

лабления света в твердом теле позволяет интерпретировать коэффициент α как вероятность поглощения фотона в образце единичной толщины. В соответствии с этим величину α^{-1} можно рассматривать как *среднюю длину свободного пробега фотона* в веществе. Ясно, что коэффициент поглощения α имеет размерность обратной длины. Его выражают обычно в м^{-1} .

Часть световой энергии, падающей на твердое тело, отражается от поверхности кристалла. Коэффициент R , представляющий собой долю отраженного от твердого тела света и определяемый соотношением

$$R = \frac{I_R}{I_0}, \quad (12.6)$$

называют *коэффициентом отражения*. Здесь I_R и I_0 — интенсивности отраженной и падающей световых волн соответственно. Коэффициент отражения является величиной безразмерной. Часто его выражают в процентах.

Обозначим I_T интенсивность света, прошедшего через образец. Коэффициент T , характеризующий долю прошедшего света и определяемый выражением

$$T = \frac{I_T}{I_0}, \quad (12.7)$$

называют *коэффициентом пропускания*. Как и коэффициент отражения, он является безразмерной величиной.

Все оптические коэффициенты являются функциями длины волны падающего излучения. Зависимость коэффициента поглощения от длины волны падающего света $\alpha(\lambda)$ или от энергии $\alpha(h\nu)$ называют *спектром поглощения* вещества. Зависимость $R(\lambda)$ или $R(h\nu)$ называют *спектром отражения*.

12.3. ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА КРИСТАЛЛАМИ

При поглощении света твердыми телами энергия фотонов превращается в другие виды энергии. Она может идти на изменение энергетического состояния свободных или связанных с атомами электронов, а также на изменение колебательной энергии атомов. Поглощение обусловлено, в основном, действием следующих механизмов:

1) межзонных электронных переходов из валентной зоны в зону проводимости. Связанное с этим механизмом поглощение получило название *собственного*, или *фундаментального*;

2) переходов, связанных с участием экситонных состояний (*экситонное поглощение*);

3) переходов электронов или дырок внутри соответствующих разрешенных зон, т. е. переходов, связанных с наличием свободных носителей заряда. Данное поглощение называют *поглощением свободными носителями заряда*;

4) переходов с участием примесных состояний (*примесное поглощение*);

5) поглощением энергии световой волны колебаниями кристаллической решетки (*решеточное, или фононное поглощение*).

Выше было отмечено, что коэффициент поглощения $\alpha(\lambda)$ имеет смысл вероятности поглощения фотона с длиной волны λ на единичной длине образца. Если в кристалле действуют несколько механизмов поглощения и они независимы друг от друга, то полная вероятность поглощения выражается соотношением

$$\alpha(\lambda) = \sum_i \alpha_i(\lambda). \quad (12.8)$$

Таким образом, полный спектр поглощения твердого тела складывается из спектров поглощения, связанных с действием различных механизмов. В разных спектральных интервалах преобладают те или иные механизмы поглощения.

Ясно, что при взаимодействии света с электронами твердого тела должны выполняться законы сохранения энергии и импульса. Требование выполнения этих законов приводит к тому, что почти во всех механизмах поглощения света, связанных с различными электронными (или дырочными) переходами, принимают участие фононы. Это происходит потому, что значительное изменение импульса электронов в некоторых переходах не может быть обусловлено малыми импульсами фотонов, поглощенных при этих переходах. Это изменение импульса достигается за счет участия в процессе поглощения фононов, которые могут иметь достаточно большой импульс.

Рассмотрим более подробно различные механизмы поглощения света на примере полупроводников.

Собственное поглощение. Оно связано с переходами электронов из валентной зоны в зону проводимости. Выше уже отмечалось, что в идеальном полупроводнике при $T=0$ К валентная зона заполнена электронами полностью, так что переходы электронов в этой же зоне невозможны. Единственно возможным процессом здесь является поглощение фотона с энергией, достаточной для переброса электронов через запрещенную зону. В результате этого в зоне проводимости появляется свободный электрон, а в валентной зоне — дырка. Если к кристаллу приложить электрическое поле, то образовавшиеся в результате поглощения света свободные носители заряда приходят в движение, т. е. возникает фотопроводимость. Таким образом, для фотонов с энергией $h\nu < E_g$ полупроводник прозрачен (т. е. фотоны не поглощаются). В области малых длин волн (т. е. больших $h\nu$) имеет место сплошной спектр интенсивного поглощения, ограниченный более или менее крутым *краем поглощения* при $h\nu < E_g$. Для большинства полупроводников этот край находится в инфракрасной области спектра. В зави-

симости от структуры энергетических зон межзонное поглощение может быть связано с *прямыми* или *непрямыми* оптическими переходами.

При обсуждении эффекта Ганна мы уже отмечали, что структура энергетических зон в полупроводниках может быть весьма сложной. Рассмотрим в качестве примера зонные структуры, изображенные на рис. 12.2. На рис. 12.2, а

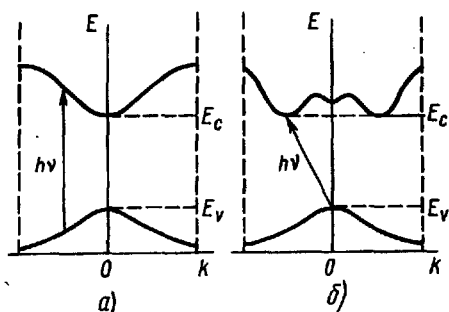


Рис. 12.2. Прямые и непрямые оптические переходы

а показана структура, для которой минимум энергии в зоне проводимости, характеризуемый волновым вектором \vec{k}_{\min} , и максимум энергии в валентной зоне, определяемый волновым вектором \vec{k}_{\max} , расположены в одной и той же точке зоны Бриллюэна (в точке $\vec{k}=0$), т. е. $\vec{k}_{\min}=\vec{k}_{\max}$. Такое построение зон имеет антимонид индия. В большинстве полупроводников экстремумы валентной зоны и зоны проводимости расположены при различных значениях волнового вектора \vec{k} , т. е. $\vec{k}_{\min} \neq \vec{k}_{\max}$ (рис. 12.2, б). Подобная зонная структура имеет место в германии, кремнии, арсениде галлия и других полупроводниках.

Пусть границы энергетических зон в k -пространстве соответствуют рис. 12,2, а. В этом случае переходы электронов через запрещенную зону происходят прежде всего между энергетическими состояниями, соответствующими экстремумам разрешенных зон, т. е. при значениях волнового вектора \vec{k} или квазиимпульса \vec{P} , близких к нулю. Для переходов должно выполняться квантово-механическое правило отбора:

$$\vec{k}' - \vec{k} = \vec{k}_\Phi, \quad (12.9)$$

где \vec{k} и \vec{k}' — волновые векторы электрона в начальном и конечном состояниях; \vec{k}_Φ — волновой вектор фотона. Поскольку для излучения с длиной волны порядка 1 мкм или больше значение \vec{k}_Φ весьма мало по сравнению с \vec{k} , правило отбора принимает вид

$$\vec{k}' = \vec{k} \quad (12.10)$$

или

$$\vec{p}' = \vec{p}. \quad (12.11)$$

Эти соотношения показывают, что электроны с определенным волновым вектором в процессе взаимодействия с фотонами переходят в состояния, расположенные в более высокой зоне, и при этом волновой вектор (или квазиимпульс) сохраняется. Такие переходы получили название *прямых* или *вертикальных*. Для полупроводника, имеющего энергетические зоны, подобные изображенным на рис. 12.2, а, поглощение должно быть сильным при $h\nu > E_g$ и достаточно резко спадать при $h\nu < E_g$.

Расчеты показывают, что для прямых разрешенных переходов зависимость коэффициента поглощения от энергии фотонов имеет вид

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (12.12)$$

где A — некоторый коэффициент. Это соотношение выполняется в ограниченной области изменения $(h\nu - E_g)$. Зависимость α^2 от $h\nu$ в некотором интервале $h\nu$ является линейной (рис. 12.3). По точке пересечения прямой $\alpha^2(h\nu)$ с осью $h\nu$ можно определить ширину запрещенной зоны E_g для прямых переходов.

Из формулы (12.12) видно, что в случае прямых переходов не должно быть поглощения фотонов с энергией меньше E_g . Поэтому край собственного поглощения должен быть очень резким. Действительно, это имеет место, например, у очень чистых монокристаллов антимонида индия.

В полупроводниках, имеющих сложные энергетические зоны (рис. 12.2, б), возможны не только прямые переходы, но и пе-

реходы, для которых $\vec{k}' - \vec{k} \neq 0$. Они получили название *непрямых переходов*. В случае непрямых переходов требуется участие фононов, обеспечивающих сохранение квазиимпульса при изменении волнового вектора электрона. В процессе оптического поглощения фононы могут поглощаться или испускаться. Правило отбора в этом случае имеет вид

$$\vec{k}' - \vec{k} = \pm \vec{q}. \quad (12.13)$$

Рис. 12.3. Зависимость квадрата коэффициента поглощения от энергии фотона при прямых переходах

Энергия фотона, необходимая для перевода электрона через запрещенную зону, составляет $h\nu \geq E_g + E_\phi$ при испускании фонона с энергией E_ϕ и

$h\nu \geq E_g - E_\Phi$ при поглощении фонона.

Вероятность не прямых переходов значительно меньше вероятности прямых переходов, поскольку в них участвует большее число частиц (электрон, фотон, фонон). Поэтому поглощение, обусловленное непрямыми переходами, является более слабым, чем поглощение, связанное с прямыми переходами.

Спектральная зависимость коэффициента поглощения для не прямых переходов определяется выражением

$$\alpha(h\nu) = B(h\nu - E_g \pm E_\Phi)^2. \quad (12.14)$$

где B — некоторый коэффициент, в который в качестве множителя входит функция распределения фононов:

$$N_\Phi = \frac{1}{\frac{E_\Phi}{k_B T} - 1}. \quad (12.15)$$

Если процесс происходит с поглощением фонона, то (12.14) с учетом (12.15) приобретает вид

$$\alpha(h\nu) = \frac{c(h\nu - E_g + E_\Phi)^2}{\frac{E_\Phi}{k_B T} - 1} \quad (12.16)$$

для $h\nu > E_g - E_\Phi$. Коэффициент поглощения в случае испускания фонона

$$\alpha(h\nu) = \frac{c(h\nu - E_g - E_\Phi)^2}{1 - e^{-\frac{E_\Phi}{k_B T}}} \quad (12.17)$$

(для $h\nu > E_g + E_\Phi$), поскольку вероятность испускания фонона пропорциональна $N_\Phi + 1$.

Экситонное поглощение. До сих пор мы рассматривали поглощение света, приводящее к образованию свободных электронов и дырок. Однако возможен и другой механизм поглощения, при котором электрон валентной зоны переводится в возбужденное состояние, но остается связанным с образовавшейся дыркой в водородоподобном состоянии. Энергия образования такого возбужденного состояния, называемого *экситоном*, меньше ширины запрещенной зоны, поскольку последняя есть не что иное как минимальная энергия, требуемая для создания разделенной пары. Экситон может перемещаться в кристалле, но фотопроводимость при этом не возникает, так как электрон и дырка движутся вместе. Экситоны могут достаточно легко возникать в диэлектриках, так как в них кулоновское притяжение электрона и дырки значительно. В полупроводниках это

притяжение мало и поэтому энергия связи экситона также мала. Вследствие этого экситонные орбиты охватывают несколько элементарных ячеек кристалла (радиус орбиты ~ 15 нм). В металлах экситонное поглощение очень маловероятно.

Экситонные состояния приводят к поглощению на длинноволновой стороне края поглощения. Экситонным линиям поглощения соответствуют значения энергии фотонов

$$h\nu = E_g - \frac{E_{ex}}{m^2}, \quad m=1, 2, 3, \dots, \quad (12.18)$$

где E_{ex} — энергия связи экситона.

Поглощение свободными носителями. Поглощение фотонов может быть связано с переходами электронов (или дырок) с уровня на уровень в пределах одной и той же разрешенной зоны (рис. 12.4). Поглощение, связанное с этим процессом, наблюдается за краем собственного поглощения при достаточно больших концентрациях носителей заряда в полупроводниках. Оно плавно возрастает с длиной волны вплоть до очень больших длин волн (~ 100 мкм). Коэффициент поглощения для данной длины волны в этом случае пропорционален концентрации основных носителей заряда. Такое поглощение получило название *неселективного*.

Рассматриваемые внутрizonные переходы происходят с нарушением правил отбора. Они осуществляются, либо когда наряду с поглощением фотона происходит поглощение или испускание фонона, либо когда имеется рассеяние носителей на ионизированных примесях. Это обусловлено законом сохранения импульса. Расчеты показывают, что коэффициент поглощения свободными носителями заряда определяется проводимостью вещества:

$$\alpha = \frac{\sigma}{c \epsilon_0 n}. \quad (12.19)$$

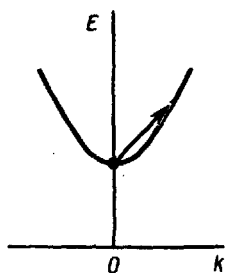


Рис. 12.4. Переход свободного электрона в пределах зоны проводимости

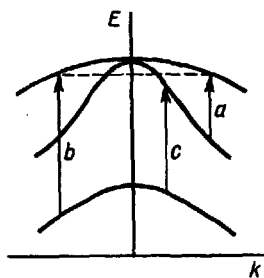


Рис. 12.5. Структура валентных подзон и внутрizonные переходы

Здесь c — скорость света в вакууме; n — показатель преломления среды.

Проводимость вещества зависит от времени релаксации τ , которое определяется механизмом рассеяния. Таким образом, на коэффициент поглощения свободными носителями заряда оказывают влияние механизмы рассеяния. Действительно, в полупроводниках рассеяние акустическими фононами приводит к поглощению, меняющемуся как $\lambda^{1.5}$, рассеяние на оптических фононах дает зависимость $\lambda^{2.5}$, а рассеяние ионизованными примесями — $\lambda^{3.5}$. Если в веществе имеют место все три типа рассеяния, то коэффициент поглощения свободными носителями равен сумме трех членов:

$$\alpha(\lambda) = A\lambda^{1.5} + B\lambda^{2.5} + C\lambda^{3.5}, \quad (12.20)$$

где A, B, C — константы.

Кроме неселективного может наблюдаться также и *селективное* поглощение свободными носителями. Оно приводит к возникновению сравнительно узких полос поглощения.

Валентная зона большинства полупроводников состоит из трех подзон, разделенных за счет спин-орбитального взаимодействия (рис. 12.5). Поэтому в полупроводниках, где вершина валентной зоны занята дырками, возможны три типа переходов, связанных с поглощением фотонов. На рис. 12.5 они изображены стрелками a, b, c . Для таких прямых переходов выполняются правила отбора.

Примесное поглощение наблюдается в полупроводниках и диэлектриках, содержащих примесные атомы. В этом случае поглощение света связано с возбуждением примесных центров или с их ионизацией. Например, в материале n -типа электроны с донорных уровней могут быть возбуждены в зону проводимости. Если доноры (или акцепторы) вносят в запрещенную зону мелкие уровни, то наблюдать примесное поглощение можно лишь при достаточно низких температурах. Действительно, в области высоких температур все эти уровни ионизованы за счет термического возбуждения. Так как энергия ионизации примесных уровней меньше, чем энергия, требуемая для перевода электронов из валентной зоны в зону проводимости, то полосы примесного поглощения лежат за краем собственного поглощения.

Решеточное поглощение наблюдают в ионных кристаллах или в кристаллах, в которых связь между атомами в какой-то степени является ионной (например, в бинарных полупроводниках InSb , GaAs и т. д.). Такие кристаллы можно рассматривать как набор электрических диполей. Эти диполи могут поглощать энергию электромагнитного (светового) излучения. Наиболее сильным поглощение будет тогда, когда частота излучения равна частоте собственных колебаний диполей. Поглоще-

ние света, связанное с возбуждением колебаний кристаллической решетки, называют решеточным. Решеточное поглощение наблюдают в далекой инфракрасной области спектра.

Закон сохранения квазиимпульса требует участия фононов в решеточном поглощении. Действительно, поглощаться могут только такие фотоны, импульс которых равен квазиимпульсу фононов. Импульс фотона $\frac{h}{\lambda}$ пренебрежимо мал по сравнению с квазиимпульсом фонона, который может достигать значения $\frac{h}{a}$. Закон сохранения квазиимпульса выполняется только в случае, если испущены два или более фонона. Все это приводит к весьма сложной структуре спектра решеточного поглощения.

Поглощение света кристаллами определяет окраску последних. Например, многие диэлектрики при комнатной температуре оптически прозрачны. Эта прозрачность обусловлена отсутствием в них электронных или колебательных переходов в видимой области спектра. Видимая область простирается от 740 до 360 нм, что соответствует интервалу энергий от 1,7 до 3,5 эВ. Этой энергии излучения недостаточно для перевода электронов из валентной зоны в зону проводимости (если ширина запрещенной зоны больше 3,5 эВ). Так, например, чистые кристаллы алмаза, имеющие ширину запрещенной зоны 5,2 эВ, являются прозрачными. Однако если в алмаз ввести примеси или дефекты, он становится окрашенным. То же самое можно сказать и о корунде Al_2O_3 , у которого ширина запрещенной зоны 7 эВ. Так, например, Al_2O_3 , содержащий около 0,5% примеси Cr^{3+} (рубин), становится окрашенным. Его окраска связана с поглощением света примесью хрома. Окраска щелочно-галогидных кристаллов, как отмечалось выше, может быть обусловлена поглощением, связанным с F -центрами.

Изучение спектров поглощения дает обширную информацию о структуре энергетических зон твердых тел, примесных и дефектных состояниях, колебаниях решетки.

12.4. РЕКОМБИНАЦИОННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Излучение света твердыми телами, находящимися в возбужденном состоянии, обнаружено уже давно. Так, в 1907 г. Раунд наблюдал испускание света карбидом кремния, обусловленное рекомбинацией электронов и дырок. Свечение в точке контакта металлического острия с кристаллом карбида кремния обнаружил советский физик О. В. Лосев (1923) при исследовании свойств кристаллических детекторов.

Свечение твердых тел можно получить, если возбуждать их