

18. Климов В В, Дюклуа М, Летохов В С *Квантовая электроника*. **31** 569 (2001)
19. Wylie J M, Sipe J E *Phys. Rev. A* **30** 1185 (1984); **32** 2030 (1985)
20. Dung H T, Knöll L, Welsch D-G *Phys. Rev. A* **62** 053804 (2000)
21. Knoll L, Scheel S, Welsch D-G, quant-ph/0006121 (v1)
22. Amos R M, Barnes W L *Phys. Rev. B* **55** 7249 (1997)
23. Drexhage K H, in *Progress in Optics* Vol. 12 (Ed. E Wolf) (Amsterdam: North-Holland, 1974) p. 165
24. Chew H J. *Chem. Phys.* **87** 1355 (1987)
25. Chew H *Phys. Rev. A* **38** 3410 (1988)
26. Klimov V V, Ducloy M, Letokhov V S *J. Mod. Opt.* **43** 549 (1996)
27. Klimov V V, Ducloy M, Letokhov V S *J. Mod. Opt.* **43** 2251 (1996)
28. Klimov V V, Ducloy M, Letokhov V S *Phys. Rev. A* **59** 2996 (1999)
29. Schniepp H, Sandoghdar V *Phys. Rev. Lett.* **89** 257403 (2002)
30. Klimov V V, Ducloy M *Phys. Rev. A* **62** 043818 (2000)
31. Żakowicz W, Janowicz M *Phys. Rev. A* **62** 013820 (2000)
32. Klimov V V, Ducloy M "Spontaneous emission rate of an excited atom placed near a nanofiber", physics/026048 *Phys. Rev. A* (submitted)
33. Климов В В *Спонтанное излучение атома вблизи нанотверстия* (будет опубликовано)
34. Klimov V V, Ducloy M, Letokhov V S *Eur. Phys. J. D* **20** 133 (2002)
35. Klimov V V, Ducloy M, Letokhov V S *Chem. Phys. Lett.* **358** 192 (2002)
36. Климов В В *Письма в ЖЭТФ* **68** 610 (1998)
37. Климов В В, Первенцев Я А *Квантовая электроника*. **29** 9 (1999)
38. Klimov V V, Letokhov V S *Chem. Phys. Lett.* **301** 441 (1999)
39. Klimov V V, Letokhov V S *Phys. Rev. A* **54** 4408 (1996)

PACS numbers: 71.20.Nr, 73.20.–r

Электронные свойства узкощелевых полупроводников типа IV – VI

Б.А. Волков

1. Модель зонного спектра полупроводников типа IV – VI в приближении сильной связи

Полупроводники типа IV – VI представляют собой соединения элементов IV группы (металлы Pb, Sn, Ge) и халькогенидов (Te, Se, S)¹. Они кристаллизуются в структуре типа NaCl. В идеальном отношении оказывается существенной близость электронных спектров и кристаллических структур соединений IV – VI и полуметаллов группы висмута. В полупроводниках IV – VI, как и в кристаллах элементов V группы, на один атом в среднем приходится по три р-электрона. Два s-электрона формируют глубокие узкие зоны и участия в актуальных валентных связях практически не принимают. Поэтому валентные зоны и зоны проводимости следует строить из р-орбиталей (p_x , p_y , p_z), кубическая симметрия которых отражает кубическую структуру связей в IV – VI соединениях. Если бы атомы металла и халькогена сделать химически одинаковыми, то их ГЦК-решетка превратилась бы в простую кубическую с нечетным (три) числом электронов на ячейку. Согласно теореме Латтинджера такая структура должна быть металлом. Из подобной прафазы исходили Абрикосов и Фальковский [6] при объяснении полуметаллического характера спектра висмута, ромбоэдрическую решетку которого можно рассматривать как слабо искаженную простую кубическую.

¹ Подробное описание моих с коллегами (как теоретиками, так и экспериментаторами) работ можно найти в обзорах [1 – 5] и ряде не вошедших в эти обзоры оригинальных статей [6 – 10], в которых рассмотрены результаты исследования диэлектрических и магнитных свойств IV – VI полупроводников.

Аналогичным образом удобно поступить и при построении электронного спектра IV – VI полупроводников, вводя в гамильтониан прафазы потенциал ионности, описывающий различие атомов металла и халькогена. Этот потенциал удваивает период простой кубической решетки, в результате чего в новой (ГЦК) ячейке оказывается четное число электронов ($3 \times 2 = 6$) и спектр становится диэлектрическим. По порядку величины потенциал ионности близок к разности потенциалов ионизации атомов металла и халькогена.

Для определения спектра прафазы удобно использовать приближение сильной связи, учитывая интеграл перекрытия только между ближайшими соседями. Тогда в силу симметрии этот интеграл будет отличен от нуля лишь для одноименных атомных р-орбиталей, а спектр прафазы будет состоять из трех одномерных ветвей. Каждая из этих ветвей будет заполнена только наполовину, и тогда поверхность Ферми прафазы примет вид пространственного креста. Не связанное с симметрией вырождение одномерного спектра прафазы снимается его взаимодействием с глубокими s-орбиталями и внутриатомным спин-орбитальным взаимодействием. При этом возникает сложная поверхность Ферми, состоящая из трех частей. В центре зоны Бриллюэна прафазы располагается дырочная поверхность, близкая по форме к кубу, а в вершинах имеются электронные карманы, суммарный объем которых равен объему дырочной поверхности. Кроме того, есть еще открытая поверхность Ферми. Все эти поверхности нигде не пересекаются. В результате введения ионности вся поверхность Ферми закрывается щелью, и возникает реальный полупроводниковый спектр IV – VI соединений. Описанный здесь генезис электронного спектра полупроводников IV – VI позволяет, кстати, понять, почему в них наиболее узкая щель в спектре IV – VI находится именно вблизи L-точек зоны Бриллюэна для ГЦК-решетки. Это происходит просто потому, что в них все поверхности Ферми прафазы подходят наиболее близко друг к другу.

В заключение этого раздела надо заметить, что родство между полуметаллами V группы и полупроводниками IV – VI состоит не только в спектре прафазы, но и в наблюдаемых в некоторых IV – VI полупроводниках (GeTe, SnTe) структурных превращениях из кубической фазы в ромбоэдрическую (сегнетоэлектрическую), полностью подобную структуре висмута. Это происходит, когда потенциал ионности достаточно мал, чтобы препятствовать деформации решетки вдоль тригональной оси.

2. Диэлектрические и магнитные свойства IV – VI полупроводников

Известно, что полупроводники типа IV – VI обладают аномально большими значениями диэлектрических проницаемостей как высокочастотной (ϵ_∞), так и статической (ϵ_0). Под ϵ_∞ здесь понимается проницаемость на частотах, больших всех фононных частот, но существенно меньших средней щели ионности. Наличием узкой щели вблизи L-точек можно пренебречь из-за малости соответствующего им фазового объема, тогда как фазовый объем, соответствующий переходам через среднюю щель ионности, равен объему самой зоны Бриллюэна. Вычисления [7] проводились с учетом эффектов локального поля и обменной поправки к вершинам.

Существенно, что, как это следует из расчетов спектров IV–VI в приближении сильной связи, симметрии волновых функций вблизи верхнего и нижнего краев средней щели ионности противоположны. Состояния у верхнего края сформированы из атомных функций металла и потому нечетны, а состояния у нижнего края построены из атомных функций халькогена, т.е. являются четными. Результаты вычислений показали, что в кубической фазе поправки на локальное поле отсутствуют, тогда как в ромбоэдрической они не равны нулю, а пропорциональны квадрату параметра ромбоэдричности, что приводит к падению величины ε_∞ с изломом в точке фазового перехода.

В работе [8] вычислены статическая диэлектрическая проницаемость и эффективный заряд Z^* . Основная идея расчета состояла в том, что сначала определялась поляризация кристалла при фиксированных смещениях подрешеток металла и халькогена с учетом изменения электронных волновых функций, а затем по поляризации находились статическая диэлектрическая проницаемость и эффективный заряд Z^* . Оказалось, что величина эффективного заряда растет с уменьшением степени ионности. Это явление обусловлено увеличением плеча диполя, возникающего при смещении подрешеток в электронной системе кристалла. Показано, что при значениях $Z^* \geq 8$ кристалл становится структурно неустойчивым относительно перехода в ромбоэдрическую фазу.

Изучение магнитных свойств полупроводников IV–VI показало, что все они диамагнитны, причем их диамагнетизм сравним с диамагнетизмом висмута. В работе [9] была рассчитана магнитная восприимчивость IV–VI полупроводников по теории линейного отклика в калибровочно-инвариантной форме без привлечения представления об уровнях Ландау. Оказалось, что основной диамагнитный вклад формируется в окрестности узкой щели в L-точках и обусловлен только межзонными переходами. Этот вклад характеризуется логарифмической расходимостью при стремлении узкой щели к нулю. Наличие свободных носителей приводит к уменьшению диамагнетизма, так как обрезает логарифмическую расходимость на уровне Ферми этих носителей, отчитываемого от краев узкой щели в L-точке. Определена также температурная зависимость этой восприимчивости.

3. Спектры и электрическая активность точечных дефектов в IV–VI полупроводниках

Модель электронного спектра полупроводников IV–VI в приближении сильной связи позволяет легко найти электронный спектр узельных точечных дефектов в этих полупроводниках и их зарядовые состояния. В частности, речь идет о вакансиях металла или халькогена. Основная идея метода заключается в том, что к гамилтониану идеального кристалла в соответствующем узле решетки добавляется потенциал дефекта и вычитается потенциал ранее находившегося там атома основной решетки. Для вакансии эта процедура сводится просто к вычитанию потенциала ранее находившегося там атома, что создает в этом узле отталкивательный потенциал. Другим упрощением задачи служит тот факт, что этот потенциал в силу короткодействия содержит все фурье-компоненты, т.е. охватывает всю зону Бриллюэна. А тогда, как и при вычислении электронной диэлектрической проницаемости, можно пренебречь узкой щелью в окрестности L-точки в силу малости соответствующего

фазового объема и перейти к квазиодномерному гамилтониану со средней щелью ионности. Надо лишь помнить, что, если локальный уровень дефекта попадает в область разрешенного спектра около L-точек, он становится резонансным.

Теперь нетрудно определить положение вакансионных уровней, если вспомнить сказанное ранее о симметрии состояний у дна и потолка средней щели ионности, а именно, что состояния у потолка средней щели построены из атомных орбиталей металла, а состояние дна — из орбиталей халькогена. Поэтому появление вакансии металла не может отщепить уровень от потолка заполненной зоны внутри щели ионности, тогда как вакансия халькогена отщепляет три таких состояния (без учета спина). Этот факт и объясняет электрическую активность вакансий. Так как при образовании вакансии металла из системы вместе с атомом металла уходят два р-электрона, а число заполненных состояний не меняется, в системе возникают две дырки. Следовательно, вакансия металла оказывается двухзарядным акцептором. Иначе обстоит дело с вакансией халькогена. С атомом халькогена из системы уходят четыре р-электрона, но от заполненных состояний отщепляются с учетом спина шесть уровней. В результате в системе остаются два "бесхозных" электрона, которые вынуждены занять состояния в ранее пустых зонах. Таким образом вакансия халькогена оказывается двухзарядным донором.

4. Свойства примесей элементов III группы (Ga, In, Te) в IV–VI полупроводниках

Еще более оригинальным поведением в IV–VI полупроводниках отличаются узельные примеси элементов III группы. В зависимости от положения уровня Ферми в кристаллах полупроводника эти примеси могут проявлять как донорные, так и акцепторные свойства. Если уровень Ферми лежит достаточно низко, то они — доноры, если высоко, то они — акцепторы. Для объяснения этого явления уже недостаточно учета только р-состояний элементов III группы — необходимо включить в описание и их s-состояния. В изолированной атомной конфигурации элементы III группы имеют два электрона в s-оболочке и один в р-оболочке. Но из химии давно известно, что в соединениях элементы III группы могут быть не только одновалентными, но и двух- и трехвалентными. Так, существуют три соединения индия: InCl , InCl_2 и InCl_3 , при этом соединение InCl_2 неустойчиво относительно распада на одновалентное InCl и трехвалентное InCl_3 . Качественно такое поведение можно объяснить следующим образом. В одновалентном состоянии s-оболочка полностью заполнена и не принимает участия в образовании химической связи. В двух- и трехвалентных состояниях эта оболочка должна быть распарена, иными словами, один и два электрона должны перейти в р-подобные состояния. Но если из s-оболочки уйдет на связи только один электрон, то оставшийся в ней один электрон окажется неспаренным (возможно, будет проявлять парамагнитное поведение), что, в принципе, невыгодно с точки зрения энергии связи. Поэтому в образовании химических связей должны принять участие все три электрона.

Чтобы перенести эти рассуждения на случай примеси индия в полупроводниках типа IV–VI, где она занимает узлы металла, необходимо учесть возможность перехода

электронов из заполненной s -оболочки индия в зонные r -состояния. Этот процесс выгоден с точки зрения полной энергии кристалла при достаточно низком значении энергии Ферми зонных электронов, причем на уровень Ферми должны будут перейти сразу оба s -электрона, поскольку плотность состояний на уровне Ферми всегда достаточна. Таким образом, при "низких" значениях уровня Ферми примесь индия поставит в зоны сразу три электрона, тогда как металл поставлял лишь два. Другими словами, в этом случае индий будет вести себя как однозарядный донор. Но всему хорошему бывает конец. С увеличением числа таких доноров будет расти и уровень Ферми, что сделает переход примеси в трехвалентное состояние невыгодным. Часть электронов должна остаться на s -оболочке примеси, а в такой конфигурации в зонах будет присутствовать лишь один r -электрон, тогда как металл всегда поставлял в зоны два r -электрона. Таким образом, индий при достижении некоторого критического значения уровня Ферми будет проявлять свойства однозарядного акцептора. Это явление приводит к стабилизации (пиннингу) уровня Ферми при увеличении концентрации примеси индия. Важно еще заметить, что реально процесс перехода донора в акцептор должен обязательно идти через промежуточное состояние, поскольку в природе нет полей, позволяющих произвести сразу двухэлектронные переходы. Таким промежуточным состоянием является двухвалентное состояние примеси индия, которое может реализоваться только как возбужденное. По этой причине в системе возникает "потенциальный" барьер, что при достаточно низких температурах приводит к явлению долговременных релаксаций неравновесных носителей.

5. Спектры инверсных гетероконтактов между IV – VI полупроводниками различного химического состава

Теперь несколько слов о так называемых инверсных контактах. Эксперимент и зонные вычисления показывают, что при изменении химического состава или при давлении в окрестности узкой щели вблизи L -точек возможна инверсия зонных термов, когда при прохождении запрещенной зоны в L -точках через нуль симметрия электронных термов у потолка и дна зон меняется на обратную (четные состояния дна зоны проводимости становятся нечетными, и наоборот). Можно показать, что если создать контакт двух таких полупроводников с противоположными четностями, то на границе их раздела независимо от того, является переход плавным или резким, возникают связанные электронные состояния. Необходимо лишь, чтобы разность работ выхода слева и справа от контакта была меньше соответствующих ширин щелей. Математически это явление обусловлено суперсимметрией задачи и обнаруживается в виде появляющейся нулевой моды. Спектр этих связанных состояний не вырожден по "спину" в плоскости контакта и подобен спектру уравнения Вейля для нейтрино.

Список литературы

1. Pankratov O A, Volkov B A *Sov. Sci. Reviews Sect. A Phys. Rev.* (Ed. I M Khalatnikov) **9** 355 (1987)
2. Volkov B A, Pankratov O A, in *Landau Level Spectroscopy* (Modern Problems in Condensed Matter Sciences, Vol. 27, Eds G Landwehr, E I Rashba) (Amsterdam: North-Holland, 1991)
3. Волков Б А, Идлис Б Г, Усманов М Ш *УФН* **165** 799 (1995)
4. Волков Б А, Рябова Л И, Хохлов Д Р *УФН* **172** 875 (2002)

5. Volkov B A, in *Lead Chalcogenides: Physics and Applications* (Optoelectronic Properties of Semiconductors and Superlattices, Vol. 18, Ed. D Khokhlov) (New York: Taylor & Francis, 2003)
6. Абрикосов А А, Фальковский Л А *ЖЭТФ* **43** 1089 (1962)
7. Волков Б А, Кушнир В П, Панкратов О А *ФТТ* **24** 415 (1982)
8. Волков Б А, Кушнир В П *ФТТ* **25** 1803 (1983)
9. Волков Б А, Ручайский О М *ФТТ* **40** 57 (1998)

PACS numbers: 42.55.Px, **42.60.** – v

Новые схемы полупроводниковых лазеров и освоение терагерцового диапазона

А.А. Белянин, Д. Демпе, В.В. Кочаровский, Вл.В. Кочаровский, Д.С. Пестов, М.О. Скалли
 Благодаря успехам квантовой и классической электроники и радиотехники в настоящее время реализована эффективная генерация когерентного электромагнитного излучения в широком диапазоне частот — от петагерц (ультрафиолет) до килогерц (сверхдлинные волны). Продвижение в жесткий ультрафиолетовый и мягкий рентгеновский диапазон (выше 10^{16} Гц) сдерживается малым спонтанным временем жизни разрешенных переходов в атомных системах, обратно пропорциональным кубу частоты и попадающим в область пико- или фемтосекунд. При этом неизбежными ограничивающими факторами оказываются чрезмерная мощность требуемой накачки либо необходимость использования низкоэффективных запрещенных переходов.

Подобные ограничения не имеют принципиального характера для терагерцового диапазона, отвечающего частотам $\omega/2\pi$ от 0,5–1 ТГц до 10–20 ТГц, т.е. длинам волн λ от 600–300 мкм до 30–15 мкм. Тем не менее именно этот диапазон, находящийся на стыке СВЧ-электроники и лазерной физики, осваивается с особым трудом [1–4]. По разным причинам здесь не работают ни методы вакуумной и классической твердотельной электроники (так, субмиллиметровые ЛБВ и ЛОВ [3] сопряжены с проблемами малой эффективности катодов, сложного согласования электронного пучка с замедляющей системой и больших потерь в вакуумных волноводах, а привлечение плазменных неустойчивостей при баллистическом транспорте в полупроводниках требует пока недостижимого качества субмикронных полевых транзисторов [5]), ни стандартные схемы квантовой электроники (так, для молекулярных (пучковых) мазеров требуется сильное охлаждение и трудно реализуемые высокодобротные микрорезонаторы, а в газоразрядных лазерах инверсия на вращательных переходах, достаточная для генерации, достигается лишь для ограниченного числа линий [4]). Попытки возбуждения короткими (фемтосекундными) оптическими импульсами терагерцовых колебаний в холодной плазме, в том числе полупроводниковой, или в дипольных антеннах-фотопроводниках ограничиваются слишком малой эффективностью ($< 10^{-4}$) соответствующих процессов "оптического детектирования" [6–8]. В целом доступные источники когерентного терагерцового излучения являются маломощными (от нано- до микроватт, иногда — до ватт), плохо перестраиваемыми и фактически покрываемыми лишь отдельные узкие полосы частот. (Речь не идет, конечно, об уникальных и дорогостоящих установ-