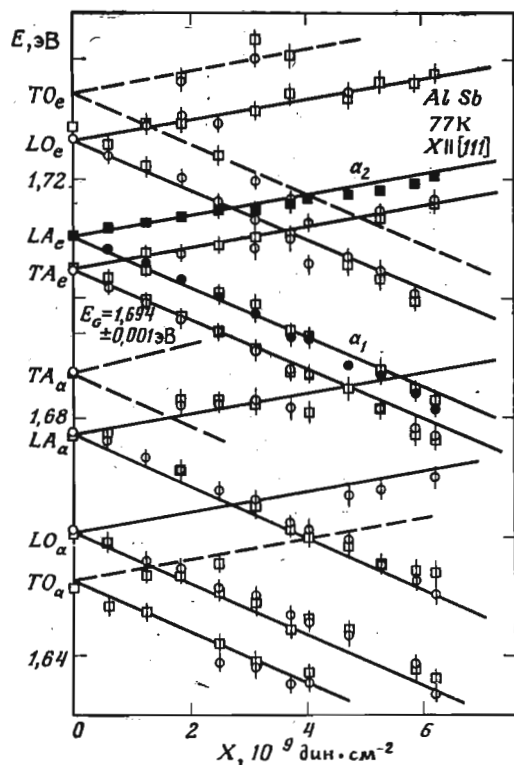
нием между Λ_6 - и $\Lambda_{4,5}$ -валентными зонами). Полученный таким образом деформационный потенциал согласуется с результатами измерений электроотражения при большом одноосном напряжении. Компонента W_5 на фиг. 27, в представляет собой сумму вкладов энергетического сдвига (деформационный потенциал D_3^5) и изменения матричных элементов (деформационный потенциал D_3^5). С помощью теоретической подгонки к этой кривой можно получить значения $D_1^5 = 7,5$ эВ и $D_3^5 = 1,5$ эВ. Между приведенным здесь значением D_3^5 и результатами измерений пьезоотражения [399] существует расхождение.

2. Результаты. Модуляционные измерения при одноосном статическом напряжении

Для исследования влияния большого статического напряжения на оптические спектры широко применяется дифференциальная методика с модуляцией длины волны света. В качестве примера на фиг. 28 показана зависимость пиков вблизи непрямого края $AlSb$, получаемых в пропускании методом модуляции длины волны, от напряжения, направленного вдоль $[111]$. При 77 К наблюдаются пики, соответствующие поглощению и испусканию LA , TA , LO и TO фононов в точке X или вблизи нее. Интересно отметить, что пики TO_e (испускание поперечных оптических фононов) разрешаются только при действии напряжения. Из величины расщепления пиков в зависимости от напряжения (фиг. 28) можно определить сдвиговый деформационный потенциал (табл. II). Смещение центра масс расщепленных пиков дает гидростатический деформационный потенциал непрямого энергетического зазора $a_i = +2,2$ эВ. Это значение деформационного потенциала значительно больше, чем получается из измерений, проводимых при гидростатическом сжатии (+1 эВ); такое же расхождение обнаружено для Ge , Si и GaP [404]. Аналогичные измерения на $AlSb$, проводимые под напряжением, направленным вдоль $[001]$, дают сдвиговые потенциалы b (табл. II) и $\mathcal{E}_2 = +5,4$ эВ.

Низкоэнергетические компоненты дублетов на фиг. 28 должны фактически проявлять нелинейную зависимость от напряжения, обусловленную взаимодействием состояний $\left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right)$ и $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ под действием напряжения, о чем уже говорилось ранее. На фиг. 28 эти нелинейности обнаружить нельзя; можно ожидать, что они будут очень малы вследствие большого спинорбитального расщепления $AlSb$. Детальный анализ характера

этих нелинейностей можно провести для кремния, непрямоу краю которого соответствует точка [001], так же как для AlSb. Кремний хорошо поддается действию напряжения, поэтому можно получить расщепления валентной зоны до 0,08 эВ, что

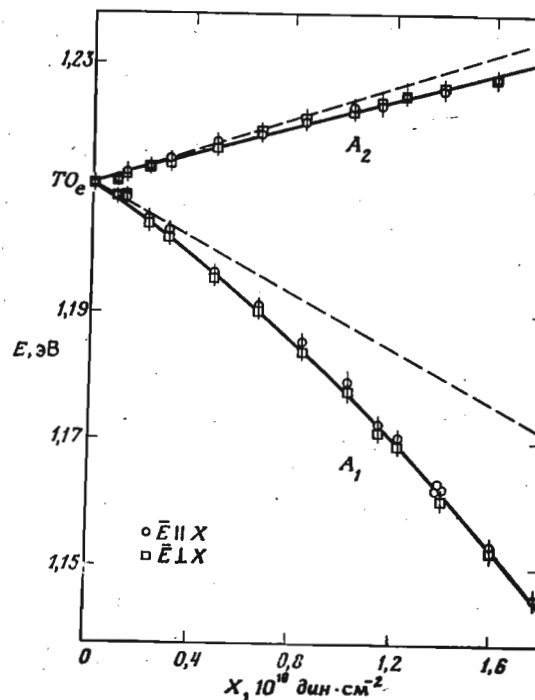


Фиг. 28. Зависимость энергии непрямых экситонов AlSb от напряжения, направленного вдоль [111], для света, поляризованного параллельно (кружки) и перпендикулярно (квадраты) оси напряжения.

Сплошными точками обозначены пороги, соответствующие LA_e -экситону, для которого определены деформационные потенциалы α_1 и α_2 . Расщепления остальных экситонов под действием напряжения обозначены линиями, проведенными параллельно линиям LA_e экситона [404] для сопоставления с экспериментальными точками. $T=77$ К.

даже больше спин-орбитального расщепления ($\Delta_0 \approx 0,04$ эВ). При таких условиях соответствующие нелинейности не могут быть описаны с помощью второго порядка теории возмущений: требуется диагонализировать матрицу 2×2 гамильтониана валентной зоны. На фиг. 29 приводятся экспериментальные результаты по пьезопропусканию кремния, полученные методом модуляции дли-

ны волны с напряжением вдоль [111]. Смещение пиков A_1 и A_2 обнаруживает нелинейную зависимость. Нелинейность смещения пика A_1 $\left[\left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right) \rightarrow \text{зона проводимости} \right]$ может быть объяснена связью $\left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right) - \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right)$ (пунктирные линии на



Фиг. 29. Влияние напряжения вдоль [111] в кремнии на непрямые переходы с участием TO -фононов для света, поляризованного параллельно (кружки) и перпендикулярно (квадраты) оси напряжения и падающего на поверхность образца (112).

Разность по энергии между A_1 и A_2 дает величину расщепления между состояниями $|v_1\rangle_{III}$ и $|v_2\rangle_{III}$ валентной зоны. Пунктирными кривыми представлены теоретические линейные сдвиги для непрямых переходов; сплошными кривыми — теоретические сдвиги с учетом зависимости спин-орбитального расщепления от напряжения [404].

фиг. 29 представляют линейную зависимость). При теоретической подгонке экспериментальных результатов следует учитывать зависимость от напряжения спин-орбитального взаимодействия [$d_2 = +0,14 \pm 0,05$ эВ; см. выражение (19)]. Нелинейность смещения пика A_2 должна быть обусловлена иным механизмом,

так как связи $\left(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right) - \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ за счет напряжения не возникает.

Предполагалось, что нелинейность смещения пика A_2 определяется взаимодействием при напряжении зон проводимости Δ_1 и Δ'_2 , связанных со снятием вырождения X_1 при напряжении вдоль [111]. По данным, приведенным на фиг. 29, для этого взаимодействия получается деформационный потенциал $|\mathcal{E}_2^*| = 13 \pm 4$ эВ. Анализ этих нелинейностей очень важен для нахождения малого гидростатического деформационного потенциала a_i , определяемого средним значением смещений A_1 и A_2 . В работе [404] получено $a_i = +1,5 \pm 0,3$, что хорошо согласуется с результатами работ по гидростатическому сжатию. Таким образом, если нелинейности должным образом учтены, то расхождения между значениями a_i , определенными из экспериментов по гидростатическому сжатию и одноосному напряжению, о которых говорилось выше, устраняются. По той же причине могут быть обнаружены аналогичные расхождения для других материалов с непрямым краем поглощения (GaP, Ge, AlSb).

Для непрямых экситонов в кремнии сильная нелинейность зависимости смещения от давления наблюдалась также [404] при действии напряжения вдоль [001] и [011]. Измерения с напряжением вдоль [001] дают спин-орбитальный деформационный потенциал $b_2 = -0,15 \pm 0,07$.

Интересно отметить, что полученный для кремния деформационный потенциал d_2 согласуется по знаку с расчетами Сузуки и Хенселя, основанными на модели жестких ионов:

$$b_2 = +0,01, \quad d_2 = +0,004. \quad (22)$$

Знак b_2 , найденный экспериментально, противоположен знаку в (22). Экспериментальные величины b_2 и d_2 также значительно больше, чем значения (22). Как указывалось при рассмотрении данных, приведенных на фиг. 23 (неопубликованные результаты), измерения пьезоэлектротоотражения дают для германия значения $d_2 > 0$ и $b_2 < 0$, т. е. для напряжения по направлению [001] нелинейность смещения состояния $\left(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right)$ больше, а для напряжения по [111] меньше, чем рассчитанная без учета зависимости спин-орбитального взаимодействия от напряжения. Из исследований циклотронного резонанса на германии под напряжением Хенсель и Сузуки получили значения $d_2 > 0$ и $b_2 > 0$. Причины этих расхождений в знаке b_2 пока что не поняты.

Мельц [397] исследовал электроотражение германия и CdTe при гидростатическом сжатии. Из этих измерений он получил гидростатические деформационные потенциалы спин-орбиталь-

ных расщеплений Δ_0 (для CdTe и Ge) и Δ_1 (только для CdTe). Соответствующие коэффициенты давления приведены в табл. III. Там же приводятся данные, полученные с помощью соотношений (18), а также результаты недавних расчетов [396], проведенных методом функций Грина. Эти расчеты дают меньшие величины, чем полученные из соотношений (18), и находятся в лучшем согласии с экспериментальными результатами.

Таблица III

Коэффициенты гидростатического давления для спин-орбитальных расщеплений Δ_0 и Δ_1 кристалла CdTe и Δ_0 кристалла Ge, полученные экспериментально, а также рассчитанные из соотношения (18) (простая теория) и методом ККР

	$\frac{d\Delta_i}{dP} (10^{-7} \text{ эВ} \cdot \text{бар}^{-1})$		
	эксперимент [397]	простая теория [397]	теория ККР [396]
CdTe $\left\{ \begin{array}{l} \Delta_0 \\ \Delta_1 \end{array} \right.$	7 ± 2	28	12
Ge Δ_0	1 ± 1	5	9

Роув и др. [405] проводили измерения отражения методом модуляции длины волны в области пиков E_1 и $E_1 + \Delta_1$ кристалла GaAs при напряжении, направленном вдоль [001]. Обнаружено расщепление этих пиков (фиг. 30), что противоречит предсказаниям одноэлектронной теории. На основании правил отбора, проявляющихся в этом расщеплении, можно заключить, что оно обусловлено обменным взаимодействием экситонов под влиянием давления; известно, что с этими максимумами (E_1 и $E_1 + \Delta_1$) связаны значительные экситонные эффекты.

Методом модуляции длины волны Туоми [406] исследовал сдвиг экситонных пиков селена под действием одноосного статического напряжения.

Вилленс и др. [407] сообщили недавно о довольно необычных исследованиях рентгеновского излучения L_{III} меди при действии напряжения. Образец нагружался и разгружался через интервалы 10 с; величина нагрузки была около 100 кг·см⁻². Вместо фазочувствительного детектирования использовался метод счета фотонов. На фиг. 31 показан полученный таким способом модуляционный спектр. Авторы отмечают, что этот спектр не является просто производным обычного эмиссионного спектра; это говорит о том, что в процессе эмиссии участвуют состояния валентных зон с существенно различными деформационными потенциалами.

§ 4. ДРУГИЕ МОДУЛЯЦИОННЫЕ МЕТОДИКИ

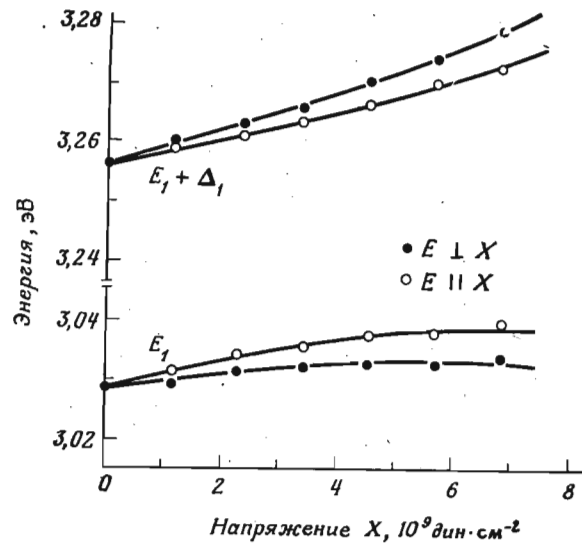
а. Экспериментальные методы
Термоотражение

Температурную модуляцию легко осуществить, используя джоулево тепло, создаваемое модулирующим током [64]. Образцы со средней проводимостью нагреваются пропусканием через них тока, другие можно нагреть непрямым способом. Таким нагревателем может служить покрытая серебром пластина, на которую наклеивается образец. Модулирующие частоты должны быть достаточно низкими (~ 10 Гц), если не используются очень тонкие образцы (например, напыленные в вакууме пленки).

Джиоева и др. [408] использовали в качестве модулятора температуры лазер на CO₂ (длина волны 10,6 мкм), пучок которого фокусировался на образец. Свет от лазера прерывался с частотой 20 Гц. Если энергия фотона лазерного излучения ниже энергии края поглощения исследуемого материала, то вероятность вклада его в измеряемый сигнал фотоотражения от образца исключена.

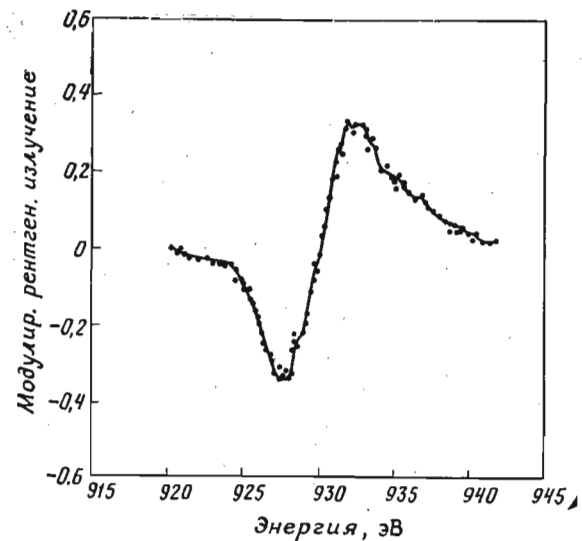
Модуляция длины волны

Как уже говорилось, спектры, полученные методом модуляции длины волны, легче интерпретировать, чем спектры, получаемые с помощью внешних модулирующих агентов. При работе методом модуляции длины волны следует применять двухлучевые системы, чтобы исключить структуру, связанную с появлением дифференциального спектра падающего излучения [409]. На фиг. 32 показана схема такой установки. В ней используются два модуляционных канала: амплитудной модуляции на частоте Ω_1 и модуляции длины волны на частоте Ω_2 . Модуляция длины волны создается колебанием пластины, помещенной на пути луча внутри монохроматора. Эта пластина приводится в движение либо с помощью эксцентрично расположенного мотора [409] (~ 25 Гц), либо при более высоких частотах (~ 500 Гц) с помощью сегнетоэлектрического возбудителя колебаний [410]. Сигнал с частотой Ω_1 в фотоумножителе ФЭУ-1 пропорционален интенсивности падающего света I_0 , в то время как сигнал в фотоумножителе ФЭУ-2 пропорционален $I = I_0 R$ (R — отражение образца). При частоте Ω_2 сигнал в ФЭУ-1 пропорционален $dI_0/d\lambda$, а в ФЭУ-2 он пропорционален $RdI_0/d\lambda + I_0 dR/d\lambda$. Следящая система (1) таким образом меняет высокое напряжение на ФЭУ-1, чтобы напряжение на выходе дифференциального усилителя на частоте Ω_1 было равно нулю. При этом если спектральные чувствительности ФЭУ-1 и ФЭУ-2 одинаковы, ненужный сигнал



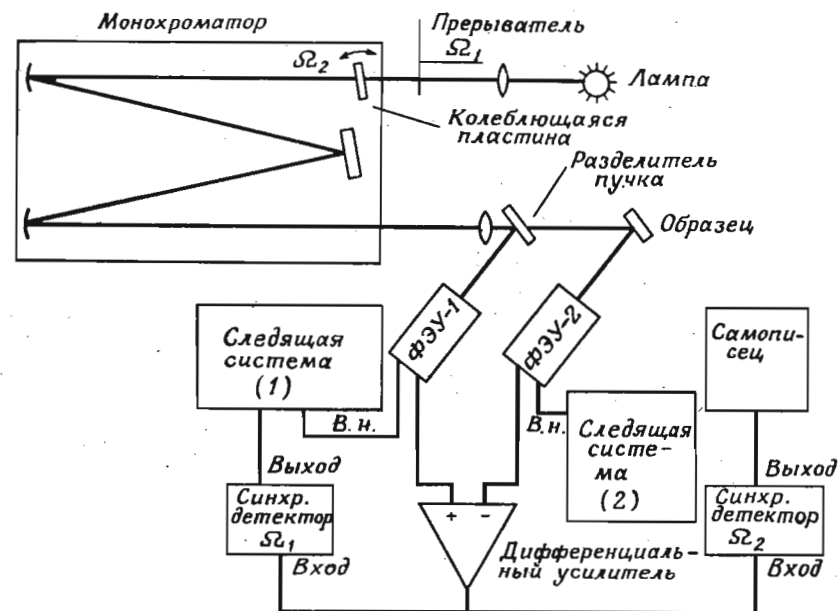
Ф и г. 30. Зависимость оптической структуры E_1 и $E_1 + \Delta_1$ от напряжения в спектре GaAs при 77 К для напряжения вдоль [100].

Темные (светлые) кружки соответствуют направлению электрического вектора падающего света перпендикулярно (параллельно) оси напряжения [405].



Ф и г. 31. Спектр рентгеновского излучения меди, полученный при действии модулирующего напряжения [407].

$RdI_0/d\lambda$ автоматически устраняется. Вторая следящая система (2) так регулирует высокое напряжение на ФЭУ-2, чтобы его постоянный выход сохранял свое значение. При выполнении всех этих условий на самописце непосредственно регистрируется спектр $dR/Rd\lambda$.

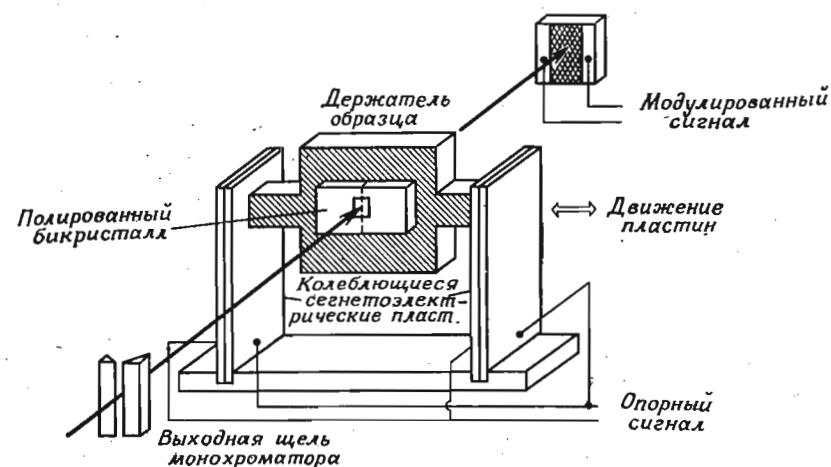


Фиг. 32. Двухлучевая система, используемая для измерений с модуляцией длины волны [409].

Пространственная модуляция

Если образец обладает пространственной неоднородностью оптических свойств, то в качестве способа оптической модуляции можно использовать механическое перемещение образца. Эта методика может быть полезна при исследовании образцов, обладающих градиентом состава (например, твердые растворы), или градиентом концентрации примесей. Этот метод был использован Мак-Наттом и Хэндлером [411] для изучения оптических свойств бикристаллов германия вблизи границ зерен. На установке, изображенной на фиг. 33, проводились измерения пропускания. Перемещение бикристаллов осуществлялось с помощью пары сегнетоэлектрических возбуждателей колебаний. При такой конфигурации измерения нужно проводить на второй гармонике модулирующей частоты. Авторы обнаружили компоненту модулирующего сигнала, связанную с нарушением порядка на границе зер-

рен, а также другую компоненту, обусловленную электрическим полем слоя пространственного заряда, связанного с границей зерен (проявляется в электропоглощении). Эту вторую компоненту можно усилить приложением напряжения смещения к бикристаллу.



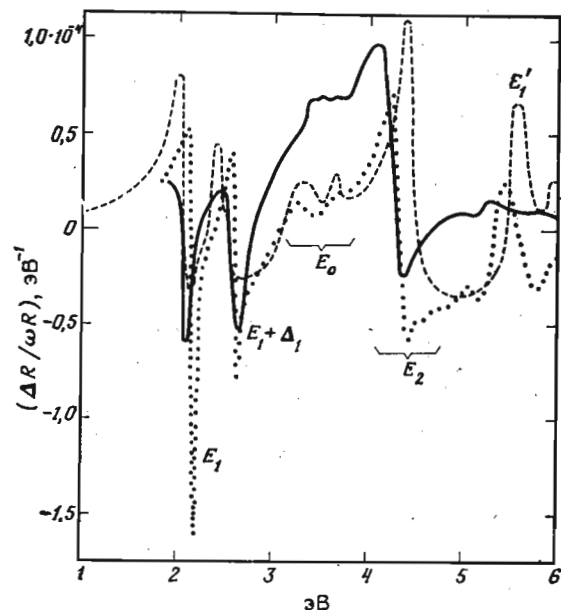
Фиг. 33. Устройство, использованное Мак-Наттом и Хэндлером для пространственной модуляции в области границ зерен [411].

б. Результаты и их обсуждение

Термоотражение и производная по энергии

В работе [412] приведены спектры термоотражения ряда полупроводников со структурой цинковой обманки и вюрцита. Авторы полагают, что эти спектры полностью идентичны спектрам производной по энергии фотона, так как главным механизмом модуляции в этом случае является температурная модуляция энергетического зазора. Было показано, что другой возможный механизм модуляции — модуляция теплового уширения — должен проявляться значительно слабее. Вальтер и Коэн [413] вычислили производную по энергии фотона от спектров отражения GaAs, GaP, ZnSe и ZnS и показали, что она находится в хорошем полуколичественном согласии с результатами измерений термоотражения. Недавно появились сообщения [367] о спектрах производной по энергии (или по длине волны) для GaAs, GaSb, InAs, InSb, Ge и Si. На фиг. 34 приводится спектр производной отражения по энергии GaSb при 80 К в сравнении со спектром термоотражения [412] при той же температуре и с расчетным спектром производной по энергии [368]. За исключением области

пика E_1 , измеренный спектр производной по энергии согласуется с теоретическим лучше, чем со спектром термоотражения; по-видимому, в спектре термоотражения есть некоторый вклад модуляции уширения. В расчетном спектре положительный и отрицательный пики E_1 имеют примерно одинаковую интенсивность. В измеренном спектре наблюдается понижение низкоэнергетического положительного пика и усиление отрицательного пика. Этот эффект, который в спектре производной по энергии прояв-



Фиг. 34. Спектр производной по энергии кристалла GaSb при 80 К (измеренный — точечная кривая и рассчитанный — пунктирная кривая) в сравнении с соответствующим спектром термоотражения (сплошная кривая) [367, 368, 412].

ляется сильнее, характерен для большинства кристаллов со структурой цинковой обманки [414]. Он приписывается наличию экситонного взаимодействия в критической точке E_1 , имеющей характер M_1 с очень большой отрицательной массой. Пики E'_0 и E'_1 уже обсуждались (табл. I). Со стороны высоких энергий от E_2 появляется богатая структура, которую трудно идентифицировать.

В работе [403] сообщается об измерениях дифференциального спектра пропускания кремния с модуляцией длины волны при 1,8 К в области непрямого края поглощения. Авторам уда-

лось наблюдать возбужденные состояния ($n=2$) непрямых экситонов (с участием ТО-фононов), а также идентифицировать экситонные переходы, сопровождающиеся испусканием ЛО-фононов. Было показано, что предшествующие предположения об орбитальном расщеплении, связанном с многодолинностью, основанные на обычном спектре поглощения [415], неверны. Этот факт еще раз иллюстрирует преимущества модуляционной методики по сравнению с обычными спектроскопическими методами.

в. Ковалентность связей и энергетические зазоры

Как мы уже указывали, с помощью методов модуляционной спектроскопии получена обширная информация об энергетических зазорах в критических точках, особенно для кристаллов со структурой цинковой обманки. Потенциал такого кристалла можно представить в виде суммы двух компонент: симметричной по отношению к перестановке двух атомов в элементарной ячейке плюс антисимметричная. Обычно полагают, что симметричный потенциал этих кристаллов аналогичен симметричному потенциалу изоэлектронного элемента четвертой группы; если два атома, составляющие кристалл, принадлежат к различным рядам периодической таблицы, то следует брать соответствующий средний изоэлектронный элемент четвертой группы. В так называемой двухзонной модели антисимметричный потенциал приводит к появлению недиагональных матричных элементов между валентной зоной и зоной проводимости. При этих условиях энергетические зазоры E_j частично ионного кристалла задаются решением квадратного уравнения [416]:

$$E_j = E_{j,h} \left[1 + \left(\frac{C}{E_{j,h}} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (23)$$

где $E_{j,h}$ есть аналогичный энергетический зазор соответствующего кристалла IV группы. Предполагается, что параметр C один и тот же для всех энергетических зазоров E_j ; его можно выразить через ионный радиус или вывести из инфракрасной диэлектрической проницаемости. Значения C для кристаллов со структурой цинковой обманки сведены в таблицы Ван Вехтена [416].

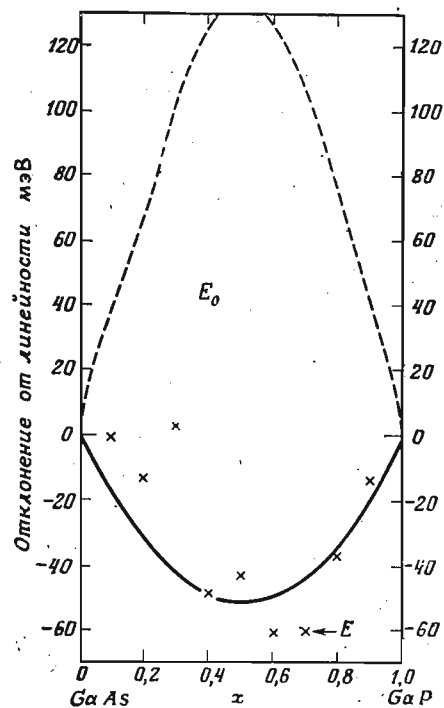
Соотношение (23) можно использовать [416] для определения основных энергетических зазоров ($E_0, E_1, E'_0, E_2, E'_1$), наблюдаемых в спектрах кристаллов типа германия и цинковой обманки (при этом следует сделать некоторые предположения о зависимости $E_{j,h}$ от постоянной решетки). Обсудим здесь применение соотношения (23) для расчета зависимости энергетических зазоров твердых растворов псевдобинарных систем

от концентрации [417]. Эта зависимость изучалась главным образом в экспериментах по модуляционному отражению этих кристаллов [418—420]. Она может быть описана квадратичным выражением вида

$$E_j = a + bx + cx^2, \quad (24)$$

где x — концентрация одной из компонент. Соотношение (23) дает нелинейную зависимость E_j от x , если предположить, что

E_j , n и C линейно зависят от x . На фиг. 35 приводятся результаты расчетов Ван Вехтена для энергетического зазора E_0 системы GaAs—GaP вместе с экспериментальными данными Томпсона и др. [418] (на графике нанесены лишь величины отклонений от линейной зависимости). Согласно между теорией и экспериментом превосходное. Результаты расчетов методом псевдопотенциала с формфактором, линейно за-



Фиг. 35. Отклонения от линейности энергетического зазора E_0 системы GaAs—GaP в зависимости от состава.

Крестики — экспериментальные точки [418]; сплошная кривая рассчитана с помощью соотношения (23); пунктирная кривая получена с линейно интерполированными параметрами псевдопотенциала [417].

висящим от x (см. также фиг. 35), дают отклонение от линейности, которое по знаку противоположно наблюдаемому экспериментально. Мы должны тем не менее отметить, что Джонсу и Леттингтону [421] удалось получить отклонение от линейности, аналогичное приведенному на фиг. 35, для системы GaAs—InAs с линейно интерполированными формфакторами псевдопотенциала.

Для кристаллов со структурой цинковой обманки, химическая связь которых обнаруживает большую степень ионности ($A^{IV}B^{VI}$, $A^{IV}B^{VII}$), наблюдаются большие отклонения от линейности, чем получаемые из соотношения (23). Эти отклонения можно объяснить добавочным уменьшением энергетического зазора, обуслов-

ленным хаотическим потенциалом. Ван Вехтен и Бергштроссер [417] предположили, что значительные случайные флуктуации возникают только за счет антисимметричного потенциала и, следовательно, связаны с различиями антисимметричных констант C составляющих кристалл компонентов. Для твердого раствора, которому соответствует формула $AF_{0,5}G_{0,5}$, флуктуация в C может быть написана в виде

$$C_{FG} = be^2Z \left| \frac{1}{r_F} - \frac{1}{r_G} \right| e^{-k_s R}, \quad (25)$$

где b — константа порядка единицы; Z — валентность атомов F и G ; r_F и r_G — соответствующие ковалентные радиусы (половина расстояния между ближайшими соседями в кристалле IV группы, расположенном в соответствующем ряду); k_s — радиус Ферми—Томаса валентных электронов и R — средний ковалентный радиус [$R = 1/2(r_A + 0,5r_F + 0,5r_G)$]. Уменьшение энергетического зазора, обусловленное хаотическим потенциалом, квадратично по C_{FG} (второй порядок возмущения) и должно быть равно C_{FG}^2/α , где α — константа, которая ради простоты берется одинаковой для всех материалов со структурой цинковой обманки.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Becquerel J.*, *Le Radium*, **4**, 328 (1907).
2. *Pringsheim P.*, *Kronenberger A.*, *Zs. Phys.*, **63**, 493 (1930).
3. *Обреимов И. В.*, *Прухорько А. Ф.*, *Phys. Zs. Sowjetunion* **1**, 203 (1932).
4. *McClure D. S.*, *Solid State Phys.*, **8**, 1 (1959).
5. *Wolf H. C.*, *Solid State Phys.*, **9**, 1 (1959).
6. *Hilsch R.*, *Rohl R. W.*, *Zs. Phys.*, **57**, 145 (1929); **59**, 812 (1930).
7. *Philipp H. R.*, *Ehrenreich H.*, *Phys. Rev.*, **131**, 2016 (1963).
8. *Franck J.*, *Kuhn H.*, *Rollefson G.*, *Zs. Phys.*, **43**, 11 (1927).
9. *Frenkel J.*, *Phys. Rev.*, **37**, 17 (1931); **37**, 1276 (1931).
10. *Peierls R. E.*, *Ann. Phys.*, [5], **13**, 905 (1932).
11. *Wannier G. H.*, *Phys. Rev.*, **52**, 191 (1937).
12. *Hayashi H.*, *Katzuki K.*, *Journ. Phys. Soc. Japan*, **5**, 380 (1950); **7**, 599 (1952).
13. *Гросс Е. Ф.*, *Карпов Н. А.*, *Изв. АН СССР*, **84**, 261 (1952).
14. *Nikitine S.*, *Perry G. P.*, *Sieskind M.*, *Journ. Phys. Radium*, **15**, S18 (1954).
15. *Eby J. E.*, *Teegarden K. J.*, *Dutton D. B.*, *Phys. Rev.*, **116**, 1099 (1959).
16. *Bardeen J.*, *Hall L. H.*, *Blatt F. J.*, в книге *Photoconductivity Conference* (Breckeneridge E., ed.), New York, 1954, p. 146.
17. *Elliott R. J.*, *Phys. Rev.*, **108**, 1384 (1957).
18. *Slater J. C.*, *Electronic Structure of Solids*, в книге *Handbuch der Physik* (Flügge S., ed.), Vol. 19, Berlin, 1956.
19. *Herman F.*, *Proc. Inst. Radio Eng.*, **43**, 1073 (1955); *Physica*, **20**, 801 (1954).
20. *Dresselhaus G.*, *Kip A.*, *Kittel C.*, *Phys. Rev.*, **98**, 368 (1955).
21. *Macfarlane G. G.*, *Roberts V.*, *Phys. Rev.*, **97**, 1714 (1955).
22. *Macfarlane G. G.*, *McLean T. P.*, *Quarrington J. E.*, *Roberts V.*, *Phys. Rev.*, **108**, 1377 (1957).
23. *Avery D. G.*, *Clegg P. L.*, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **B66**, 512 (1953).
24. *Archer R. J.*, *Phys. Rev.*, **110**, 354 (1958).
25. *Jahoda F. C.*, *Phys. Rev.*, **107**, 1261 (1957).
26. *Philipp H. R.*, *Taft E. A.*, *Phys. Rev.*, **113**, 1002 (1959).
27. *Zemel J. N.*, *Jensen J. D.*, *Schoolar R. B.*, *Phys. Rev.*, **140A**, 330 (1965).
28. *Phillips J. C.*, *Journ. Phys. Chem. Solids*, **12**, 208 (1960).
29. *Roth L. M.*, *Lax B.*, *Phys. Rev. Letters*, **3**, 217 (1959).
30. *Brust D.*, *Phillips J. C.*, *Bassani F.*, *Phys. Rev. Letters*, **9**, 94 (1962).
31. *Tauc J.*, *Antončik E.*, *Phys. Rev. Letters*, **5**, 253 (1960).
32. *Tauc J.*, *Abraham A.*, *Proc. Intern. Conf. Phys. Semiconductors*, Prague, 1960, p. 375. *Czech. Acad. Sci.*, Prague, 1961.
33. *Cardona M.*, *Journ. Appl. Phys.*, **32S**, 2151 (1961).
34. *Phillips J. C.*, *Solid State Phys.*, **18**, 1 (1966).
35. *Cardona M.*, *Proc. Intern. Conf. Phys. Semiconductors*, Paris, 1964, p. 181.
36. *Pines D.*, *Elementary Excitation in Solids*, New York, 1963. (Имеется перевод: *Пайнс Д.*, *Элементарные возбуждения в твердых телах*, изд-во «Мир», 1965.)
37. *Segall B.*, *Phys. Rev.*, **125**, 109 (1962).
38. *Ehrenreich H.*, *Rhiliipp H. R.*, *Phys. Rev.*, **128**, 1622 (1962).

39. *Mayer H.*, *El Naby M. H.*, *Zs. Phys.*, **174**, 289 (1963).
40. *Cohen M. H.*, *Phillips J. C.*, *Phys. Rev. Letters*, **12**, 662 (1964).
41. *Overhauser A. W.*, *Phys. Rev. Letters*, **13**, 190 (1964).
42. *Dresselhaus M. S.*, в книге *Optical Properties and Electronic Structure of Metals and Alloys* (Abelès F., ed.), New York, 1966, p. 59.
43. *Phillips J. C.*, *Kleinman L.*, *Phys. Rev.*, **116**, 287 (1959).
44. *Herman F.*, *Proc. Intern. Conf. Phys. Semiconductors*, Prague, 1961, p. 20; *Herman F.*, *Kortum R. L.*, *Kuglin C. D.*, *Short R. A.*, в книге *Quantum Theory of Atoms, Molecules and the Solid State* (Lowdin P. O., ed.), New York, 1968, p. 381.
45. *Brust D.*, *Phys. Rev.*, **134**, A1337 (1964).
46. *Cardona M.*, *Harbeke G.*, *Journ. Appl. Phys.*, **34**, 813 (1963).
47. *Phillips J. C.*, *Phys. Rev. Letters*, **12**, 142 (1964).
48. *Velický B.*, *Sak J.*, *Phys. Status Solidi*, **16**, 147 (1966).
49. *Duke C. B.*, *Segall B.*, *Phys. Rev. Letters*, **17**, 19 (1966).
50. *Toyozawa Y.*, *Inoue M.*, *Inui T.*, *Okazaki M.*, *Hanamura E.*, *Journ. Phys. Soc. Japan Suppl.*, **21**, 133 (1967).
51. *Hermanson J.*, *Phys. Rev.*, **150**, 660 (1966); **166**, 893 (1968).
52. *Paul W.*, *Warschauer D. M.*, *Journ. Phys. Chem. Solids*, **24**, 586 (1963).
53. *Paul W.*, в книге *Optical Properties of Solids* (Tauc J., ed.), New York, 1966, p. 257.
54. *Гросс Е. Ф.*, *Захарченя Б. П.*, *Journ. Phys. Radium*, **18**, 68 (1957).
55. *Hopfield J. J.*, *Thomas D. G.*, *Phys. Rev.*, **122**, 35 (1961).
56. *Dimmock J. O.*, *Wheeler R.*, *Phys. Rev.*, **125**, 1805 (1962).
57. *Burstein E.*, *Picus G. S.*, *Wallis R. F.*, *Blatt F.*, *Phys. Rev.*, **113**, 15 (1959).
58. *Zwerdling S.*, *Roth L. M.*, *Lax B.*, *Phys. Rev.*, **109**, 2207 (1958).
59. *Spicer W. E.*, *Phys. Rev. Letters*, **11**, 243 (1963).
60. *Gobeli G. W.*, *Allen F. G.*, *Phys. Rev.*, **137**, A245 (1965).
61. *Seraphin B. O.*, *Hess R. B.*, *Phys. Rev. Letters*, **14**, 138 (1965).
62. *Engeler W. E.*, *Fritzsche H.*, *Garfinkel M.*, *Tiemann J. J.*, *Phys. Rev. Letters*, **14**, 1069 (1965).
63. *Gobeli G. W.*, *Kane E. O.*, *Phys. Rev. Letters*, **15**, 142 (1965).
64. *Batz B.*, *Solid State Commun.*, **4**, 241 (1965).
65. *Engeler W. E.*, *Garfinkel M.*, *Tiemann J. J.*, *Phys. Rev.*, **155**, 693 (1967).
66. *Berglund C. N.*, *Journ. Appl. Phys.*, **37**, 3019 (1966).
67. *Balslev I.*, *Phys. Rev.*, **143**, 636 (1966).
68. *Pollak F. H.*, *Shaklee K. L.*, *Cardona M.*, *Phys. Rev. Letters*, **16**, 942 (1966).
69. *Aggarwal R. L.*, *Rubin L.*, *Lax B.*, *Phys. Rev. Letters*, **17**, 8 (1966).
70. *Groves S. H.*, *Pidgeon C. R.*, *Feinleib J.*, *Phys. Rev. Letters*, **17**, 463 (1966).
71. *Cardona M.*, *Shaklee K. L.*, *Pollak F. H.*, *Phys. Rev.*, **154**, 696 (1967).
72. *Franz W.*, *Zs. Naturforsch.*, **13a**, 484 (1958).
73. *Келдыш Л. В.*, *ЖЭТФ*, **34**, 962 (1958).
74. *Callaway J.*, *Phys. Rev.*, **130**, 549 (1963).
75. *Tharmalingham K.*, *Phys. Rev.*, **130**, 2204 (1963).
76. *Aspnes D. E.*, *Phys. Rev.*, **147**, 554 (1966).
77. *Moss T. S.*, *Journ. Appl. Phys.*, **32S**, 2136 (1961).
78. *Frova A.*, *Handler P.*, *Germano F. A.*, *Aspnes D. E.*, *Phys. Rev.*, **145**, 575 (1966).
79. *Duke C. B.*, *Alferieff M. E.*, *Phys. Rev.*, **145**, 583 (1966).
80. *Willardson R. K.*, *Beer A.*, eds., *Semiconductors and Semimetals*, Vol. III, New York, 1965. (Имеется перевод: *Оптические свойства полупроводников*, под ред. Уиллардсона Р. и Бира А.)
81. *Tauc J.*, в книге *Progress in Semiconductors* (Gibson A. F., Burgess R. E., eds.), London, 1965, Vol. 9.
82. *Kuper C. G.*, *Whitfield G. D.*, eds., *Polarons and Excitons*, New York, 1963.
83. *Knox R. S.*, *Theory of Excitons*, New York, 1963. (Имеется перевод: *Нокс Р. С.*, *Теория экситонов*, изд-во «Мир», 1966.)

84. *Dexter D., Knox R. S.*, Excitons, New York, 1965.
85. *Greenaway D. L., Harbeke G.*, Optical Properties and Band Structure of Semiconductors, Oxford, 1968.
86. *Moss T. S.*, Optical Properties of Semiconductors, London and Washington, 1959. (Имеется перевод: *Мосс Т. С.*, Оптические свойства полупроводников, ИЛ, 1961.)
87. Journ. Appl. Phys., **32**, Suppl., 1961.
88. *Thomas D. G.*, ed., II—IV Semiconducting Compounds, New York, 1967.
89. *Onsager L.*, Phys. Rev., **37**, 405 (1931); **38**, 2265 (1931).
90. *Kramers H. A.*, Atti del Congr. Intern. dei Fisici. Como-Pavia-Roma, 1927, **2**, 545 (1928).
91. *Cardona M.*, Proc. NATO Summer Inst. Opt. Properties Solids, (Nudelman S., Mitra S. S., eds.), Freiburg, 1966, Plenum Press, 1969.
92. *Stern F.*, Solid State Phys., **15**, 300 (1963).
93. *Seitz F.*, Modern Theory of Solids, New York, 1940, p. 650. (Имеется перевод: *Зейтц Ф.*, Современная теория твердого тела, 1949.)
94. *Ehrenreich H.*, в книге Optical Properties of Solids (Tauc J., ed.), New York, 1966, p. 106.
95. *Cardona M.*, Proc. Latin Am. School Phys. Santiago de Chile, 1967, New York, 1967.
96. *Ehrenreich H., Cohen M. H.*, Phys. Rev., **115**, 786 (1959).
97. *Wiser N.*, Phys. Rev., **129**, 62 (1963); *Adler S.*, Phys. Rev., **126**, 413 (1962).
98. *Bloembergen N.*, Non-Linear Optics, New York, 1965, p. 21. (Имеется перевод: *Бломберген Н.*, Нелинейная оптика, изд-во «Мир», 1966.)
99. *Spitzer W. G., Fan H. Y.*, Phys. Rev., **106**, 882 (1957).
100. *Phillips J. C.*, Phys. Rev., **104**, 1263 (1956).
101. *Van Hove L.*, Phys. Rev., **89**, 189 (1953).
102. *Bassani F.*, в книге Optical Properties of Solids (Tauc J., ed.), New York, 1966, p. 33.
103. *Cardona M., Pollak F. H.*, Phys. Rev., **142**, 530 (1966).
104. *Sandrock R.*, Phys. Rev., **169**, 642 (1968).
105. *Коровин Л. И.*, ФТТ, **1**, 1311 (1959).
106. *Marple D. T. F.*, Journ. Appl. Phys., **33**, 539 (1964).
107. *Cardona M.*, Journ. Appl. Phys., **36**, 2181 (1965).
108. *Dimmock J. O.*, Semiconductors and Semimetals (Willardson R. K., Beer A., ed.), New York, 1967, Vol. III.
109. *Mahan G. D.*, Phys. Rev. Letters, **18**, 448 (1967).
110. *Kohn W.*, Solid State Phys., **5** (1957).
111. *Madelung O.*, Physics of III—V Compounds, New York, 1964.
112. *Sturge M.*, Phys. Rev., **127**, 768 (1962).
113. *Pollak F. H., Higginbotham C. W., Cardona M.*, Journ. Phys. Soc. Japan Suppl., **21**, 20 (1966); также в книге Proc. Intern. Conf. Phys. Semiconductors, Moscow, 1968, vol. 1, p. 57.
114. *Elliott R. J.*, Phys. Rev., **124**, 340 (1961).
115. *Flugge S., Marshall H.*, Rechenmethoden der Quantentheorie, Heidelberg, 1952.
116. *Cardona M.*, Journ. Phys. Chem. Solids, **24**, 1543 (1963).
117. *Cardona M., Greenaway D. L.*, Phys. Rev., **131**, 98 (1963).
118. *Marple D. T. F., Ehrenreich H.*, Phys. Rev. Letters, **8**, 87 (1962).
119. *Cohen M. L., Bergstresser T. K.*, Phys. Rev., **141**, 789 (1966).
120. *Koster G. F., Slater J. C.*, Phys. Rev., **96**, 1208 (1954).
121. *Baldini G.*, Phys. Rev., **128**, 1562 (1962).
122. *Inoue M., Okazaki M., Toyozawa Y., Inui T., Hanamura E.*, Proc. Phys. Soc. Japan **21**, 1850 (1966).
123. *Gershenson M., Thomas D. G., Dietz R. E.*, Proc. Intern. Conf. Phys. Semiconductors, Exeter, London, 1962, p. 752.
124. *Elliott R. J., Loudon R.*, Journ. Phys. Chem. Solids, **15**, 146 (1960).

125. *Scouler W. J., Wright G. B.*, Phys. Rev., **133**, A736 (1964).
126. *Batz B.*, Solid State Commun., **5**, 985 (1967).
127. *Vrehan Q. H. F.*, Phys. Rev., **145**, 675 (1966).
128. *Fan H. Y.*, Phys. Rev., **82**, 900 (1961).
129. *Scanlon W. W.*, Solid State Phys., **9** (1959).
130. *Paul W., Demeis M., Finegold L. X.*, Proc. Intern. Conf. Phys. Semiconductors, Exeter, 1962, London, 1962, p. 712.
131. *Cardona M., Sommers H. S., Jr.*, Phys. Rev., **122**, 1382 (1961).
132. *Tauc J., Abraham A.*, Journ. Phys. Chem. Solids, **20**, 190 (1961).
133. *Woolley J. C., Thompson A. G., Rubenstein M.*, Phys. Rev. Letters, **15**, 670 (1965); *Bergstresser T. K., Cohen M. L., Williams E. W.*, Phys. Rev., **15**, 662 (1965).
134. *Toyozawa Y.*, Prog. Theoret. Phys. (Kyoto), **20**, 53 (1958).
135. *Martienssen W.*, Journ. Phys. Chem. Solids, **2**, 257 (1957).
136. *Salzberg C. D., Villa J. J.*, Journ. Opt. Soc. Am., **47**, 244 (1957).
137. *Cardona M.*, Phys. Rev., **129**, 69 (1963).
138. *Zollweg R. J.*, Phys. Rev., **111**, 113 (1958).
139. *Cardona M., Greenaway D. L.*, Phys. Rev., **133**, A1685 (1964).
140. *Dash W. C., Newman R.*, Phys. Rev., **99**, 1151 (1955).
141. *Harbeke G.*, Zs. Naturforsch., **19a**, 548 (1964).
142. *Sonpaa H. H.*, Journ. Phys. Chem. Solids, **23**, 407 (1962).
143. *Philipp H. R., Ehrenreich H.*, Phys. Rev., **129**, 1550 (1963).
144. *Velický B.*, Czech. Journ. Phys., **B11**, 541 (1961).
145. *Roessler D. M.*, Brit. Journ. Appl. Phys., **16**, 1119 (1965); **17**, 1313 (1966).
146. *Gatos H. C., Lavine M. C.*, в книге Progress in Semiconductors (Gibson A. F., Burgess R. E., eds.), London, 1965, Vol. 9, p. 1.
147. *Mc G. Tegart W. J.*, The Electrolytic and Chemical Polishing of Metals, Oxford, 1959.
148. *Cardona M., Greenaway D. L.*, Phys. Rev., **125**, 1291 (1962).
149. *Seraphin B. O., Bottko N.*, Phys. Rev., **145**, 628 (1966).
150. *Cohen M. H.*, Phys. Rev. Letters, **12**, 664 (1964).
151. *Avery D. G.*, Proc. Phys. Soc., **65B**, 425 (1952).
152. *Berreman D. W.*, Journ. Opt. Soc. Am., **56**, 1784 (1966).
153. *Lindquist R., Ewald A. W.*, Journ. Opt. Soc. Am., **53**, 247 (1963).
154. *Potter R. F.*, Phys. Rev., **150**, 562 (1966).
155. *Braunstein R., Kane E. O.*, Journ. Phys. Chem. Solids, **23**, 1423 (1962).
156. *Moore C. E.*, Atomic Energy Levels (Nat'l. Bur. Std. Circ. No. 467), **1** (1949); **2** (1952); **3** (1958).
157. *Herman F., Skillman S.*, Atomic Structure Calculations, New Jersey, 1963.
158. *Thomas D. G.*, Journ. Phys. Chem. Solids, **15**, 86 (1960).
159. *Shindo K., Morita A., Kamimura H.*, Proc. Phys. Soc. Japan, **20**, 2054 (1965).
160. *Thomas D. G.*, Journ. Appl. Phys., **32S**, 2298 (1961).
161. *Kane E. O.*, Journ. Phys. Chem. Solids, **1**, 83 (1956); см. также [80].
162. *Kane E. O.*, Phys. Rev., **146**, 558 (1966).
163. *Brust D.*, Phys. Rev., **134**, A1337 (1964).
164. *Higginbotham C. W., Pollak F. H., Cardona M.*, Solid State Commun., **5**, 513 (1967).
165. *Dresselhaus G., Dresselhaus M. S.*, Phys. Rev., **160**, 649 (1967).
166. *Brust D.*, Phys. Rev., **139**, A489 (1965).
167. *Gilat G., Raubenheimer L. J.*, Phys. Rev., **144**, 390 (1966).
168. *Lin P. J., Kleinman L.*, Phys. Rev., **142**, 478 (1966).
169. *Lin P. J., Phillips J. C.*, Phys. Rev., **147**, 469 (1966).
170. *Falicov L. M., Lin P. J.*, Phys. Rev., **141**, 564 (1966).
171. *Shay J. L., Spicer W. E., Herman F.*, Phys. Rev. Letters, **18**, 649 (1967).
172. *Fischer T. E.*, Phys. Rev., **142**, 519 (1966).

173. Kane E. O., Proc. Intern. Conf. Phys. Semiconductors, Kyoto, (1966), p. 37.
174. Cooper B. R., Ehrenreich H., Philipp H. R., Phys. Rev., 138, A494 (1965).
175. Mueller F. M., Phillips J. C., Phys. Rev., 157, 600 (1967).
176. Bonfiglioli G., Brovotto P., Appl. Opt., 3, 1417 (1964).
177. Drews R. E., Bull. Am. Phys. Soc., 12, 384 (1967).
178. Garfinkel M., Tiemann J. J., Engeler W. E., Phys. Rev., 148, 698 (1966).
179. Scouler W. J., Phys. Rev. Letters, 18, 445 (1967).
180. Frova A., Boddy P. J., Phys. Rev. Letters, 16, 688 (1966).
181. Wilkinson P. G., Journ. Opt. Soc. Am., 45, 1044 (1950).
182. Haensel R., Kunz C., Sonntag B., Phys. Rev. Letters, 20, 262 (1968).
183. Seely S., Electron Tube Circuit, New York, 1950.
184. Anderson C. H., частное сообщение.
185. Aspnes D. E., Rev. Sci. Instr., 38, 1663 (1967).
186. Thompson A. G., Woolley J. C., Can. Journ. Phys., 45, 2597 (1967).
187. Pankove J. J., Journ. Phys. Soc. Japan, Suppl., 21, 49 (1967).
188. Gerhardt U., Beaglehole D., Sandrock R., Phys. Rev. Letters, 19, 309 (1967).
189. Balslev I., Solid State Commun., 5, 315 (1967).
190. Thompson A. G., Cardona M., Shaklee K. L., Woolley J. C., Phys. Rev., 146, 601 (1966).
191. Seraphin B. O., Phys. Rev., 140A, 1716 (1965).
192. Lax B., Mavroides J. G., в книге Semiconductors and Semimetals (Willardson R. K., Beer A., eds.), New York, 1967, Vol. III, p. 321, [80].
193. Schnatterly S. E., Bull. Am. Phys. Soc., 13, 387 (1968).
194. Aggarwal R. L., Zuteck M. D., Lax B., Phys. Rev. Letters, 19, 236 (1967).
195. Collier A., Singleton C., Journ. Appl. Chem., 6, 495 (1956).
196. Olson E. C., Alway C. D., Anal. Chem., 32, 370 (1960).
197. Pemsler T. P., Rev. Sci. Instr., 23, 274 (1957).
198. Balslev I., Journ. Phys. Soc. Japan Suppl., 21, 101 (1966).
199. Bonfiglioli G., Brovotto P., Busca G., Levaldi S., Palmieri G., Wanke E., Appl. Opt., 6, 447 (1967).
200. Gilgore A., Stoller P. J., Fowler A., Rev. Sci. Instr., 38, 1535 (1967).
201. Batz B., Ph. D. Thesis, Univ. Libre de Bruxelles, 1967.
202. McLean T. P., Progress in Semiconductors (Gibson A. F., ed.), London, 1960, vol. 5.
203. Cardona M., Harbeke G., Proc. Intern. Conf. Phys. Semiconductors, Paris, 1964, p. 217.
204. Lempicki A., Birman J., Samelson H., Neumark G., Proc. Intern. Conf. Phys. Semiconductors, Prague, 1961, p. 768.
205. Arthur J. B., Baynham A. C., Fawcett W., Paige E. G. S., Phys. Rev., 152, 740 (1966).
206. Cardona M., Phys. Rev., 121, 752 (1961).
207. Hanus J., Feinleib J., Scouler W. J., Phys. Rev. Letters, 19, 16 (1967).
208. Ghosh A. K., Solid State Commun., 4, 565 (1966).
209. Herman F., Kortum R. L., Kuglin C. D., Short R. A., в книге Quantum Theory of Atoms and Molecules (Lowdin P. O., ed.), New York, 1968.
210. Fawcett W., Proc. Phys. Soc. (London), 85, 931 (1965).
211. Ehrenreich H., Philipp H. R., Olechna D. J., Phys. Rev., 131, 2469 (1963); Phillips J. C., там же, 133, A1020 (1964).
212. Matatagui E., Cardona M., Solid State Commun., 6, 313 (1968).
213. Mayer H., Hietel B., в книге Optical Properties and Electronic Structure of Metals and Alloys (Aheles F., ed.), New York, 1966.
214. Robins J. L., Best P. E., Proc. Phys. Soc. (London), 79, 110 (1962).
- 215a. Smith C. S., Solid State Phys., 6 (1958).
- 215b. Пукис Г. Е., Бур Г. Л., ФТТ, 1, 154 (1959).
216. Brooks H., Advan. Electron. Electron Phys., 7, 85 (1955).

217. Каплянский А. А., Опт. и спектр., 16, 557 (1964).
218. Onodera Y., Toyozawa Y., Journ. Phys. Soc. Japan, 24, 341 (1968).
219. Lax M., Hopfield J. J., Phys. Rev., 124, 115 (1961).
220. Koster G. F., Solid State Phys., 5, 174 (1957).
221. Eribach E., Phys. Rev., 150, 767 (1966).
222. Gerhardt U., Mohler E., Phys. Status Solidi, 18, K45 (1966).
223. Balslev I., Rev. Sci. Instr., 38, 1528 (1967).
224. Feldman A., Phys. Letters, 23, 627 (1966).
225. Huntington H. B., Solid State Phys., 7, 213 (1957).
226. Bhagarva R. M., Nathan M., Phys. Rev., 161, 695 (1967).
227. Mavroides J. G., Dresselhaus M. S., Aggarwal R. L., Dresselhaus G. F., Proc. Phys. Soc. Japan Suppl., 21, 184 (1966).
228. Gallaway J., Phys. Rev., 134, A998 (1964).
229. Viswanathan K. S., Callaway J., Phys. Rev., 143, 564 (1966).
230. Aymerich F., Bassani F., Nuovo Cimento, 48, 358 (1967).
231. Aspnes D. E., Handler P., Blossey D. F., Phys. Rev., 166, 921 (1968).
232. Aspnes D. E., Phys. Rev., 153, 972 (1967).
- 233a. Argyles P., Phys. Rev., 126, 1386 (1967).
- 233b. Вавилов В. С., Стопачинский В. Б., Чанбарисов В. Ш., ФТТ, 8, 2660 (1967).
- 233в. Курский Ю. А., Стопачинский В. Б., ФТП, 1, 106 (1967).
234. Antonsiewicz H. A., в книге Handbook of Mathematical Functions (Abramowitz M., Stegun I. A., eds.), U. S. Dept. Commerce, Natl. Bur. Std., Washington, D. C., 1964.
235. Phillips J. C., Seraphin B. O., Phys. Rev. Letters, 15, 107 (1965).
236. Phillips J. C., Phys. Rev., 146, 584 (1966).
237. Enderlein R., Phys. Status Solidi, 20, 295 (1967); Aspnes D. E., там же, 23, K79 (1967).
238. Aspnes D. E., частное сообщение.
239. Rössler U., Bottka N., Solid State Commun., 5, 939 (1968).
240. Pechina C. M., Phys. Rev., 138, A924 (1965).
241. Chester M., Fritsche L., Phys. Rev., 139, A518 (1965).
242. Yacoby Y., Phys. Rev., 140, A263 (1965).
243. Rehn V., Bull. Am. Phys. Soc., 11, 205 (1966).
244. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Квантовая механика, 1963.
245. Slater L. J., в книге Handbook of Mathematical Functions (Abramowitz M., Stegun I. A., eds.) U. S. Dept. Commerce, Natl. Bur. Std., Washington, D. C., 1964, p. 503.
246. Kern R., Journ. Phys. Chem. Solids, 23, 249 (1962); Harbeke G., там же, 24, 957 (1963).
247. Frova A., Boddy P. J., Phys. Rev., 153, 606 (1967).
248. Frova A., Boddy P. J., Chen Y. S., Phys. Rev., 157, 700 (1967).
249. Gähwiler C., Solid State Commun., 5, 65 (1967); Phys. Kond. Mat., 6, 269 (1967).
250. Frazer B. C., Danner H. R., Pepinsky R., Phys. Rev., 100, 745 (1955).
251. Kahn A. H., Leyendecker A. J., Phys. Rev., 135, A132 (1964).
252. Cardona M., Phys. Rev., 140, A651 (1965).
253. Zook J. D., Casselman T. N., Phys. Rev. Letters, 17, 960 (1966).
254. Brews J. B., Phys. Rev. Letters, 18, 662 (1967).
255. Casella R. C., Phys. Rev., 154, 743 (1962).
256. Forman R. A., Cardona M., в книге II—VI Semiconducting Compounds (Thomas D. G., ed.), New York, 1967, p. 100.
257. Yacoby Y., Phys. Rev., 142, 445 (1966).
258. Rehn V., Kyser D. S., Phys. Rev. Letter, 18, 848 (1967).
259. Forman R. A., частное сообщение.
260. Wilhelm W. E., Zs. Angew. Math. Mech., 45, 121 (1965); Oberlander S., Wilhelm W. E., Phys. Status Solidi, 12, 569 (1965).

261. *Milne-Thomson L. M.*, в книге Handbook of Mathematical Functions (Abramowitz M., Stegun I. A., eds.), U. S. Dept. Commerce Natl. Bur. Std., Washington, D. C., 1964, p. 567.
262. *Garrett C. G. B., Brattain W. H.*, Phys. Rev., **99**, 376 (1955).
263. *Kingston R. H., Neustadter S.*, Journ. Appl. Phys., **26**, 718 (1955).
264. *Seiwatz R., Green M.*, Journ. Appl. Phys., **29**, 1034 (1958).
265. *Plummer A. R.*, в книге The Electrochemistry of Semiconductors (Holmes P. J., ed.), New York, 1962.
266. *Mead C. A., Spitzer W. G.*, Phys. Rev. Letters, **10**, 471 (1963); Phys. Rev., **134**, A713 (1964).
267. *Seraphin B. O.*, Surface Sci., **8**, 399 (1967).
268. *Brown W. L.*, Phys. Rev., **100**, 590 (1955).
269. *Seraphin B. O.*, Proc. Intern. Conf. Phys. Semiconductors, Paris, 1964, p. 165.
270. *Shaklee K. L.*, в печати.
271. *Pidgeon C. R., Groves S. H., Feinleib J.*, Solid State Commun., **5**, 677 (1967).
272. *Ludeke R., Paul W.*, в книге II—VI Semiconducting Compound (Thomas D. G., ed.), New York, 1967, p. 123.
273. *Wang E. Y., Aibers W. A., Bleil C. E.*, в книге II—VI Semiconducting Compounds (Thomas D. G., ed.), New York, 1967, p. 136.
274. *Cardona M., Shaklee K. L., Pollak F. H.*, Proc. Phys. Soc. Japan Suppl., **21**, 20 (1966).
275. *Chester M., Wendland P. M.*, Phys. Rev., **140**, A1384 (1965).
276. *Garrett C. G. B.*, в книге The Electrochemistry of Semiconductors (Holmes P. J., ed.), New York, 1962.
277. *Williams R.*, Phys. Rev., **126**, 442 (1962); **17**, 1487 (1960).
278. *Dewald J. F.*, в книге Semiconductors (Hannay N. B., ed.), New York, 1960, p. 727.
279. *Turner D. R.*, в книге The Electrochemistry of Semiconductors (Holmes P. J., ed.), New York, 1962.
280. *Brattain W. H., Garrett C. G. B.*, Bell System Tech. Journ., **34**, 129 (1955).
281. *Cardona M., Shaklee K. L., Pollak F. H.*, Phys. Letters, **23**, 37 (1966).
282. *Lukeš F., Schmidt E.*, Phys. Letters, **23**, 413 (1966).
283. *Aspnes D. E., Cardona M.*, Phys. Rev., **173**, 714 (1968).
284. *Вавилов В. С., Плотников А. Ф., Захваткин Г. В.*, ФТТ, **1**, 976 (1959).
285. *Brahms S., Cardona M.*, Solid State Commun., **6**, 733 (1968).
286. *Moss T. S.*, Journ. Appl. Phys. Suppl., **32**, 2136 (1961).
287. *Rees H. D.*, Solid State Commun., **5**, 365 (1967).
288. *Gutsche E., Lange H.*, Proc. Intern. Conf. Phys. Semiconductors, Paris, 1964, p. 129.
289. *Drews R. E.*, Appl. Phys. Letters, **9**, 347 (1966).
290. *Hamakawa Y., Germano F. A., Handler P.*, Phys. Rev., **167**, 703 (1968).
291. *Paige E. G. S., Rees H. D.*, Phys. Rev. Letters, **16**, 444 (1966).
292. *Ballaro S., Balzarotti A., Grasso V.*, Phys. Letters, **23**, 405 (1966).
293. *Poehler T. O., Abraham D.*, Phys. Letters, **23**, 523 (1966).
294. *Macfarlane G. G., McLean T. P., Quarrington J. E., Roberts V.*, Proc. Phys. Soc., **71**, 863 (1958).
295. *Seraphin B. O.*, Proc. Phys. Soc. (London), **87**, 239 (1966); Journ. Appl. Phys., **37**, 721 (1966).
296. *Shaklee K. L., Pollak E. H., Cardona M.*, Phys. Rev. Letters, **15**, 883 (1965).
297. *Cardona M.*, Journ. Appl. Phys., **32**, 958 (1961).
298. *Cardona M., McElroy P., Pollak F. H., Shaklee K. L.*, Solid State Commun., **4**, 319 (1966).
- 299a. *Groves S. H., Paul W.*, Phys. Rev. Letters, **11**, 194 (1963).
- 299b. *Bloom S.*, частное сообщение.

300. *Gutsche E., Lange H.*, Phys. Status Solidi, **22**, 229 (1967).
301. *Hamakawa Y., Handler P., Germano F. A.*, Phys. Rev., **167**, 709 (1968).
302. *Axe J. D., Hammer R.*, Phys. Rev., **162**, 700 (1967).
303. *Laing W. Y., Joffe A. D.*, Phys. Rev. Letters, **20**, 59 (1968).
304. *Bergstresser T. K., Cohen M. L.*, Phys. Rev., **164**, 1069 (1967).
305. *Белле М. Л.*, ФТТ, **5**, 3282 (1963).
306. *Aspnes D. E.*, частное сообщение.
307. *Lin P. J., Saslow W., Cohen M. L.*, Solid State Commun., **5**, 973 (1967).
308. *Vázquez F., Forman R. A., Cardona M.*, Phys. Rev., **176**, 905 (1968).
309. *Folland N. O.*, Phys. Rev., **158**, 764 (1967).
310. *Lee P. M.*, Phys. Rev., **135**, A1110 (1964).
311. *Lott L. A., Lynch D. W.*, Phys. Rev., **141**, 681 (1966).
312. *Scouler W. J.*, Phys. Rev., **178**, 1353 (1969).
313. *Feinleib J.*, Phys. Rev. Letters, **16**, 1200 (1966).
314. *Prostak A., Hansen W. N.*, Phys. Rev., **160**, 600 (1967).
315. *Hansen W. N., Kuwana T., Osteryoung A.*, Anal. Chem., **38**, 1810 (1966).
316. *Stadler H. L.*, Phys. Rev. Letters, **14**, 979 (1965).
317. *Forman R. A., Aspnes D. E., Cardona M.*, в печати.
318. *Pake G. E., Purcell E. M.*, Phys. Rev., **74**, 1184 (1948).
319. *Harrick N. J.*, Journ. Phys. Chem. Solids, **8**, 106 (1958); Phys. Rev., **125**, 116 (1962).
320. *Samoggia G., Nuccioti A., Chiarotti G.*, Phys. Rev., **144**, 749 (1966).
321. *Balslev I.*, Phys. Letters, **24A**, 113 (1967).
322. *Pollak F. H., Cardona M., Shaklee K. L.*, Phys. Rev. Letters, **16**, 942 (1966).
323. *Pollak F. H., Cardona M.*, Phys. Rev., **172**, 816 (1968).
324. *Thompson A. G., Woolley J. C.*, Can. Journ. Phys., **45**, 2597 (1967).
325. *Kline J. S., Pollak F. H., Cardona M.*, Helv. Phys. Acta, **41**, 968 (1968).
326. *Barber J.*, не опубликовано.
327. *Cuevas M., Fritzsche H.*, Phys. Rev., **137**, A1847 (1965).
328. *Philipp H. R., Dash W. C., Ehrenreich H.*, Phys. Rev., **127**, 762 (1962).
329. *Kohn W., Luttinger J. M.*, Phys. Rev., **98**, 915 (1955).
330. *Baldereschi A., Bassani F.*, Phys. Rev. Letters, **19**, 66 (1967).
331. *Gerhardt U.*, Phys. Rev. Letters, **15**, 401 (1965).
332. *Luttinger J. M., Kohn W.*, Phys. Rev., **97**, 869 (1955).
333. *Roth L. M., Lax B., Zwerdling S.*, Phys. Rev., **114**, 90 (1959).
334. *Аронов А. Г.*, ФТТ, **5**, 552 (1963).
335. *Аронов А. Г., Пукис Г. Е.*, Journ. Phys. Soc. Japan Suppl., **21**, 608 (1966).
- 335a. *Schweber S. S.*, Relativistic Quantum Field Theory, New York, 1962, p. 103.
336. *Kane E. O.*, в книге Semiconductors and Semimetals (Willardson R. K., Beer A., eds.), New York, 1967, Vol. 1, p. 75, [80].
337. *Vrehen Q. H. F., Zawadski W., Reine M.*, Phys. Rev., **158**, 702 (1967).
338. *Dermatis S. N.*, Journ. Appl. Phys., **36**, 3396 (1965).
339. *Aggarwal R. L.*, Bull. Am. Phys. Soc., **12**, 100 (1967).
340. *Pidgeon C. R., Brown R. N.*, Phys. Rev., **146**, 575 (1966).
341. *Kittel C.*, Quantum Theory of Solids, New York, 1963, p. 182. (Имеется перевод: Киттель Ч., Квантовая теория твердых тел, 1967.)
342. *Luttinger J. M.*, Phys. Rev., **84**, 814 (1961).
343. *Handler P.*, Proceedings of the International Conference on the Physics of Semiconductors, Paris, 1965.
344. *Engeler W. E., Fritzsche H., Garfinkel M., Tiemann J. J.*, Phys. Rev. Letters, **14**, 1069 (1965).
345. *Seraphin B. O.*, Electroreflectance, в книге Semiconductors and Semimetals (Willardson R. K., Beer A. C., eds.), Vol. VI, [80].

346. *Seraphin B. O.*, в книге *Optical Properties of Solids* (Abeles F., ed.) (North Holland Publishing Co.), в печати.
347. *Aspnes D. E., Botzka N.*, в книге *Semiconductors and Semimetals* (Willardson B. K., Beer A. C., eds.), Vol. VI, [80].
348. *Glosser R., Seraphin B. O.*, *Phys. Rev.*, **187**, 1021 (1960).
349. *Parsons B. J., Piller H.*, Proceedings of the Conference on Electronic Density of States, National Bureau of Standards, Gaithersburg, M., 1969.
350. *Evangelisti F., Frova A.*, *Solid State Commun.*, **6**, 62 (1968).
351. *Frova A., Aspnes D. E.*, *Phys. Rev.*, **182**, 795 (1969).
352. *Aspnes D. E., Frova A.*, *Phys. Rev.*, **B2**, 1037 (1970).
353. *Hamakawa Y., Handler P., Germano F. A.*, *Phys. Rev.*, **167**, 709 (1968).
354. *Seraphin B. O.*, *Surface Sci.*, **8**, 399 (1967).
355. *Aspnes D. E., Frova A.*, *Solid State Commun.*, **7**, 155 (1969).
356. *Handler P., Jasperson S., Koeppen S.*, *Phys. Rev. Letters*, **23**, 1387 (1969).
357. *Forman R. A., Aspnes D. E., Cardona M.*, *Journ. Phys. Chem. Solids*, в печати.
358. *Fischer J. E., Kyser D. E., Botzka N.*, *Sol. State Commun.*, **7**, 1821 (1969).
359. *Ralph H. I.*, *Journ. Phys.*, **C1**, 378 (1968).
360. *Enderlein R.*, *Phys. Stat. Sol.*, **26**, 509 (1969).
361. *Dow J. D., Redfield D.*, *Phys. Rev.*, **B1**, 3358 (1970).
362. *Blossey D. F.*, Ph. D. Thesis, University of Illinois, 1969.
363. *Penchina C. M., Pribram J. K., Sak J.*, *Phys. Stat. Sol.*, **37**, K63 (1970).
364. *Reese H. D.*, *Journ. Phys. Chem. Solids*, **29**, 143 (1968).
365. *Aspnes D. E., Handler P., Blossey D. F.*, *Phys. Rev.*, **166**, 921 (1968).
366. *Rowe J. E., Aspnes D. E.*, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **15**, 288 (1970).
367. *Zucca R. L., Shen Y. R.*, *Phys. Rev.*, **B1**, 2668 (1970).
368. *Higginbotham C. W.*, Ph. D. Thesis, Brown University, 1970.
369. *Glosser R., Seraphin B. O.*, *Z. Naturforsch.*, **24a**, 1320 (1969).
370. *Williams E. W.*, *Sol. State Commun.*, **7**, 541 (1969).
371. *Daunois A., Deiss J. L., Nikitine S.*, *Compt. Rend. Acad. Sc.*, **268**, 977 (1969).
372. *Mohler E.*, *Phys. Stat. Sol.*, **29**, K55 (1968).
373. *Brahms S., Cardona M.*, *Solid State Commun.*, **6**, 733 (1968).
374. *Deiss J. L., Daunois A., Nikitine S.*, Proceedings of the Conference Molecular Spectroscopy, Liège, 1969.
375. *Daunois A., Deiss J. L., Nikitine S.*, *Compt. Rend. Acad. Sc.*, **268**, 930 (1969).
376. *Gähwiller Ch., Harbeke G.*, *Phys. Rev.*, **185**, 1141 (1969).
377. *Piller H., Seraphin B. O., Markel K., Fischer J. E.*, *Phys. Rev. Letters*, **23**, 775 (1969).
378. *Weiser G., Stuke J.*, *Phys. Stat. Sol.*, **35**, 747 (1969).
379. *Shay J. L., Nahory R. E.*, *Solid State Commun.*, **7**, 945 (1969).
380. *Nahory R. E., Shay J. L.*, *Phys. Rev. Letters*, **21**, 1569 (1968).
381. *Cerdeira F., Cardona M.*, *Solid State Commun.*, **7**, 879 (1969).
382. *Aspnes D. E.*, *Solid State Commun.*, **8**, 267 (1970).
383. *Cerdeira F.*, не опубликовано.
384. *Nilson N. G.*, *Solid State Commun.*, **7**, 479 (1969).
385. *Gay J. G., Klauder L. T., Jr.*, *Phys. Rev.*, **172**, 811 (1968).
386. *Albers W. A., Jr.*, *Phys. Rev. Letters*, **23**, 410 (1969).
387. *Shay J. L., Nahory R. E., Patel C. K. N.*, *Phys. Rev.*, **184**, 809 (1969).

¹⁾ Как указано в работах [361, 363], эта статья содержит серьезные ошибки.

388. *Pidgeon C. R., Groves S. H., Feinleib J.*, *Solid State Commun.*, **5**, 677 (1967).
389. *Shay J. L.*, *Phys. Rev.*, **B2**, 803 (1970).
390. *Gavini A. A., Cardona M.*, *Phys. Rev.*, **1**, 672 (1970).
391. *Ascarelli G.*, *Phys. Rev. Letters*, **20**, 44 (1968).
392. *Ascarelli G., Barone A.*, *Nuovo Cimento*, **37**, 818 (1965).
393. *Sell D. D., Kane E. O.*, *Phys. Rev.*, **185**, 1103 (1969).
394. *Kane E. O.*, *Phys. Rev.*, **180**, 852 (1969).
395. *Brust D., Lui L.*, *Solid State Commun.*, **4**, 193 (1966).
396. *Cerdeira F., de Witt J.*, частное сообщение.
397. *Melz P. J.*, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **14**, 417 (1969).
398. *Suzuki K., Hensel J. C.*, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **14**, 113 (1969).
399. *Pollak F. M., Cardona M.*, *Phys. Rev.*, **172**, 816 (1968).
400. *Hensel J. C., Suzuki K.*, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **14**, 113 (1969).
401. *Saravia L. R., Brust D.*, *Phys. Rev.*, **178**, 1240 (1969).
402. *Harrison W. A.*, Pseudopotentials in the Theory of Metals, New York, 1966.
403. *Shaklee K. L., Nahory R. E.*, *Phys. Rev. Letters*, **24**, 942 (1970).
404. *Laude L. D., Cardona M., Pollak F. H.*, *Phys. Rev.*, **31**, 1436 (1970).
405. *Rowe J. E., Pollak F. H., Cardona M.*, *Phys. Rev. Letters*, **22**, 933 (1969).
406. *Tuomi T. O.*, *Phys. Stat. Sol.*, **38**, 623 (1970).
407. *Willens R. H., Schreiber H., Buehler E., Brasen D.*, *Phys. Rev. Letters*, **23**, 413 (1969).
408. *Джисоева С. Г., Иванов В. С., Стопачинский В. Б.*, ФТП, **3**, 1316 (1969).
409. *Shaklee K. L., Rowe J. E.*, *Appl. Opt.*, **9**, 627 (1970).
410. *Perregaux A., Ascarelli G.*, *Appl. Opt.*, **7**, 2031 (1968).
411. *McNatt J. L., Handler P.*, *Phys. Rev.*, **178**, 1328 (1969).
412. *Matatagui E., Thompson A. G., Cardona M.*, *Phys. Rev.*, **176**, 950 (1968).
413. *Walter J. P., Cohen M. L.*, *Phys. Rev.*, **183**, 763 (1969).
414. *Kane E. O.*, *Phys. Rev.*, **180**, 852 (1969).
415. *Dean P. J., Yafet Y., Haynes J. R.*, *Phys. Rev.*, **184**, 837 (1969).
416. *Van Vechten J. A.*, *Phys. Rev.*, **187**, 1007, **182**, 891 (1969).
417. *Van Vechten J. A., Bergstresser T. K.*, *Phys. Rev.*, **B1**, 3351 (1970).
418. *Thompson A. G., Cardona M., Shaklee K. L., Wooley J. C.*, *Phys. Rev.*, **146**, 601 (1966).
419. *Thompson A. G., Rowe J. E., Rubenstein M.*, *Journ. Phys.*, **40**, 3280 (1969).
420. *Williams E. M., Rehn V.*, *Solid State Commun.*, **7**, 545 (1969).
421. *Jones D., Lettington A. H.*, *Solid State Commun.*, **7**, 1319 (1969).
422. *Rauch C. J.*, Proc. Int. Conf. Phys. Sem., Paris, 1965, p. 276.
423. *Zwerdling S., Button K. J., Lax B., Roth L. M.*, *Phys. Rev. Lett.*, **4**, 173 (1960).
424. *Hobden M. V.*, *Journ. Phys. Chem. Solids*, **23**, 821 (1962).
425. *Subashiev W. R., Abagyan S. A.*, Proc. Int. Conf. Phys. Sem., Paris, 1964, p. 225.
426. *Zallen R., Paul W.*, *Phys. Rev.*, **134**, 1628 (1964).
427. *Hodby J. W.*, Proc. Phys. Soc. (London), **82**, 324 (1963).
428. *Kosicki B. B., Paul W.*, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **11**, 52 (1966).
429. *Matossi F., Stern F.*, *Phys. Rev.*, **111**, 472 (1958).
430. *Piper W. W., Johnson P. D., Marple D. T. F.*, *Journ. Phys. Chem. Sol.*, **8**, 457 (1959).
431. *Watanabe N., Usui S.*, *Journ. Appl. Phys. (Japan)*, **4**, 467 (1965).
432. *Thomas D. G., Hopfield J. J.*, *Phys. Rev.*, **116**, 573 (1959).
433. *Teegarden R., Baldini G.*, *Phys. Rev.*, **155**, 896 (1967).
434. *Baldini G., Bosachi B.*, *Phys. Rev.*, **166**, 863 (1968).
435. *Potter R. F.*, *Phys. Rev.*, **145**, 628 (1966).
436. *Melmik, Harrison*, *Phys. Rev. Lett.*, **21**, 85 (1968).
437. *Brockhouse B. N., Jyengar P. K.*, *Phys. Rev.*, **111**, 747 (1958).

438. Zwerdling S., Phys. Rev., 108, 1402 (1957).
 439. Van Vleck J. H., в книге The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, London, 1932, p. 225.
 440. Cohen M. H., Phil. Mag., 3, 762 (1958).
 441. Chynoweth A. G., Logan R. A., Thomas D. E., Phys. Rev., 125, 877 (1962).
 442. Fray S. J., Johnson F. A., Jones R., Proc. Phys. Soc., 76, 939 (1960).
 443. Johnson F. A., в книге Progress in Semiconductors (Gibson A. F., ed.), London, 1965, vol. 9.
 444. Dimmock J. O., Wheeler R. G., Journ. Appl. Phys., 32S, 2271 (1961).
 445. Glass A. M., Can. Journ. Phys., 43, 12 (1965).
 446. Paul W., Warschauer D. M., Journ. Phys. Chem. Solids, 5, 89 (1958).
 447. Schmidt-Tiedemann K. J., Proc. Intern. Conf. Phys. Sem., 1962, p. 191.
 448. Paul W., Warschauer D. M., Journ. Phys. Chem. Solids, 5, 102 (1958).
 449. Feinleib J., Groves S., Paul W., Zallen R., Phys. Rev., 131, 2070 (1963); Zallen R., Paul W., Phys. Rev., 134, A1628 (1964).
 450. Hall J. J., Phys. Rev., 128, 68 (1962).
 451. Hensel J. C., Solid State Comm., 4, 231 (1966).
 451a. Hensel J. C., Suzuki K., Bull. Am. Phys. Soc., 14, 113 (1969).
 452. Gerhardt U., Phys. Stat. Solidi, 11, 801 (1965).
 453. Thomas D. G., Journ. Appl. Phys., 32S, 2298 (1961).
 454. Benoit à la Guillaume C., Lavallard P., Journ. Phys. Chem. Solids, 31, 411 (1970).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

455. Субашиев В. К., Ле Хак Бин, Письма ЖЭТФ, 12, 139 (1970).
 456. Subashiev V. K., Le Khac Binh, Chertkova L. S., Sol. St. Comm., 9, 369 (1971).
 457. Grendolfo M., Somma F., Vecchia P., Phys. Rev., B3, 3485 (1971).
 458. Кушев Д. Б., Соколов В. И., Субашиев В. К., ФТТ, 13, 2965 (1971).
 459. Sajarov V. I., Shlimak I. S., Titkov A. N., Phys. Stat. Sol., 41, 439 (1970).
 460. Вольфсон А. А., Субашиев В. К., ФТП, 3, 1101 (1969); 4, 1024 (1970).
 461. Гросс Е. Ф., Сафаров В. И., Титков А. Н., Шлимак И. С., Письма ЖЭТФ, 13, 332 (1971).
 462. Shay I. L., Nahory R. E., Patel C. K. N., Phys. Rev., 184, 809 (1969).
 463. Shay I. L., Buehler E., Phys. Rev., B3, 2598 (1971).
 464. Babonas G., Sileika A., Phys. Stat. Sol., 42, 577 (1970).
 465. Dmitrik N. L., Tyagai V. A., Phys. Stat. Sol., 43, 557 (1971).
 466. Бир Г. Л., Пикус Г. Е., Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках, 1972.
 467. Herring C., Vogt E., Phys. Rev., 101, 3, 944 (1956).
 468. Пикус Г. Е., Бир Г. Л., ЖЭТФ, 60, 195 (1971); 62, 324 (1972).
 469. Бир Г. Л., Пикус Г. Е., Суслина Л. Г., Федоров Д. Л., ФТТ, 12, 1187 (1970); 12, 3218 (1970); 14, 858 (1972).
 470. Koda T., Langer D. W., Esheta R. N., Труды IX Международной конференции по физике полупроводников, Москва, 1968, стр. 242.
 471. Земский В. И., Мочан И. В., ФТТ, 11, 2633 (1969).
 472. Земский В. И., Мочан И. В., Письма ЖЭТФ, 13, 483 (1971).
 473. Пикус Г. Е., ЖЭТФ, 41, 1258, 1507 (1961).

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Адиабатическое приближение 43
 Ацетонитрил, пропускание 235

Бария титанат 209, 274, 278
 Бозе—Эйнштейна функция 34
 Брюстера угол 75
 Бурштейна—Мосса сдвиг 288

Ван Хоа особенности 26, 100; см. также
 — Критические точки
 — — уширение 57
 Ванье функции 36
 ВКБ приближение 45, 224
 Водородная дуга 110
 Водородный атом двумерный 45
 Возмущения теория 342

Галлия антимонид 333, 363, 386
 — арсенид 39, 162, 246, 251, 281, 300, 309,
 359, 373, 387
 — фосфид 56
 Гельмгольца слой 232
 Германий 62, 72, 76, 84, 125, 136, 139, 162,
 247, 285, 300, 302, 308, 333, 355, 360, 367,
 383
 — фоновый спектр 138, 155
 — теллурид 271
 Глобар 109
 Гюи слой 231

Давление гидростатическое 114, 382
 Двухлучевая система 119
 Двух третей правило 82, 83
 Дебаевского экранирования длина 220
 Детекторы 108
 Деформационные потенциалы 114, 380
 — — Ge и GaAs 305, 387
 — — Ge и Si 300, 387

III, V
 — кристаллов группы А В 387
 Дисперсионные соотношения 14, 69—72
 Диэлектрическая проницаемость, внутризонный вклад 22, 24
 — — зависимость от напряжения 378—381
 — — междюзонный вклад 23
 — — не зависящая от частоты 24
 — — расчет 86
 — — статическая 37—38
 — — тензор 19

Запрещенные переходы 32
 — — двумерная модель 33
 — — междюзонные 194

Золото 172, 279
 Зонная структура гексагонального CdSe 267
 — — германия 76
 — — меди 98
 — — InSb 44
 — — SnTe 271
 — — PbS 94
 — — SrTiO₃ 210

Индия арсенид 162, 251, 334, 335
 — антимонид 46, 251, 328, 330, 333, 362, 371
 — фосфид 252, 259
 Источники света 108
 — — стабильность 109

Кадмия селенид 266—267, 387
 — сульфид 282, 286, 376, 387
 — теллурид 47, 52, 246, 258
 Калий 74, 144
 Калия бромид 168
 — Йодид 64, 168
 — танталат 274
 Корреляция электронов оболочек 87
 Костера—Слэттера взаимодействие 48, 53
 k-p-метод 87
 — гамилтоннан 83, 342
 — правило сумм 22
 Крамерса—Кронига анализ 115
 — — соотношения 19
 Кремний 88, 126, 140, 163, 237, 238, 248, 249,
 262, 263, 310, 311
 Кристаллическое поле, расщепление 79
 Критические точки 25
 — — одно- и двумерные 27, 31
 — — симметрия, типы 27—29
 Ксеноновая дуга 109
 Ксенон твердый 53

Лампы накаливания йодистые 109
 Ландау подзоны 314
 Локальное поле, поправки 20
 Лоренцева линия асимметрично уширенная 63

Магнитоупреотражение 114, 287, 327
 Магнитоупреотражение: 287, 327, 330
 Магнитофотоотражение 371
 Магнитоэлектротоотражение 114, 287, 319, 327,
 333
 Магнитоэлектрпоглощение 319, 335
 Магния соединения с германием, кремнием, оловом 272
 Медь 96, 98, 171
 — — закисы меди 13, 40, 240, 366
 — — зонная структура 98
 — — хлорид 78, 363—365
 Междолинное расщепление 306
 Механическая полировка 67
 Монте-Карло метод 87

Непрямые переходы, модуляционные спектры 103
 — — в присутствии магнитного поля 316
 — — при статическом одноосном напряжении 295
 Нернста штифт 109
 Никель 143

- Одноэлектронная модель 20
 Олово, окись 213, 228
 — серое 91, 253
 — теллурид 91, 271
 Онзагера соотношения 19
 Оптические параметры металлов 15
 Ортогонализированных плоских волн метод (ОПВ) 15
 Осциллятора сила 22
 Отбора правила для не прямых переходов 57
 — — в присутствии магнитного поля 315
 Отражение, коэффициент 66
 — плоскостепенной пластины 66
- Параболические координаты 203
 Перовскит, элементарная ячейка и зона Бриллюэна 209
 Плазменная частота; модуляция 130
 Плазменный резонанс 130
 Плотность состояний вблизи критических точек 27
 — — для двумерных зон 188
 — — комбинированная 27, 50
 Поверхностные состояния быстрые, медленные 222
 Полупроводник-электролит, промежуточный слой 231
 Приведенная масса 38, 188
 Примесные уровни в электроотражении 254
 Присоединенных плоских волн метод (ППВ) 86
 Проводимости тензор 19
 Прозрачные электроды 213, 228
 Пропилен карбонат 268
 — — пропускание 235
 Пропускание плоскостепенных пластин 66
 Пространственная модуляция 396
 Пространственного заряда функция 220
 Прямые переходы 25
 Псевдобинарные твердые растворы 292—293
 Псевдопотенциала метод 15, 86
 Псевдоугол Брюстера 75, 228
 Пьезоотражение, тензор 147; см. также Напряжения; модуляция напряжением
 Пьезоотражение 300, 378
 — германия 383
 — кремния 310—311
- Резольвента 49
 Релятивистский электрон 324
 Ротоотражение 229
 Ртуты теллурид 59
 Рубидий 144
 Рутил 209
- Свинца селенид 65, 92, 269
 — сульфид 65, 93, 94, 269
 — теллурид 65, 92, 269
 — халькогениды 61, 67
 Сечетозлектрики, температура Кюри 209
 Седловые точки двумерные, трехмерные 28
 Серафина метод 217
 Серебро 171, 279
 Сигнал—шум, отношение 109
 Сильной связи метод 209
 Синхронный детектор 107
 Синхротронное излучение 109
 Скращенные поля 320
 Спин-орбитальные расщепления 12, 75
 — — зависимость от напряжения 307, 381
 — — соединений А III В и IV группы 254
- Смешанные кристаллы 114
 Стронция титанат 209
 — — зонная структура 210
 Сурьма 91, 95
- Термоотражение 16, 395, 398
 Тепловое расширение 61
 Трансдюсеры 159
- Урбаха правило 241, 274
 Уширение, параметр 379
 — гауссово 64
 — модуляция 130
- Фазочувствительное детектирование 17, 101, 117
 Фононы, число заполнения 34
 Формы линий при модуляции электрическим полем 189
 Фотонный шум 108
 Фотоотражение 285, 368
 Фотоумножители 110
 Фотозлектрический выход 93
 Фотоэлементы PbS и PbSe 110
 Фотозмиссия 16, 93
 Фурье-компонента антисимметричного потенциала 86
- Химическое травление 67, 70
- Цезий 144
 Цинка окись 78, 265
 — селенид 280
 — сульфид 126, 280
 — теллурид 58, 59, 286
- Шоттки барьер 220
 Штарка осцилляция 180
- Щелочногалогенные кристаллы 13, 64, 67, 78, 168, 385
 Щелочные металлы 14, 74, 145
- Эйри функции анализ 171
 — — интегральное представление 337, 338
 — — интегралы 190
 — — комплексный аргумент 192
 Экситоны 13, 35—57, 353
 — вблизи седловой точки 42, 49
 — в критической точке 41, 353
 — в металлах 35
 — водородоподобные или Ванье 13, 37
 — гиперболические 43
 — запрещенные 207
 — неводородоподобные 49
 — не прямые 13, 54, 125
 Электроды компланарные 215
 Электролитическая ячейка 213
 Электролитические функции $F(\eta)$, $G(\eta)$ 183, 184
 — — одно- и двумерные 190—192
 — — пространственное усреднение 227
 Электролитический метод 231—235, 347
 Электроотражение изоляторов 280—283
 — металлов 278
 Электропоглощение 241
 Электрополюровка 70
 Электрострикция 208
 Эллипсометрия 14, 72
 Эффективная масса, тензор 342
 — — оптическая 24
 — — приближение 41, 186
 Эффективный g -фактор 335, 342
 Эффект поля 347

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора перевода	5
Предисловие редакторов серии	8
Из предисловия автора	9
Глава I. Введение и исторический обзор	11
Глава II. Оптические свойства электронов в твердом теле	19
§ 1. Введение	19
§ 2. Одноэлектронная модель	20
§ 3. Внутризонные эффекты	24
§ 4. Критические точки и прямые переходы	25
§ 5. Непрямые переходы	33
§ 6. Экситоны	35
§ 7. Уширение	56
§ 8. Экспериментальные методики	65
§ 9. Интерпретация структуры оптических спектров	75
Глава III. Модуляционные методики	100
§ 10. Основные положения	100
§ 11. Общие сведения о методиках	108
§ 12. Модуляционные методики и зависимость зонной структуры от статических параметров	114
§ 13. Анализ Крамерса—Кронига	115
Глава IV. Модуляция длины волны света	117
§ 14. Экспериментальные методики	117
§ 15. Формы линий	121
§ 16. Результаты	124
Глава V. Температурная модуляция	128
§ 17. Общие положения	128
§ 18. Экспериментальные методики	133
§ 19. Результаты	135
Глава VI. Модуляция напряжением	146
§ 20. Общие положения	146
§ 21. Экспериментальные методики: пьезопоглощение и пьезоотражение	158
§ 22. Результаты	161
Глава VII. Модуляция электрическим полем	174
§ 23. Введение	175
§ 24. Теория	177
§ 25. Экспериментальные методики	213
§ 26. Экспериментальные результаты	236

Глава VIII. Модуляционные методики и зависимость зонной структуры от статических параметров	287
§ 27. Введение. Влияние температуры и легирования	287
§ 28. Электроотражение бинарных и псевдобинарных твердых растворов	290
§ 29. Измерения с одноосным напряжением	293
§ 30. Модуляционные методики в присутствии постоянного магнитного поля	312
Приложение I. Несколько соотношений, включающих функции Эйри	337
Приложение II. Выражение для $\varepsilon(\omega, \xi)$ в области краев поглощения	340
Приложение III. k-p-теория возмущения, эффективные массы и эффективные g-факторы полупроводников [161, 162]	342
Дополнение. Модуляционная спектроскопия полупроводников	346
§ 1. Электроотражение	346
§ 2. Фотоотражение	368
§ 3. Модуляция напряжением и другие модуляционные измерения при статической нагрузке	377
§ 4. Другие модуляционные методики	395
Литература	402
Дополнительная литература	412
Предметный указатель	413

М. КАРДОНА

Модуляционная спектроскопия

Редактор *А. И. Власенко*

Художник *А. Б. Шкловская* Художественный редактор *А. Г. Антонова*
Технический редактор *Г. Б. Аллюлина* Корректор *И. И. Алексеева*

Сдано в набор 1/VI 1972 г. Подписано к печати 20/X 1972 г. Бумага № 2
60×90¹/₁₆—13 б. л. Печ. л. 26. Уч.-изд. л. 24,83. Изд. № 2/6358. Цена 2 р. 68 к.
Заказ 279

Издательство «МИР», Москва, 1-й Рижский пер., 2
Ленинградская типография № 8 Союзполиграфпрома
Государственного комитета Совета Министров СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
Ленинград, Прачечный пер., 6