

Глава 18. ОПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

Окраска кристаллов	629
Экситоны	631
Слабо связанные экситоны (633). Сильно связанные экситоны (636). Экситонные волны (638). Экситоны в молекулярных кристаллах (639).	
Твердотельная квантовая электроника	641
Принцип действия лазера (641). Трехуровневый лазер (642). Рубиновый лазер (644). Полупроводниковые лазеры на $p-n$ -переходе (646).	
Фотопроводимость	647
Ловушки (650). Пространственный заряд, или поляризационные эффекты (652). Кристаллические счетчики (653).	
Люминесценция	654
Хлористый калий, активированный таллием (655).	
Задачи	657
Литература	787

ОКРАСКА КРИСТАЛЛОВ

Кристаллы, которые можно отнести к классу диэлектриков, при комнатной температуре обычно прозрачны. Пластика такого монокристалла толщиной порядка 1 см кажется прозрачной на глаз, однако лишь в редких случаях ее прозрачность близка к прозрачности стекла. Прозрачность кристаллов обуславливается отсутствием в них сильных электронных или колебательных переходов в видимой области спектра электромагнитных волн от 7400 до 3600 Å, что соответствует интервалу энергий от 1,7 до 3,5 эВ. Рассмотрим коротко происхождение окраски, которая присуща некоторым типичным представителям твердых тел. Заметим попутно, что если поглощение света твердым телом невелико, то окраска, которую имеет порошок, состоящий из мелких кристаллов, целиком обусловлена рассеянным в нем светом.

1) Чистые и совершенные кристаллы алмаза, как правило, прозрачны. Ширина запрещенной энергетической зоны алмаза равна 5,4 эВ. Таким образом, энергии излучения, лежащего в видимой области спектра, недостаточно для перевода электронов из валентной зоны в зону проводимости. Но кристаллы алмаза могут приобретать окраску под действием облучения, которое создает дефекты в кристаллической решетке (см. гл. 19).

2) Кристаллы сульфида кадмия имеют обычно желто-оранжевую окраску. Такая окраска обусловлена тем, что ширина запрещенной зоны в этих кристаллах равна 2,42 эВ и поэтому синяя область видимого спектра поглощается кристаллом.

3) Кристаллы кремния имеют металлический блеск. Это объясняется тем, что энергия, соответствующая ширине запрещенной зоны в этих кристаллах, равна 1,14 эВ, т. е. ниже значений энергии, соответствующих видимой области спектра. Таким образом, излучения всех длин волн видимого диапазона вызывают в кремнии переходы электронов из валентной зоны в зону проводимости, в результате чего падающее на кристалл излучение поглощается¹⁾. Однако тонкая (менее 0,01 см) пластинка кристалла кремния хотя и слабо, но все же пропускает излучение, соответствующее красной области видимого спектра, потому что процесс поглощения в кремнии для частот, близких к частоте, соответствующей ширине запрещенной зоны, включает в себя наряду с поглощением фотона еще и поглощение фонона и протекает не очень интенсивно. Значение пороговой энергии для прямого поглощения составляет 2,5 эВ, что отвечает середине видимой области спектра.

Кристаллы окиси олова являются полупроводниками, а тонкие слои этих кристаллов прозрачны. Кристаллы окиси олова часто используются для изготовления электродов в тех случаях, когда требуется, чтобы электрод был прозрачным.

4) Кристаллы рубина имеют темно-красную окраску, кристаллы сапфира — голубую. Эти кристаллы являются окрашенными кристаллами корунда Al_2O_3 , который в чистом виде не окрашен. Окраска кристаллов рубина и сапфира обусловлена наличием в Al_2O_3 примесей. Рубин содержит приблизительно 0,5% примеси Cr^{3+} . Ионы примеси занимают узлы решетки, которые в чистом корунде заняты ионами Al^{3+} . Окраска сапфира вызвана присутствием в Al_2O_3 примеси Ti^{3+} .

5) Кристаллы многих соединений, в состав которых входят элементы переходных групп периодической таблицы, окрашены несмотря на то, что значение энергии, соответствующее ширине запрещенной зоны этих кристаллов, не лежит в интервале энергий, соответствующих видимому спектру. Это обусловлено тем, что у многих ионов элементов переходных групп энергия возбуждения электронов соответствует частотам излучения в видимой области спектра. Возбужденные состояния ионов элементов переходных групп могут быть локализованы либо вблизи таких ионов, либо на них самих²⁾.

¹⁾ Металлический внешний вид кристаллов кремния сохраняется вплоть до температуры абсолютного нуля и не обусловлен, таким образом, свободными носителями заряда, которые могут присутствовать в кристалле.

²⁾ Случай локализации таких возбуждений обсуждается ниже при рассмотрении вопроса о сильно связанных экситонах.

6) Некоторые кристаллы могут быть окрашены посредством радиационного повреждения, т. е. за счет бомбардировки их частицами высоких энергий, гамма-лучами или ультрафиолетовым излучением. Электроны или дырки, захваченные образовавшимися при этом дефектами решетки, часто дают полосы поглощения в видимой области спектра. Этот вопрос обсуждается в гл. 19.

7) Окраска кристаллов может быть обусловлена металлическими примесями, выпадающими в виде тонких коллоидальных частичек по всему объему кристалла. Окрашивание происходит вследствие зависимости величины рассеяния света на частицах от длины волны света. Классическим примером здесь является получение так называемого рубинового стекла посредством диспергирования в стекле металлического золота.

ЭКСИТОНЫ

В гл. 11 было установлено, что когда кристалл поглощает фотоны с энергией, большей ширины запрещенной энергетической зоны, в нем образуются пары электрон — дырка. Возникшие таким путем электрон и дырка (рис. 18.1) могут затем свободно и независимо перемещаться в кристалле. Однако, поскольку электрон и дырка в силу кулоновского взаимодействия притягиваются, могут возникать устойчивые, связанные состояния этих частиц. Энергия фотонов, необходимая для возникновения таких образований, отсчитываемая от потолка заполненной валентной зоны, меньше ширины запрещенной зоны E_g .

Эти образования — связанные пары электрон — дырка (рис. 18.2) — называются *экситонами*. Экситон может перемещаться в кристалле, перенося энергию возбуждения, но не создавая переноса заряда. Таким образом, экситон¹⁾ есть электрически нейтральное подвижное возбужденное состояние кристалла; экситон может перемещаться в кристалле, отдавая свою энергию в процессах рекомбинации²⁾, но поскольку экситон электрически нейтрален, то он не дает никакого непосредственного вклада в электрическую проводимость.

Для описания экситона имеются две возможности, соответствующие двум различным предельным приближениям. Согласно первой, предложенной Френкелем, экситон рассматривается как сильно связанная система. Согласно второй, предложенной Моттом и Ванье, экситон рассматривается как слабо связанная система, причем расстояние между электроном и дыркой считается большим по сравнению с постоянной решетки.

¹⁾ Наиболее важные оригинальные статьи по экситонам: Френкель [1, 2], Пайерлс [3], Слэтер и Шокли [4], Ванье [5], Хеллер и Маркус [6], Мотт [7], Декстер и Хеллер [8], Давыдов [9].

²⁾ Говорят, что экситон рекомбинирует, когда электрон аннигилирует со «своей» дыркой.

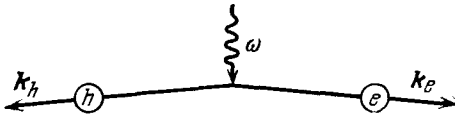


Рис. 18.1. Схема процесса поглощения фотона с энергией, большей ширины запрещенной энергетической зоны. Поглощенный фотон переводит электрон из валентной зоны в зону проводимости, создавая тем самым дырку в валентной зоне. Величинами волновых векторов фотонов в рассматриваемой области энергий можно пренебречь, тогда $k_h \approx -k_e$.

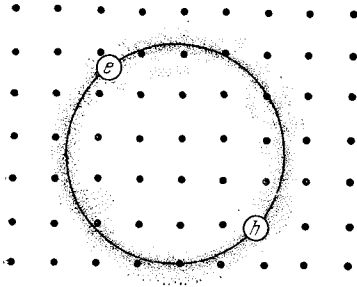


Рис. 18.2. Экситон — это связанная пара электрон — дырка, которая может свободно перемещаться в кристалле. В некотором отношении экситон аналогичен «атому» позитрония, образованному из позитрона и электрона. Показанный здесь экситон отвечает модели Мотта, в которой экситон рассматривается как слабо связанная система, причем расстояние между электроном и дыркой считается большим по сравнению с постоянной решетки.

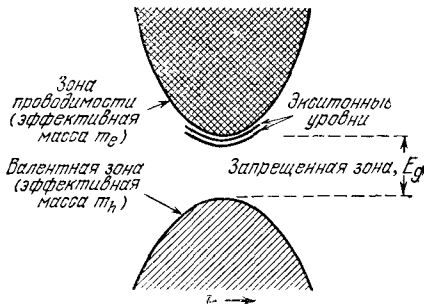


Рис. 18.3а. Расположение энергетических экситонных уровней относительно дна зоны проводимости для простой зонной структуры. Максимум энергии в валентной зоне и минимум энергии в зоне проводимости соответствуют значению $k = 0$. Экситон в кристалле может обладать трансляционной кинетической энергией, но если эта энергия превысит энергию связи экситона, то экситон становится метастабильным и может распадаться с образованием свободного электрона и дырки. Все экситоны являются потенциально нестабильными в отношении излучательной рекомбинации, в ходе которой электрон возвращается в валентную зону и аннигилирует с дыркой. Этот процесс сопровождается испусканием фотона или фононов.

Слабо связанные экситоны. Пусть электрон находится в зоне проводимости кристалла, а дырка — в валентной зоне. Электрон и дырка притягиваются в силу кулоновского взаимодействия; кулоновский потенциал в этом случае имеет вид

$$(СГС) \quad U(r) = -e^2/\epsilon r, \quad (18.1)$$

где r — расстояние между частицами, ϵ — соответствующая диэлектрическая проницаемость¹⁾. Связанные состояния (см. рис. 18.3 и 18.4) экситонной системы будут иметь полные энергии, меньшие, чем энергия, соответствующая дну зоны проводимости. Эта задача весьма похожа на задачу об атоме водорода, если энергетические поверхности для электрона и дырки имеют сферическую форму и не вырождены. Энергетические уровни вблизи дна зоны проводимости можно, таким образом, описывать несколько модифицированной формулой Ридберга

$$(СГС) \quad E_n = E_g - \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2 n^2}. \quad (18.2)$$

Здесь n — главное квантовое число, а μ — приведенная масса, определяемая соотношением

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}, \quad (18.3)$$

где m_e — эффективная масса электрона, а m_h — дырки. Для энергетических поверхностей общего вида задача об энергетических уровнях экситона значительно усложняется, однако нет почти никаких сомнений, что связанные экситонные состояния²⁾ почти всегда существуют в диэлектриках.

Основное энергетическое состояние экситона мы получим, полагая в формуле (18.2) $n = 1$; эта энергия есть потенциал ионизации, необходимый для разделения экситона, находящегося в основном состоянии, на составляющие его частицы. Трудно создать в кристалле такую концентрацию экситонов, которая была бы достаточна для непосредственного наблюдения переходов между экситонными состояниями. Однако можно наблюдать оптическое поглощение, обусловленное переходами между краем валентной зоны и уровнями экситона. Энергия фотонов,

¹⁾ Вклад в диэлектрическую проницаемость, связанный с поляризацией решетки, не должен учитываться, если частота распространяющейся экситонной волны выше, чем частоты оптических фононов; такая ситуация является наиболее общим случаем. Однако известны случаи, когда частота экситонной волны ниже, чем частоты оптических фононов; см. работы Бахраха и Брауна [10], Маханги и Варма [11].

²⁾ Не всегда возможно разделить внутренние координаты и координаты общего центра масс электронно-дырочной пары, однако для эллипсоидальных энергетических поверхностей это можно сделать.

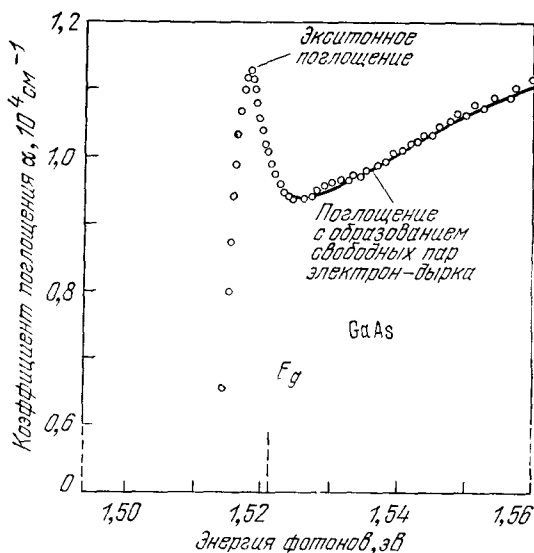


Рис. 18.36. Край полосы оптического поглощения и экситонный пик поглощения в GaAs при 21 °К [12]. Наблюдаемый экситонный пик обусловлен наличием экситонного уровня у дна зоны проводимости и поглощением фотонов с энергиями, близкими к E_g — ширине запрещенной зоны. По вертикальной оси отложены значения коэффициента поглощения α , который входит в выражение для интенсивности поглощаемой волны $I(x) = I_0 \exp(-\alpha x)$. По форме кривой поглощения можно найти ширину запрещенной зоны и энергию связи экситона. В данном случае $E_g = 1,521$ эВ, энергия связи равна 0,0034 эВ.

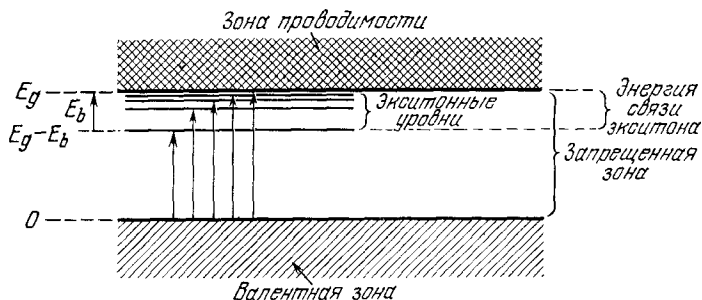


Рис. 18.4. Схема энергетических уровней экситона с неподвижным центром масс. Оптические переходы с потолка валентной зоны показаны стрелками, самая длинная из которых соответствует потенциалу ионизации экситона; следовательно, эта энергия равна ширине запрещенной энергетической зоны. Энергия связи экситона по отношению к свободному электрону и свободной дырке равна E_b . Наимизшая энергия, соответствующая линии поглощения кристалла при абсолютном нуле, равна $E_g - E_b$, а не E_b .

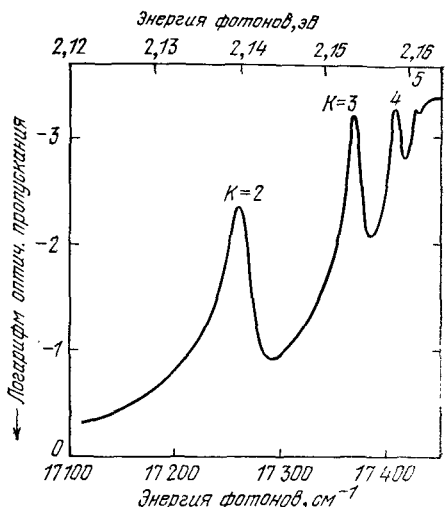


Рис. 18.5. Зависимость натурального логарифма оптического пропускания от энергии фотонов для Si_2O при 77°K . (Из работы Баумейстера [20].) Виден ряд экситонных пиков. Обратите внимание на то, что значение логарифма пропускания увеличивается при движении сверху вниз по ординате и поэтому пики соответствуют поглощению фотонов. Ширина запрещенной зоны E_g равна приблизительно $2,17$ эВ.

участвующих в таком поглощении, равна $\hbar\omega_n = E_n$, где E_n — уровни энергии экситона, соответствующие дну зоны проводимости.

Известен один кристалл, экситонный спектр которого довольно точно удовлетворяет формуле (18.2). Гросс и его сотрудники [13—15], а также другие авторы [16—19] наблюдали линии в спектре оптического поглощения кристалла Si_2O при низких температурах, расположение которых отвечает экситонным уровням в замечательно хорошем согласии с формулой Ридберга (18.2), особенно для уровней с $n > 2$. Полученные результаты и схема экспериментальной установки показаны на рис. 18.5 и 18.6.

Частоты наблюдаемых линий хорошо описываются эмпирическим соотношением

$$\nu (\text{см}^{-1}) = 17508 - 800 \cdot \frac{1}{n^2},$$

которое было предложено Апфелем и Хэдли [17]. Если принять $\epsilon = 10$, то из коэффициента при $1/n^2$ мы получим для

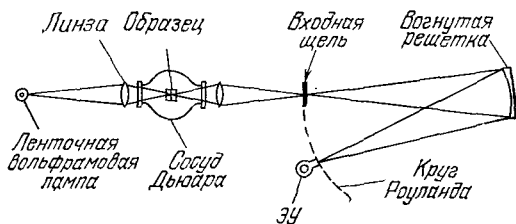


Рис. 18.6. Схема оптической системы, использованной Баумейстером [20] для наблюдения экситонного поглощения в Si_2O .

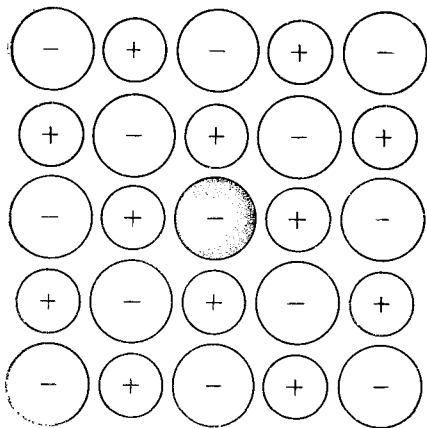


Рис. 18.7. Схематическое изображение сильно связанного экситона, или экситона Френкеля. Экситон локализован на одном из ионов галогена в плоскости (100) щелочно-галогидного кристалла. В идеальном случае экситон Френкеля будет перемещаться в кристалле как волна, но электрон всегда находится рядом со «своей» дыркой. Именно это отличает экситон Френкеля от экситона Мотта, показанного на рис. 18.2.

приведенной массы $\mu \approx 0,7 m$. К сожалению, мы не располагаем¹⁾ точными независимыми значениями m_e и m_h для Cu_2O .

Величина $17\,508\text{ см}^{-1}$ в приведенном соотношении соответствует ширине запрещенной зоны $E_g = 2,17\text{ эВ}$.

Сильно связанные экситоны. В модели экситона Френкеля возбуждение локализовано либо вблизи отдельного атома, либо на нем. Это надо понимать в том смысле, что дырка, входящая в состав экситона, обычно принадлежит тому же атому, что и электрон, хотя связанная пара электрон — дырка может находиться в кристалле где угодно. Экситон Френкеля — это, по существу, возбужденное состояние отдельного атома, но возбуждение не локализуется на каком-то определенном атоме, а может перемещаться от одного атома к другому вследствие связи между соседними атомами. Распространение экситонной волны в кристалле происходит почти так же, как перемещение переворачивания спина при распространении магнона в ферромагнитном кристалле.

В щелочно-галогидных кристаллах (рис. 18.7) экситоны с наименьшими энергиями локализованы на отрицательных ионах галогенов, так как значения энергии возбуждения электронов в отрицательных ионах меньше, чем в положительных. Чистые щелочно-галогидные кристаллы прозрачны в видимой области спектра, но в дальней ультрафиолетовой области они имеют спектры поглощения довольно сложной структуры (рис. 18.8) (см. работы Хилша и Поля [23, 24], Мотта и Герни [25]). Известно (в частности, из работ Апкера и Тафта [27–29]), что

¹⁾ Для подробного ознакомления с изучением экситонного спектра Cu_2O см. статьи Эллиота и Гросмана в [21]. В статье Маклина [21] содержится превосходное описание экситонов в германии. Исчерпывающий анализ экситонов в CdS дан в работе [22]; в этой работе содержится весьма убедительное доказательство движения экситонов через кристаллическую решетку.

когда свет поглощается в области пика поглощения, соответствующего наименьшей энергии в спектре поглощения, то свободные электроны и дырки не образуются. Очень вероятно, что это поглощение приводит к образованию экситонов, что, в свою очередь, обуславливает дублетный характер пиков поглощения в области низких энергий в спектре поглощения щелочно-галогидных кристаллов.

Аналогичная структура пиков поглощения, как отмечено Моттом, наблюдается в спектре поглощения твердого криптона. В криптоне дублетная структура пиков обусловлена дублетной структурой основных экситонных состояний атома криптона, который имеет то же число электронов, что и ион Вг⁻. Сходство

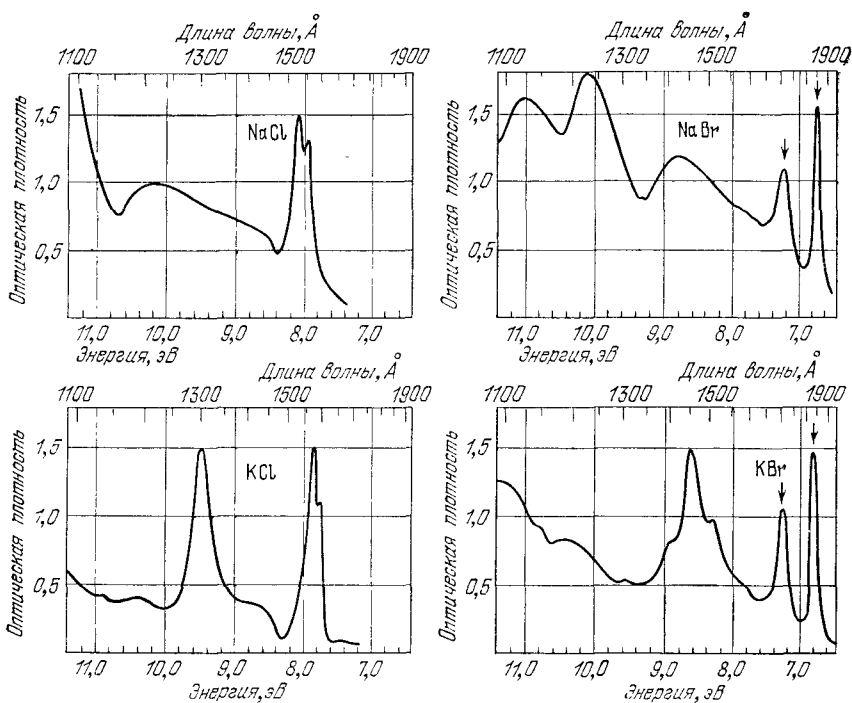


Рис. 18.8. Спектры оптического поглощения тонких пленок щелочно-галогидных кристаллов NaCl, NaBr, KCl и KBr при 80°K. (Из работы Эби и др. [26].) По вертикальным осям отложены значения поглощения в относительных единицах. Стрелки на графиках для NaBr и KBr указывают дублеты в спектре поглощения, характерные для бромидов в области низких энергий. Такой характер пиков обуславливается дублетной структурой самого низшего экситонного состояния ионов галогена: основным состоянием иона Br⁻ является состояние ¹S₀ при электронной конфигурации 4p⁶; самые низшие экситонные состояния связаны с электронной конфигурацией 4p⁵5s. Остов 4p⁵ может иметь полный угловой момент $J = 3/2$ или $1/2$. Расщепление — порядка 0,5 эВ. Наблюдаемая дублетная структура пиков поглощения обуславливается этим расщеплением.

дублетных структур дает основание считать, что основные энергетические состояния бромидов щелочных металлов идентичны состояниям экситонов, локализованных на ионах Вг^{-1}). Дублетная структура обуславливается спин-орбитальным взаимодействием.

Экситонные волны ²⁾. Можно показать (и довольно легко), что при движении экситона в кристалле возбуждение распространяется в кристалле подобно волне. Рассмотрим модель кристалла, содержащего N атомов в виде одномерной цепочки — линейной или замкнутой в виде кольца. Если u_j есть волновая функция j -го атома, находящегося в основном состоянии, то волновую функцию основного состояния всего кристалла (пренебрегая взаимодействием между атомами) можно записать в виде

$$\psi_g = u_1 u_2 \dots u_{N-1} u_N. \quad (18.4)$$

Далее, если возбужденному состоянию j -го атома отвечает волновая функция v_j , то состояние системы описывается волновой функцией

$$\varphi_j = u_1 u_2 \dots u_{j-1} v_j u_{j+1} \dots u_N. \quad (18.5)$$

Этой функции отвечает та же энергия, что и функции φ_l , описывающей систему, в которой в качестве возбужденного атома выбран другой атом l . Если атом, находящийся в возбужденном состоянии, взаимодействует с атомом, находящимся в почти невозбужденном состоянии, то возбужденное состояние может передаваться от атома к атому, перенося энергию. Таким образом, функции φ , которые описывают систему из одного возбужденного и $N-1$ невозбужденных атомов, не отражают какое-то стационарное состояние рассматриваемой системы.

Собственные функции могут быть легко найдены. Эффект взаимодействия можно описать с помощью следующего утверждения: когда гамильтониан действует на функцию φ_j системы, в которой j -й атом находится в возбужденном состоянии, мы получаем

$$\mathcal{H}\varphi_j = \varepsilon\varphi_j + T(\varphi_{j-1} + \varphi_{j+1}), \quad (18.6)$$

где ε — энергия возбуждения свободного атома, а величина T , характеризующая взаимодействие, является мерой скорости передачи возбуждения от j -го атома к его ближайшим соседям $j-1$ и $j+1$. Решениями уравнения (18.6) являются функции, имеющие форму функций Блоха:

$$\psi_k = \sum_j e^{ikj} \varphi_j. \quad (18.7)$$

¹⁾ Относительно происхождения других пиков в спектрах поглощения щелочно-галлоидных кристаллов см. [30—32].

²⁾ Рассмотрение этого вопроса требует знания квантовой механики.

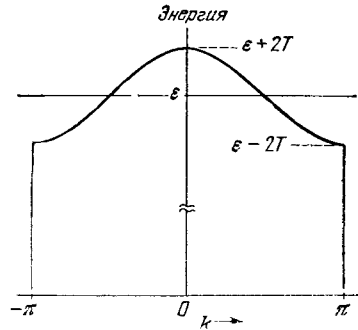


Рис. 18.9. Зависимость энергии от волнового вектора для экситона Френкеля, рассчитанная в предположении, что величина T , описывающая взаимодействие ближайших соседей, положительна.

Для того чтобы в этом убедиться, запишем уравнение (18.6) в ином виде, а именно:

$$\mathcal{H}\Psi_k = \sum_j e^{ikj} \mathcal{H}\varphi_j = \sum_j e^{ikj} [\varepsilon\varphi_j + T(\varphi_{j-1} + \varphi_{j+1})]. \quad (18.8)$$

После перегруппировки членов в правой части уравнения (18.8) получим:

$$\mathcal{H}\Psi_k = \sum_j e^{ikj} [\varepsilon + T(e^{ik} + e^{-ik})] \varphi_j = (\varepsilon + 2T \cos k) \Psi_k, \quad (18.9)$$

так что в качестве собственных значений энергии имеем:

$$E_k = \varepsilon + 2T \cos k. \quad (18.10)$$

На рис. 18.9 показан график зависимости энергии от волнового вектора. Использование периодических граничных условий определяет разрешенные значения волнового вектора k :

$$k = \frac{2\pi}{N} s; \quad s = -\frac{1}{2} N, \quad -\frac{1}{2} N + 1, \dots, \frac{1}{2} N - 1. \quad (18.11)$$

Экситоны в молекулярных кристаллах. Молекулярные кристаллы могут служить примерами тех веществ, в которых могут образовываться френкелевские экситоны, т. е. экситоны, отвечающие модели сильной связи. В молекулярных кристаллах ковалентная связь внутри молекулы значительно сильнее ван-дер-ваальсовой связи между молекулами. Линии спектра поглощения молекулярного кристалла, обусловленные возбуждением электронов внутри отдельных молекул, будут проявляться в спектре кристаллического твердого тела как экситонные линии, часто несколько смещенные по частоте. При низких температурах спектр весьма четкий, хотя там основные линии могут иметь тонкую структуру и таким образом отличаться от линий обычного спектра молекулы¹⁾. В кристаллах этого типа

¹⁾ См., например, обсуждение спектра твердого бензола в работе Фокса и Шнеппа [33]. Общая теория дана Давыдовым [9] и Уинстоном [34]. Если в элементарной ячейке содержатся две разные молекулы, то дисперсионный закон $E = f(k)$ будет иметь две ветви. Разделение двух ветвей при $k = 0$ называется *расщеплением по Давыдову*.

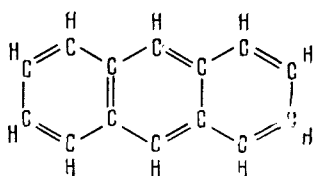


Рис. 18.10. Химическая структура антрацена.

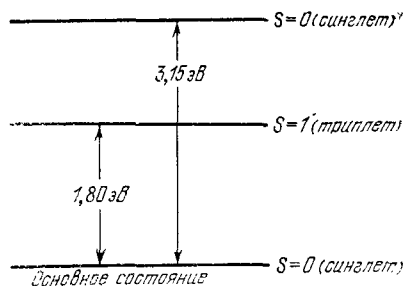


Рис. 18.11. Нижние экситонные уровни антрацена. Электронный спин обозначен через S .

энергии экситонов значительно более тесно связаны со спектроскопическими свойствами изолированных молекул, чем с моделью Мотта — Ванье, которая выше рассматривалась.

Довольно интересная работа была сделана по исследованию экситонов в кристаллах антрацена (рис. 18.10). Нижние экситонные уровни антрацена показаны на рис. 18.11. Оптический переход между основным (синглетным) состоянием и состоянием с наименьшей энергией возбуждения электрона (триплетным состоянием) не является разрешенным электрическим дипольным переходом, однако вероятность перехода не равна нулю и значительная концентрация экситонов, находящихся в триплетном спиновом состоянии, образуется под действием облучения кристалла интенсивным лазерным пучком с энергией фотонов 1,79 эВ. Два триплетных экситона могут объединяться (см. работы [35, 36]), образуя один синглетный экситон, имеющий энергию 3,15 эВ, причем избыток энергии уносится фононом. Переход с экситонного уровня с энергией 3,15 эВ на основной уровень является разрешенным, и излучаемый при этом переходе фотон может быть экспериментально зарегистрирован (рис. 18.12).

Существуют некоторые молекулярные кристаллы, например, содержащие ионные радикалы солей тетрацианоквинометана, в которых энергии триплетных возбужденных состояний электронов достаточно близки к энергии синглетного основного состояния. По этой причине триплетные экситонные состояния

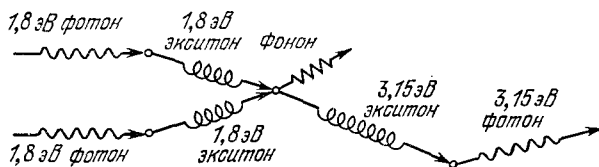


Рис. 18.12. Схема процесса, с помощью которого обнаруживается наличие экситонов в антрацене [35, 36].

довольно плотно заселены при комнатной температуре [37, 38]. Триплетные экситоны исследовались также методом ЭПР. Отсутствие сверхтонкого уширения линии экситонного резонанса (см. задачу 17.3) дает основание предполагать, что экситоны достаточно свободно движутся через кристалл¹⁾.

ТВЕРДОТЕЛЬНАЯ КВАНТОВАЯ ЭЛЕКТРОНИКА

Принцип действия лазера. Кристаллические твердые тела могут быть использованы для создания квантовых усилителей СВЧ диапазона, квантовых усилителей световых волн и источников когерентного излучения. *Мазер* — усилитель в СВЧ диапазоне, а *лазер* — в оптической области. В обоих случаях создается вынужденное излучение.

Принцип работы лазера можно понять, рассматривая систему двух магнитных уровней, показанную на рис. 18.13. Пусть населенность верхнего уровня равна n_u , населенность нижнего n_l и пусть на рассматриваемую систему действует излучение, имеющее частоту ω ; амплитуда магнитной компоненты этого излучения равна B_{rf} . Вероятность перехода между верхним и нижним уровнями для отдельного атома в единицу времени равна

$$P = \left(\frac{\mu B_{rf}}{\hbar} \right)^2 \frac{1}{\Delta\omega}, \quad (18.12)$$

где μ — магнитный момент атома, $\Delta\omega$ — суммарная ширина обоих уровней. Формула (18.12) — стандартный результат квантовой механики и является математическим выражением так называемого золотого правила Ферми. Полная энергия, испускаемая атомами в виде излучения (в единицу времени) при переходе с верхнего уровня на нижний, описывается выражением

$$\mathcal{P} = \left(\frac{\mu B_{rf}}{\hbar} \right)^2 \frac{1}{\Delta\omega} \cdot \hbar\omega (n_u - n_l). \quad (18.13)$$

Иначе говоря, \mathcal{P} — мощность излучения системы. Здесь $\hbar\omega$ — энергия на один фотон, $n_u - n_l$ — разность населенностей (т. е. избыток атомов на верхнем уровне по сравнению с нижним), n_u — число атомов, в принципе способных испустить фотон, n_l — число атомов, способных поглотить фотон (n_u, n_l относят обычно к единице объема кристалла). При тепловом равновесии $n_u < n_l$ и какое-либо результирующее излучение отсутствует, но когда созданы такие неравновесные условия, что $n_u > n_l$, имеет место испускание излучения. В реальных условиях, когда в исходном состоянии $n_u > n_l$ и началось испускание излучения, можно отразить последнее обратно в систему. Это приведет к увеличению B_{rf} и, следовательно, к возрастанию числа актов

¹⁾ В последние годы в физике экситонов (особенно в ее части, относящейся к полупроводникам) существенные результаты получены в СССР Л. В. Келдышем, Я. Е. Покровским, В. С. Багаевым и др. См., например, популярный обзор в журнале «Природа», № 3 за 1978 г. — *Прим ред.*

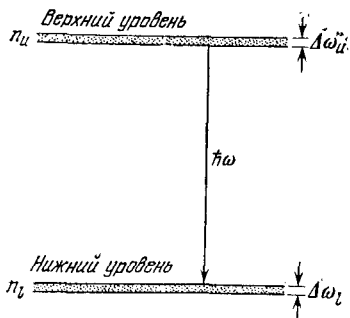


Рис. 18.13. Двухуровневая система, поясняющая принцип работы лазера. Населенность верхнего уровня n_u , населенность нижнего n_l . Частота испускаемого излучения равна ω ; суммарная ширина обонх уровней $\Delta\omega = \Delta\omega_u + \Delta\omega_l$.

испускания. Этот процесс будет продолжаться до того момента, когда населенность верхнего уровня, уменьшаясь, станет равной населенности нижнего уровня.

Можно управлять мощностью излучения, помещая кристалл в устройство, называемое резонатором, которое задерживает и накапливает электромагнитное излучение. При этом часть излучения будет поглощаться стенками резонатора. Энергия, теряемая за счет этого в единицу времени, будет равна

$$(\text{СГС}) \quad \mathcal{P}_L = \frac{B_{rf}^2 V}{8\pi} \cdot \frac{\omega}{Q}; \quad (\text{СИ}) \quad \mathcal{P}_L = \frac{B_{rf}^2 V}{2\mu_0} \cdot \frac{\omega}{Q}, \quad (18.14)$$

где V — объем, а Q — добротность резонатора. Величина B_{rf}^2 усреднена по объему. Для работы лазера необходимо, чтобы излучаемая в единицу времени электромагнитная энергия (18.13) была больше потерь энергии (18.14), т. е. чтобы выполнялось условие $\mathcal{P} > \mathcal{P}_L$. Обе эти величины содержат B_{rf}^2 . Условие, необходимое для работы лазера, можно выразить через разность населенностей, т. е. избыток атомов на верхнем уровне:

$$(\text{СГС}) \quad n_u - n_l > \frac{V \Delta B}{8\pi\mu Q}, \quad (\text{СИ}) \quad n_u - n_l > \frac{V \Delta B}{2\mu_0\mu Q}. \quad (18.15)$$

Здесь ΔB — полоса пропускания лазера, которая связана с суммарной шириной верхнего и нижнего уровней $\Delta\omega$ соотношением

$$\mu \Delta B = \hbar \Delta\omega. \quad (18.16)$$

Основная проблема, возникающая при создании мазеров и лазеров, состоит в отыскании способов создания избыточной населенности верхнего уровня по сравнению с нижним. Физики изобрели много способов создания такой инверсии населенностей, один из которых мы сейчас рассмотрим.

Трехуровневый лазер. Использование в лазере системы, состоящей из трех уровней (рис. 18.14), является остроумным решением проблемы создания инверсии населенностей. Эти три уровня энергии «поставляются» системе парамагнитными иона-

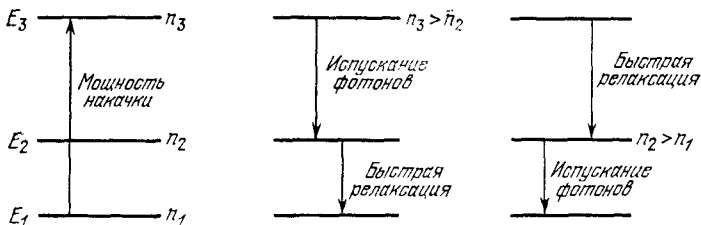


Рис. 18.14. Трехуровневая система для лазера. В системе с тремя уровнями энергии можно получить инверсию населенностей, насыщая мощным высокочастотным излучением (накачкой) переход между уровнями E_1 и E_3 (т.е. создавая ситуацию с $n_3 = n_1$). Лазер может «работать» либо на переходе $E_3 \rightarrow E_2$, либо на переходе $E_2 \rightarrow E_1$, поскольку для одной из этих пар уровней создается инверсия населенностей.

ми, присутствующими в кристалле в виде примеси [39]. Пусть на эту трехуровневую систему действует мощное высокочастотное излучение с частотой $\omega_p = (E_3 - E_1)/\hbar$. Это излучение позволяет поддерживать почти равными населенности уровней 1 и 3. Для «быстроты» изменения населенности n_2 уровня 2 в результате обычной тепловой релаксации справедливо соотношение

$$\frac{dn_2}{dt} = -n_2 P(2 \rightarrow 1) - n_2 P(2 \rightarrow 3) + n_3 P(3 \rightarrow 2) + n_1 P(1 \rightarrow 2), \quad (18.17)$$

где P — вероятности перехода между соответствующими уровнями в единицу времени. В стационарном состоянии $dn_2/dt = 0$, и в результате насыщения перехода $1 \rightarrow 3$ за счет поглощения энергии высокочастотного электромагнитного излучения имеем $n_3 = n_1$, откуда

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{P(3 \rightarrow 2) + P(1 \rightarrow 2)}{P(2 \rightarrow 1) + P(2 \rightarrow 3)}. \quad (18.18)$$

На величины P влияют многие особенности парамагнитных ионов и их окружения, но можно с уверенностью сказать, что при использовании трехуровневой системы мы всегда получаем нужный эффект: в этой системе либо $n_2 > n_1$, и тогда усиление осуществляется на переходе $2 \rightarrow 1$, либо $n_2 < n_1 = n_3$, и тогда усиление осуществляется на переходе $3 \rightarrow 2$.

Очень подходящим материалом для трехуровневого лазера является кристалл рубина. Рубин — это кристалл корунда Al_2O_3 с небольшой примесью ионов хрома Cr^{3+} . Ионы Cr^{3+} имеют спиновое квантовое число $S = 3/2$; нижний (основной) уровень иона Cr^{3+} расщепляется в магнитном поле на четыре подуровня, три из которых используются при работе лазера. Кристаллы рубина широко используются для создания усилителей СВЧ с низким уровнем шумов, которые нашли применение в радиоастрономии и для целей космической связи.

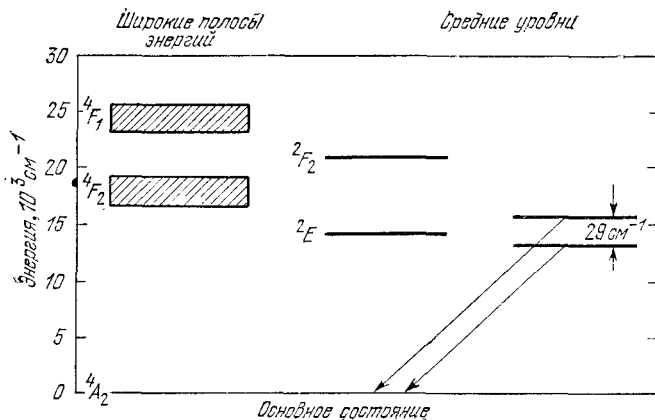


Рис. 18.15. Структура энергетических уровней примесных ионов Cr^{3+} , используемая для работы лазера. Первоначальное возбуждение состоит в переходе ионов из основного состояния на какой-либо уровень в широких полосах энергии 4F_1 и 4F_2 . Затем ионы переходят на средние уровни 2E ; это безызлучательные переходы, при которых образуются фононы. Лазерный эффект (испускание фотонов) реализуется при переходе ионов со средних уровней на основной.

Рубиновый лазер. Тот же кристалл рубина, который был использован в лазере СВЧ диапазона, оказался также первым кристаллом, на котором был сделан лазер¹⁾, но при этом использовались другие энергетические уровни иона Cr^{3+} . На рис. 18.15 показана структура энергетических уровней примесных ионов Cr^{3+} , используемая для работы лазера. Примерно на «высоте» $15\,000\text{ см}^{-1}$ от основного уровня находятся два уровня, обозначенные 2E и отделенные друг от друга интервалом 29 см^{-1} . Над этими уровнями лежат две широкие полосы энергий 4F_1 и 4F_2 . Поскольку эти полосы достаточно широки, они могут быть эффективно заселены за счет оптического поглощения излучения от источников света с широким спектром частот (рис. 18.16). К таким источникам света относится, например, ксеноновая лампа-вспышка.

При работе рубинового лазера атомы хрома возбуждаются с помощью источника света с широким спектром частот и переходят из основного состояния в полосы 4F_1 и 4F_2 . Среднее время жизни атома в обычном возбужденном состоянии порядка 10^{-7} сек. За это время атом перейдет из полос 4F_1 и 4F_2 на один из уровней 2E . При переходе на уровни 2E атом Cr не излучает. Его энергия тратится на возбуждение колебаний кристаллической решетки рубина, т. е. на образование фононов. Такого рода

¹⁾ См. работы Меймана [40, 41]. Принципы, положенные в основу действия лазеров инфракрасного и оптического диапазона, рассмотрены в работе Шавлова и Таунса [42].

Рис. 18.16. Схема первого рубинового лазера с импульсным возбуждением. Длина рубинового стержня 5 см, внешний диаметр 2.5 см. Именно эта схема была использована Мейманом в его оригинальных работах [40, 41].

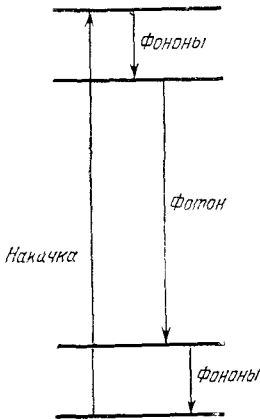
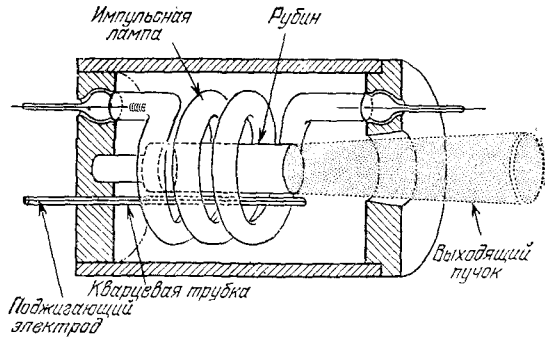


Рис. 16.17. Четырехуровневая система, используемая в лазере на неодимовом стекле.

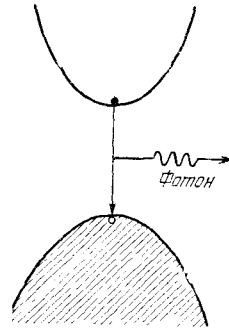


Рис. 18.18а. Образование фотона в результате рекомбинации электрона и дырки.

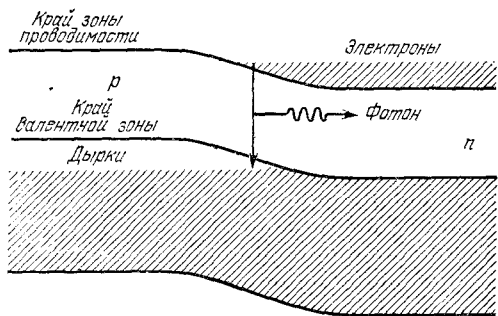


Рис. 18.18б. Смещенный полупроводниковый $p-n$ -переход между p - и n -областями, в которых дырки и электроны вырождены. При приложении к $p-n$ -переходу напряжения прямого смещения возникает рекомбинационное излучение. Приложение напряжения прямого смещения приводит к инжекции неосновных носителей через переход; в результате возникающей при этом рекомбинации испускаются фотоны.

переходы называются безизлучательными переходами. На уровнях 2E , прежде чем перейти на основной уровень, атом живет $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ сек. Такое большое время жизни (по атомным масштабам) позволяет накапливать атомы на уровнях 2E .

Для работы лазера необходимо, чтобы населенность уровней 2E превосходила населенность основного уровня. Если в возбужденном состоянии в 1 см^3 находятся 10^{20} ионов хрома Cr^{3+} , то полная запасенная в рубине энергия равна 10^8 эрг/см^3 . Если вся запасенная энергия превращается в излучение, которое покидает кристалл в виде короткой вспышки, то излучаемая мощность достигает очень большого значения. К сожалению, далеко не вся запасенная энергия превращается в излучение. К. п. д. лазера, т. е. отношение выходной энергии излучения к входной электрической энергии, равен приблизительно 1%.

Другим распространенным типом твердотельного лазера является четырехуровневый лазер (рис. 18.17), работающий на неодимовом стекле (вольфрамат кальция с добавкой ионов неодима Nd^{3+}). В четырехуровневой системе для осуществления лазерного эффекта нет необходимости освободить основное состояние.

Полупроводниковые лазеры на $p-n$ -переходе. Вынужденное излучение можно получить на кристалле полупроводника за счет рекомбинации электронов и дырок в области $p-n$ -перехода (рис. 18.18). Накачка, т. е. создание инверсии населенностей, осуществляется путем приложения к $p-n$ -переходу электрического напряжения. Электромагнитным резонатором является внутренняя часть кристалла полупроводника, поскольку отражательная способность границы кристалл — воздух весьма высока. Две грани кристалла, перпендикулярные к плоскости $p-n$ -перехода, обычно полируют или тщательно очищают. Необходимо, чтобы грани были плоскопараллельными; испускаемое излучение распространяется вдоль плоскости $p-n$ -перехода.

В кристаллах, имеющих запрещенные зоны с прямыми оптическими переходами (максимум энергии в валентной зоне и минимум энергии в зоне проводимости соответствуют значению $k = 0$), вероятность рекомбинации довольно высока. Такие кристаллы обычно и используются для изготовления лазеров на $p-n$ -переходе. В кристаллах, имеющих запрещенные зоны с непрямыми оптическими переходами, при рекомбинации наряду с фотонами образуются и фононы. В этом случае носители рекомбинируют менее интенсивно вследствие конкуренции между переходами двух разных типов.

Первым материалом, который был использован для создания лазера на $p-n$ -переходе, был арсенид галлия GaAs ¹⁾. Он

¹⁾ Результаты первых экспериментов можно найти в работах Холла и др. [43], Натана и др. [44], Квиста и др. [45].

излучает в близкой инфракрасной области спектра на длине волны, приблизительно равной 8383 Å (1,48 эВ). Наблюдаемая длина волны зависит от температуры и давления, что используется для «перестройки» частоты излучения лазера. Арсенид галлия имеет запрещенную зону с прямыми оптическими переходами: при $k = 0$ имеет место максимум энергии в валентной зоне и минимум энергии в зоне проводимости. Лазер на арсениде галлия обладает высоким коэффициентом полезного действия (отношение испущенной световой энергии к затраченной электрической $\approx 50\%$). Для создания лазеров на $p-n$ -переходе используются также фосфид галлия GaP ($\lambda = 0,65$ мкм) и антимонид индия InSb ($\lambda = 5,3$ мкм).

ФОТОПРОВОДИМОСТЬ

Явление фотопроводимости заключается в возрастании электропроводности диэлектрического кристалла при падении излучения на кристалл. Первые наиболее обстоятельные исследования в этой области были выполнены Гудденом, Полем и Роузом. Явление фотопроводимости имеет большое практическое значение для телевидения, регистрации инфракрасного излучения, фотометрии и непосредственно в фотографических процессах. Прямым эффектом освещения кристалла является возрастание числа подвижных носителей заряда в кристалле. Если энергия падающих фотонов больше ширины запрещенной зоны E_g , то каждый фотон, поглощенный кристаллом, будет создавать пару электрон — дырка. Иначе говоря, фотон поглощается за счет перехода электрона в зону проводимости из валентной зоны, где он вначале находился. При этих обстоятельствах как дырка в валентной зоне, так и электрон в зоне проводимости могут давать вклад в проводимость.

В конечном итоге электрон и дырка подвергнутся рекомбинации, однако до акта рекомбинации их «судьба» может быть совершенно различной, так как время, затраченное ими на пребывание в захваченном состоянии у дефектов кристалла и примесных атомов, может быть различным¹⁾. Поскольку роль ловушек по отношению к этим двум типам носителей тока может быть различной, нельзя ожидать, что дырки и электроны дадут сравнимый вклад в фотопроводимость образца.

Понятие ловушек очень важно для понимания явления фотопроводимости в кристалле. В настоящее время механизм атомных процессов, происходящих в ловушках, выяснен далеко не полностью, однако ясно, что мы не сможем многого понять

¹⁾ Известны кристаллы (такие, например, как AgBr и AgCl), в которых дырка захватывается сразу же после образования электронно-дырочной пары. Предполагается, что дырка может быть захвачена каким-нибудь ионом галогена; при этом образуется устойчивый V_K -центр (см. гл. 19).

в фотопроводимости, если не будем принимать во внимание наличие ловушек. Их роль рассматривается в следующем разделе.

Если энергия падающих фотонов меньше той пороговой, при которой начинается образование пар электрон — дырка, то эти фотоны могут тем не менее ионизовать примесные атомы (доноры и акцепторы) и, таким образом, создавать в зависимости от природы примеси либо подвижные электроны, либо дырки.

Рассмотрим сначала простейшую модель фотопроводящего кристалла. Такая модель если и описывает какие-либо реальные кристаллы, то очень немногие, однако недостатки наших предсказаний, основанных на этой модели, позволят выяснить пути ее усовершенствования. Согласно этой модели (рис. 18.19) предполагается, что под действием какого-либо внешнего источника света образуются в кристалле пары электрон — дырка равномерно распределены по его объему. Предполагается также, что рекомбинация происходит путем прямой аннигиляции электронов с дырками. Мы также исходим из того, что электроны, покидающие кристалл через один из электродов, сразу заменяются электронами, поступающими в кристалл с другого, противоположного электрода. И, наконец, будем для удобства предполагать, что подвижность дырок пренебрежимо мала по сравнению с подвижностью электронов. Заметим попутно, что для многих фотопроводящих веществ подвижность дырок можно часто считать пренебрежимо малой (по сравнению с подвижностью электронов).

Описанная модель позволяет сразу написать выражение для «быстроты» изменения концентрации электронов:

$$\frac{dn}{dt} = L - Anp = L - An^2. \quad (18.19)$$

Здесь мы использовали тот факт, что $n = p$. Через L обозначено число фотонов, поглощаемых в единице объема кристалла в единицу времени. Член Anp характеризует скорость рекомби-

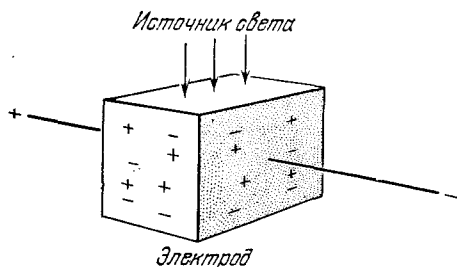


Рис. 18.19. Модель идеального фотопроводника. Пары электрон — дырка образуются под действием света от внешнего источника равномерно по всему объему кристалла. Рекомбинация происходит в результате прямой аннигиляции электронов и дырок. Электроны, покидающие кристалл через один электрод, сменяются новыми, поступающими с противоположного электрода.

нации, пропорциональную произведению концентраций электронов и дырок, поскольку в нашей модели рекомбинация считается бимолекулярным процессом.

В стационарном состоянии системы $dn/dt = 0$, и тогда для концентрации электронов в этом состоянии имеем:

$$n_0 = (L/A)^{1/2}. \quad (18.20)$$

Следовательно, величина фотопроводимости, соответствующая этому процессу, описывается выражением

$$\sigma = n_0 e \mu = (L/A)^{1/2} e \mu, \quad (18.21)$$

где μ — подвижность электронов. Формула (18.21) предсказывает, что при данном напряжении на электродах фототок будет изменяться пропорционально $L^{0.5}$. Наблюдаемые зависимости обычно описываются примерно тем же законом, но с показателем степени между 0,5 и 1; в некоторых кристаллах обнаружена более резкая зависимость (с показателями, большими единицы).

Если источник света, используемый для освещения кристалла, внезапно выключить, то уменьшение числа носителей будет описываться уравнением

$$\frac{dn}{dt} = -An^2, \quad (18.22)$$

решение которого имеет вид

$$n = \frac{n_0}{1 + Atn_0}, \quad (18.23)$$

где n_0 — концентрация электронов в момент выключения света $t = 0$. За период времени

$$t_0 = \frac{1}{An_0} = (LA)^{-1/2} = \frac{n_0}{L} \quad (18.24)$$

концентрация носителей уменьшится наполовину, т. е. до $n_0/2$.

Итак, элементарная теория предсказывает, что *постоянная времени* t_0 должна быть прямо пропорциональна фотопроводимости при данном уровне освещенности. Чувствительные фотопроводники должны иметь большую постоянную времени. Фотографы знают, что очень чувствительный фотометр из сульфида кадмия имеет постоянную времени несколько секунд. Более тонкие детали предсказанной зависимости между этими характеристиками (t_0 и σ , L) наблюдаются на практике довольно редко.

Полезно ввести величину *чувствительности* или коэффициент усиления G , который мы определим как отношение числа носителей тока, проходящих через образец, к числу поглощенных им фотонов. Если образец имеет толщину d при единичной площади поперечного сечения, то напряжение V создает ток частиц

$$J_N = \frac{n_0 \mu V}{d} = \frac{V \mu}{d^2 (AL)^{1/2}} (Ld) \quad (18.25)$$

(здесь мы воспользовались формулой (18.20)). Следовательно, коэффициент усиления $G \equiv J_N/Ld$, или

$$G = \frac{V\mu}{d^2 (AL)^{1/2}}. \quad (18.26)$$

Для времени, затрачиваемого носителем на прохождение пути между электродами (обозначим его через T_d), имеем:

$$T_d = \frac{d}{V\mu/d} = \frac{d^2}{V\mu}. \quad (18.27)$$

Время жизни электрона до рекомбинации (обозначим его через T_e) дается согласно (18.24) выражением

$$T_e = (LA)^{-1/2}. \quad (18.28)$$

Итак, мы видим, что коэффициент усиления G , определенный формулой (18.26), можно выразить в виде

$$G = T_e/T_d. \quad (18.29)$$

Иначе говоря, коэффициент усиления равен отношению времени жизни носителей тока ко времени, затрачиваемому ими на путь между электродами.

Нетрудно сообразить, что формула (18.29) является вполне общей и не ограничена рамками использованной при ее выводе специальной модели. Если в качестве T_e принять наблюдаемую постоянную времени, то вычисленные с помощью (18.29) значения G окажутся гораздо больше тех, с которыми приходится иметь дело в экспериментальной практике. У некоторых веществ G очень велико (превосходит вычисленное в 10^8 раз). Отсюда становится очевидным, что наша модель процесса фотопроводимости должна быть дополнена каким-то новым элементом; этим новым необходимым элементом является учет эффектов, обусловленных наличием ловушек.

Ловушки. Ловушкой является атом примеси или какой-либо другой дефект в кристалле, способный захватывать электрон или дырку, причем захваченный носитель тока может через какой-то интервал времени покинуть ловушку.

Удобно рассматривать такие модели, в которых предполагается, что все дырки захвачены в ловушки, а что касается электронов, номинально находящихся в зоне проводимости, то мы считаем, что в ловушки захвачена лишь какая-то часть их. Мы рассмотрим лишь самые простые модели такого типа.

Заметим, что по характеру действия следует различать два типа ловушек. Один тип ловушек в основном играет роль центров рекомбинации, содействуя рекомбинации электронов и дырок и тем самым способствуя поддержанию теплового равновесия. Другой тип ловушек влияет в основном на свободу пере-

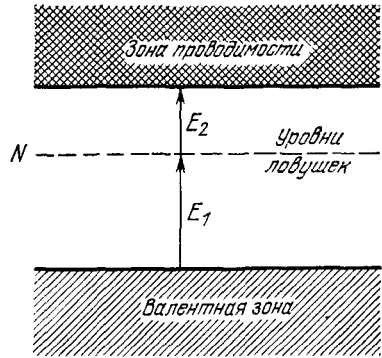


Рис. 18.20. Модель фотопроводника с электронными ловушками. Концентрация локальных электронных уровней (электронных ловушек) равна N .

движения носителей заряда определенного знака. Этот последний тип ловушек имеет непосредственное отношение к рассматриваемым нами сейчас вопросам.

Рассмотрим сначала кристалл, в котором на единицу объема имеется N электронных ловушек, т. е. локальных электронных уровней (рис. 18.20). Предположим, что по отношению к данной энергии ионизации температура кристалла достаточно низка и поэтому обусловленная тепловой ионизацией концентрация носителей тока столь мала, что ею можно пренебречь. Для простоты предположим, что коэффициент рекомбинации A один и тот же как для процессов прямой электронно-дырочной рекомбинации, так и для процессов рекомбинации на центрах захвата, т. е. с предварительным захватом электрона ловушкой. Тогда скорость изменения концентрации электронов в зоне проводимости можно описать выражением

$$\frac{dn}{dt} = L - An(n + N). \quad (18.30)$$

В выражении (18.30) мы не учли эффект тепловой ионизации электронов из ловушек обратно в зону проводимости. В стационарном состоянии

$$n_0(n_0 + N) = L/A. \quad (18.31)$$

Следует рассмотреть два предельных случая. Трудно выращивать кристаллы, в которых концентрация ловушек N значительно меньше, чем 10^{14} см^{-3} . При слабых токах концентрация носителей n_0 может быть много меньше этой величины, достигая лишь 10^8 или 10^{10} см^{-3} . Это и есть первый предельный случай, когда $n_0 \ll N$, и мы вместо (18.31) имеем:

$$n_0 = L/AN. \quad (18.32)$$

Следовательно, фототок прямо пропорционален освещенности ($\sim L$). Второй предельный случай соответствует высоким уровням освещенности, когда $n_0 \gg N$; тогда получим:

$$n_0 = (L/A)^{1/2}.$$

Эта формула точно совпадает с формулой (18.20), полученной ранее при рассмотрении модели без ловушек. Имеющиеся экспериментальные данные показывают, что наблюдаемая зависимость фотопроводимости от освещенности примерно соответствует приведенным выше соотношениям.

Поведение системы после выключения источника света описывается уравнением (18.30) при $L = 0$:

$$\ln \frac{n + N}{n} - \ln \frac{n_0 + N}{n_0} = NAt. \quad (18.33)$$

При $N \gg n_0$ решение (18.33) принимает вид

$$n = n_0 \exp(-NA t);$$

следовательно, время, необходимое для ослабления сигнала в e раз по сравнению с его начальным значением, равно

$$t_0 = 1/NA. \quad (18.34)$$

Эта величина уже определенно отличается от результата (18.24), полученного ранее для случая отсутствия ловушек. Отсюда видно, что наличие ловушек, учтенное в рассматриваемой модели, уменьшает проводимость и снижает постоянную времени.

Наша модель может быть улучшена, если принять во внимание процессы освобождения ловушек. В этом случае получается, как и наблюдалось, что постоянная времени значительно больше, чем время жизни носителей. Более подробные сведения читатель найдет в книге Роуза [46].

Пространственный заряд, или поляризационные эффекты. Когда освещенность кристалла является неоднородной по объему или когда электроды не могут обеспечивать свободное поступление и удаление носителей заряда, то может образоваться пространственный заряд, который может значительно снизить фототок. Пусть, например, напряжение, приложенное к кристаллу, равно 300 В, причем кристалл представляет собой пластинку толщиной 1 см. Предположим, что электроды не имеют должного контакта с кристаллом. Электрическое поле такой величины эквивалентно полю, создаваемому зарядами на противоположных гранях кристалла, распределенными с плотностью $2 \cdot 10^8$ носителей заряда на 1 см^2 .

Как только плотность заряда, скопившегося на поверхностях кристалла, достигнет определенной величины, ток прекратится, так как электрическое поле поверхностных зарядов компенсирует поле, приложенное к электродам. Заметим, что величины токов и времена соответствующих процессов в рассматриваемом явлении относительно невелики. Такого рода поляризационные эффекты являются основной трудностью для

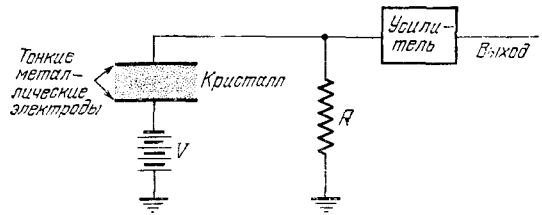


Рис. 18.21. Принципиальная схема кристаллического счетчика.

экспериментаторов, занимающихся измерением фотопроводимости. Для уменьшения влияния пространственного заряда часто используются импульсные методы. Кристаллический счетчик является полезным прибором для изучения подвижности носителей тока в кристаллах и процессов, связанных с действием ловушек.

Кристаллические счетчики. Кристаллический счетчик — это прибор для регистрации отдельных ионизирующих частиц путем измерения импульса проводимости, вызываемого прохождением частицы через кристаллическую пластинку. Первый кристаллический счетчик применялся для регистрации бета-лучей, проходящих через кристалл хлористого серебра. Принципиальная схема кристаллического счетчика показана на рис. 18.21.

Механизм счета весьма прост: носители заряда, образованные под действием ионизирующей частицы, дрейфуют по кристаллу под действием внешнего электрического поля до тех пор, пока не достигнут электродов или пока не будут захвачены ловушками. Результирующее перемещение заряда будет индуцировать на электродах заряд соответствующей величины. Сигнал на электродах затем усиливается.

Теперь рассмотрим конкретный пример регистрации альфа-частиц и проанализируем форму и величину импульса напряжения, вызываемого альфа-частицей. Длина пробега в кристалле α -частицы из какого-либо естественно-радиоактивного ядра обычно очень мала — порядка 10^{-3} см. Предположим, что α -частица, проникшая в кристалл через отрицательный электрод и почти сразу остановившаяся, создала n свободных электронов. Вклад в сигнал, обусловленный дырочным током, будем считать пренебрежимо малым, так как дырки сразу подавляются катодом, вблизи которого они образовались; таким образом, дырки перемещаются на меньшее расстояние по сравнению с электронами. Электрон, переместившийся в кристалле на расстояние x , индуцирует на электродах заряд $Q = ex/d$, где d — толщина кристалла. Электроны, дрейфующие по направлению к аноду, будут по пути захватываться ловушками. Если среднее время до момента захвата равно T , то

$$n = n_0 \exp(-t/T) = n_0 \exp(-x/\mu ET), \quad (18.35)$$

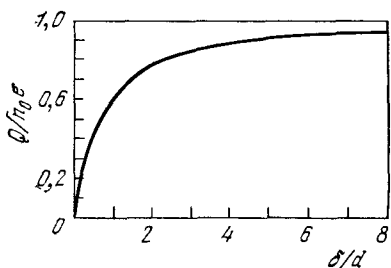


Рис. 18.22. Заряд, наведенный на электродах в результате действия α -частиц, падающих на кристаллический счетчик, как функция отношения длины пробега электронов проводимости δ к толщине кристалла d .

так как $x = \mu Et$, где μ — подвижность, а E — напряженность электрического поля. Число захватов в интервале dx на пути x равно

$$dn = dx \frac{n_0}{\mu ET} \exp\left(-\frac{x}{\mu ET}\right).$$

Полный заряд, образующийся на обкладках, равен

$$Q = \frac{e}{d} \int x dn = \frac{n_0 e}{d \mu ET} \int_0^d x \exp\left(-\frac{x}{\mu ET}\right) dx + n_0 e \exp\left(-\frac{d}{\mu ET}\right). \quad (18.36)$$

Второй член в правой части этого выражения обусловлен электронами, которые прошли весь путь в кристалле и достигли анода. Интегрирование дает суммарную величину заряда:

$$Q = \frac{n_0 e \mu ET}{d} (1 - e^{-d/\mu ET}). \quad (18.37)$$

Величина $\delta = \mu ET$ называется пробегом носителей. Зависимость суммарного заряда Q от отношения δ/d изображена графически на рис. 18.22.

Нетрудно заметить, что если измерить время нарастания, то мы сможем определить T , а измерение высоты импульса дает $\delta = \mu ET$; комбинируя полученные результаты, мы можем определить подвижность.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

Под люминесценцией подразумевается, вообще говоря, поглощение веществом энергии и ее последующее испускание в виде излучения в видимой области спектра или близкой к ней. Начальное возбуждение может быть вызвано облучением светом, бомбардировкой электронами или положительными ионами, механическими деформациями, химическими воздействиями или нагреванием.

Если излучение происходит уже во время возбуждения или в пределах менее 10^{-8} сек после возбуждения, то такое явление называют обычно *флуоресценцией*. Интервал, равный 10^{-8} сек,

выбран потому, что по порядку величины он соответствует времени жизни возбужденных атомных состояний, которые связаны с разрешенными электрическими дипольными переходами, обуславливающими излучение в видимой области спектра.

Если испускание света прекращается спустя некоторое время после возбуждения, то процесс называется *фосфоресценцией* или *послесвечением*. Порядок величины периода послесвечения может быть весьма различным: от 10^{-6} сек до нескольких часов.

Твердые кристаллические вещества, обладающие люминесцентными свойствами, называют обычно *фосфорами*.

Большинство твердых тел, обладающих люминесцентными свойствами, проявляет их очень слабо, так как доля переходящей в излучение энергии, ранее поглощенной телом в той или иной форме, очень мала. Способность данного вещества к эффективной люминесценции связана чаще всего с наличием *активаторов* — ионов, которые присутствуют в кристалле в виде специальных примесей, обычно в очень небольшом количестве. Кристаллы, обладающие люминесцентными свойствами, можно разделить на два класса: первый — фотопроводники, типичным примером которых служит сернистый цинк (ZnS), активированный медью, и второй — кристаллы, в которых процессы люминесценции не связаны с возможным наличием фотопроводимости.

Хлористый калий, активированный таллием. Фосфоры на основе галогенидов щелочных металлов были тщательно исследованы¹⁾; они могут служить хорошим примером фосфоров, не обладающих фотопроводимостью. Фосфор KCl : Tl представляет собой ионную решетку, в которой приблизительно 0,01% или менее узлов, занятых в чистом KCl ионами K^+ , занимают ионы Tl^+ . Оптическое поглощение чистых кристаллов KCl (рис. 18.8) начинается при 1650 Å и простирается далее в область более коротких длин волн. Введение ионов таллия приводит к образованию двух полос поглощения с центрами при 1960 и 2490 Å (соответствующие кривые для интенсивности имеют обычную колоколообразную форму); кроме того, появляется еще широкая полоса испускания с центром примерно при 3050 Å. Все эти полосы связаны с возбужденными состояниями ионов таллия.

Основное состояние иона Tl^+ есть состояние 1S_0 при электронной конфигурации $6s^2$ (спины двух s -электронов антипараллельны). Наинизшими возбужденными состояниями, связанными с конфигурацией $6s6p$, являются (см. рис. 18.23) 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 и 1P_1 , причем энергетический интервал между соседними состояниями — порядка 1 эВ. Спектроскопическое правило отбора для переходов между состояниями с $J = 0$ и $J' = 0$ указывает,

¹⁾ Эти работы описаны в обзоре Вильямса [47]; более ранние исследования отражены в обзоре Зейтца [48].

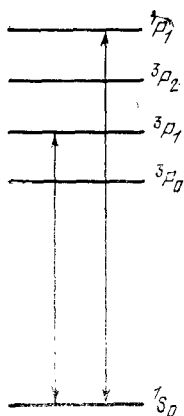


Рис. 18.23. Основной уровень и самые нижние возбужденные уровни свободного иона Tl^+ .

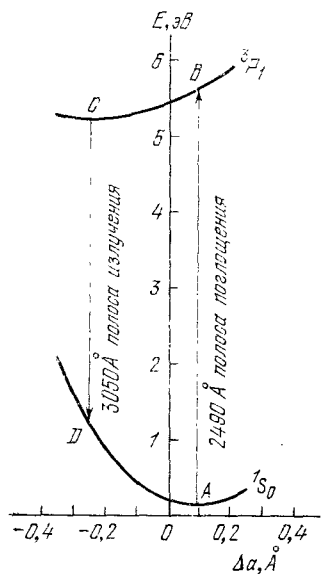


Рис. 18.24. Два энергетических уровня иона Tl^+ в решетке КСl в зависимости от конфигурационной координаты (см. список к тексту). Ион таллия в основном состоянии обладает энергией, отвечающей на графике точке, близкой к A , с некоторым разбросом в районе этой точки, обусловленным тепловым движением решетки. При облучении кристалла светом с длиной волны, близкой к 2490 \AA , ион таллия может перейти в возбужденное состояние (переход $A \rightarrow B$). Согласно принципу Франка — Кондона этот переход происходит при полной конфигурации, характерной для основного состояния, поэтому поглощение света происходит, по-видимому, именно при переходе $A \rightarrow B$, а не $A \rightarrow C$. После перехода $A \rightarrow B$ ионная конфигурация несколько изменяется из-за смещения соседних с таллием ионов хлора, и в конце концов система переходит в состояние C , отвечающее минимуму энергии. Разность энергий между B и C рассеивается, переходя в энергию колебаний решетки. В состоянии C система излучает свет (полоса пропускания с центром при 3050 \AA), переходя при этом в состояние D . Затем, постепенно отдавая энергию решетке, система переходит в равновесное положение A . (По Ф. Вильямсу.)

что переход ${}^1S_0 \leftrightarrow {}^3P_0$ запрещен, а переход ${}^1S_0 \leftrightarrow {}^3P_2$ исключается общим правилом отбора $\Delta J = 0, \pm 1$. Правило отбора $\Delta S = 0$ является не очень эффективным, поэтому имеют место переходы ${}^1S_0 \rightarrow {}^3P_1$ и ${}^1S_0 \rightarrow {}^1P_1$, которые происходят со сравнительно высокой частотой. Первый приводит к образованию полосы поглощения с максимумом при 2490 Å, второй — полосы поглощения с максимумом при 1960 Å. Полоса испускания при 3050 Å связана с обратным переходом ${}^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ (см. рис. 18.24).

Поглощение, связанное с возбуждением основного состояния, происходит, согласно принципу Франка — Кондона¹⁾, так, что соседние ионы в решетке не изменяют при этом своего взаимного расположения, т. е. их, грубо говоря, можно считать фиксированными в узлах решетки. Ширина полосы поглощения определяется нулевыми колебаниями и тепловым движением решетки; эти движения могут вызвать переходы в некотором интервале значений конфигурационной координаты²⁾. Время жизни возбужденного состояния (например, состояния 3P_1) примерно в 10^5 раз превышает период колебаний решетки. Поэтому возникающее при поглощении возбужденное состояние 3P_1 будет изменять свою энергию, приходя в тепловое равновесие с решеткой. В соответствии с принципом Франка — Кондона люминесцентное излучение происходит в результате перехода из состояния 3P_1 в состояние 1S_0 при значении конфигурационной координаты, отвечающем минимуму энергии возбужденного состояния. Перераспределение энергии при переходах $B \rightarrow C$ и $D \rightarrow A$ (см. рис. 18.24) приводит к испусканию фононов.

Люминесценция фосфоров, активированных двухвалентным марганцем, носит в известной мере тот же характер, что и фосфоров, активированных таллием. Двухвалентный марганец является эффективным активатором для многих кристаллов; фосфоры, активированные марганцем, применяются в качестве светящихся составов в флуоресцентных лампах и при изготовлении покрытий для экранов электронных осциллографов.

ЗАДАЧИ

18.1. Орбитальный g -фактор экситона. Вывести выражение для орбитального g -фактора экситона Мотта, состоящего из электрона с эффективной массой m_e и дырки с эффективной массой m_h . (Найти центр масс; рассчитать орбитальный угловой момент относительно центра масс для данной угловой

1) Принцип Франка — Кондона утверждает, что атомы в молекулах не изменяют свои межъядерные расстояния при электронном переходе.

2) Конфигурационная координата иона есть линейная комбинация векторов, описывающих положения ядер ближайших ионов, расположенных вокруг этого иона. В рассматриваемой задаче изменение координаты иона Tl^+ , равное Δa , определяется через симметричные смещения шести ионов Cl^- , окружающих ион Tl^+ и связанных с ним, из положений, соответствующих идеальному кристаллу KCl .

скорости; рассчитать полный орбитальный магнитный момент, не забывая, что дырка и электрон имеют заряды противоположных знаков; и, наконец, найти g . Все расчеты проводить, используя классическую теорию.)

18.2. Эффект Штарка в экситоне Мотта. а) Оценить для экситона величину напряженности электрического поля, при которой штарковское расщепление первого порядка для уровня с $n = 2$ будет составлять 1 см^{-1} (принять $m_e = m_h = m$; $\epsilon = 10$).

б) Сравнить полученную величину поля с соответствующим значением для случая атома водорода. (При решении задачи воспользоваться результатами теории эффекта Штарка в том виде, в каком она приводится в наиболее простых книгах по квантовой теории.)

18.3. Тип носителей фототока. Пусть у вас имеется кристаллическая пластинка, о которой известно, что она обладает фотопроводимостью, связанной с носителями тока только одного типа — либо электронами, либо дырками, но неизвестно, какими именно. Опишите эксперимент, который надо поставить, чтобы определить тип носителей, не основанный на использовании эффекта Холла. (Целесообразно пользоваться светом с такой длиной волны, чтобы уже на небольшом расстоянии от поверхности кристалла имело место сильное поглощение.)

18.4. Концентрация ионов-активаторов. Способность кристаллов KCl к люминесценции связана с наличием в кристалле ионов таллия Tl^+ , являющихся ионами-активаторами. Предположим, что эффективными активаторами являются лишь те ионы таллия, которые, заняв произвольным образом катионные узлы кристаллической решетки, не имеют среди ближайших соседей ни одного иона таллия. Пусть отношение концентраций ионов таллия и калия равно

$$[Tl^+]/[K^+] \equiv c.$$

Вывести выражение для концентрации c^* эффективных активаторов как функцию c и начертить график этой зависимости.