

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**ПОГЛОЩЕНИЕ ИНФРАКРАСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
В ПОЛУПРОВОДНИКАХ****Н. И. Фанъ^{*})****СОДЕРЖАНИЕ**

§ 1. Введение	315
§ 2. Теория	317
§ 3. Методы измерений	329
§ 4. Германий и кремний	331
§ 5. Сурьмянистый индий	347
§ 6. Теллур	353
Цитированная литература	358

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

Изучая поглощение инфракрасного излучения в полупроводнике, можно получить важные сведения о последнем. В свою очередь полупроводниковые материалы удобны для таких исследований, поскольку можно приготовить образцы со свойствами, меняющимися в широком интервале; например, электропроводность можно изменять, вводя небольшие количества примеси или варьируя температуру. Поэтому, изучая различные образцы в разных условиях, можно сопоставить свойства полупроводников по отношению к инфракрасному излучению с другими их свойствами. Большой интерес к полупроводниковым материалам, стимулируемый отчасти их практическим применением, вызвал обширные исследования, и измерения поглощения инфракрасного излучения стали существенной частью этих работ.

Для объяснения оптических свойств вещества следует рассмотреть строение его электронных энергетических зон. Волновые функции электронов в поле периодического потенциала кристалла, согласно Блоху, можно записать в виде произведения плоской волны с волновым вектором \mathbf{k} и модулирующей функции u_{km} , обладающей периодичностью кристаллической решетки:

$$\psi_{km} = e^{ikr} u_{km}(\mathbf{r}). \quad (1,1)$$

Каждая волновая функция соответствует некоторой энергии $E_m(\mathbf{k})$. Индекс m относится к различным волновым функциям или энергиям, которые соответствуют одному и тому же значению \mathbf{k} . Уровни энергии, соответствующие различным значениям \mathbf{k} , но имеющие одинаковый индекс m , образуют m -ю энергетическую зону. Все различные решения

^{*}) Fan N. Y., Infra-red absorption in semiconductors; Reports on progress in physics, XIX, 107—155 (1956).

можно получить, изменения \mathbf{k} внутри интервала

$$-\pi < ka_i < \pi, \quad (1,2)$$

где $\mathbf{a}_i (i=1, 2, 3)$ — три вектора элементарной ячейки. Значения \mathbf{k} являются дискретными, и число различных значений внутри этого интервала равно числу элементарных ячеек в кристалле. Согласно принципу Паули, с учетом двух возможных ориентаций спина, максимальное число электронов в каждой энергетической зоне равно удвоенному числу элементарных ячеек.

Количество электронов в полупроводнике как раз достаточно, чтобы заполнить определенное число энергетических зон. Самая верхняя зона, которая может быть заполнена, называется валентной зоной, так как она занята валентными электронами. Выше валентной запрещенной зоны находится зона проводимости, отделенная от валентной запрещенной зоны энергией, ширина которой E_G является фундаментальной характеристикой полупроводника. В зоне проводимости имеется некоторое количество свободных электронов, заброшенных в нее тепловым возбуждением. Имеется также некоторое количество пустых мест или дырок в валентной зоне. Электроны в полностью занятой зоне не дают вклада в электрический ток. Электропроводность полупроводника определяется только электронами проводимости и дырками, которые обычно называются свободными носителями. Произведение концентраций дырок и электронов при любой температуре определяется шириной запрещенной зоны. В собственном полупроводнике, где влияние примесей и дефектов решетки мало, число электронов проводимости равно числу дырок в валентной зоне.

Ширина запрещенной зоны в полупроводнике при обычных температурах много больше kT . Следовательно, концентрация собственных носителей очень мала. Поэтому концентрация носителей чувствительна к небольшим количествам примесей или дефектов в структуре решетки. Эти возмущающие центры в периодическом поле кристалла приводят к появлению локализованных электронных состояний, которым соответствуют дискретные уровни энергии внутри запрещенной зоны. Наличие таких уровней энергии нарушает баланс между концентрациями дырок и электронов. Уровень называется донорным, если он не влияет на равновесие, когда на нем находится электрон. Акцепторный уровень, наоборот, не нарушает равновесия, когда он свободен. Возмущающий центр является донором или акцептором в зависимости от природы его уровней энергии. Известны, однако, случаи, когда возмущающий центр создает и донорный и акцепторный уровни.

Поглощение инфракрасного излучения в полупроводнике в соответствии с механизмом можно разделить на четыре типа: 1) собственное поглощение, 2) поглощение носителями, 3) поглощение, обусловленное локальными состояниями, и 4) поглощение решеткой.

1) Собственное поглощениe. Под этим названием будем понимать поглощение, вызванное переходом валентных электронов через запрещенную зону в зону проводимости. Благодаря этому процессу полупроводники в оптической области спектра непрозрачны и обладают металлическим отражением. Для излучения с достаточно большими длинами волн, когда энергии фотона не хватает для перехода электрона через запрещенную зону, поглощение становится малым, и свет может проходить через толстые образцы. Для большинства полупроводников эта область инфракрасного излучения, и поэтому последнее можно использовать для оценки ширины запрещенной зоны. Однако оптические переходы подчиняются некоторым правилам отбора, и переходы с верхних

уровней валентной зоны на нижний уровень зоны проводимости могут оказаться запрещенными. Поэтому значение ширины запрещенной зоны, найденное по положению края поглощения, может оказаться не совсем правильным.

2) **Поглощение носителями.** Поглощение, вызванное небольшим количеством свободных носителей, можно наблюдать в области инфракрасного излучения за краем собственного поглощения. Оптические переходы между двумя уровнями энергии в одной зоне запрещены правилами отбора. Поэтому свободные электроны могут возбуждаться только в зоны энергии, расположенные над зоной проводимости, а переходы, связанные с наличием дырок, могут быть только из зон, лежащих под валентной зоной. Если расстояния между зонами велики, то такие переходы в области инфракрасного излучения будут невозможны. Тогда поглощение свободными носителями зависит от нарушенной периодической структуры кристалла, вызванной колебаниями решетки, примесями и дефектами решетки. Так как эти же факторы ответственны за электросопротивление вещества, должна существовать корреляция между электрическими свойствами и поглощением носителями. Проблема аналогична задаче о поглощении инфракрасного излучения в металлах. В некоторых кристаллах зона проводимости или валентная зона состоит из нескольких перекрывающихся зон. В таких случаях наблюдается поглощение инфракрасного излучения, вызванное «межзонными» переходами свободных носителей. Изучение этого поглощения дает полезные сведения о структуре энергетических зон.

3) **Локализованные состояния.** Возбуждение может переводить электроны из локальных состояний в зону проводимости или из валентной зоны на локальные состояния. Локализованные электроны и дырки могут также возбуждаться в более высокие локализованные состояния. В первом случае поглощение сопровождается фотопроводимостью, так как возникают свободные носители. Поскольку локальным состояниям соответствуют уровни энергии внутри запрещенной зоны, такие переходы имеют место в инфракрасной области спектра за краем собственного поглощения. Фотопроводимость для света больших длин волн представляет значительный интерес, так как ее можно использовать для детектирования инфракрасного излучения. Вообще изучение поглощения—важный метод для исследования свойств примесных центров и дефектов. Из этих наблюдений можно получить положение уровней энергии и другие интересные сведения.

4) **Поглощение решеткой.** Полосатый спектр поглощения инфракрасного излучения колебаниями решетки можно использовать для определения частот колебаний. Инфракрасное излучение сильно поглощается в ионных кристаллах вследствие поляризации, связанной со смещением ионов. Поэтому интенсивность поглощения может характеризовать степень ионной связи. Слабое поглощение решеткой наблюдалось также и в гомополярных кристаллах. Механизм поглощения в этих случаях представляет интересную проблему.

§ 2. ТЕОРИЯ

2.1. Общие сведения

Оптические свойства материала характеризуются коэффициентом преломления n и показателем поглощения k . Будем рассматривать только немагнитные материалы и предположим, для простоты, что диэлектрическая проницаемость ϵ и проводимость σ —скалярные величины. Это

справедливо для кубических кристаллов. Тогда

$$n^2 - k^2 = \epsilon = 1 + 4\pi\chi, \quad (2,1)$$

$$nk\nu = \sigma. \quad (2,2)$$

Проводимость связана с поглощением энергии, а восприимчивость χ — с поляризацией и равна поляризуемости в отсутствии влияния внутреннего поля. Как электронные переходы, так и колебания атомов дают вклад в проводимость и восприимчивость. Электроны можно разделить на четыре группы: свободные носители, электроны или дырки, локализованные на уровнях дефектов решетки, электроны в валентной зоне и электроны на внутренних оболочках. В области рассматриваемых частот электроны на внутренних оболочках дают малую постоянную поляризуемость, но не вызывают поглощения, и поэтому не дают вклада в проводимость. Влияние свободных носителей мы рассмотрим позже. Поскольку влияние свободных дырок в валентной зоне будет включено в эффект свободных носителей, сейчас рассмотрим вклад, вносимый полностью занятой валентной зоной.

Электроны из заполненной зоны могут переходить в более высокие энергетические зоны. Вероятность перехода между начальным состоянием a и конечным состоянием b определяется матричным элементом $(pA)_{ba}$, где A — вектор-потенциал поля излучения, а p — импульс электрона. Можно показать, используя (1,1), что для электронов в поле периодического потенциала не исчезают только те матричные элементы, у которых волновые векторы удовлетворяют условию

$$\mathbf{k}_a - \mathbf{k}_b = \pm \mathbf{k}_\lambda. \quad (2,3)$$

Это правило отбора соответствует закону сохранения импульса. В рассматриваемой области длин волн волновой вектор излучения k_λ мал, поэтому правило отбора приближенно принимает вид

$$\mathbf{k}_a = \mathbf{k}_b. \quad (2,4)$$

Вклад электронов валентной зоны в восприимчивость и проводимость дается выражением⁴²

$$\begin{aligned} \chi_v &= \frac{e^2}{4\pi^2 m} \sum_j \sum_{\mathbf{k}} \frac{f_{jv\mathbf{k}}}{\nu_{jv\mathbf{k}}^2 - \nu^2} = \\ &= \frac{e^2}{4\pi^2 m} \sum_j \frac{f_{jv\mathbf{k}}}{\nu_{jv\mathbf{k}}^2 - \nu^2} n_v(\nu_{jv\mathbf{k}}) d\nu_{jv\mathbf{k}}, \end{aligned} \quad (2,5)$$

$$\sigma_v = \frac{e^2}{4m} f_{fv}(\nu) n_v(\nu). \quad (2,6)$$

Здесь $\nu_{jv\mathbf{k}}$ — разность энергий между состоянием \mathbf{k} в j -й энергетической зоне и состоянием \mathbf{k} в валентной зоне. Сила осциллятора для перехода между этими двумя уровнями равна

$$f_{jv\mathbf{k}} = \frac{2}{3m\nu_{jv\mathbf{k}}} |\mathbf{p}_{jv\mathbf{k}}|^2. \quad (2,7)$$

Величина $n_v(\nu_{jv\mathbf{k}}) d\nu_{jv\mathbf{k}}$ дает число состояний в валентной зоне на единицу объема, для которых частота перехода лежит в интервале между $\nu_{jv\mathbf{k}}$ и $\nu_{jv\mathbf{k}} + d\nu_{jv\mathbf{k}}$. В результате поглощения электрон переходит с уровня \mathbf{k}

в валентной зоне на уровень \mathbf{k} в j -й зоне. Закон сохранения энергии требует

$$\nu_{jvk} = \nu.$$

Поэтому проводимость σ_v определяется только силой осциллятора и плотностью электронов в состояниях, соответствующих частоте излучения. Вследствие дисперсии возбужденное состояние электрона входит как промежуточное, для которого не требуется выполнения закона сохранения энергии. Поэтому в χ_v входят члены, соответствующие всем значениям ν_{jvk} .

Нижний предел $\hbar\nu_{jvk}$ должен быть равен или больше ширины запрещенной зоны E_G . Для более низких частот $\sigma_v = 0$. Концентрации свободных носителей и дефектов сравнительно малы. Атомные колебания вызывают поглощение только в некоторых областях частот, и поглощение, связанное с ними, мало, исключая кристаллы со значительной ионной связью. Вообще поглощение в полупроводнике становится очень малым, когда $\sigma_v = 0$. Что касается восприимчивости, вклад валентных электронов приближается к постоянному значению χ_{∞} , когда частота становится малой по сравнению с нижним пределом ν_{jvk} . Вклад от свободных и локализованных носителей в инфракрасной области обычно пренебрежимо мал. Когда влияние колебаний решетки мало, как в гомеополярном кристалле, для больших длин волн в области инфракрасного излучения коэффициент преломления приближается к постоянному значению

$$n^2 \approx \epsilon = 1 + 4\pi(\chi_{\infty} + \chi_c). \quad (2,8)$$

Здесь χ_c — вклад от электронов на внутренних оболочках.

2.2. Край поглощения

Вследствие правила отбора (2,4) наименьшая частота для электронных переходов из валентной зоны в зону проводимости соответствует ширине запрещенной зоны только в том случае, если низший уровень зоны проводимости и высший уровень валентной зоны имеют одинаковые волновые векторы \mathbf{k}_0 . Сначала рассмотрим этот простой случай. Предположим для простоты, что $\mathbf{k}_0 = 0$, и что энергию около дна зоны проводимости (E_c) можно записать в виде

$$E(\mathbf{k}) = E_c + \left(\frac{\hbar^2}{2m_e} \right) k^2 \quad (2,9)$$

и вблизи потолка валентной зоны (E_v) — в виде

$$E(\mathbf{k}) = E_v - \left(\frac{\hbar^2}{2m_h} \right) k^2. \quad (2,10)$$

Здесь m_e и m_h — эффективные массы электронов проводимости и дырок соответственно. Тогда вблизи края поглощения имеем:

$$\hbar\nu_{cvk} = E_G + \left(\frac{\hbar^2(m_e + m_h)}{2m_e m_h} \right) k^2 = E_G + \left(\frac{\hbar^2}{2m_r} \right) k^2. \quad (2,11)$$

Из этого выражения получаем число векторов \mathbf{k} , соответствующих области частот от $\hbar\nu$ до $\hbar(\nu + d\nu)$. Умножая на 2, чтобы учесть обе

ориентации спина, находим:

$$n_v(v) dv = \frac{(2m_r)^{3/2}}{\pi\hbar^2} (hv - E_G)^{1/2} dv. \quad (2.12)$$

Используя волновые функции (1.1) с $u(r)$, нормированной на элементарную ячейку, можно показать, что матричный элемент в (2.7) равен

$$\langle \mathbf{p}_{cvk} \rangle = \frac{\hbar}{i} \left[\int u_{kv}^* \operatorname{grad} u_{kc} d\tau - ik \int u_{kc}^* u_{kv} d\tau \right], \quad (2.13)$$

где интегрирование производится по объему элементарной ячейки. Второй член исчезает вследствие ортогональности волновых функций ϕ_{kc} и ϕ_{kv} , которые обладают теми же свойствами ортогональности, что и функции u_{kc} и u_{kv} . В действительности, поскольку волновые векторы начального и конечного состояний различаются на \mathbf{k}_λ , мы получим малый вклад от второго члена. Подставляя (2.11), (2.12) и (2.7) в (2.6), имеем:

$$\sigma = \frac{e^2}{6\pi m^2} \frac{(2m_r)^{3/2}}{\hbar^2} |\mathbf{p}_{cv}(v)|^2 \frac{(hv - E_G)^{1/2}}{hv}, \quad (2.14)$$

где $|\mathbf{p}_{cv}(v)|^2$ — среднее от $|\mathbf{p}_{cvk}|^2$ по значениям \mathbf{k} , соответствующим частоте перехода v . Обычно первый член, в (2.13), должен быть основным членом, и следует ожидать, что он не очень сильно зависит от частоты v . Вблизи края поглощения частотная зависимость величины σ должна определяться выражением $(hv - E_G)^{1/2}$. Если в качестве приближения для электронных волновых функций вместо (1.1) взять плоские волны, первый член в (2.14) исчезнет, и матричный элемент будет равен просто $\hbar k$. При этом для σ имеем:

$$\sigma = \frac{e^2}{6\pi m^2} \frac{(2m_r)^{5/2}}{\hbar^2} \frac{(hv - E_G)^{3/2}}{hv}. \quad (2.15)$$

Анализ выражения (2.13) показывает, что плоские волны могут оказаться плохим приближением для вычисления этого выражения.

Невертикальные переходы. Даже в том случае, когда нижний уровень зоны проводимости и верхний уровень валентной зоны имеют различные \mathbf{k} , может начаться очень сильное поглощение при $hv = E_G$ вследствие нарушения правила отбора, которое строго применимо только к идеальным кристаллам. Влияние возмущения, связанного с колебаниями решетки, рассматривалось для германия и кремния^{30, 46}. Процесс поглощения света сопровождается испусканием или поглощением фона (кванта колебательной энергии решетки). Вместо закона сохранения импульса (2.4) теперь имеем:

$$\mathbf{k}_a = \mathbf{k}_b \pm \mathbf{q}, \quad (2.16)$$

где \mathbf{q} — волновой вектор фона. Знак плюс соответствует испусканию, а минус — поглощению фона. Закон сохранения энергии имеет вид

$$\hbar\omega = E_b - E_a \mp \hbar\omega_q. \quad (2.17)$$

Рассмотрим, например, структуру энергетических зон германия, показанную на рис. 1 (или кремния — на рис. 2). Верхний край (E_v) валентной зоны находится при $\mathbf{k}=0$, а нижний уровень энергии E_c зоны проводимости соответствует восьми эквивалентным волновым векторам, направленным вдоль осей $\langle 111 \rangle$. Обозначим через δ число минимумов в зоне проводимости. Пусть энергия E_v вблизи потолка валентной зоны

имеет вид (2.40), а энергия в зоне проводимости дается выражением

$$E = E_c + \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{(\Delta k_1)^2}{m_1} + \frac{(\Delta k_2)^2}{m_2} + \frac{(\Delta k_3)^2}{m_3} \right]. \quad (2.18)$$

Соответствующие плотности состояний на единичный интервал энергии (для произвольной ориентации спина) равны:

$$\left. \begin{aligned} \rho_c(E) &= \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m_c}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2}, \\ \rho_v(E) &= \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m_v}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E_v - E)^{1/2}, \end{aligned} \right\} \quad (2.19)$$

где $m_c = \delta^{2/3} (m_1 m_2 m_3)^{1/3}$, а V — объем кристалла.

Поглощение света при $\hbar\omega \approx E_G$ соответствует возбуждению валентных электронов с уровней $E_a \sim E_v$ на уровни энергии $E_b \sim E_c$. Поглоще-

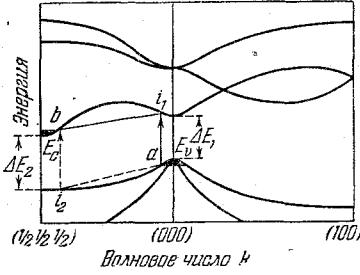


Рис. 1. Схематическое изображение контуров энергетических зон в германии вдоль осей [111] и [100] в k -пространстве. E_c — дно зоны проводимости, E_v — пологий контур валентной зоны.
(По работе Германа⁵⁰.)

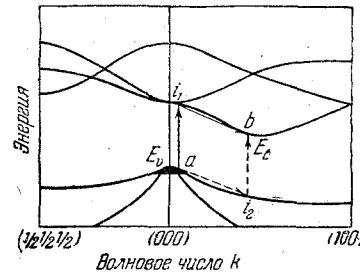


Рис. 2. Схематическое изображение контуров энергетических зон в кремнии вдоль осей [111] и [100] в k -пространстве. E_c — дно зоны проводимости, E_v — пологий контур валентной зоны.
(По работе Германа⁵⁰.)

ние света может происходить двумя способами: А) Оптически возбужденный электрон переходит из a в i_1 с последующим переходом из i_1 в b в результате взаимодействия с фононным полем. Б) Переход возбужденного электрона из i_2 в b сопровождается последующим переходом электрона из a в дырку в i_2 . Энергия системы, состоящей из кристалла и поля излучения, в промежуточном состоянии не сохраняется:

$$\left. \begin{aligned} (W_i - W_0)_A &= (E_{i_1} - E_a) - \hbar\omega \sim \Delta E_1 - \hbar\omega, \\ (W_i - W_0)_B &= (E_b - E_{i_2}) - \hbar\omega \sim \Delta E_2 - \hbar\omega. \end{aligned} \right\} \quad (2.20)$$

Каждый из процессов А) и Б) может включать или поглощение, или испускание фонона. Таким образом, имеются, по существу, четыре различных процесса, ведущих к возбуждению электрона из a в b . Поэтому вероятность поглощения фотона равна

$$P = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_1^4 \frac{H^{(l)} H^{(v)2}}{(W_i - W_0)^2} \rho_f(W), \quad (2.21)$$

где $H^{(v)}$ — матричный элемент взаимодействия с полем излучения, а $H^{(l)}$ — матричный элемент взаимодействия электрона с решеткой; $\rho_f(W)$ — плотность конечных состояний на единичный интервал W , равная плотности конечных электронных состояний b на единичный

интервал W . Энергия системы в конечном состоянии равна

$$W_f = W_0 + (E_b - E_a) \pm \hbar\omega_q.$$

Величина $\rho_f(W)$ равна плотности электронных состояний b (если пренебречь изменением малой величины $\hbar\omega_q$) на единичный интервал E , т. е. $\rho_c(E)$. Полная вероятность поглощения фотона вследствие возбуждения любого валентного электрона равна

$$P_a = 2 \int_0^{\hbar\omega - E_G} P_{\rho_v}(E) d(E_b - E). \quad (2.22)$$

Согласно (2.16) при $\hbar\omega \sim E_G$ волновые векторы участвующих в процессе фононов близки к электронному волновому вектору, соответствующему E_c . Отсюда $H^{(l)}$, определенное равенством (2.28), можно считать постоянной величиной, которая имеет вид

$$|H^{(l)}|^2 = M_{q=k_c}^2 \left\{ \frac{n_q}{n_q + 1} \right\}. \quad (2.23)$$

Для процесса А) входит M_c^2 для зоны проводимости, а в случае процесса Б) входит M_v^2 для валентной зоны; эти две величины могут иметь различные значения.

Величина $H^{(v)}$ определяется матричным элементом (2.13). Если электронные волновые функции аппроксимируются плоскими волнами, $p_{cvk} = \hbar k$ и $H^{(v)}$ дается выражением (2.39) с m вместо m^* . Используя (2.19), (2.20) и (2.23), из (2.22), получаем:

$$P_a = \frac{K}{\hbar\omega} \left[\frac{M_c^2}{(\Delta E_1 - \hbar\omega)^2} m_v (\hbar\omega \pm \hbar\omega_q - E_G)^3 + \right. \\ \left. + \frac{M_v^2}{(\Delta E_2 - \hbar\omega)^2} (\hbar k_c)^2 (\hbar\omega \pm \hbar\omega_q - E_G)^2 \right]_{n_q}^{n_q+1}. \quad (2.24)$$

Знак плюс и $n_q + 1$ соответствуют испусканию фона, а знак минус и n_q — поглощению фона. Это выражение является суммой четырех членов. Оно сводится к виду, полученному независимо в ⁴⁶, если предположить $M_c^2 = M_v^2$, $\Delta E_1 = \Delta E_2$ и пренебречь $\hbar\omega_q$. Постоянная K равна

$$K = \frac{1}{\epsilon} \frac{\delta}{48\pi} \frac{e^2 \hbar}{m^2} \left(\frac{2m_v}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left(\frac{2m_c}{\hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (2.25)$$

В связи с формулой (2.15) следует указать, что модель свободных электронов для такого расчета не является удовлетворительной. Полагая $p_k = p_0$ для процесса А) и $p_k = p_{k_c}$ для процесса Б), получаем:

$$P_a = \frac{K}{\hbar\omega} \left[\frac{M_c^2 |p_0|^2}{(\Delta E_1 - \hbar\omega)^2} + \frac{M_v^2 |p_{k_c}|^2}{(\Delta E_2 - \hbar\omega)^2} \right] (\hbar\omega \pm \hbar\omega_q - E_G)^2 \left\{ \frac{n_q + 1}{n_q} \right\}. \quad (2.26)$$

Проводимость связана с P_a соотношением

$$\sigma = \left(\frac{\epsilon}{4\pi} \right) P_a. \quad (2.27)$$

2.3. Зависимость края поглощения от давления и температуры

Ширина запрещенной зоны в кристалле может изменяться с давлением и температурой. Чтобы обсудить это явление, рассмотрим взаимодействие электрона с решеткой. Деформация решетки вызывает изменение потенциала на Δu . Вследствие указанного взаимодействия импульс-

и энергия электрона могут изменяться посредством поглощения или испускания фонона. Матричный элемент от Δu , который определяет этот процесс, хорошо известен из теории электропроводности:

$$[(\mathbf{k} \pm \mathbf{q}, n_{\mathbf{q}} \mp 1) | \Delta u | (\mathbf{k}, n_{\mathbf{q}})] = \mp i (MN)^{-1/2} \frac{2}{3} C q \left(\frac{\hbar}{2\omega_{\mathbf{q}}} \right)^{1/2} \left\{ \frac{n_{\mathbf{q}}^{1/2}}{(n_{\mathbf{q}} + 1)^{1/2}} \right\}. \quad (2.28)$$

Здесь N — число элементарных ячеек в кристалле, M — приведенная масса атомов в ячейке, \mathbf{q} — волновой вектор фона, $\omega_{\mathbf{q}}$, $n_{\mathbf{q}}$ — угловая частота и число фононов данного типа соответственно. Верхние знаки и $n_{\mathbf{q}}^{1/2}$ относятся к поглощению фона, а нижние знаки и $(n_{\mathbf{q}} + 1)^{1/2}$ — к испусканию фона. Величина C выражается интегралом, вычисление которого требует знания вида Δu и электронных волновых функций. Изменение импульса или рассеяние носителей вследствие взаимодействия с колебаниями решетки дает вклад в сопротивление кристалла. Для классического газа носителей тока решеточная подвижность равна

$$\mu = 3 \left(\frac{\pi}{2} \right)^{1/2} e \hbar^4 s \rho [(kT)^{3/2} m^{*5/2} C^2]^{-1}, \quad (2.29)$$

где s — скорость распространения упругих волн, ρ — плотность кристалла.

Расширение решетки. Уровни энергии в кристалле, конечно, зависят от постоянной решетки. При малых расширениях решетки Δ можно предположить, что положение энергетического уровня линейно изменяется с Δ :

$$E = E_0 + E_1 \Delta, \quad (2.30)$$

где коэффициент E_1 может зависеть от E_0 . Пусть E_{1c} и E_{1v} суть такие коэффициенты для уровней, близких к дну зоны проводимости и потолку валентной зоны соответственно. В гомоополярном кристалле рассеяние носителей вызывается главным образом акустическими колебаниями решетки. Далее, колебания, эффективно взаимодействующие с электроном, имеют волновые векторы того же порядка величины, что и волновой вектор электрона. Для носителей с тепловыми энергиями соответствующие колебания обладают очень большими длинами волн, сравнимыми с размерами элементарной ячейки. Бардин и Шокли⁵ показали, что такие колебания вызывают однородные деформации решетки во многих элементарных ячейках, и поэтому возмущающий потенциал Δu такой же, как в случае деформации решетки Δ . Они показали, что коэффициент E_1 связан с параметром C , входящим в (2.29), соотношением

$$E_1 = \frac{2}{3} C. \quad (2.31)$$

Таким образом, E_1 можно определить из экспериментального значения подвижности, в выражение для которой входит E_1^2 . Изменение ширины запрещенной зоны при расширении решетки равно

$$\Delta E_G = (E_{1c} - E_{1v}) \Delta. \quad (2.32)$$

Это соотношение дает связь между подвижностями носителей и ΔE_G , хотя ни величину, ни знак ΔE_G нельзя определить из подвижностей вследствие неопределенности знаков E_{1c} и E_{1v} .

Колебания решетки. Расширение решетки, по-видимому, является главным фактором, приводящим к зависимости ширины запрещенной зоны от давления. Однако с изменением температуры изменяются не только размеры элементарной ячейки, но и амплитуда колебаний. Этот факт также может влиять на энергетические уровни решетки и вызвать дополнительный температурный эффект в положении края

поглощения. Теоретическое рассмотрение этого явления (расчет расширения уровней энергии) дает правильный порядок величины для ионных кристаллов и слишком малый — для гомеополярных. Фань^{88а} рассмотрел эту задачу, вычислил сдвиг уровней и получил разумные значения для герmania и кремния. Аналогичный расчет выполнен независимо Муто и Оямы⁸⁵.

Уровни энергии и волновые функции в решетке из неподвижных атомов изменятся, если атомы будут колебаться. Возмущенные волновые функции дают другую вероятность перехода между двумя уровнями. Выше мы рассмотрели этот эффект как проблему о невертикальных переходах. Фактически, если известны возмущенные волновые функции, такие переходы можно вычислять как прямые — в возмущенной решетке. В данном случае нас интересует изменение энергии, которое будет найдено методом теории возмущений. Матричный элемент возмущающего потенциала дается выражением (2,28). Так как диагональные элементы равны нулю, в первом приближении изменение энергии исчезает. Во втором приближении энергия взаимодействия электрона с решеткой равна:

$$W_i = \sum_{\mathbf{k}, m} \sum_{\mathbf{q}, m'} \frac{[(\mathbf{k} \pm \mathbf{q}, m'; n_{\mathbf{q}} \mp 1) | \Delta u | (\mathbf{k}, m; n_{\mathbf{q}})]^2}{E(\mathbf{k}, m) - [E(\mathbf{k} + \mathbf{q}, m') \mp \hbar \omega_{\mathbf{q}}]}, \quad (2,33)$$

где m — индекс энергетической зоны. Суммирование по \mathbf{k} и m производится по всем состояниям, занятым электронами, а суммирование по \mathbf{q} и m' ограничено условием, чтобы состояние $(\mathbf{k} \pm \mathbf{q}, m)$ было незанятым. Если одновременно на нижнем уровне в зоне проводимости появляется дополнительный электрон, а на верхнем уровне в валентной зоне — дырка, происходит изменение в W_i , причем число фононов $n_{\mathbf{q}}$ остается тем же самым. Вследствие этого изменения энергии взаимодействия (обозначим его через E_{iG}) энергия порога оптических переходов равна

$$E_t = E_G + E_{iG}, \quad (2,34)$$

где E_G — ширина запрещенной зоны в неподвижной решетке.

Эти вычисления сделаны при следующих предположениях: а) изоэнергетические поверхности в зоне проводимости и в валентной зоне в \mathbf{k} -пространстве суть сферы; б) в (2,33) взяты члены только с $m' = m$, полагая, что знаменатель велик при $m' \neq m$. Это может оказаться плохой аппроксимацией, если имеется перекрытие зон вблизи краев запрещенной зоны; в) учитывались только акустические колебания. При этих предположениях для температур $kT > \hbar s q_m$ (q_m — максимальное значение приведенного волнового вектора фона) получаем:

$$E_{iG} = -\frac{1}{(2\pi)^3} \frac{4}{9} \frac{1}{\rho h s} (m_c C_c^2 + m_v C_v^2) \left(\frac{kT}{\hbar s} 8\pi q_m + 2\pi q_m^2 \right) = E_{iG0} + E_{iG1} T. \quad (2,35)$$

Для области температур $kT < \hbar s q_m$ величина E_{iG} с уменьшением температуры приближается к E_{iG0} быстрее, чем по линейному закону. Таким образом, для достаточно высоких температур эффективная ширина запрещенной зоны имеет вид

$$E_t = E_0 + \left(\frac{\partial E_t}{\partial P} \right)_T P + \left[\left(\frac{\partial E_t}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\beta}{\chi} \right) \left(\frac{\partial E_t}{\partial P} \right)_V \right] T, \quad (2,36)$$

где

$$E_0 = E_{G0} + E_{iG0}, \quad \left(\frac{\partial E_t}{\partial P} \right)_T = \chi (E_{1c} - E_{1v}), \quad \left(\frac{\partial E_t}{\partial T} \right)_V = E_{iG1}.$$

Здесь χ — сжимаемость, β — термический коэффициент объемного расширения.

Следует указать, что эффективные массы m_c и m_v , входящие в E_{iG1} , характеризуют всю зону. С другой стороны, эффективная масса носите-

лей определяется только краем зоны. Предположение а), использованное при выводе (2,35), означает, что эффективная масса является постоянной величиной для зоны и обратно пропорциональна ширине зоны. Для эффективной массы, равной массе свободного электрона, из этого предположения получилось бы, что ширина зоны составляет приблизительно 10 эв . Это предположение неудовлетворительно в тех случаях, когда эффективная масса носителей мала, и известно, что ширина зоны также мала. В действительности каждая из эффективных масс в E_{iG_1} это величина $1/E$, усредненная по всем состояниям в зоне; в этом случае значения m_e и m_v , используемые для вычисления E_{iG_1} , должны быть гораздо больше, чем эффективные массы носителей тока.

Важно отметить, что при тепловом равновесии энергия образования пары электрон — дырка не равна E_t . Из-за взаимодействия электрона с решеткой (E_{iG}) энергия образования пары электрон — дырка не равна энергии, требуемой для образования пары без изменения числа фононов n_q . Джемсом⁵⁵ было показано, что E_t равна F_G — свободной энергии, связанной с образованием электронно-дырочной пары и обусловленной наличием запрещенной зоны. F_G определяет концентрации носителей и может быть названа собственной энергией активации. В собственном полупроводнике концентрация электронно-дырочных пар n_i дается выражением

$$n_i^2 = N_c N_v \exp\left(-\frac{F_G}{kT}\right), \quad (2,37)$$

где N_c , N_v — плотности состояний в зоне проводимости и в валентной зоне соответственно.

2.4. Поглощение свободными носителями тока

Влияние носителей тока с относительно малой концентрацией на поглощение можно наблюдать только за краем собственного поглощения для $\hbar\omega < E_t$. В результате поглощения носители или остаются в той же зоне, или переходят в другую зону. В последнем случае энергетическое расстояние между обеими зонами должно быть меньше E_t . Такое поглощение найдено в германии; оно обусловлено перекрытием зон в валентной зоне. Поглощение, приводящее к межзонным переходам, рассматривалось в § 2,1; детали этого эффекта мы обсудим в связи с поглощением в германии. Здесь будет рассмотрено поглощение, при котором носители остаются в той же зоне. Будем называть это явление «эффектом свободных носителей».

В невозмущенной периодической решетке электроны вследствие правила отбора (2.4) не могут, поглощая энергию излучения, оставаться в той же зоне. Поглощение происходит благодаря взаимодействию электронов с решеткой, возмущениями колебаниями или дефектами, точно так же как в случае рассмотренных выше невертикальных межзонных переходов. Крониг⁶⁹ провел квантовомеханическое рассмотрение оптических явлений, связанных с электронами проводимости. Эффект свободных электронов соответствует нулевой резонансной частоте. Поглощение получается посредством введения некоторой ширины резонанса. Это эквивалентно появлению затухания у электронного осциллятора в классической теории Друде. Для проводимости получается такая же формула

$$\sigma = \frac{n_e e^2}{m^*} \frac{\frac{1}{\tau}}{\omega^2 + \left(\frac{1}{\tau}\right)^2} = \frac{\sigma_0}{\tau^2 \omega^2 + 1} \approx \frac{\sigma_0}{\tau^2 \omega^2}, \quad (2,38)$$

в которой масса свободного электрона заменена эффективной массой m^* ; n_e — концентрация свободных электронов. Величина $1/\tau$ оценивается из предположения, что σ_0 равна проводимости на постоянном токе; обычно $\tau^2\omega^2 \gg 1$. Использование одной постоянной $1/\tau$ для всех электронов является грубым приближением. Далее, взаимодействие электрона с решеткой при поглощении нельзя выводить непосредственно из проводимости на постоянном токе, которая связана с электронами тепловых энергий. Поэтому существенно классическое выражение (2,38) является не удовлетворительным. Более строгая обработка требует знания механизма взаимодействия; обычно наиболее важным является взаимодействие с колебаниями решетки и атомами примеси. Теория обоих этих эффектов построена Фанем и Бекером³⁹⁵, теория взаимодействия с колебаниями решетки дана Фрелихом⁴².

Колебания решетки. Влияние колебаний решетки можно рассмотреть так же, как и невертикальные переходы, используя второе приближение нестационарной теории возмущений. Матричный элемент для возмущения, созданного полем излучения, равен

$$H^{(v)} = - (V\varepsilon)^{-1/2} \left(\frac{e\hbar^2}{m^*} \right) \left(\frac{2\pi}{\hbar\omega} \right)^{1/2} k \cos(\mathbf{p}_\lambda, \mathbf{k}), \quad (2,39)$$

где \mathbf{p}_λ — направление поляризации; нормировка поля излучения соответствует одному фотону в объеме кристалла V .

Как указывалось выше, существуют четыре процесса поглощения, соответствующие поглощению фотона, сопровождающему испусканием или поглощением фона, и поглощению фотона, которому предшествует одна из этих двух возможностей взаимодействия с фононами. Пусть индексы 0 , i и f относятся к начальному, промежуточному и конечному состояниям соответственно. Для двух процессов, при которых сначала происходит поглощение фотона, условия, налагаемые на волновые векторы и энергии, суть следующие:

$$\mathbf{k}_i = \mathbf{k}_0, \quad \mathbf{k}_f = \mathbf{k}_0 \mp \mathbf{q}, \quad W_i - W_0 = -\hbar\omega. \quad (2,40)$$

Для процессов с предшествующим фононным взаимодействием эти условия суть

$$\mathbf{k}_i = \mathbf{k}_0 \mp \mathbf{q}, \quad \mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i, \quad W_i - W_0 = \frac{\hbar^2}{2m^*} (k_i^2 - k_0^2) \pm \hbar\omega\mathbf{q}. \quad (2,41)$$

В этих уравнениях верхний знак относится к испусканию, а нижний — к поглощению фона; \mathbf{q} — волновой вектор фона, участвующего в процессе. Энергия конечного состояния равна

$$W_f = W_0 + \frac{\hbar^2}{2m^*} (k_f^2 - k_0^2) \pm \hbar\omega_{\mathbf{q}} - \hbar\omega. \quad (2,42)$$

Число векторов \mathbf{q} , содержащихся в объеме \mathbf{q} -пространства $d\Omega_{\mathbf{q}}$, равно $V d\Omega_{\mathbf{q}} / (2\pi)^3$; отсюда плотность конечных состояний (на единичный интервал энергии) равна

$$\rho_f(W) = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{d\Omega_{\mathbf{q}}}{dW_f} = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{m^* q}{\hbar^2 k_0} dq d\varphi. \quad (2,43)$$

Матричный элемент для возмущения колебаниями решетки $H^{(l)}$ дается выражением (2,28). Число квантов колебаний решетки определенного типа равно

$$n_{\mathbf{q}} = \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}}}{kT}\right) - 1 \right]^{-1}. \quad (2,44)$$

Рассматривая только акустические колебания, имеем $\hbar\omega_q = \hbar sq$. Максимальное q при поглощении определяется равенством (2.42). При нормальных условиях $\hbar\omega_q \ll kT$, и можно использовать приближение $n_q = kT/\hbar sq$.

Подставляя все выражения в (2.24) и интегрируя по dq и $d\varphi$, получим вероятность поглощения фотона вследствие возбуждения электрона с начальной энергией E_k . Результат усредняется по распределению электронов по энергиям и умножается на полное число электронов. Таким образом, получаем полную вероятность поглощения фотона

$$P_a = \frac{16}{27} n_e \frac{e^2 C^2 (2m^*)^{1/2}}{\varepsilon \rho \hbar^2 s^2} \frac{kT}{(\hbar\omega)^{3/2}} \left\langle \left(1 + \frac{2E_k}{\hbar\omega}\right) \left(1 + \frac{E_k}{\hbar\omega}\right)^{1/2} \right\rangle, \quad (2.45)$$

которая согласно (2.27) определяет величину проводимости. Используя выражение (2.29) для подвижности, $\mu = \sigma_0/e n_e$, находим

$$\sigma = \frac{4}{9\pi^{1/2} \tau^2 \omega^2} \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^{1/2} \left\langle \left(1 + \frac{2E_k}{\hbar\omega}\right) \left(1 + \frac{E_k}{\hbar\omega}\right)^{1/2} \right\rangle, \quad (2.46)$$

где время релаксации τ определено как $\mu m^*/e$. В случае классической статистики энергия электрона $E_k \approx kT$. При $\hbar\omega > kT$ из этого уравнения следует, что $\sigma \sim \omega^{-1.5}$ вместо ω^{-2} согласно (2.38).

Рассеяние на примеси. Атомы примеси и дефекты решетки действуют на электроны проводимости как рассеивающие центры и создают возможность для электронов поглощать излучение. Будем рассматривать заряженные центры, так как они играют главную роль в рассеянии. Будем трактовать эти центры как точечные заряды, расположенные в среде с диэлектрической проницаемостью кристалла. Эта задача решается так же, как в предыдущем случае. Можно упростить вычисления, замечая, что такое поглощение по существу представляет процесс, обратный тормозному излучению. Последний рассмотрен Зоммерфельдом⁹⁶ в первом приближении теории возмущений с использованием волновых функций электронов, испытывающих рассеяние в кулоновском поле. Матричный элемент дипольного момента, усредненный по направлениям волнового вектора электрона, дается выражением

$$M_{0f}^2 = \frac{e^2}{V} \frac{2(4\pi)^2}{3} \left(\frac{Ze}{\varepsilon} \right)^2 \left(\frac{\hbar^2}{2m^*} \right)^2 \frac{1}{(\hbar\omega)^4} \frac{1}{k_0 k_f} \ln \left(\frac{k_0 + k_f}{k_f - k_0} \right). \quad (2.47)$$

С помощью этого выражения легко вычислить вероятность поглощения фотона электроном проводимости, находящимся в поле изолированного рассеивающего центра. Обычно рассеивающие центры расположены достаточно далеко друг от друга, так, что их можно рассматривать независимо. Умножая результат на число рассеивающих центров и интегрируя по распределению электронов, получаем:

$$P_a = \frac{N_i n_e}{\varepsilon} \frac{16\pi^2}{3} \left(\frac{Ze}{\varepsilon} \right)^2 \frac{e^4 \hbar}{m^*} \frac{1}{(\hbar\omega)^3} \left\langle \frac{1}{k_0} \ln \left(\frac{k_f + k_0}{k_f - k_0} \right) \right\rangle, \quad (2.48)$$

где волновые числа электрона до и после поглощения связаны соотношением

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m^*} \right) k_f^2 = \left(\frac{\hbar^2}{2m^*} \right) k_0^2 + \hbar\omega. \quad (2.49)$$

Для электронов, подчиняющихся классической статистике,

$$\left\langle \frac{1}{k_0} \ln \left(\frac{k_f + k_0}{k_f - k_0} \right) \right\rangle = 2\hbar (2\pi m^* kT)^{-1/2} \exp \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right) K_0 \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right), \quad (2.50)$$

где K_0 — модифицированная функция Бесселя нулевого порядка. Здесь получается более сильная зависимость поглощения от частоты, чем в случае влияния колебаний решетки или в случае полуклассического выражения (2.38). При $\hbar\omega > kT$ имеем:

$$P_a \approx \frac{N_1 n_e}{e} \frac{16 \sqrt{2\pi^2}}{3} \left(\frac{Ze}{\epsilon} \right)^2 \frac{e^4 \hbar^2}{m^{*3/2}} \frac{1}{(\hbar\omega)^{3.5}}. \quad (2.51)$$

Совсем недавно этот же результат был получен Вольфом¹⁰⁷. Получено также выражение с использованием экранированного кулоновского потенциала, учитывающего экранирование заряженных центров электронами проводимости. Выражение дается в виде трудно вычислимого интеграла. Для обычных концентраций электронов в полупроводниках экранирование должно быть слабым.

2.5. Локальные состояния

Общая проблема локальных состояний, порожденных дефектами решетки, представляется трудной для теоретической обработки. Существует, однако, один тип локальных состояний, который можно рассмотреть приближенно. Это относится к уровням, расположенным очень близко к краю зоны проводимости или валентной зоны. Обычно такие уровни создаются атомами примеси, обладающими валентностью, близкой к валентности регулярных атомов решетки. Волновую функцию электрона атома примеси можно приближенно представить в виде яркого изображения волновой функции для края зоны кристалла и модулирующей функции. Последняя является решением уравнения Шредингера для возмущающего потенциала, созданного атомом примеси. Вместо массы свободного электрона в это уравнение следует подставить эффективную массу носителей. В случае малой энергии связи радиус орбиты локального состояния составляет несколько постоянных решетки, и возмущающий потенциал можно взять в виде кулоновского потенциала заряженного центра, находящегося в среде с диэлектрической проницаемостью кристалла. Если эффективная масса — скаляр, все сводится к задаче об энергии ионизации атома водорода

$$E_i = \left(\frac{m^*}{m} \right) \frac{E_H}{\epsilon^2}. \quad (2.52)$$

Здесь E_H — энергия ионизации атома водорода. Пренебрегая эффектом периодического изменения волновой функции кристалла, описываемого в (4.1) множителем $u_k(r)$, получаем, что поглощение такое же, как и в случае атома водорода. Для фотоионизации сечение поглощения можно написать в виде⁴⁵:

$$\frac{\alpha}{N} = \frac{1 \cdot 2^{10}}{n} \frac{\pi^2}{3} \frac{\hbar e^2}{m^* c E_i} \left(\frac{\nu_i}{\nu} \right)^4 f \left(\frac{\nu - \nu_i}{\nu} \right), \quad (2.53)$$

$$f(x) = \frac{\exp(-4x \operatorname{arctg} x)}{1 - \exp(-2\pi x)},$$

где α — коэффициент поглощения, N — концентрация атомов примеси, n — коэффициент преломления кристалла, E_i — энергия ионизации атома примеси и ν_i — соответствующая частота. Для частот, близких к ν_i , имеем

$$\frac{\alpha}{N} = \frac{6.31 \cdot 10^{-18}}{n} \frac{m}{m^*} \frac{E_H}{E_i} \left(\frac{\nu_i}{\nu} \right)^{8/3}. \quad (2.54)$$

Для $\nu \gg \nu_i$

$$\frac{\alpha}{N} = \frac{5,26 \cdot 10^{-17}}{n} \frac{m}{m^*} \frac{E_H}{E_i} \left(\frac{\nu_i}{\nu} \right)^{3,5}. \quad (2,55)$$

В зонах проводимости кремния и германия эффективные массы не являются скалярными величинами. Далее, зоны имеют несколько минимумов энергии, соответствующих различным волновым числам. Кроме того, верхний край валентной зоны при $k=0$ вырожден. Поэтому решение волнового уравнения с эффективной массой оказывается более сложным. Эта задача недавно рассматривалась рядом авторов^{64, 70, 79, 67}. Волновые функции, полученные в этих работах, применялись для вычисления поглощения⁶⁶. Кон и Люттингер⁶⁷ показали также, что метод эффективной массы не удовлетворителен в непосредственной окрестности примеси.

Для локальных уровней, расположенных далеко от края зоны, метод эффективной массы не применим. Костер и Слэтер⁶⁸ обсудили общие методы решения задач об уровнях примеси. Они провели расчеты для каждого типа примеси и дефекта решетки.

§ 3. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ

В большинстве случаев интерес представляют положение края поглощения и поглощение в области больших длин волн. Обычно это поглощение достаточно слабое и его можно измерять по ослаблению интенсивности излучения, прошедшего через толстый образец^{39б}. Измерения дают коэффициент поглощения α , связанный с показателем поглощения k соотношением

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} = \frac{4\pi\sigma}{en}. \quad (3,1)$$

Для некоторых кристаллов легко приготовить пластинки толщиной в несколько микрон и измерить коэффициент поглощения вплоть до 10^3 см^{-1} . Измеряемой величиной является отношение интенсивностей падающего и прошедшего света, I/I_0 . Для монохроматического излучения имеем:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{(1-R)^2 + 4R \sin^2 \psi}{e^{ad} + R^2 e^{-ad} - 2R \cos 2(\varphi + \psi)}, \quad (3,2)$$

где d — толщина образца, R — отражательная способность и

$$\varphi = \frac{4\pi nd}{\lambda}, \quad \psi = \operatorname{arctg} \frac{2k}{n^2 + k^2 - 1}. \quad (3,3)$$

Член $2R \cos 2(\varphi + \psi)$ приводит к зависимости I/I_0 от длины волны, т. е. описывает интерференционный эффект. Последний можно устраниТЬ, если для образца данной толщины использовать достаточно широкие полосы излучения. Легко показать, что при этих условиях

$$\frac{I}{I_0} = \frac{(1-R)^2 + 4R \sin^2 \psi}{e^{ad} - R^2 e^{-ad}}. \quad (3,4)$$

Величина ψ мала, так как при $\alpha < 10^3 \text{ см}^{-1}$ значение k много меньше единицы. Поэтому членом $4R \sin^2 \psi$ обычно можно пренебречь.

Отражательная способность вещества определяется выражением

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}. \quad (3,5)$$

В действительности отражательная способность зависит от состояния поверхности. Обычно поверхность образца полируют. Для ряда веществ было найдено, что при хорошей полировке можно сделать отражательную способность близкой к значению, получаемому из (3,5) для соответствующих оптических постоянных кристалла. Для определения коэффициента поглощения необходимо лишь приготовить образцы с одинаковой отражательной способностью поверхности. Тогда коэффициент поглощения и отражательную способность поверхности можно определить, изменяя толщину образца. Большие значения отношения I/I_0 , соответствующие малым ad , при $d \rightarrow 0$ стремятся к $(I-R)/(I+R)$; малые величины I/I_0 зависят от ad почти экспоненциально и при $d=0$ стремятся к $(I-R)^2$.

Коэффициент преломления можно найти, зная отражательную способность; обычно показатель поглощения мал и в (3,5) им можно пренебречь. Отражательную способность можно определить более точно из измерений отражения. Ларк-Горовитц и Мейсснер⁷¹ первыми измерили отражение от кристаллов кремния и германия (для германия до длины волны 150 μ). Для кристаллов с низкой проводимостью коэффициент отражения был получен для длин волн, больших 2 μ ; из этих опытов определялась низкочастотная диэлектрическая проницаемость для обоих кристаллов. Кристаллы низкоомного германия обладают большой отражательной способностью в области длинных волн, что указывает на эффект свободных носителей.

Как уже говорилось, отражательная способность в определенной степени зависит от состояния поверхности. Если поглощение достаточно мало, более точное значение коэффициента преломления, действительно характеризующего объемные свойства вещества, получают измерением отклонения пучка, проходящего через призму из исследуемого материала. Другой используемый метод состоит в наблюдении интерференции, проявляющейся в зависимости ослабления интенсивности прошедшего света от длины волны; для этого применяются тонкие образцы и узкие линии излучения. В таблице I приведены коэффициенты преломления, определенные различными методами, для некоторых полупроводников.

Таблица I

Коэффициенты преломления Ge, Si, InSb и Te
(В скобках указаны длины волн в микронах)

Вещество	Метод измерения		
	отражательная способность	призма	интерференция
Ge	4 (2—150) ^{71,396}	4,143—4,068 ^{14a} (1,80) (2,60)	3,96 (1,8—3) ⁹³ 3,92 (8—12) ³¹
Si	3,5 (2—10) ^{71,396}	3,565—3,443 ^{14a} (1,05) (2,60)	—
InSb	4 (40—150) ^{99*}	3,98 (~ 7) ¹⁵	3,5 (7—15) ¹²
Te	—	$E \parallel$ оси с: 6,34—6,20 ⁴⁷ ; (3,6) (8,0) 6,26—6,23 ^{**} (8,0) (14,0) 4,81—4,79 ^{**} (8,0) (14,0) $E \perp$ оси с: 4,97—4,85 ⁴⁷ (3,9) (8,0)	—

*) За исключением области около 50 μ .

**) R. S. Caldwell—неопубликовано.

Мы обсудим экспериментальные результаты для четырех полупроводников, на которых выполнено большое количество работ: германий, кремний, сурьмянистый индий и теллур. Германий и кремний интенсивно изучались в последние годы, и сведения, полученные об этих кристаллах, привели к лучшему пониманию природы полупроводников вообще. Позже все большее внимание начали привлекать бинарные соединения III и V групп периодической таблицы. Начало было положено работами Велькера с сотрудниками; недавно появился обзор этих работ¹⁰⁶. Лучше всего из этих соединений изучен сурьмянистый индий. Наконец, теллур— один из немногих элементарных полупроводников; кроме того, он обладает гексагональной структурой в противоположность трем другим кристаллам, имеющим решетки с кубической симметрией. Теллур обладает оптической осью и может служить для исследования связанных с этим явлений. Существует другая группа полупроводников— соединений свинца, PbS, PbSe и PbTe, чьи оптические и фотоэлектрические свойства довольно детально изучены в последние годы. Обзор свойств этих материалов уже существует, и поэтому они не включены в данную работу.

§ 4. ГЕРМАНИЙ И КРЕМНИЙ

4.1. Край поглощения

Было найдено^{7,396}, что край поглощения в германии и кремнии с уменьшением температуры смещается в сторону более коротких длин волн и его положение приблизительно согласуется с шириной запрещенной зоны, определенной по проводимости или эффекту Холла. Недавние опыты по циклотронному резонансу электронов проводимости показали, что дно зоны проводимости в этих двух кристаллах не соответствует волновому вектору электрона $\mathbf{k}=0$. Имеется восемь или четыре эквивалентных значения вектора \mathbf{k} (направленного по оси $\langle 111 \rangle$) в германии и шесть эквивалентных значений вектора \mathbf{k} (направленного по оси $\langle 100 \rangle$) в кремнии, около которых располагаются минимумы энергии в зоне проводимости. Изоэнергетическая поверхность в \mathbf{k} -пространстве состоит из соответствующего числа вытянутых эллипсоидов с главными осями вдоль направлений $\langle 111 \rangle$ в германии и $\langle 100 \rangle$ в кремнии. Продольная компонента эффективной массы m вдоль направления главной оси много больше поперечной эффективной массы m_t . В германии $m_t=1,58 m$ и $m_t=0,082 m$, в кремнии $m_t=0,97 m$ и $m_t=0,19 m$. Циклотронный резонанс дырок, с другой стороны, показал наличие двух отдельных эффективных масс, каждая из которых обладает небольшой анизотерией. Значения их приблизительно следующие: $m_1=0,34 m$, $m_2=0,042 m$ в германии и $m_1=0,52 m$, $m_2=0,16 m$ в кремнии. Эти опыты описаны в работе³⁶⁶. Результаты этих опытов и теоретические расчеты Германа⁵⁰ приводят к структуре зон, показанной на рис. 1 и 2 (см. стр. 324). У верхнего края валентной зоны в точке $\mathbf{k}=0$ имеется стык трех зон. Более точный расчет показывает, что в точке $\mathbf{k}=0$ имеется двукратное вырождение, а третья зона вследствие спин-орбитального взаимодействия оказывается лежащей ниже. Структура зон около потолка валентной зоны показана на рис. 3. Поскольку дно зоны проводимости и потолок валентной зоны соответствуют различные значения \mathbf{k} , согласие между положением края поглощения и значением ширины запрещенной зоны показывает, что поглощение происходит в результате невертикальных переходов⁴⁶.

На рис. 4 приведены спектры поглощения германия и кремния. Кружками показаны результаты измерений ослабления световых пучков, прошедших через монокристаллы высокой чистоты с сопротивлением

больше 20 ом см. Оценка порога поглощения дает для германия 5000 см^{-1} (0,62 эв) и для кремния 8450 см^{-1} (1,05 эв). График зависимости коэффициента поглощения от $\nu - \nu_t$, вычерченный в двойном логарифмическом масштабе, показывает, что коэффициент поглощения возрастает приблизительно как $(\nu - \nu_t)^{2,5}$ и $(\nu - \nu_t)^2$ для германия и кремния соответственно. Эта зависимость более сильная, чем следует ожидать согласно (2,14) и (2,15) для прямых переходов. Кривая для германия при 6400 см^{-1} (0,82 эв) имеет резкий изгиб, который, возможно, соответствует началу прямых переходов. Такое же поведение наблюдалось Дашом и др.³³. Далее, не-

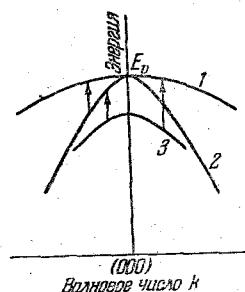


Рис. 3. Схематическое изображение контуров энергетических зон вблизи верхнего края валентной зоны в германии или кремнии.

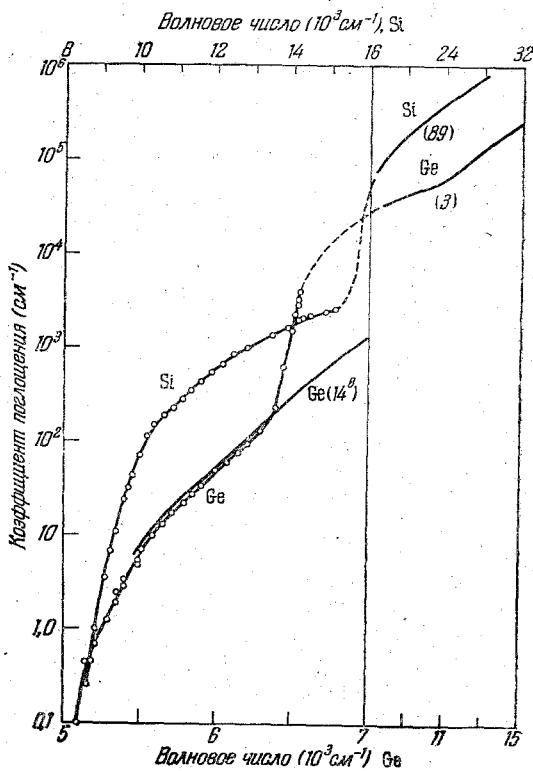


Рис. 4. Спектры поглощения германия и кремния. Точками показаны результаты⁴¹, полученные путем измерения ослабления света, прошедшего через монокристаллические образцы. Кривая для Ge получена тем же методом на испаренных пленках¹⁴. Кривая для кремния получена измерением отражения поляризованного света⁸⁹. Кривая для Ge получена тем же методом на монокристаллах с естественной поверхностью³. (Рис. взят из⁴¹.)

давно Хайнс⁴⁹ в рекомбинационном излучении избыточных электронов и дырок наблюдал второй максимум около той же длины волн. В случае кремния из опытов по ослаблению прошедшего пучка и данных⁸⁹ следует, что резкое увеличение поглощения наступает около 15000 см^{-1} (1,85 эв). Это возрастание также может соответствовать началу прямых переходов.

На рис. 5 показана зависимость коэффициента поглощения от волнового числа для германия при различных температурах. Кривые для различных температур параллельны между собой, но смешены по частоте. В случае высоких температур они простираются в область больших длин волн. Это объясняется возрастанием концентрации собственных носителей, что приводит к поглощению длинноволнового излучения. Здесь мы этого поглощения не рассматриваем. Кривые для различных температур

можно совместить, смешая их соответствующим образом по горизонтали и вертикали.

Теоретически поглощение, обусловленное невертикальными переходами, описывается (в зависимости от предположений) формулами (2,24) или (2,26). Оба эти выражения были в свою очередь получены, исходя из предположения (2,20). Поэтому зависимость поглощения от частоты остается несколько неопределенной при отсутствии знания детального вида волновой функции электрона, структуры энергетических зон и относительных величин M_c^2 и M_v^2 . Однако как сами формулы (2,24) и (2,26), так и их вывод показывают, что если расстояние между энергетическими зонами изменилось бы, соответствующее изменение в $\hbar\omega$ должно дать прежнее значение P_a или, точнее, то же значение $P_{a\omega}$. Мы показали, что при оптических переходах E_G следует заменить на величину E_t , даваемую равенством (2,34) или (2,36). Аналогичные изменения следует сделать также в отношении ΔE_1 и ΔE_2 . Температурная зависимость, даваемая соотношением (2,36), приведет к горизонтальному смещению кривых на рис. 5. С изменением температуры квантовые числа n_q изменяются согласно (2,44). Результатирующее изменение поглощения будет соответствовать на рис. 5 вертикальному сдвигу кривых, приближенно определяемому величиной $1+2n_q$.

Экспериментальные данные были отложены в виде зависимости $\ln(\alpha)$ от ν . Форма полученных при этом кривых очень незначительно отличалась от кривых рис. 5. Относительное горизонтальное смещение кривых изменяется с температурой приблизительно линейно; величина полученного температурного коэффициента $(\frac{\partial E_t}{\partial T})_P$ приведена в табл. II (стр. 357). Низкотемпературные кривые (рис. 5) были измерены до очень малых величин α , в области которых кривые становятся очень крутыми. Рассчитанное значение E_0 (постоянного члена в E_t) также дано в таблице. Для относительного вертикального смещения кривых получается правильное значение при $\hbar\omega_q = k(400^\circ\text{K})$.

Результаты для кремния аналогичны. Значения $(\frac{\partial E_t}{\partial T})_P$ и E_0 , определенные так же, как и для германия, даны в табл. II (стр. 357). В этом случае трудно оценить относительное вертикальное смещение кривых.

Аналогичные измерения выполнены Мак-Фарланом и Робертсоном для германия^{80a} и кремния^{80b}. Их данные охватывают интервал температур от $4,2^\circ\text{K}$ до комнатных и ограничиваются значениями $\alpha < 64 \text{ cm}^{-1}$.

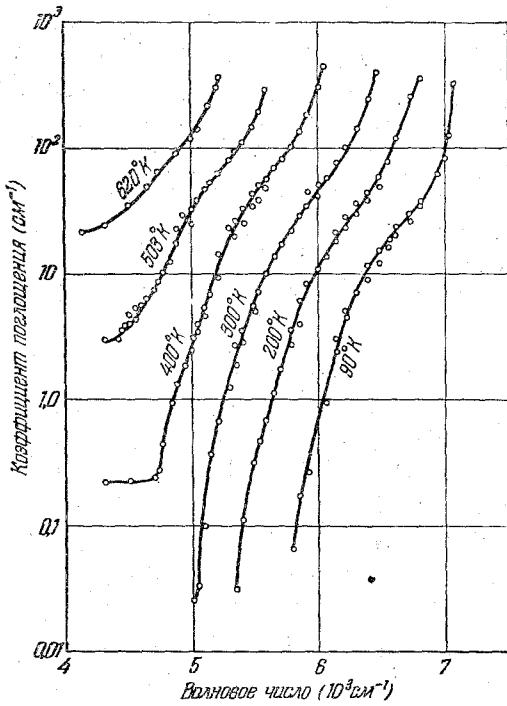


Рис. 5. Край поглощения в германии для различных температур. (По работе⁴¹.)

Для описания кривых, полученных при каждой температуре, использовалось выражение

$$\alpha = A \left[\frac{(\hbar\omega - E_t - k\theta)^2}{1 - e^{\theta/T}} + \frac{(\hbar\omega - E_t + k\theta)^2}{e^{\theta/T} - 1} \right]. \quad (4,1)$$

Величина θ для каждого материала подбиралась так, чтобы обеспечивалось наилучшее совпадение (4,1) с данными опыта. Найденные значения E_t несколько отличаются от приведенных в табл. II. Данные измерений при $4,2^\circ\text{K}$ и 20°K показывают, что при низких температурах E_t слабее зависит от температуры. Такое поведение E_t при низких температурах обнаружено также в работе⁴¹. Как видно из (2,35), его следует ожидать для взаимодействия электрона с решеткой.

Зависимость положения края поглощения от давления при комнатной температуре исследовалась в работах^{97, 105}. В последней работе использовался более широкий интервал давлений и более узкая область коэффициентов поглощения. В отношении германия результаты обоих работ находятся в удовлетворительном согласии. Вычисленные значения коэффициента давления $(\frac{\partial E_t}{\partial P})_T$ приведены в табл. II. Большее значение, полученное в первой работе, найдено из смещения по частоте, необходимого для совмещения кривых α при различных давлениях. В работе⁹⁷ показано, что обрабатывая кривую поглощения при различных давлениях по уравнению Холла, Бардина и Блатта⁴⁶, получаются меньшие величины $(\frac{\partial E_t}{\partial P})_T$, ранее найденные в⁹⁰ из опытов по зависимости собственной проводимости от давления. Труднее точно определить влияние давления по экспериментальным данным для кремния. В работе⁹⁷ для давлений до $1000 \text{ кг}/\text{см}^2$ было получено положительное значение $(\frac{\partial E_t}{\partial P})_T$, а в работе¹⁰⁵, где применяли более высокие давления, до $8000 \text{ кг}/\text{см}^2$ — отрицательное значение. На отрицательное значение $(\frac{\partial E_t}{\partial P})_T$ указывают также результаты опытов по зависимости собственной проводимости от давления при высоких давлениях и температурах выше 120°C ⁹¹. Отсутствуют данные, относящиеся к комнатным температурам и давлениям ниже $1000 \text{ кг}/\text{см}^2$. Согласно (2,36) величина $(\frac{\beta}{\chi})(\frac{\partial E_t}{\partial P})_T$ дает температурный коэффициент E_t , обусловленный расширением решетки. Табл. II показывает, что основная часть температурного коэффициента $(\frac{\partial E_t}{\partial T})_P$ соответствует члену $(\frac{\partial E_t}{\partial T})_V$, происходящему от взаимодействия электрона с решеткой.

Концентрация собственных носителей определяется согласно (2,37) величиной $F_G = F_t$. Для случая энергетических зон германия и кремния имеем:

$$N_c N_v = 4 \left(\frac{2\pi kT}{\hbar^2} \right)^3 \delta (m_l m_t^{2^{1/2}} (m_1^{3/2} + m_2^{3/2})), \quad (4,2)$$

где m_l и m_t — продольная и поперечная эффективные массы электронов проводимости, δ — число минимумов в зоне проводимости, m_1 и m_2 — эффективные массы дырок в двух энергетических зонах, соприкасающихся у потолка валентной зоны. Выражение для концентрации собственных носителей можно написать в виде

$$n_i^2 = N_c N_v \exp \left[- \frac{(\frac{\partial E_t}{\partial T})_P}{k} \right] \exp \left(- \frac{E_0}{kT} \right). \quad (4,3)$$

Концентрацию собственных носителей, определяемую экспериментально по проводимости и постоянной Холла при различных температурах, можно описать формулой

$$n_i^2 = AT^3 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right). \quad (4,4)$$

Таким образом, значения E_0 и $\left(\frac{\partial E_i}{\partial T}\right)_P$ должны быть сравнены с E и $k \ln(N_c N_p / T^3 A)$ соответственно. Значения различных величин приведены в табл. II. При вычислении $N_c N_p$ использовались эффективные массы, полученные в опытах по циклотронному резонансу, а экспериментальные значения E и A были определены Мориным и Маита^{82а,б}. Сравнение показывает удовлетворительное согласие.

4.2. Поглощение носителями в германии

4.2.1. Поглощение электронами проводимости. Поглощение электронами проводимости можно наблюдать в образцах *n*-типа с достаточно высокой концентрацией носителей. Продолжая раннюю работу Беккера^{39б}, Коллинса³¹ выполнил измерения на образцах с различной концентрацией электронов в температурном интервале 78–450° К и для длин волн от 2 до 35 μ . В работе⁵⁸ некоторые измерения при комнатной температуре были распространены до длины волны 150 μ . Поглощение монотонно возрастает с увеличением длины волны, как и ожидается для поглощения носителями. Первоначально⁵⁸ наблюдалось уменьшение отражения около длины волны 150 μ ; позже было найдено, что этот эффект обусловлен рассеянным коротковолновым светом. Обширные измерения и сопоставление результатов измерений с теорией для трех температур 78°, 291° и 450° К описаны в работе⁹⁸.

Поскольку рассеяние на решетке возрастает с температурой, теория предсказывает, что оно должно быть основным механизмом поглощения при высокой температуре порядка 450° К. Поглощение при этом должно быть пропорционально концентрации носителей, и форма кривых спектрального поглощения должна быть одинаковой для всех образцов. Экспериментальные результаты находятся в согласии с этими предсказаниями. Черные точки на рис. 6 дают поглощение, отнесенное к единице концентрации носителей; данные получены на ряде образцов при различных концентрациях носителей. Кривая 1—теоретическая кривая, вычисленная согласно (2,45) при $m^*=0,1$ m .

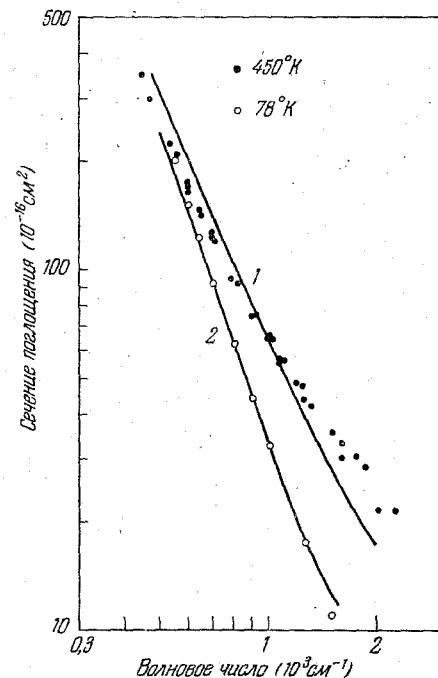


Рис. 6. Сечение поглощения для электронов проводимости в германии *n*-типа. Чёрными точками показаны данные при 450° К, полученные на образцах с различной концентрацией носителей. Кривая 1 рассчитана теоретически из эффекта рассеяния решёткой. Кружочками показаны результаты для образца с концентрацией примеси (Sb) 10^{18} см^{-3} при 78° К. Кривая 2 рассчитана теоретически с учётом рассеяния на решётке и на примеси.

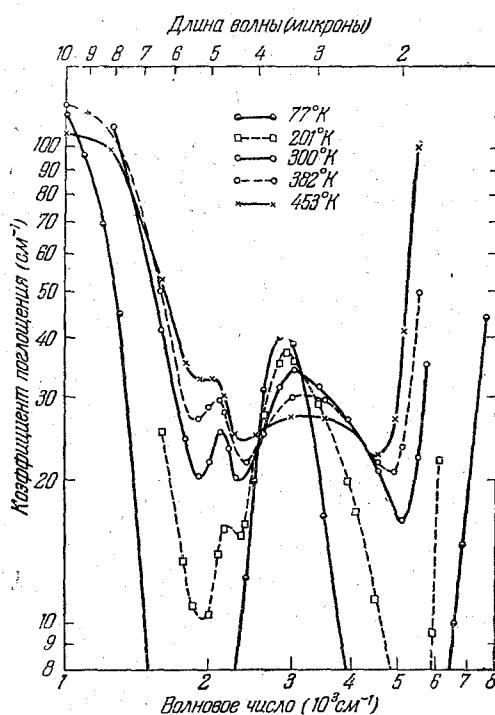
С понижением температуры влияние рассеяния на примеси становится более важным и при 75° К оно должно быть основным эффектом для образцов с высокой концентрацией примеси. Тогда следует ожидать, что поглощение будет зависеть от количества примеси, таким же образом как концентрация носителей. Экспериментально найдено, что поглощение возрастает быстрее, чем концентрация носителей, в соответствии с тем фактом, что более высокие концентрации носителей соответствуют более высокому

содержанию примеси. Таким образом, образцы с компенсирующими примесями имеют более высокое поглощение, чем образцы с той же концентрацией носителей, но не легированные акцепторной примесью и поэтому с меньшим полным содержанием примеси. Для различных изученных образцов найдено, что поглощение на единицу концентрации носителей состоит из постоянной части и части, пропорциональной концентрации примеси. Постоянная часть обязана рассеянию на решетке. Расчеты при значениях $m^* = 0,11 m$ в (2,46) и $m^* = 0,083 m$ в (2,48) дают наилучшее согласие для результатов, полученных на различных образцах. Кружки на рис. 6 изображают экспериментальные результаты для одного из образцов, которые хорошо согласуются с теоретической кривой 2. Вследствие более сильной частотной зависимости поглощения при примесном рассеянии кривая для 78° К (см. рис. 6) идет круче, чем для 450° К. Такое же согласие между теорией и опытом получено и для промежуточной температуры.

Рис. 7. Спектры поглощения образца герmania *p*-типа, имеющего при комнатной температуре сопротивление 0,04 ом $\text{см}^{61\text{б}}$.

Согласно опытам по циклотронному резонансу значение $m^* \sim 0,1 m$ для эффективной массы электрона является разумным.

4.2.2. Поглощение свободными дырками. Поглощение свободными дырками можно наблюдать на образцах *p*-типа. Сечение поглощения дырками гораздо больше, чем у электронов, и изменяется не монотонно с длиной волны. В работе ^{16a} найдены два слабых максимума при 2200 см^{-1} и 3500 см^{-1} , а в работе ^{61a} — резкое возрастание поглощения при больших длинах волн, начиная с 10μ . Поглощение пропорционально концентрации дырок. На рис. 7 показано поглощение в зависимости от волнового числа для образца *p*-типа при различных температурах. Расширяя область исследуемых длин волн до 150μ , в работе ⁵⁸ найдено, что поглощение вновь возрастает после 80μ . Возможно это следствие эффекта свободных носителей, но тогда непонятны формы кривых поглощений для более коротких длин волн, показанные на рис. 7. Было предположено ^{61б, 16б}, что поглощение соответствует переходам между перекрывающимися зонами внутри валентной зоны. Такой механизм впервые рассмотрели Фань и Беккер ^{39a} в связи с поглощением дырками в кремнии.



Из теоретических расчетов Германа и Каллавэя⁵¹ следует, что верхний край валентной зоны при $\mathbf{k}=0$ трехкратно вырожден. С другой стороны измерения циклотронного резонанса дают только две эффективные массы для дырок. Дрессельхауз, Кии и Киттель^{36а} предположили, что вследствие спин-орбитального взаимодействия потолок валентной зоны двухкратно вырожден, а третья зона расположена несколько ниже, как показано на рис. 3. Кан⁶⁰ рассчитал такую модель и получил согласие с экспериментальными результатами, показанными на рис. 7. Полосы поглощения при 3500 см^{-1} и 2200 см^{-1} и полоса, начинающаяся при 1800 см^{-1} , отвечают переходам между энергетическими зонами 3 и 1, 3 и 2 и 1 соответственно. Эти переходы происходят вследствие наличия дырок. Выражение (2,6) для σ в случае межзонных переходов справедливо, когда нижняя зона полностью занята, а верхняя — свободна. В общем случае для проводимости, связанной с переходами из нижней зоны j в верхнюю зону i , имеем:

$$\sigma_{ij} = \frac{e^2}{4m} f_{ij}(\nu) n_{ij}(\nu) [f_j^{(e)} f_i^{(h)} - f_i^{(e)} f_j^{(h)}], \quad (4,5)$$

где $f^{(e)}$ — вероятность для состояния быть занятым электроном и $f^{(h)}$ — вероятность для состояния быть свободным или быть занятым дыркой. Отрицательный член соответствует индуцированному излучению.

Предположим, что энергию в этих трех зонах можно записать в виде

$$E_i(\mathbf{k}) = E_i(0) - \left(\frac{\hbar^2}{2m_i} \right) k^2, \quad (4,6)$$

причем вершина каждой зоны находится при $\mathbf{k}=0$. Для двух зон, 1 и 2, $E(0)$ одно и то же и равно E_v — верхнему краю валентной зоны. Для зоны 3 $E(0) = E_v - \Delta E$. Для межзонного перехода ij имеем:

$$\hbar\nu_{ij} = E_i(\mathbf{k}) - E_j(\mathbf{k}) = E_i(0) - E_j(0) + \left(\frac{\hbar^2}{2m_{ij}} \right) k^2, \quad (4,7)$$

где

$$m_{ij} = \frac{m_i m_j}{(m_i - m_j)}. \quad (4,8)$$

По аналогии с (2,12) плотность состояний дается выражением

$$n_{ij}(\nu_{ij} = \nu) = \frac{(2m_{ij})^{3/2} [\hbar\nu - E_i(0) + E_j(0)]^{1/2}}{\pi\hbar^2}. \quad (4,9)$$

Вероятность занятия состояния дыркой связана с концентрацией дырок в зоне n_h . Если дырки подчиняются классической статистике, $f^{(e)} \sim 1$ и

$$f_i^{(h)}(E_h) = n_{hi} \frac{\hbar^3}{2(2\pi m_i kT)^{3/2}} \exp \frac{E_i(k) - E_i(0)}{kT}. \quad (4,10)$$

Отсюда следует, что

$$f_i^{(h)}(\nu_{ij} = \nu) = n_{hi} \frac{\hbar^3}{2(2\pi m_i kT)^{3/2}} \exp \frac{-\frac{m_{ij}}{m_i} (\hbar\nu - E_i(0) + E_j(0))}{kT}. \quad (4,11)$$

Концентрацию дырок в каждой зоне можно выразить через полную концентрацию дырок. При $\Delta E \gg kT$ можно пренебречь дырками в зоне 3, полагая $n_h = (n_h)_1 + (n_h)_2$, причем

$$\frac{(n_h)_1}{(n_h)_2} = \left(\frac{m_1}{m_2} \right)^{3/2}. \quad (4,12)$$

Сила осциллятора f_{ij} согласно (2,7) определяется матричными элементами p_{ij} , даваемыми (2,13). Рассматривая симметрию кристаллической решетки, Кан заключает, что $p_{ij} = 0$ при $\mathbf{k} = 0$, и принимает

$$|p_{ij}|^2 \sim k^2 = \frac{[h\nu - E_i(0) - E_j(0)] 2m_{ij}}{\hbar^2}. \quad (4,13)$$

Подставляя все выражения в (4,5), получаем:

$$\sigma_{13} \sim n_h \frac{|h\nu - \Delta E|^{3/2}}{\nu (kT)^{3/2}} \exp\left(\frac{m_3}{m_3 - m_1} \frac{h\nu - \Delta E}{kT}\right), \quad (4,14a)$$

$$\sigma_{23} \sim n_h \frac{|h\nu - \Delta E|^{3/2}}{\nu (kT)^{3/2}} \exp\left(\frac{m_3}{m_3 - m_2} \frac{h\nu - \Delta E}{kT}\right), \quad (4,14b)$$

$$\sigma_{12} \sim n_h \frac{\nu^{1/2}}{(kT)^{3/2}} \left[\exp\left(\frac{m_2}{m_2 - m_1} \frac{h\nu}{kT}\right) - \exp\left(\frac{m_1}{m_2 - m_1} \frac{h\nu}{kT}\right) \right]. \quad (4,14c)$$

В выражениях для σ_{13} и σ_{23} опущен член, соответствующий индуцированному излучению, так как концентрация дырок в зоне 3 пренебрежимо мала. Опыты по циклотронному резонансу дают $m_1 = 0,3 \text{ эв}$ и $m_2 = 0,04 \text{ эв}$. Эти выражения находятся в качественном согласии с экспериментальными результатами, если использовать значения $\Delta E = -0,3 \text{ эв} = 2400 \text{ см}^{-1}$ и $m_3 = 0,1 \text{ эв}$. Следует отметить, что при $m_3 < m_1$ поглощение σ_{13} происходит при $h\nu > \Delta E$, а при $m_3 > m_2$ поглощение σ_{23} имеет место при $h\nu < \Delta E$. Таким образом σ_{13} и σ_{23} ответственны за две слабые полосы поглощения. Выражение для σ_{12} описывает поглощение, простирающееся до частоты $\nu = 0$. Это объясняет сильное поглощение в области больших длин волн, начиная с 1800 см^{-1} . Однако при использовании указанных выше значений m_1 и m_2 рассчитанное поглощение простирается слишком далеко в область коротких длин волн и перекрывает две другие полосы. В целом поглощение свободными дырками, по-видимому, интерпретировано правильно и является экспериментальным доказательством существования зоны 3.

4.3. Поглощение носителями в кремнии

Поглощение свободными носителями в кремнии тщательно еще не исследовано. Были сообщены некоторые результаты измерений поглощения дырками в образцах p -типа^{76, 146, 39a}. Поглощение, по-видимому, пропорционально концентрации дырок и возрастает приблизительно как квадрат длины волны вплоть до длии волн 10μ . Величина поглощения примерно в 10 раз больше, чем значение, даваемое классическим выражением при $m^* = m$. Это расхождение можно было бы объяснить малыми значениями эффективной массы, полученными в опытах по циклотронному резонансу. Однако образец, изученный Беккером и Фанем⁷⁶, обнаружил поглощение, которое монотонно возрастало с повышением температуры от 77 до 663°К , в то время как соответствующие значения проводимости на постоянном токе и концентрации дырок дают согласно (2,38) совершенно другую температурную зависимость поглощения. Здесь мы встречаемся еще с одним доказательством неприменимости классического выражения.

Недавно измерения на образцах p -типа были распространены Шпитцером до длии волн 35μ . Во всей области длии волн поглощение изменяется монотонно, приблизительно как λ^2 . Такое поведение показывает,

что поглощение обязано эффекту свободных носителей, в противоположность случаю германия *p*-типа, где поглощение происходит прежде всего вследствие переходов между тремя зонами внутри валентной зоны, а эффект свободных носителей наблюдается только при очень больших длинах волн. Оценка расщепления вследствие спин-орбитального взаимодействия^{36б} показывает, что зона 3 (см. рис. 3) должна быть примерно на 0,04 эв ниже верхнего края валентной зоны. Таким образом, полосу поглощения следует ожидать примерно при $\lambda = 30 \mu$. Измерения Шпитцера не обнаружили полосы поглощения вплоть до 40 μ . Возможно, что полоса поглощения замаскирована сильным эффектом свободных носителей.

4.4. Примеси и дефекты решетки в германии

Для наблюдения поглощения, связанного с возбуждением и ионизацией примеси, измерения должны производиться при достаточно низких температурах, чтобы избежать термической ионизации примеси. Таблица энергий ионизации различных примесей со ссылками на оригинальные работы была составлена Бартоном²⁶. Примеси, обычно добавляемые к германию и кремнию, являются элементами III и V групп периодической таблицы и действуют как акцепторы и доноры соответственно. Эти примеси имеют малые энергии ионизации (около 0,01 эв в Ge) вследствие относительно большой диэлектрической проницаемости кристалла, которая уменьшает энергию связи электрона в поле заряженного центра. Поэтому поглощение локализованными электронами или дырками можно наблюдать только при очень низких температурах, ниже 20° К. Порог поглощения должен располагаться при длинах волн больше 100 μ . До сих пор измерения до таких длин волн при низких температурах еще не выполнены.

Данные по поглощению в германии *p*-типа, легированном индием, полученные при температуре жидкого гелия, показаны на рис. 8. Сопротивление образца при 5° К было на несколько порядков выше, чем при 77° К. Это указывает, что при низкой температуре практически все дырки были локализованы. Таким образом, поглощение при 5° К обязано локализованным дыркам. Это подтверждается наличием фотопроводимости, для которой вид кривой спектральной фоточувствительности (пунктирная кривая на рис. 8) подобен форме кривой поглощения. Такая кривая фотоответа наблюдалась также другими авторами¹⁹. Подобие между поглощением свободными дырками при 77° К и поглощением локализованными дырками при 5° К можно объяснить следующим образом⁶⁰. Из значений энергии ионизации и эффективной массы для дырок величину радиуса орбиты локализованного состояния можно оценить примерно в 13 a_0 , где a_0 — боровский радиус атома водорода. Волновая функция

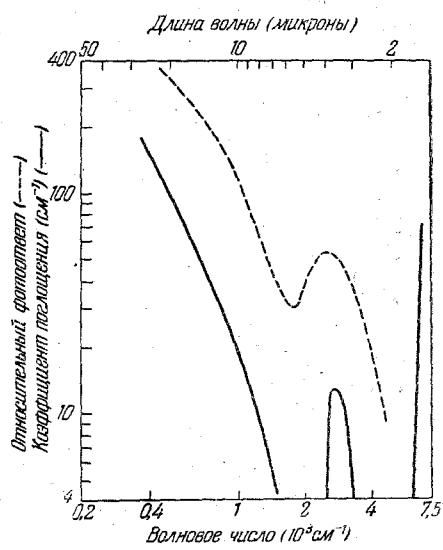


Рис. 8. Коэффициент поглощения (сплошная кривая^{61б}) и фотопроводимость (пунктирная кривая, по данным Кайзера) в зависимости от частоты для германия *p*-типа, легированного индием, при температуре 5° К.

локализованного состояния, разложенная по плоским волнам, будет содержать волновые числа до $0,2 a_0^{-1}$. Эта область того же порядка величины, что и интервал волновых векторов свободных дырок в зоне I при 77° К (см. рис. 3). Таким образом, поглощение, связанное с переходами из нижних зон 2 и 3 в зону I, и поглощение, обусловленное переходами из зон 2 и 3 на локализованные дырочные состояния, могут оказаться похожими. Ясно, что в случае локализованных дырок, существуют дополнительные переходы из зоны I.

Поглощение в германии *n*-типа, содержащем сурьму, показано на рис. 9. Для сравнения показано также поглощение свободными носителями на том же образце при 77° К. Два маленьких максимума обусловлены поглощением решеткой. При 5° К поглощение связано с фотопроводимостью (пунктирная кривая), что указывает на ионизацию локализованных электронов. Зависимость от частоты несколько слаба, но ближе

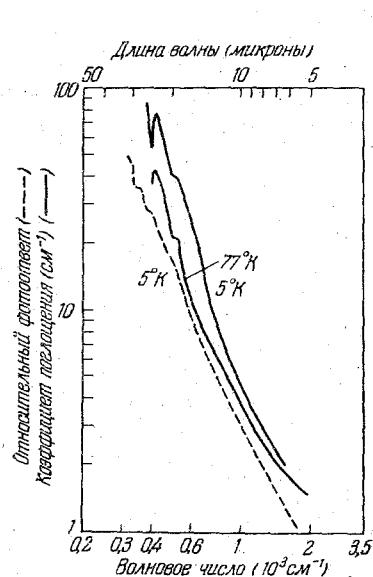


Рис. 9. Коэффициент поглощения (сплошные кривые) и относительный фотоответ (пунктирная кривая) в зависимости от частоты для германия *n*-типа, легированного сурьмой³¹.

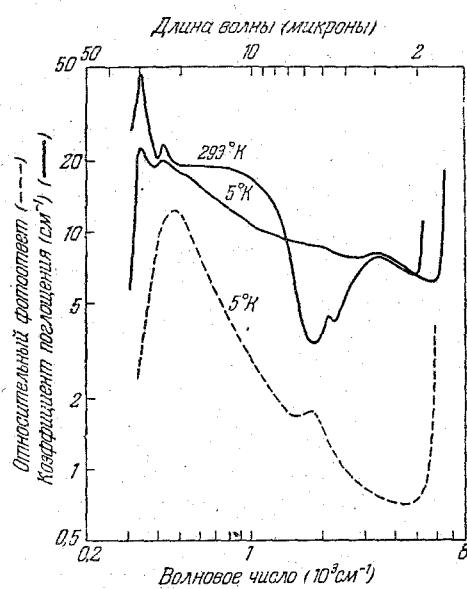


Рис. 10. Коэффициент поглощения (сплошные кривые) и относительный фотоответ (пунктирная кривая) в зависимости от частоты для германия *p*-типа, легированного медью³².

к $(1/\nu)^{3,5}$ в соответствии с (2,55). Для согласования наблюдаемой кривой с (2,55) необходимо положить $m/m^* \sim 30$. Эта цифра слишком велика, чтобы ее можно было совместить со значениями эффективной массы. Однако от приближенного выражения можно ожидать только правильного порядка величины.

Были выполнены также измерения поглощения для образцов, легированных двумя примесями, не из III и V групп, а именно: золотом и медью. Сплошная кривая на рис. 10 показывает коэффициент поглощения для образца, содержащего медь, введенную посредством диффузии. Два максимума в области больших длин волн—это полосы поглощения решеткой. Кривая при комнатной температуре имеет типичный вид для поглощения свободными дырками. При 5° К сопротивление составляет

около 10^7 ом см, и фотопроводимость (штриховая кривая) простирается до больших длин волн за основной край поглощения. Отсюда следует, что большинство дырок находится в локализованных состояниях. Аналогичная кривая фотопроводимости наблюдалась также Бурштейном и др.¹⁹. Кривые поглощения и фотопроводимости при низких температурах показывают наличие длинноволнового порога, который соответствует энергии ионизации 0,04 эв (31μ), определенной по температурной зависимости проводимости и постоянной Холла. На кривых поглощения отсутствует резкий максимум при 2700 cm^{-1} , соответствующий поглощению свободными носителями и примесью индия. Следовательно, возбуждение из валентной зоны 3 на уровне меди должно быть слабым. Анализ кривой поглощения показывает, что в поглощении существует компонента с длинноволновым порогом около 5μ или $0,25$ эв (см. также¹⁹). Кривая фотопроводимости также имеет горб около этой длины волны. Существование акцепторного уровня меди с такой энергией ионизации было выведено из электрических измерений. Из величины максимума поглощения около длинноволнового порога получается сечение поглощения $a/N \approx (10^{-17}/n) (E_H/E_i)$. Эта величина получается, если принять коэффициент преломления германия равным 4, энергию ионизации $E_i = 0,04$ эв и концентрацию атомов меди $N = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (получено из значения постоянной Холла при комнатной температуре). Значение 10^{-17} достаточно близко к величине $0,63 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2/\text{m}^3$ в (2,54).

Рис. 11 показывает кривые поглощения для германия *p*-типа, легированного золотом. Кривая при комнатной температуре характеризует поглощение свободными дырками, исключая тот факт, что, как и в случае меди, около основного края поглощения наблюдается более сильное поглощение. Найдено, что золото дает энергетический уровень приблизительно на 0,2 эв ниже зоны проводимости. В кристаллах *n*-типа этот уровень не занят электронами, и возбуждение электронов из валентной зоны на этот уровень может быть ответственно за дополнительное поглощение в интервале волновых чисел 1600 cm^{-1} от края поглощения. Кривая поглощения при 77° K совершенно другая. При этой температуре большинство дырок локализовано на уровнях примеси, концентрация свободных дырок уменьшается от 10^{15} см^{-3} при комнатной температуре до 10^9 см^{-3} . Кристалл обладал большой фоточувствительностью. Пунктирная кривая на рис. 11 показывает кривую фотопроводимости при 5° K . Из измерений проводимости и постоянной Холла известно, что золото дает акцепторный уровень на 0,18 эв выше валентной зоны. Длинноволновый порог на кривой фотопроводимости находится в согласии с этим

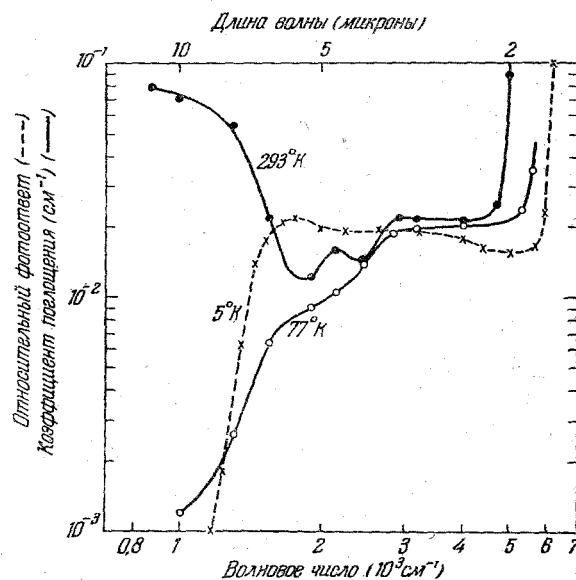


Рис. 11. Коэффициент поглощения (сплошные кривые, по данным Кайзера) и относительный фотоответ (пунктирная кривая^{62а}) в зависимости от частоты для германия *p*-типа, легированного золотом.

значением энергии ионизации. Вблизи порога фотопроводимости поглощение увеличивается. Четко виден и другой участок повышения поглощения до почти постоянного значения, наблюдаемого выше 3000 см^{-1} . Этот второй подъем соответствует примерно полосе 2700 см^{-1} в спектре поглощения дырками, как это видно на кривой, измеренной при комнатной температуре. Следовательно, это возбуждение электронов из валентной зоны 3 на акцепторные уровни. В противоположность случаю с примесью меди, где это поглощение не наблюдалось, возбуждение из зоны 3, по-видимому, действительно более эффективно, чем переходы из зон 1 и 2, которые начинаются около порога ионизации. Исследование поглощения примесью должно дать полезные сведения о состоянии примеси, в частности, о примеси с большой энергией ионизации.

Поглощение²⁶ и фотопроводимость¹⁹ были измерены также для германия, легированного цинком, при температуре жидкого гелия. Так как в этих измерениях ограничивались длинами волн до 38μ , порог не был достигнут; термическая энергия ионизации цинка в германии по электрическим измерениям составляет $0,031 \text{ эв}$ (40μ). Спектр поглощения подобен спектру поглощения германия, легированного индием, с заметным сдвигом в сторону высоких частот, в соответствии с более высокой энергией ионизации ($0,031 \text{ эв}$ по сравнению с $0,011 \text{ эв}$ для индия). Также имеется четкий максимум, соответствующий полосе поглощения 2700 см^{-1} на кривой для германия, легированного индием²⁵; однако на кривой фотопроводимости соответствующей четкой полосы нет.

Наблюдалась фотопроводимость, связанная с ионизацией некоторых других примесей: Fe^{88} , Co^{104} , $\text{Ni}^{27,104b}$ и Mn^{108} . Каждый из этих элементов создает один уровень в верхней половине запрещенной зоны и один в нижней. Эти уровни расположены глубоко внутри запрещенной зоны, на расстоянии $0,2 \text{ эв}$ от края ближайшей зоны. Длинноволновой порог фотопроводимости в образцах *n*-типа можно идентифицировать с разностью энергий между верхним уровнем и зоной проводимости, а в образцах *p*-типа—между нижним уровнем и валентной зоной. Представляет интерес следующий факт: кривые спектральной чувствительности для образцов *p*-типа, по-видимому, имеют плоский участок подобно пунктирной кривой на рис. 11; в то же время кривые для образцов *n*-типа поднимаются более монотонно. Отметим также, что фотопроводимость в германии *n*-типа, легированном золотом^{87,88}, также не имеет широкого плато, как и фотоответ в кристаллах *p*-типа (см. рис. 11). Авторы объясняют это различие между спектральной чувствительностью образцов *n*- и *p*-типа, вводя предположение, что в образцах *n*-типа возбуждение в зону проводимости происходит более чем с одного уровня. Ни о каких измерениях поглощения для этих примесей еще не сообщалось.

Фотопроводимость, связанная с ионизацией электронов и дырок с локальными уровнями дефектов решетки, наблюдалась в германии, облученном быстрыми электронами^{46,100}. В результате упругих столкновений с быстрыми электронами ($4,5 \text{ Мэв}$) атомы смещаются со своих нормальных мест в решетке. После бомбардировки появляется фотопроводимость со стороны длинных волн от основного края поглощения, которая после уменьшения до минимума возрастает вновь и дает максимум при $0,35 \text{ эв}$. Аналогичный эффект наблюдался в германии, облученном дейтонами с энергией 10 Мэв *). Из этих результатов следует, что облучение электронами и тяжелыми частицами влияет одинаковым образом. Указанные эффекты используются для определения уровней энергии, порожденных дефектами решетки.

*) Longo, Kleiman—не опубликовано.

В пластически деформированном германии⁷⁴ наблюдался сдвиг края поглощения в область больших длин волн. Авторы приписывают эффект локальным изменениям плотности; Декстер³⁴ рассматривал эффект, считая, что он является следствием появления краевых дислокаций. Имеется также протяженная область слабого поглощения, которую можно приписать акцепторному уровню, созданному этими дефектами. Поглощение в области больших длин волн наблюдалось также для образцов, облученных нейтронами.

4.5. Примеси и дефекты решетки в кремнии

Поглощение примесью в кремнии наблюдалось Фанем и Беккером^{39а}. Они нашли, что образцы, в которых большая часть носителей локализуется на уровнях примеси, при охлаждении до низких температур показывают увеличение поглощения, а образцы, в которых носители остаются свободными, обнаруживают уменьшение поглощения. Поглощение измерялось также при низких температурах для ряда примесей из III и V групп, включая B, Al, Ga, In, As и P^{23,18,25,24}. Изучалась также фотопроводимость, связанная с фотоионизацией этих примесей^{22,94}. Что касается примесей не из III и V групп, наблюдалась фотопроводимость для кремния, легированного золотом⁸⁷. Найденный при этом длинноволновый порог согласуется с термической энергией ионизации.

На рис. 12 показан спектр поглощения для кремния, легированного бором. Широкий максимум можно идентифицировать с началом фотоионизации. Три острых максимума со стороны больших длин волн соответствуют возбуждению локализованных дырок. Эти полосы расширяются с повышением температуры, причем ширина этих линий по порядку величины совпадает с уширением, происходящим от колебаний решетки⁷². Частоты этих трех линий связаны между собой как термы переходов $1s-2p$, $1s-3p$ и $1s-4p$ в соответствии с водородной моделью примесного центра. Используя значение диэлектрической проницаемости кремния, получаем по формуле (2,52), что эти энергии соответствуют эффективной массе дырок $0,45 m$. Так как из размытого максимума нельзя получить точное значение энергии ионизации, последняя определялась на основе водородной модели, причем была получена величина $0,046 \text{ эв}$, которая согласуется с термической энергией ионизации $0,045 \text{ эв}$, определенной из электрических измерений. Однако интегральные сечения поглощения для этих полос значительно отличаются от полученных по водородной модели. Для других примесей III группы энергия ионизации оценивалась по полосе поглощения с наибольшей энергией и равна: $0,067 \text{ эв}$ для Al, $0,071 \text{ эв}$ для Ga и $0,16 \text{ эв}$ для In. Эти значения для Al и Ga несколько больше, чем соответствующие данные по термическим энергиям ионизации, которые равны $0,057 \text{ эв}$ для Al, $0,065 \text{ эв}$ для Ga и $0,16 \text{ эв}$ для In. Большие вариации в энергиях ионизации этих примесей

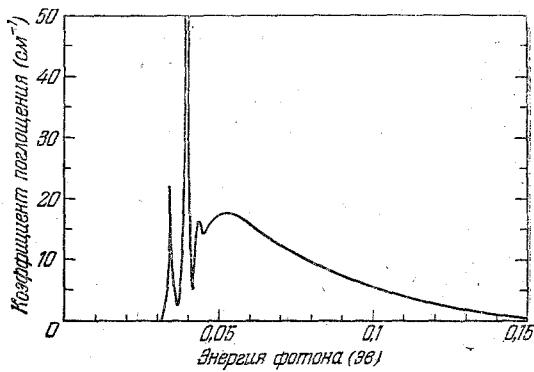


Рис. 12. Коэффициент поглощения в зависимости от энергии фотона для кремния, легированного бором.

показывают, что простая водородная модель для них неадекватна. Анализ данных показал, что энергии возбужденных *p*-состояний остаются почти неизменными по отношению к валентной зоне. По-видимому, основным фактором является неприменимость метода эффективной массы в не-посредственной окрестности примеси. Этот эффект должен играть большую роль для основного состояния *1s*, чем для *p*-состояния с большей орбитой.

Недавно Клейнер⁶⁵ и Кон⁶⁶ вычислили энергетические уровни донорной примеси в кремнии, используя волновое уравнение с эффективной массой и учитывая анизотропию эффективной массы электронов проводимости. Результаты сравнивались с экспериментальным спектром поглощения для мышьяка и фосфора в кремнии. Наблюденные полосы поглощения были отнесены к переходам: $1s \rightarrow (2p, m=0)$, $1s \rightarrow (2p, m=\pm 1)$, $1s \rightarrow (3p, m=\pm 1)$ и $1s \rightarrow (4p, f, m=\pm 1)$. Кон показал, что расположение наблюденных полос находится в согласии с рассчитанным теоретически. Этот результат оправдывает применение метода эффективной массы для возбужденных *p*-состояний.

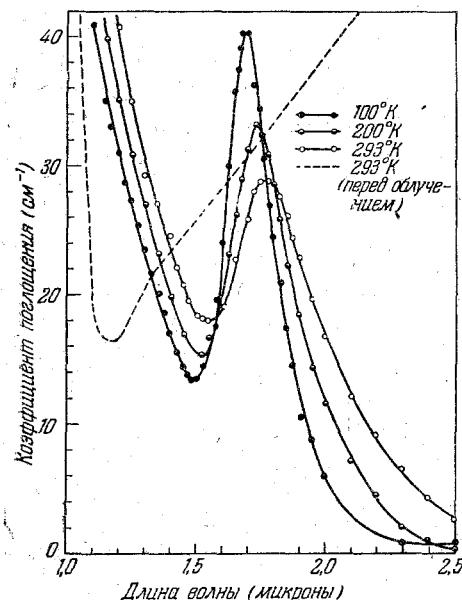


Рис. 13. Коэффициент поглощения в зависимости от длины волны для кремния *p*-типа, облученного нейтронами. Пунктирная кривая—измерения до облучения. Сплошные кривые—измерения после облучения нейтронами в Окридже⁶.

руется сплошными кривыми, измеренными при трех различных температурах. Поглощения носителями больше нет, но появились два новых эффекта. Обнаружилась резкая полоса с максимумом при $1,8 \mu$ ($0,7 \text{ эв}$), и край поглощения, по-видимому, сместился в сторону больших длин волн, как можно видеть из сравнения двух кривых, полученных при комнатной температуре. Ширина полосы согласуется с расширением линий поглощения в кристаллах. Интегральное поглощение в полосе пропорционально полному потоку бомбардирующих частиц и не изменяется, когда полоса делается более узкой при уменьшении температуры. С понижением температуры происходит также смещение максимума в сторону больших длин волн, аналогично поведению *F*-полосы поглощения. Таким образом, полоса, по-видимому, обязана своим существованием переходам между двумя дискретными уровнями дефекта. Согласно Джемсу и Ларк-Горовитцу⁵⁷ атом, смещенный в междоузлие упругим столкновением с бомбардирующими частицами, является донором, а появляющаяся вакансия—акцептором. Они считают, что энергия ионизации первого

эффективной массы электронов проводимости. Результаты сравнивались с экспериментальным спектром поглощения для мышьяка и фосфора в кремнии. Наблюденные полосы поглощения были отнесены к переходам: $1s \rightarrow (2p, m=0)$, $1s \rightarrow (2p, m=\pm 1)$, $1s \rightarrow (3p, m=\pm 1)$ и $1s \rightarrow (4p, f, m=\pm 1)$. Кон показал, что расположение наблюденных полос находится в согласии с рассчитанным теоретически. Этот результат оправдывает применение метода эффективной массы для возбужденных *p*-состояний.

Беккер^{8,38в} наблюдал поглощение, связанное с дефектами решетки, созданными облучением быстрыми нейtronами и дейтеронами. При облучении образуются как донорные, так и акцепторные центры; концентрация носителей в образцах *n*- и *p*-типа при облучении уменьшается, приближаясь к значению, соответствующему собственной проводимости. Пунктирная кривая на рис. 13 показывает поглощение перед облучением; увеличение поглощения с длиной волны объясняется поглощением свободными носителями. Поглощение после облучения нейтронами иллюстри-

электрона мала, как и энергии ионизации примесей из III и V групп; энергия ионизации второго электрона должна быть гораздо выше, поскольку в поле дважды заряженного центра орбита электрона меньше (потенциал не слишком сильно уменьшается диэлектрической проницаемостью кристалла), а энергия связи больше. Тогда наблюдаемая полоса поглощения с относительно большой энергией (0,7 эВ) должна соответствовать возбуждению ионизованного центра.

Каждущееся смещение края поглощения продолжается до предельной частоты измерений, 0,82 μ . Этот эффект пропорционален потоку бомбардирующих частиц (около $-2 \cdot 10^{-18}$ эВ на частицу/ cm^2) и стремится к насыщению при интенсивности облучения, большей $5 \cdot 10^{16}$ частиц/ cm^2 . Мы видели, что поглощение в области края поглощения соответствует невертикальным переходам. Не ясно, приводит ли этот эффект, связанный с образованием дефектов, к усилию невертикальных переходов или к уменьшению эффективной ширины запрещенной зоны. Полученные до сих пор данные, по-видимому, говорят в пользу второй интерпретации.

4.6. Поглощение решеткой

Различные авторы^{21,78, 14в, 32,73} наблюдали в германии и кремнии полосы поглощения в области между длинами волн 9 и 35 μ , которые были отнесены к поглощению колебаниями решетки. Коллинс и Фань³² определили коэффициент поглощения в указанной области для образцов *n*- и *p*-типа с различной концентрацией носителей и нашли, что эти полосы поглощения имеют во всех образцах одинаковую интенсивность, накладывающуюся на поглощение носителями. Последнее меняется от образца к образцу. Этот результат показывает, что полосы поглощения действительно связаны с колебаниями решетки. На рис. 14 даны кривые поглощения для германия и кремния. В каждом случае существует ряд полос, соответствующих, очевидно, наложению различных колебаний. Хси⁵³ (следуя вычислениям Смита⁹⁵ для алмаза) рассчитал колебательный спектр германия и кремния, но правила отбора для многоквантовых процессов еще не были определены. Соотношение между упругими постоянными и предельной частотой оптических колебаний выведено и впоследствии исправлено Борном¹⁰. Используя известные значения упругих постоянных, мы получаем для германия частоту 400 cm^{-1} и для кремния -845 cm^{-1} . Эти величины лежат внутри области полос поглощения.

Для этих кристаллов с решеткой типа алмаза оптическая ветвь колебаний должна быть неактивной в инфракрасной области. Хорошо известно, что алмазы имеют ряд инфракрасных полос поглощения, одна группа которых присутствует как в алмазах типа I, так и в алмазах типа II;

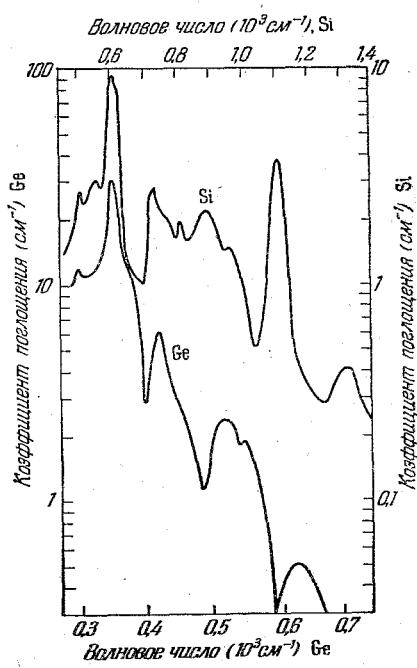


Рис. 14. Полосы поглощения решеткой при комнатной температуре в германии и кремнии^{32б}.

в то же время дополнительная группа найдена только в алмазах типа I. Было предположено⁹, что эта последняя группа вызвана химическими или физическими дефектами в решетке. Коллинс и Фань³² нашли, что полосы поглощения решеткой в германии не чувствительны к добавлению примеси с концентрацией до 10^{18} см^{-3} . Эти полосы не изменяются ни при пластической деформации при изгибе на 5° , ни при закалке от температуры, близкой к точке плавления. В случае кремния образцы с концентрацией химической примеси $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и с той же концентрацией дефектов, созданных облучением нуклонами, имели поглощение, одинаковое с чистыми и необлученными образцами. Полосы в обоих материалах были примерно одинаковыми во всех исследованных образцах. Правда, позже Лакс и Бурштейн⁷³ заметили некоторое изменение в двух полосах, при 606 см^{-1} и 1110 см^{-1} , для различных образцов кремния.

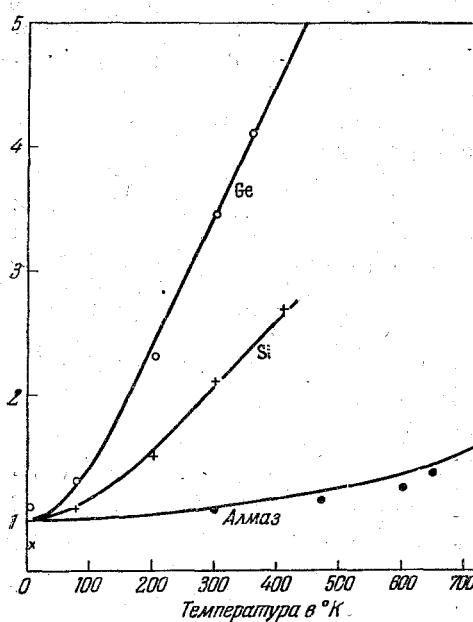


Рис. 15. Теоретические кривые для среднего квадрата смещения атомов в зависимости от температуры для германия, кремния и алмаза. Точки показывают относительные интенсивности полосы 340 см^{-1} в германии, полосы 610 см^{-1} в кремнии и полосы 2175 см^{-1} в алмазе.

вают, что, за исключением полосы 1110 см^{-1} в кремнии, поглощение в германии, кремнии и алмазах типа II обязано решетке. Колебание решетки со структурой типа алмаза может привести к появлению дипольного момента и, следовательно, к поглощению, если происходит деформация заряда около атомов. Очевидно, деформация заряда, связанная с оптическими колебаниями, пропорциональна корню из среднего квадрата смещения атомов. Лакс и Бурштейн теоретически рассмотрели оптическое возбуждение комбинации двух типов колебаний. Как обычно, возбуждение зависит от квантовых чисел или степени термического возбуждения обоих типов колебаний. Отсюда появляется зависимость поглощения от температуры. Правила отбора для возбуждения двух типов колебаний еще не выведены.

Следовательно, большинство полос, подобно группе полос в алмазах типа II, по-видимому, не связано с дефектами решетки.

Более значительным является изменение полос с температурой. Коллинс и Фань нашли, что поглощение зависит от температуры и пропорционально среднему квадрату теплового смещения атомов. Были выполнены также измерения для алмаза, которые показали, что полосы поглощения в алмазах типа II изменяются с температурой таким же образом, в то время как дополнительная полоса в алмазах типа I от температуры не зависит. Связь между поглощением и средним квадратом смещения можно видеть на рис. 15. Единичным исключением является полоса 1110 см^{-1} в кремнии, которая сужается с понижением температуры, но величина максимума не уменьшается. Эта полоса, которая согласно наблюдениям Лакса и Бурштейна⁷³ изменяется для различных образцов, по-видимому, вызвана некоторыми дефектами решетки. Эти результаты показы-

§ 5. СУРЬЯНИСТЫЙ ИНДИЙ

5.1. Край поглощения

Измерения края поглощения первыми выполнили Таненбаум и Бриггс¹⁰². Было найдено, что в чистых образцах при комнатной температуре край поглощения расположен около длины волны 7 μ (0,18 эв). При 77° К он смещался в сторону коротких волн. Из этих двух измерений названные авторы получили, что смещение составляет $-4,0 \cdot 10^{-4}$ эв град⁻¹. Более поздние измерения^{62а, 62г} в интервале температур от 5 до 520° К дали для края поглощения при комнатной температуре значение 0,175 эв и для температурного смещения величину $-2,8 \cdot 10^{-4}$ эв град⁻¹. Меньшее значение температурного смещения получено также Аустином и Мак-Климентом². Следовательно, для этой температурной области постоянное слагаемое в выражении для пороговой энергии составляет $E_0 = 0,26$ эв. Из измерений концентрации собственных носителей, определенной по эффекту Холла, и проводимости, получено^{81,2} значение E_0 , близкое к указанному. Аналогичные исследования Брекенриджа и других¹² дали несколько меньшее (с разбросом) значение E_0 ; измеренные величины смещения края поглощения с температурой были также меньше и имели некоторый разброс.

Мосс^{84в} показал, что величина взаимодействия электрона с решеткой, описываемая (2,35), мала по сравнению с наблюдаемой температурной зависимостью ширины запрещенной зоны; по его мнению, эта зависимость связана в основном тепловому расширению решетки. Недавно^{77,63} определили зависимость ширины запрещенной зоны от давления посредством измерения изменения собственной проводимости. Получена величина $(\partial E_t / \partial P)_T \approx 1,5 \cdot 10^{-5}$ эв/атм, т. е. примерно в три раза большая, чем в германии. Это объяснило бы наблюдаемое температурное смещение, если отношение термического коэффициента объемного расширения к сжимаемости имело бы значение 20 кг см^{-2} град⁻¹. Такое значение не является невозможным; например, для германия оно равно 18,5 кг см^{-2} град⁻¹. Следовательно, кажется правдоподобным, что температурная зависимость ширины запрещенной зоны главным образом обусловлена тепловым расширением решетки.

Изменение сопротивления в магнитном поле в зависимости от угла между направлениями тока и магнитного поля⁹² привело к выводу о сферической форме изоэнергетических поверхностей в k -пространстве. Недавно³⁷ наблюдался циклотронный резонанс при температуре 2,2° К, соответствующий малой ($0,013$ m) изотропной эффективной массе; считают, что резонанс обусловлен электронами проводимости. В свете этих результатов можно предположить, что дно зоны проводимости находится в центре зоны Бриллюэна $k=0$. С другой стороны, исследование изменения сопротивления в магнитном поле на образцах p -типа⁴⁸ показывает, что валентная зона более сложная. На основе теоретических рассуждений Дрессельхауз³⁵ полагает, что изоэнергетические поверхности около потолка валентной зоны, по-видимому, являются эллипсоидами, вытянутыми вдоль оси $<111>$, и что максимумы валентной зоны близки к центру зоны Бриллюэна. Таким образом, можно ожидать, что вблизи края поглощения имеют место вертикальные переходы, в противоположность германию и кремнию, у которых верхний край валентной зоны находится при $k=0$, а дно зоны проводимости при $k \neq 0$. На рис. 16 сплошной кривой изображается коэффициент поглощения в зависимости от энергии фотона*). Эти данные получены измерением интенсивности света,

*) Gobel, не опубликовано.

пропущенного через образцы, которые были собственными при комнатной температуре. Две точки, указанные крестиками, взяты из результатов Мосса^{84в}, полученных измерениями отражения для хорошопроводящих образцов *n*-типа. Как вскоре будет видно, края поглощения сильно различаются в таких образцах, но сильное поглощение в области, достаточно далекой от пороговой энергии, должно быть одинаковым. Предполагая, что крутой край соответствует пороговой энергии, получаем $h\nu_t = 0,175 \text{ эв}$. Пунктирная кривая — коэффициент поглощения в зависимости от $h\nu - h\nu_t$ (в двойном логарифмическом масштабе). Она показывает, что коэффициент поглощения пропорционален $(\nu - \nu_t)^{0,6}$. Эта зависимость гораздо

ближе к (2,14) для вертикальных переходов, чем к (2,26) для невертикальных переходов. Следует заметить, что эти результаты относятся к области коэффициента поглощения выше 100 см^{-1} . Хвост края поглощения при малом поглощении ($< 100 \text{ см}^{-1}$) тщательно еще не исследован.

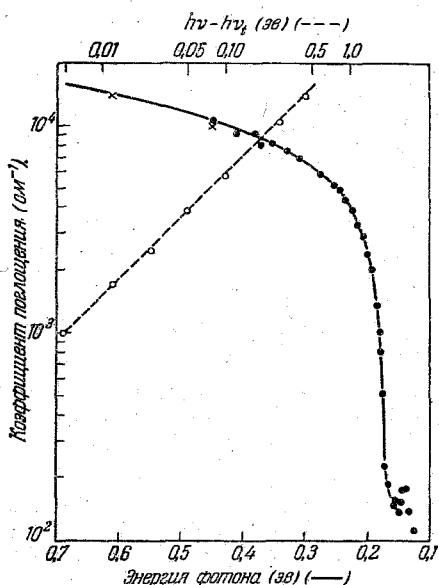
Предполагая изоэнергетические поверхности в зоне проводимости и в валентной зоне сферическими, получаем для произведения плотности состояний (4,2), выражение

$$N_c N_v = 4 \left(\frac{2\pi kT}{h^2} \right)^3 (m_e m_h)^{3/2}, \quad (5,1)$$

где m_e и m_h — эффективные массы электронов и дырок соответственно. Таненбаум и Маита¹⁰³, применяя (4,3), нашли по значению концентрации собственных носителей, что величина $(m_e m_h)^{1/2}/m = 0,083$ соответствует при комнатной температуре ширине запрещенной зоны 0,18 эв и температурному смещению $-3 \cdot 10^{-4} \text{ эв град}^{-1}$. Эти результаты находятся в хорошем соответствии с оптическими измерениями. Электрические измерения показывают, что подвижность электронов на один-два порядка выше, чем подвижность дырок. Это означает, что дырки имеют значительно большую эффективную массу. Таким образом, величина m_e/m должна быть очень мала.

Рис. 16. Коэффициент поглощения (сплошная кривая) в зависимости от энергии фотона для очень чистого образца InSb *p*-типа. Рассчитанная энергия порога равна $h\nu_t = 0,175 \text{ эв}$. Пунктирной кривой показана зависимость коэффициента поглощения от $h\nu - h\nu_t$ (по измерениям Гобели).

На рис. 17 изображены результаты трех групп исследователей. Черными точками показаны данные Кайзера и Фаня^{62б}. Были взяты $h\nu$, соответствующие коэффициенту поглощения 300 см^{-1} . Экспериментальные результаты сравниваются с кривой, рассчитанной теоретически следую-



Таненбаум и Бриггс¹⁰² наблюдали, что край поглощения в образцах *n*-типа с большим количеством примеси лежит в значительно более коротковолновой области, чем в чистых образцах. Бурштейн¹⁴ первый предположил, что этот эффект вызван заполнением энергетических уровней около дна зоны проводимости. Благодаря малой эффективной массе электронный газ вырождается при высоких концентрациях и заполняет уровни, составляющие заметный интервал энергии. Сравнивая края поглощения двух образцов с различной концентрацией носителей, Бурштейн нашел, что величина эффективной массы должна быть $0,03 m$.

На рис. 17 изображены результаты трех групп исследователей. Черными точками показаны данные Кайзера и Фаня^{62б}. Были взяты $h\nu$, соответствующие коэффициенту поглощения 300 см^{-1} . Экспериментальные результаты сравниваются с кривой, рассчитанной теоретически следую-

шим образом. Изоэнергетические поверхности в обеих зонах предполагаются сферическими с центрами в $k = 0$. Энергия фотона, возбуждающего

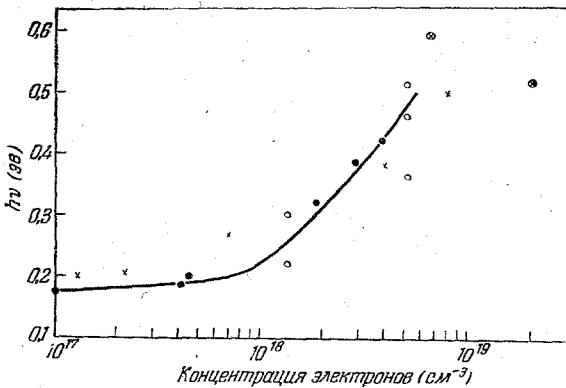


Рис. 17. Край поглощения (ν в эв) в зависимости от концентрации носителей в InSb n -типа. Чёрные точки и кривая — экспериментальные данные и теоретическая кривая, полученные в работе ⁶²⁶; крестики — результаты работы ⁵²; кружочки с крестиками — результаты, полученные на поликристаллических образцах; кружочки — результаты работы ¹².

электроны с волновым числом k , равна разности энергии $\hbar^2 k^2 / 2m_e$ в зоне проводимости и энергии $-E_G - \hbar^2 k^2 / 2m_h$ в валентной зоне, причем энергии отсчитываются от дна зоны проводимости. Следовательно,

$$\hbar\nu = E_G + \frac{m_e + m_h}{m_h} \frac{\hbar^2}{2m_e} k^2. \quad (5.2)$$

Коэффициент поглощения пропорционален вероятности того, что уровень в зоне проводимости будет свободным, т. е.

$$\frac{\alpha(\nu)}{\alpha_0(\nu)} = 1 - \frac{1}{\frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} - \zeta} \exp \frac{\frac{2m_e}{kT}}{1}, \quad (5.3)$$

где α_0 — коэффициент поглощения для пустой зоны проводимости, ζ — уровень Ферми. Из этих двух уравнений получаем:

$$\hbar\nu(\alpha) = E_G + \left(1 + \frac{m_e}{m_h}\right) \left[\zeta - kT \ln \left(\frac{\alpha_0 - \alpha}{\alpha} \right) \right]. \quad (5.4)$$

Кривая строилась по этому выражению; для расчета брали значения $m_e = 0,03m$ и для отношения $m_e/m = 0,15$. Значения α_0 можно взять из рис. 16. Видно, что рассчитанная кривая очень хорошо соглашается с черными точками. Точки, отмеченные крестиками, получены Хростовским и другими ⁵². Три из них для малых концентраций электронов лежат выше теоретической кривой; их расположение привело авторов к мысли, что эффективная масса электронов линейно изменяется с ζ . Взятые значения $\hbar\nu$ соответствуют $I/I_0 = 0,1\%$; толщина различных образцов точно не определялась. Для подтверждения этой точки зрения, по-видимому, нужны более широкие исследования.

Циклотронный резонанс, наблюдавшийся Дрессельхаузом и другими, также соответствует массе $0,012m$, а не $0,03m$. Наблюдения производились при $2,2^\circ\text{K}$ на чистом образце с малой концентрацией носителей.

Следует указать, что существование вырожденных полупроводников представляет интересную проблему. Джонсон и Ларк-Горовитц⁵⁴ впервые заметили, что образцы германия с большой концентрацией примеси становятся вырожденными при достаточно низких температурах. Если уровни примеси находятся внутри запрещенной зоны, электроны или дырки, становясь вырожденными, будут все на уровнях примеси, а в зоне проводимости и в валентной зоне не будет носителей. С возрастанием концентрации примеси из уровней примеси может образоваться энергетическая зона, способная дать проводимость^{54, 56, 1}. При высокой концентрации примеси отдельных локальных уровней может уже не быть, но примесные центры будут влиять на состояния в зоне проводимости и изменять плотность уровней. Возможно, следовательно, что эффективная масса, характеризующая плотность состояний, зависит от концентрации примеси. Недавно Стерн и Талли^{*)} оценили этот эффект на основе простой модели: атомы примеси расположены в виде правильной решетки. Для согласования с наблюдаемым смещением края поглощения в сурьмянистом индии следует предположить, что эффективная масса для чистого кристалла равна 0,03 m .

5.2 Поглощение в области больших длин волн

Кайзер и Фань^{62в} исследовали поглощение в области больших длин волн за краем поглощения. В области собственного поглощения последнее увеличивается с длиной волны и температурой. Поэтому поглощение

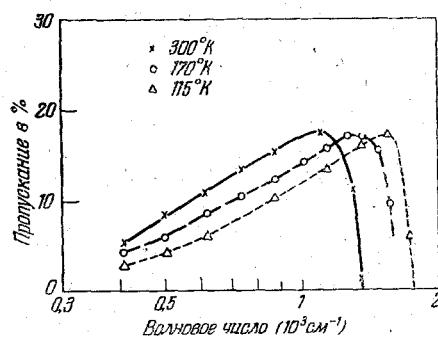


Рис. 18а. I/I_0 в зависимости от частоты для InSb *n*-типа^{62в}.

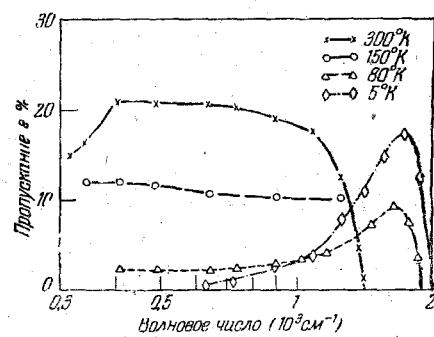


Рис. 18б. I/I_0 в зависимости от частоты для InSb *p*-типа^{62в}.

можно отнести за счет свободных носителей. В области несобственного поглощения оно увеличивается в образцах *n*-типа и остается практически постоянным до длины волны 25 μ в образцах *p*-типа. Следовательно, поглощение в собственных образцах в основном вызвано, по-видимому, электронами проводимости. На рис. 18а, 18б показаны кривые для I/I_0 в зависимости от волнового числа, измеренные при различных температурах для образцов *n*- и *p*-типа соответственно. Следует отметить интересный момент: уменьшение пропускания или увеличение поглощения с понижением температуры. Проводимость и постоянная Холла у этих образцов слабо изменяются с температурой. На рис. 19 показаны такие же кривые для образцов *p*-типа со значительно меньшей концентрацией носителей; при комнатной температуре они являются почти собственными.

^{*)} Stern, Tally, не опубликовано.

Пропускание для длин волн, меньших 25 μ , уменьшается при понижении температуры от 210° К.

Форму спектра поглощения в образцах *p*-типа и ее изменения с температурой нельзя просто объяснить на основе эффекта свободных носителей. Далее, в образцах, изученных Кайзером и Фанем, поглощение изменялось слабее, чем концентрация носителей. Поглощение сурьмянистого индия в области больших длин волн представляет интересную проблему для дальнейшего исследования.

5.3. Поглощение решеткой

Кривые на рис. 19 имеют две полосы поглощения около 28,2 μ и 30 μ . Было найдено, что интенсивность этих полос одинакова в образцах с различной концентрацией носителей. Это указывает, что полосы связаны с поглощением решеткой.

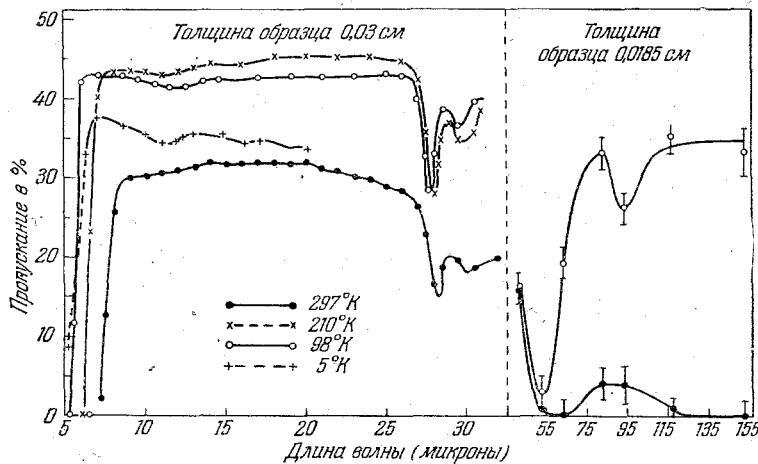


Рис. 19. I/I_0 в зависимости от длины волны для InSb *p*-типа с концентрацией дырок 10^5 см^{-3} в области полной ионизации⁹⁹.

Отражательная способность сурьмянистого индия в области, простирающейся от края поглощения в сторону длинных волн, составляет около 35% и согласуется с коэффициентом преломления $n \sim 3,9$. Джонсон и Ларк-Горовитц^{*)}, используя остаточные лучи, распространяли область измерения отражения до длин волн 150 μ . Эти исследования были продолжены Шпитцером и Фанем⁹⁸. Сплошные кривые на рис. 20 показывают спектральную зависимость отражательной способности для образца *p*-типа при двух различных температурах. Имеется сильная полоса отражения около длины волны 52 μ . Дополнительно, кривая при комнатной температуре показывает сильное отражение для длин волн, больших 100 μ , которое отсутствует на кривой, измеренной при низкой температуре. Эти эффекты имеются соответственно и на кривых пропускания. Сильная полоса поглощения видна при $\lambda = 52 \mu$. При 78°К поглощение за этой полосой мало, но при комнатной температуре оно становится очень сильным для длин волн, больших 100 μ .

Рассмотрим сначала сильное отражение в области за 100 μ . Образец имел концентрацию дырок 10^{15} см^{-3} при низких температурах, при ком-

^{*)} Не опубликовано.

натной температуре был собственным с концентрацией электронов и дырок приблизительно $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Другой образец с большей концентрацией дырок при низких температурах (10^{17} см^{-3}) имел при комнатной температуре небольшую концентрацию электронов, примерно 10^{15} см^{-3} . Отражательная способность этого образца при комнатной температуре не увеличивалась для длин волн, больших 100μ , и оставалась равной 35%. С другой стороны, отражение, наблюдаемое от образца *p*-типа с концентрацией электронов 10^{17} см^{-3} в области за 100μ , увеличивалось даже сильнее, чем это показано на рис. 20 кривой, полученной при комнатной

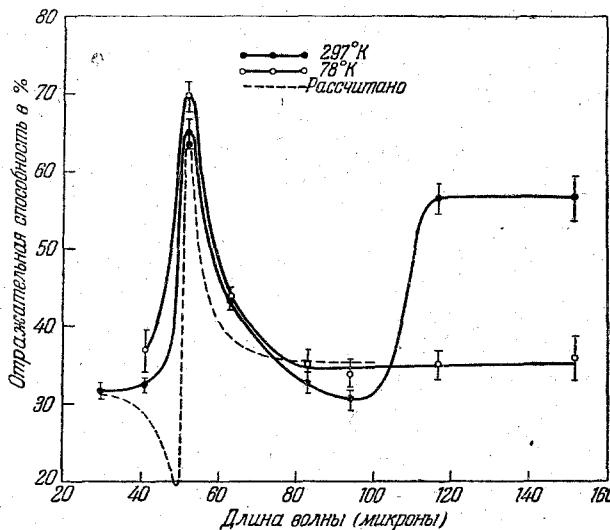


Рис. 20. Отражательная способность в зависимости от длины волны для InSb *p*-типа с концентрацией дырок 10^5 см^{-3} в области полной ионизации ⁹⁹.

температуре. Эти результаты приводят к выводу, что высокая отражательная способность на очень больших длинах волн обусловлена поглощением электронами проводимости, которое возрастает с длиной волны, как это уже показано в предыдущем разделе.

Максимум отражения при 52μ одинаков во всех образцах. Следовательно, он связан с поглощением решеткой. Большая величина эффекта указывает на некоторую долю ионной связи в решетке. Вклад от колебаний решетки в комплексную восприимчивость кристалла дается обычным выражением

$$\alpha_c = \frac{\Delta\epsilon_s}{4\pi} \frac{\omega_0^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i\gamma\omega}, \quad (5.5)$$

где $\Delta\epsilon_s$ — вклад в статическую диэлектрическую проницаемость, $\omega_0/2\pi$ — частота колебаний, γ — ширина, дающая поглощение. Если эффект свободных носителей мал, диэлектрическая проницаемость при $\omega \ll \omega_0$ выше, чем при $\omega \gg \omega_0$, на $\Delta\epsilon_s$, как в изоляторах. Соответствующая разность в отражательной способности составляет

$$\Delta R = \left[\frac{(\epsilon + \Delta\epsilon_s)^{1/2} - 1}{(\epsilon + \Delta\epsilon_s)^{1/2} + 1} \right]^2 - \left[\frac{\epsilon^{1/2} - 1}{\epsilon^{1/2} + 1} \right]^2. \quad (5.6)$$

На опыте, когда концентрация электронов и поглощение носителями малы, отражательные способности с длинноволновой и коротковолновой

сторон полосы поглощения в пределах экспериментальных ошибок одинаковы и равны 35%. Это видно на кривой для низкой температуры на рис. 20. В качестве предельного значения получаем $\Delta\varepsilon_s = 1,5$. При построении теоретической кривой (пунктирная кривая на рис. 20) использовалось указанное значение $\Delta\varepsilon_s$ и $\gamma = 1 \cdot 3 \cdot 10^{12} \text{ сек}^{-1}$. Для получения сильного отражения при $\lambda = 52 \mu$ необходимо использовать малые значения γ , которые дают очень узкую полосу. Различие между теоретической кривой и экспериментальной, по-видимому, обусловлено слишком большой шириной полосы остаточных лучей, использованных для измерения. Это объяснение подтверждается следующим наблюдением. Максимум отражения определялся с помощью остаточных лучей, полученных с использованием в качестве отражающих пластинок трех кристаллов NaCl и кристалла InSb. Для четырех пластинок NaCl измеренный максимум поглощения был значительно меньше и составлял 50% при 78° К вместо 65%, как показано на рис. 20. Этот результат доказывает, что полоса в InSb узка и что метод остаточных лучей не подходит для определения истинной формы полосы.

Спигети¹⁰¹ показал, что

$$\Delta\varepsilon_s = \frac{4\pi Ne^{*2}}{M\omega_0^2} \frac{(n^2 + 2)^2}{9}, \quad (5,7)$$

где N — плотность пар ионов, M — приведенная масса ионов, n — коэффициент преломления для $\omega \gg \omega_0$, e^* — эффективный заряд иона. При $\Delta\varepsilon_s = 1,5$ получаем $e^* = 0,34e$.

§ 6. ТЕЛЛУР

6.1. Край поглощения

Кристаллическую структуру теллура можно представить в виде параллельных спиральных цепей, расположенных в центре и в шести углах шестиугольника. Цепи направлены по оси c . Каждый третий атом находится непосредственно над другим атомом в цепи, поэтому проекция атомов на плоскость, перпендикулярную цепи, представляет равносторонний треугольник. Кратчайшее расстояние между двумя атомами в соседних цепях, равное 3,45 Å, заметно больше расстояния между соседними атомами в цепи (2,86 Å). Теллур, как полупроводник, был изучен в течение последнего десятилетия Ларк-Горовитцем с сотрудниками; обширные исследования на монокристаллах провел Ботом¹¹. Электропроводность отражает анизотропию кристаллической структуры. Продуктивность в направлении оси c примерно в 1,9 раза больше, чем в перпендикулярном направлении. Температурная зависимость собственной проводимости и постоянной Холла дают для ширины запрещенной зоны значение $E_0 = 0,33 \pm 0,01 \text{ эв}$. Значение $0,343 \pm 0,005 \text{ эв}$ получено Фукуро⁴³. Полученные до сих пор в разных местах кристаллы теллура обладают примесной проводимостью p -типа. Легирование различными примесями^{11a} не переводит их в образцы n -типа. Другим интересным фактом является обратный знак эффекта Холла^{11b} в области собственной проводимости. Постоянная Холла, положительная в примесной области, становится отрицательной, когда образец делается собственным. Это означает, что подвижность электронов выше, чем подвижность дырок. Однако постоянная Холла вновь становится положительной выше 230° С. Температуру, при которой образец становится собственным и происходит первое изменение знака постоянной Холла, можно менять, варьируя концентрацию примеси. С другой стороны, второе обращение

знака всегда происходит при одной и той же температуре. Образцы с очень высокой концентрацией примеси, которые становятся собственными только выше 230°C , сохраняют во всем интервале температур положительный знак постоянной Холла.

Мосс^{84a} наблюдал фотопроводимость пленок теллура и нашел, что длинноволновой порог находится в области $3,2\text{--}3,5\mu$ в приблизительном согласии с указанным выше значением E_0 . Наблюдалось пропускание инфракрасного излучения⁷⁶ через толстые образцы. По-видимому, наблюдаемый край поглощения для излучения, поляризованного параллельно оси c , смещается в сторону коротких волн по сравнению с излучением, поляризованным перпендикулярно оси c (см. рис. 21)⁷⁵.

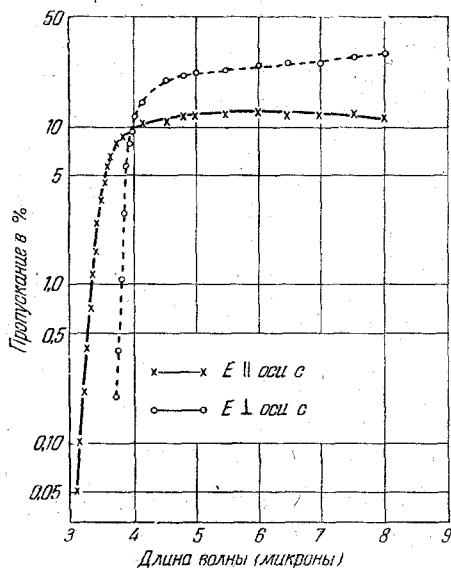
Точное определение пороговой энергии E_t по краю поглощения всегда является проблемой. При отсутствии теории хорошую оценку нельзя получить, если край не очень крут, что, по-видимому, имеет место для излучения, поляризованного параллельно оси c . Однако мы видим, что значение $E_0=0,33\text{ эв}$ ($3,65\mu$), определенное из температурной зависимости собственной проводимости, по-видимому, согласуется с длинноволновым краем, как можно ожидать для термического возбуждения.

Измерения Бриджмена¹³ показали, что проводимость теллура при данной температуре увеличивается с возрастанием приложенного давления. Бардин⁴ объяснил этот эффект уменьшением ширины запрещенной зоны и использовал изменение проводимости между двумя температурами для вычисления собственной энергии активации при разных давлениях. Эти результаты дают среднее значение $\partial E_t / \partial P = -1,1 \cdot 10^{-5} \text{ эв см}^2 \text{ кг}^{-1}$

Рис. 21. I/I_0 в зависимости от длины волны. Видно влияние поляризации излучения.

в области давлений от 10 000 до 30 000 kg cm^{-2} . Образцы Бриджмена не были собственными при низких давлениях. Используя значения подвижности и эффективных масс электронов и дырок, полученные из анализа проводимости и эффекта Холла, было найдено^{5,43} для коэффициента, учитывающего в выражении (2,32) расширение решетки, значение $E_{tc} - E_{tv} = 4 \text{ эв}$. Умножая на сжимаемость, отсюда получаем $\partial E_t / \partial P \approx -2 \cdot 10^{-5} \text{ эв см}^2 \text{ кг}^{-1}$. Из двух методов оценки $\partial E_t / \partial P$ первый более прямой и должен дать более разумное значение, но оно получено для высоких давлений. Величина $\partial E_t / \partial P$ может быть больше при низких давлениях. Недавно Нейлингер⁸⁶ измерил зависимость края поглощения от давления и получил для излучения, поляризованного параллельно оси c , значение $\partial E_t / \partial P = -1,9 \cdot 10^{-5} \text{ эв см}^2 \text{ кг}^{-1}$. Показано, что край поглощения для излучения, поляризованного перпендикулярно оси c , с увеличением давления также смещается в сторону меньших энергий, но количественный результат еще не получен. Это смещение сравнимо с влиянием давления на термическую энергию активации.

Отношение коэффициента теплового расширения к сжимаемости для теллура равно $\beta/\chi \approx 10,6 \text{ кг см}^{-2} \text{ град}^{-1}$. Изменение E_t , происходящее



от теплового расширения решетки, составляет, следовательно, от $1 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-4} \text{ эв град}^{-1}$. Лоферский⁷⁵ отметил, что оба края смещаются примерно на $-0,3 \cdot 10^{-4} \text{ эв град}^{-1}$ в интервале температур $100-400^\circ \text{ К}$. Таким образом, действительно, E_t уменьшается с повышением температуры, хотя расширение решетки должно его увеличивать. Тогда величина $-(1,3-2,3) \cdot 10^{-4} \text{ эв град}^{-1}$ должна быть отнесена к взаимодействию электрона с решеткой. Фукурои⁴³, используя теоретическое выражение (2,35), получил для этого эффекта значение $-0,68 \text{ эв град}^{-1}$. Это выражение основано на простой модели сферических поверхностей энергий и относится к решетке типа алмаза. Для данного случая можно надеяться получить только правильный порядок величины. Следует указать, что Мосс^{84б} получил возрастание E_t с температурой, оценивая E_t по пороговой длине волны кривой фоточувствительности для испаренных пленок теллура. Лоферский⁷⁵ нашел, что фоточувствительность кристаллов теллура имеет два максимума вблизи края поглощения, разность частот которых примерно равна разности краев поглощения для двух направлений поляризации. Эти максимумы с температурой сдвигаются в ту же сторону, что и края поглощения; порог фоточувствительности кажется смещающимся в противоположную сторону вследствие изменения формы кривой вблизи порога.

Зависимость края поглощения от поляризации излучения показывает, что различным направлениям вектора \mathbf{E} относительно оси c соответствуют разные переходы. Этот эффект должен быть следствием правил отбора для оптических переходов. Кэллен²⁹ попытался рассмотреть задачу, выводя структуру электронных зон из свойств симметрии кристалла. Он рассмотрел для простоты тетрагональную структуру, состоящую из прямых цепей, расположенных симметрично квадрата, вместо действительной структуры теллура, имеющего спиральные цепи, расположенные с гексагональной симметрией. Эта гипотетическая структура служит для выявления эффекта большого расстояния между цепями по сравнению с межатомным расстоянием в одной цепи; правда рассмотрение не может быть полностью перенесено на теллур. Согласно этой работе валентная зона получается из двух атомных $4p$ -состояний, волновые функции которых вытянуты вдоль направления, перпендикулярного оси c . Из-за большого расстояния между цепями эти волновые функции сильно не перекрываются и уровень энергии не очень расширяется, поэтому получающаяся зона остается отделенной запрещенным участком от зон, порожденных более высокими атомными состояниями. Валентная зона заполнена четырьмя $4p$ -валентными электронами. Зона проводимости получается из атомных $4d$ -состояний. Уровень энергии, соответствующий волновой функции, вытянутой вдоль оси c , порождает широкую зону, низший уровень которой является дном зоны проводимости. Уровни энергии, соответствующие волновым функциям, вытянутым в плоскости, перпендикулярной оси c , дают узкие зоны, перекрываемые широкой d -зоной. Для вектора \mathbf{E} , перпендикулярного оси c , возможны переходы из валентной зоны на дно широкой d -зоны. С другой стороны, для вектора \mathbf{E} , параллельного оси c , переходы из валентной зоны разрешены только в узкую d -зону внутри широкой, приводя, следовательно, к более высокой пороговой энергии.

Кэллен использует описанную структуру зоны проводимости также для объяснения обращения знака постоянной Холла. Предполагается, что электроны около дна зоны проводимости имеют более высокую подвижность, чем дырки, а электроны в узкой зоне — меньшую подвижность, чем дырки. Доля электронов проводимости в узкой зоне возрастает с повышением температуры. Следовательно, постоянная Холла при достаточ-

но высоких температурах становится положительной, так как средний квадрат подвижности электронов в обеих зонах будет меньше соответствующей величины для дырок. Такое объяснение ранее было предложено Фукурои и Танума⁴⁴.

Можно ожидать, что теллур благодаря своей структуре является двоякопреломляющим. Действительно, коэффициент преломления, указанный в табл. I⁴⁷, имеет весьма отличающиеся значения для излучения, поляризованного параллельно и перпендикулярно оси *c*. Двойное лучепреломление должно быть главным образом следствием того, что переходы между валентной зоной и зоной проводимости различны для разных направлений поляризации. Согласно (2,5) эти переходы существенны для определения поляризуемости.

6.2. Поглощение носителями

Кэлдуэлл и Фань²⁸ исследовали поглощение для больших длин волн (до 25 μ), используя монокристаллы и поляризованное излучение. На рис. 22 показаны кривые поглощения, измеренные при различных температурах. Сплошные кривые получены на одном образце, пунктирные —

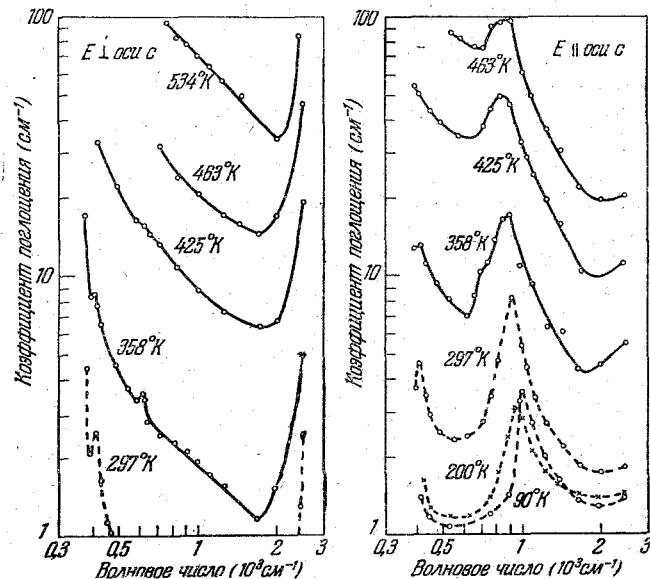


Рис. 22. Коэффициент поглощения монокристаллов теллура. Сплошные и пунктирные кривые изображают результаты для двух аналогичных образцов. (Неопубликованные данные Кэлдуэлла.)

на другом, аналогичном образце. Спектры для двух направлений поляризации весьма отличаются. В случае вектора \mathbf{E} , перпендикулярного оси *c*, поглощение монотонно возрастает с длиной волны, как следует ожидать для эффекта свободных носителей. С другой стороны, спектр для \mathbf{E} , параллельного оси *c*, имеет четкую полосу с максимумом около 11 μ . Вследствие наличия этой полосы поглощение для \mathbf{E} , параллельного оси *c*, больше. Как показывают измерения при 200° и 90° К, полоса существует при низких температурах, когда образцы являются примесными *p*-типа; измерения на образцах с различной концентрацией дырок показывают, что величина полосы пропорциональна концентрации дырок.

Далее, в данном образце эта полоса увеличивается с повышением температуры в области собственной проводимости, что также указывает на ее связь с концентрацией свободных носителей. Мы заключаем, таким образом, что это поглощение связано со свободными дырками. Это наводит на мысль, что существует другая зона, примерно на 0,1 эв ниже потолка валентной зоны. Наличие дырок у верхнего края валентной зоны создает возможность оптических переходов из нижней зоны, аналогично переходам из зоны 3 в зону 1 в валентной зоне германия. Отсутствие этой полосы для E, перпендикулярного оси c, означает, что эти переходы запрещены правилами отбора, и дает полезную информацию для понимания зонной структуры.

В зонной структуре, предложенной Кэлленом, имеется зона, лежащая над дном зоны проводимости. Тогда можно надеяться найти полосу поглощения, связанную с переходами электронов проводимости между этими двумя энергетическими зонами. Хотя оптические переходы между двумя атомными d-состояниями, которыми порождены эти две зоны, запрещены, правила отбора применяются только для k=0. Экспериментально, кроме полосы поглощения около $\lambda = 11 \mu$, связанной с дырками, никакой дополнительной полосы поглощения в области собственной проводимости, где число электронов проводимости примерно равно числу дырок, не наблюдалось. Однако разность энергий между краями этих двух зон может быть около 0,05 эв, как можно судить по относительному сдвигу двух краев поглощения, показанному на рис. 24. Поглощение, соответствующее электронным переходам между этими двумя зонами, может быть за границей этих измерений, 25 μ (0,05 эв).

Кажется правдоподобным, что перекрывающиеся энергетические зоны в валентной зоне, обнаруживаемые по полосе поглощения 11 μ , действительно ответственны за зависимость края поглощения от поляризации излучения. Далее, чтобы совместить (4,14а) с формой кривой поглощения, следует положить, что эффективная масса в нижней зоне составляет примерно $1/3$ от эффективной массы у вершины валентной зоны. Дырки с достаточно высокими энергиями в этой зоне должны иметь гораздо большую подвижность. Расчет показывает, что вместо предполагаемого перекрытия зон проводимости, дающего низкую подвижность электронов проводимости с большой энергией, большая подвижность дырок

Таблица II

Данные⁴¹ о ширине запрещенной зоны для Ge и Si

	Ge	Si
E_0 (эв)	0,77	1,19
$\left(\frac{\partial E_t}{\partial T} \right)_P$ (эв град^{-1})	$-4,4 \cdot 10^{-4}$	$-4 \cdot 10^{-4}$
$\left(\frac{\partial E_t}{\partial P} \right)_T$ (эв $\text{см}^2 \text{дин}^{-1}$)	$(8 \pm 1) \cdot 10^{-12}$ $5,5 \cdot 10^{-12} (10^5)$	$-5 \cdot 10^{-12}$ $-2 \cdot 10^{-12} (10^5)$
$\left(\frac{3}{\chi} \right) \left(\frac{\partial E_t}{\partial P} \right)_T$ (эв град^{-1})	$-1,5 \cdot 10^{-4}$	$-0,5 \cdot 10^{-4}$
E (эв)	0,785	1,21
A ($\text{см}^{-6} \text{град}^{-3}$)	$3,1 \cdot 10^{32}$	$1,5 \cdot 10^{33}$
$k \ln \left(\frac{N_c N_v}{T^3 A} \right)$ (эв град^{-1})	$-4,03 \cdot 10^{-4}$	$-4,19 \cdot 10^{-4}$

с высокой энергией достаточна, чтобы дать обращение знака постоянной Холла выше 500° К. Требуется решающий эксперимент для выбора между этими двумя различными интерпретациями.

Имеются две слабые полосы поглощения при 24,4 μ и 14,8 μ соответственно. Они обе видны на рис. 22 на кривой, относящейся к случаю 358° К и Е, перпендикулярного оси с. Эти полосы не связаны с концентрацией носителей и наблюдаются для излучения любой поляризации, если только они не замаскированы сильным поглощением носителями. Следовательно, это—поглощение решеткой. Полоса 14,8 μ изменяется для различных образцов; например, она не наблюдается на образце при температуре 297° К и Е, параллельном оси с. Вероятно, она связана с наличием примеси.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Aigrain P., Physica 20, 978 (1954).
2. Austin J. G., McClymont D. R., Physica 20, 1077 (1954).
3. Avery D. G., Clegg P. L., Proc. Phys. Soc. B66, 512 (1953).
4. Bardeen J., Phys. Rev. 75, 1777 (1949).
5. Bardeen J., Shockley W., Phys. Rev. 80, 72 (1950).
6. Becker M., Докторская диссертация, Purdue University (1951).
7. Becker M., Fan N. Y., (a) Phys. Rev. 76, 1530 (1949); (б) 76, 1531 (1949).
8. Becker M., Fan N. Y., Lark-Horovitz K., Phys. Rev. 85, 730 (1952).
9. Blackwell D. C., Sutherland G.B.B.M., J. Chim. Phys. 46, 9 (1949).
10. Born M., Nature (L) 157, 582 (1946).
11. Bottom V. E., (a) Докторская диссертация, Purdue University (1949); (б) Phys. Rev. 75, 1310 (1948); (в) Science 115, 570 (1952).
12. Breckenridge R. G., Blunt R. F., Hosler W. R., Frederikse H.P.R., Becker J. H., Oshinsky W., Phys. Rev. 96, 571 (1954).
13. Bridgman P. W., Proc. Amer. Acad. Sci. 60, 366 (1925).
14. Briggs H. B., (a) Phys. Rev. 77, 287 (1950); (б) 77, 727 (1950); (в) J. Opt. Soc. Amer. 42, 686 (1952).
15. Briggs H. B., Cummings R. F., Hrostowski H. J., Tanenbaum M., Phys. Rev. 93, 912 (1954).
16. Briggs H. B., Fletcher R. C., (a) Phys. Rev. 87, 1130 (1952); (б) 91, 1342 (1953).
17. Burstein E., Phys. Rev. 93, 632 (1954).
18. Burstein E., Bell E. E., Davison J. W., Lax M., J. Phys. Chem. 57, 849 (1953).
19. Burstein E., Davison J. W., Bell E. E., Turner W. J., Lipson A. H., Phys. Rev. 93, 65 (1954).
20. Burstein E., Henvis B. W., Scalar N., Phys. Rev. 94, 750 (1954).
21. Burstein E., Oberly J. J., Phys. Rev. 78, 642 (1950).
22. Burstein E., Oberly J. J., Davison J. W., Phys. Rev. 89 334 (1953).
23. Burstein E., Oberly J. J., Davison J. W., Henvis B. W., Phys. Rev. 82, 764 (1951).
24. Burstein E., Picus G., Henvis B., Lax M., Phys. Rev. 98, 1536 (1955).
25. Burstein E., Picus G. S., Scalar N., Работа доложена на Конференции по фотопроводимости в Атлантик-Сити в 1954 г.; будет напечатана в материалах конференции.
26. Burton J. A., Physica 20, 845 (1954).
27. Burton J. A., Hull G. W., Morin F. J., Severiens J. C., J. Phys. Chem. 57, 853 (1953).
28. Caldwell R. S., Fan N. Y., Phys. Rev. 94, 1427 (1954).
29. Galen H. B., J. Chem. Phys. 22, 518 (1954).
30. Cheeseman J. C., Proc. Phys. Soc. A65, 25 (1952).
31. Collins R. J., Диссертация, Purdue University (1953).
32. Collins R. J., Fan N. Y., (a) Phys. Rev. 86, 648 (1952); (б) 93, 674 (1954).
33. Dash W. C., Newman R., Taft E. A., Phys. Rev. 98, 1192 (1955).
34. Dexter D. L., Proceedings of Photoconductivity Conference, Atlantic City (1954).

35. Dresselhaus G., Phys. Rev. 100, 580 (1955).
 36. Dresselhaus G., Kip A. F., Kittel C., (a) Phys. Rev. 95, 568 (1954); (б) 98, 368 (1955).
 37. Dresselhaus G., Kip A. F., Kittel C., Wagoner C., Phys. Rev. 98, 556 (1955).
 38. Fan N. Y., (a) Phys. Rev. 78, 808 (1950); (б) 82, 900 (1951); (в) 85, 730 (1952).
 39. Fan N. Y., Becker M., (a) Phys. Rev. 78, 178 (1950); (б) Semiconducting Materials (Reading Conference), Ed. H. K., Henisch, стр. 132—147 (London: Butterworths Scientific Publications) (1952).
 40. Fan N. Y., Kaiser W., Klontz E., Lark-Horovitz K., Pepper R. R., Phys. Rev. 95, 1087 (1954).
 41. Fan N. Y., Sheppard M., Spitzer W., Работа доложена на Конференции по фотопроводимости в Атлантик-Сити в 1954 г.; будет опубликована в материалах конференции.
 42. Fröhlich H., Elektronentheorie der Metalle (Berlin: Springer) (1936).
 43. Fukui T., Sci. Rep. Res. Insts. Tōhoku Univ. A3, 175 (1951).
 44. Fukui T., Tanuma S., Sci. Rep. Res. Insts., Tōhoku Univ. A4, 353 (1952).
 45. Hall H., Rev. Mod. Phys. 8, 359 (1936).
 46. Hall H., Bardeen J., Blatt F. J., Phys. Rev. 95, 559 (1954). См. также работу тех же авторов, доложенную на Конференции по фотопроводимости в Атлантик-Сити в 1954 г.; будет опубликована в материалах конференции.
 47. Hartig P. A., Loferski J. J., J. Opt. Soc. Amer. 44, 17 (1954).
 48. Hatton J., Rollin B. U., Proc. Phys. Soc. A67, 385 (1954).
 49. Haynes J. R., Phys. Rev. 98, 1866 (1955).
 50. Herman F., Phys. Rev. 95, 847 (1954).
 51. Herman F., Callaway J., Phys. Rev. 89, 518 (1953).
 52. Hrostowski H. J., Wheatley G. H., Flood W. F., Phys. Rev. 95, 1683 (1954).
 53. Hsieh I. C., J. Chem. Phys. 22, 306 (1954).
 54. Hung C. S., Phys. Rev. 79, 727 (1950).
 55. James H. M., Работа доложена на Конференции по фотопроводимости в Атлантик-Сити в 1954 г.; будет опубликована в материалах конференции.
 56. James H. M., Ginzburg A. S., J. Phys. Chem. 57, 840 (1953).
 57. James H. M., Lark-Horovitz K., Zeits. Phys. Chem. 198, 107 (1951).
 58. Johnson E. J., Spitzer W. G., Phys. Rev. 94, 1415 (1954).
 59. Johnson V. A., Lark-Horovitz K., Phys. Rev. 71, 374 (1947).
 60. Kahn A. H., Phys. Rev. 97, 1647 (1955).
 61. Kaiser W., Collins R. J., Fan N. Y., (a) Phys. Rev. 91, 230 (1953); (б) 91, 1380 (1953).
 62. Kaiser W., Fan N. Y., (a) Phys. Rev. 93, 977 (1954); (б) 94, 1431 (1954); (в) 98, 966 (1955).
 63. Keyes R. W., Phys. Rev. 99, 626 (1955).
 64. Kittel C., Mitchell A. H., Phys. Rev. 96, 1488 (1954).
 65. Kleiner W. H., Phys. Rev. 97, 1722 (1955).
 66. Kohn W., Phys. Rev. 98, 1856 (1955).
 67. Kohn W., Luttinger J. M., Phys. Rev. 98, 915 (1955).
 68. Koster G. F., Slater J. C., Phys. Rev. 96, 1208 (1954).
 69. Kronig R. de L., Proc. Roy. Soc. A133, 245 (1931).
 70. Lampert M. A., Phys. Rev. 97, 352 (1955).
 71. Lark-Horovitz K., Meissner K. W., Phys. Rev. 76, 1530 (1949).
 72. Lax M., Работа доложена на Конференции по фотопроводимости в Атлантик-Сити в 1954 г.; будет опубликована в материалах конференции.
 73. Lax M., Burstein E., Phys. Rev. 97, 39 (1955).
 74. Lipson H. G., Burstein E., Smith L., Phys. Rev. 99, 444 (1955).
 75. Loferski J. J., Phys. Rev. 93, 707 (1954).
 76. Loferski J. J., Miller P. H., (a) Phys. Rev. 83, 876 (1951); (б) Phys. Rev. 86, 652 (1952).
 77. Long D., Miller P. H., Phys. Rev. 98, 1192 (1955).
 78. Lord R. C., Phys. Rev. 85, 140 (1952).
 79. Luttinger J. M., Kohn W., Phys. Rev. 97, 869 (1955).
 80. Magfarlane G. G., Roberts V., (a) Phys. Rev. 97, 1714 (1955); (б) 98, 1865 (1955).
 81. Madelung O., Weiss H., Zeits. Naturforsch. 9a, 527 (1954).
 82. Morin F. J., Maita J. P., (a) Phys. Rev. 94, 1525 (1954); (б) Phys. Rev. 96, 28 (1954).
 83. Morton J. A., Hahn E. E., Schultz M. L., Proceedings of the Photoconductivity Conference Atlantic City (1954).

84. Mass T. S., (a) Proc. Phys. Soc. A62, 264 (1949); (б) Phys. Rev. 79, 1011 (1950);
 (в) Работа, доложенная на Конференции по фотопроводимости в Атлантик-Сити
 в 1954 г., будет опубликована в материалах конференции.
85. Muto T., Oyama S., Progr. Theor. Phys., Osaka 5, 833 (1950).
86. Neuringer L. J., Phys. Rev. 98, 1193 (1955).
87. Newman R., Phys. Rev. 94, 278 (1954).
88. Newman R., Tyler W. W., Phys. Rev. 96, 882 (1954).
89. O'Bryan H. M., J. Opt. Soc. Amer. 26, 122 (1936).
90. Paul W., Brooks H., Phys. Rev. 94, 1128 (1954).
91. Paul W., Pearson G. L., Phys. Rev. 98, 1755 (1955).
92. Pearson G. L., Tanenbaum M., Phys. Rev. 90, 153 (1953).
93. Rank D. H., Cronemeyer D. C., Phys. Rev. 90, 202 (1953).
94. Rollin B. U., Simmons E. L., (a) Proc. Phys. Soc. B65, 995 (1952);
 (б) B66, 161 (1953).
95. Smith H., Phil Trans. Roy. Soc., A241, 105 (1948—1949).
96. Sommerfeld A., Ann. d. Physik. 11, 257 (1931).
97. Spitzer W., Bennett C. O., Fan N. Y., Phys. Rev. 98, 228 (1955).
98. Spitzer W. G., Collins R. J., Fan N. Y., Phys. Rev. 98, 1536 (1955).
99. Spitzer W., Fan N. Y., Phys. Rev. 99, 1891 (1955).
100. Stoeckmann F., Klontz E., Fan N. Y., Lark-Horovitz K.,
 Phys. Rev. 98, 1535 (1955).
101. Szigetti B., Trans. Faraday Soc. 45, 155 (1949).
102. Tanenbaum M., Briggs H. B., Phys. Rev. 91, 1561 (1953).
103. Tanenbaum M., Maita J. P., Phys. Rev. 91, 1009 (1953).
104. Tyler W. W., Newman R., Woodbury H. H., (a) Phys. Rev.
 97, 669 (1955); (б) 98, 461 (1955).
105. Warshauer D. M., Paul W., Brooks H., Phys. Rev. 98, 1193 (1955).
106. Welker H., Physica 20, 893 (1954).
107. Wolfe R., Proc. Phys. Soc. A67, 74 (1954).
108. Woodbury H. H., Tyler W. W., Phys. Rev. 98, 1534 (1955).