

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

537.311.33

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВ В ВИДИМОЙ И УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ОБЛАСТЯХ СПЕКТРА *)*Я. Тауц*

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|-----|
| 1. Введение | 501 |
| 2. Экспериментальные методы определения оптических констант | 502 |
| 2.1. Основные определения | 502 |
| 2.2. Соотношения между оптическими константами | 503 |
| 2.3. Методы измерений | 503 |
| 2.4. Приготовление образцов | 505 |
| 3. Теория поглощения света в твердых телах | 507 |
| 3.1. Основные положения | 507 |
| 3.2. Обсуждение основных формул | 508 |
| 3.3. Правила отбора | 509 |
| 3.4. Комбинированная плотность состояний | 511 |
| 3.5. Свободные носители | 513 |
| 3.6. Правило сумм для сил осцилляторов | 515 |
| 3.7. Виртуальные переходы | 516 |
| 3.8. Экситоны | 517 |
| 3.9. Эффекты затухания | 518 |
| 3.10. Плазменные эффекты | 519 |
| 3.11. Некоторые полезные соотношения | 520 |
| 4. Экспериментальные результаты | 521 |
| 4.1. Различные области спектра | 521 |
| 4.2. Переходы из валентной зоны в зону проводимости | 522 |
| 4.3. Тонкая структура спектров | 528 |
| 4.4. Экситоны | 529 |
| 4.5. Итоги рассмотрения переходов из валентной зоны в зону проводимости | 530 |
| 4.6. Плазменная область | 530 |
| 4.7. Переходы из глубоких зон | 531 |
| 4.8. Другие материалы | 532 |
| Цитированная литература | 532 |

1. ВВЕДЕНИЕ

Наиболее характерным оптическим свойством полупроводника является существование края поглощения E_0 . Для фотонов с энергиями меньше, чем E_0 , полупроводник более или менее прозрачен, фотоны с энергиями, превышающими E_0 , поглощаются в нем. Исследование области прозрачности дает нам информацию о различных несовершенствах в кристаллической решетке (например, примесях, дефектах, фононах, носителях тока). Структура края поглощения отражает структуру зоны проводимости и валентной зоны в области, где они близки друг к другу.

Только в последнее время было обращено внимание на оптические свойства полупроводников в области, простирающейся от края поглоще-

*) J. T a u c s, Optical Properties of Semiconductors in the Visible and Ultra-Violet Ranges, Progr. Semiconductors 9, 89 (1965). Перевод с незначительными сокращениями Э. Ю. Бариновой, под редакцией В. С. Вавилова.

ния в сторону высоких энергий, где поглощение велико. Эти исследования дали много сведений о зонной структуре полупроводников в области, ранее недоступной, и в большой мере способствовали детальному пониманию электронной структуры полупроводников. Знание зонной структуры в областях, далеких от экстремумов валентной зоны и зоны проводимости, необходимо для решения многих проблем, таких, как проблема «горячих электронов», ударная ионизация, ударная рекомбинация, квантовый выход внутреннего фотоэффекта, внешняя электронная эмиссия и оптические свойства.

В настоящей статье дан обзор современного состояния исследований оптических свойств полупроводников в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Вначале будут рассмотрены физические законы, лежащие в основе интересующих нас явлений, а затем мы обсудим типичные результаты и их интерпретацию на языке зонной теории.

Мы будем рассматривать только оптически изотропные вещества, т. е. аморфные материалы или кристаллы с кубической решеткой. Экспериментальные результаты, приводимые в статье, относятся к полупроводникам со структурой алмаза или цинковой обманки. В разделе 4.8 можно найти ссылки на последние работы по другим полупроводниковым материалам.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ

2.1. Основные определения

Оптические свойства изотропного вещества характеризуются оптическими константами n (показатель преломления) и k (показатель поглощения). Эти константы описывают фазу и поглощение плоской волны внутри вещества:

$$F(t, x) = F_0 \exp \left(-i\omega \left[t - \frac{x(n+ik)}{c} \right] \right), \quad (1)$$

где F — электрическое поле электромагнитной волны. Величина $N = n + ik$ называется комплексным показателем преломления. Пусть плоская волна F_i падает на границу вакуума и среды с оптическими константами n и k . Волна F_r отражается от поверхности среды, а волна, входящая в среду, затухает, как $\exp \left(-\frac{\omega k x}{c} \right)$. Интенсивность света, измеряемая оптическим прибором, пропорциональна $|F|^2$. При распространении света в среде она убывает как

$$\exp(-2\omega k x/c) = \exp(-Kx),$$

где $K = 4\pi k/\lambda$ называется коэффициентом поглощения.

На границе среды при нормальном падении мы имеем

$$\frac{F_r}{F_i} = r = \frac{N-1}{N+1}. \quad (2)$$

Для коэффициента отражения $R = \frac{|F_r|^2}{|F_i|^2}$ получаем

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

Комплексную константу отражения можно записать в виде

$$r = \sqrt{R} \exp(i\varphi), \quad (4)$$

где φ — фазовый угол:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{2k}{n^2 + k^2 - 1}. \quad (5)$$

2.2 Соотношения между оптическими константами

Оптические константы связаны между собой дисперсионными соотношениями Крамерса—Кронига. Если рассматривать n и k как функции частоты ω , то одна из этих функций, известная в интервале частот $(0, \infty)$, полностью определяет другую, например

$$n(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\xi}{\xi^2 - \omega^2} k(\xi) d\xi. \quad (6)$$

Характер этих соотношений обсуждается в ¹⁻³.

Большую практическую ценность представляет соотношение, позволяющее найти фазовый угол φ (равенство (4)) при условии, что известен коэффициент отражения R во всем диапазоне частот:

$$\varphi(\omega) = -\frac{\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{1}{\xi^2 - \omega^2} \ln R(\xi) d\xi. \quad (7)$$

Вывод и анализ этой формулы можно найти в ⁴⁻⁵.

На практике оптические константы бывают известны лишь в ограниченном диапазоне частот. К счастью, дисперсионные соотношения таковы, что величины $k(\xi)$ в выражении (6) (или $R(\xi)$ в выражении (7)) для ξ , далеких от ω , играют незначительную роль ⁶. Можно показать, что характерные особенности функций $n(\omega)$ и $k(\omega)$ вблизи частоты ω_0 качественно связаны между собой ²⁻⁷:

максимум показателя преломления \leftrightarrow край поглощения,
уменьшение показателя преломления \leftrightarrow максимум поглощения.

Эти соотношения очевидны в случае резко выраженной структуры кривых.

Велицкий ⁷ предложил метод определения n и k из измерений R в определенном диапазоне частот при условии, что n и k известны в некоторой части этого диапазона. R можно измерить в широком диапазоне частот, в то время как в инфракрасной области спектра могут быть определены как n , так и k (например, оптическими методами, рассмотренными в разделе 2.3).

Сложности, которые возникают при измерении коэффициента отражения в какой-либо среде, а не в вакууме, обсуждаются в работе ⁸.

2.3. Методы измерений

Для определения оптических констант при некоторой частоте необходимо произвести два измерения. Если коэффициент поглощения не слишком велик и изготовленные образцы достаточно тонки, то можно измерить пропускание образца T . Мы предполагаем, что явлениями интерференции, которые имеют место в очень тонких прозрачных образцах, можно пренебречь, т. е. образец считается толстым по сравнению с длиной волны и его стенки не параллельными в пределах доли длины волны. Для вычисления пропускания такого образца можно воспользоваться формулой (23) из работы ⁹ и пренебречь интерференцией, взяв среднее значение $\alpha_2 d$ (это должно быть сделано не путем простой подстановки $\sin^2 \alpha_2 d = 1/2$, а интегрированием всего выражения). Таким образом, получаем для пропускания

$$T = \frac{(1 - R_{12})^2 + 4R_{12} \sin^2 \varphi}{\exp(Kd) - R_{12}^2 \exp(-Kd)}; \quad (8)$$

R_{12} дается уравнением (3) и представляет собой коэффициент отражения между средами 1 (вакуум) и 2 (с оптическими константами n и k), d — толщина образца, φ определяется уравнением (5). Часто величиной $\sin^2 \varphi$ можно пренебречь по сравнению с $(1 - R_{12})^2$. В этих случаях имеем известную формулу

$$T = \frac{(1 - R_{12})^2 \exp(-Kd)}{1 - R_{12}^2 \exp(-2Kd)}. \quad (9)$$

Аналогично может быть выведена формула для отражения света от образца; мы получим

$$R = R_{12} [1 + T \exp(-Kd)]. \quad (10)$$

Из этих уравнений очевидно, что для определения n и k можно измерить T и R (номограмма для этого случая приведена в работе¹⁰) или T для двух образцов различной толщины (номограммы в работах^{11, 12}).

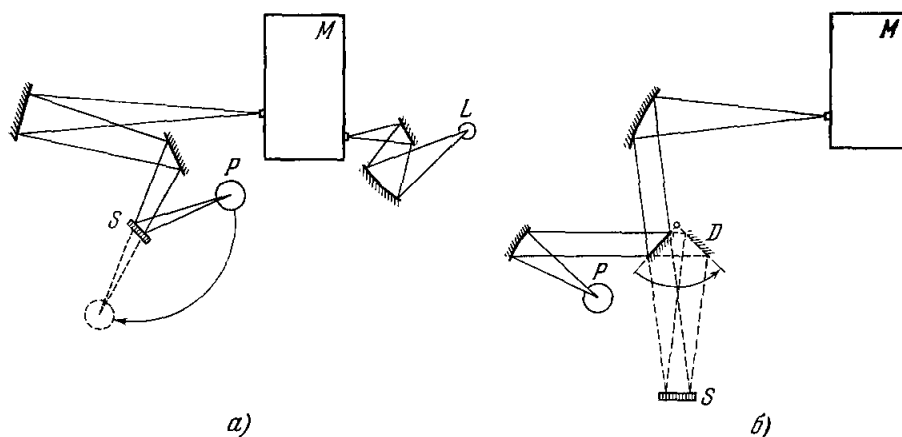


Рис. 1. Установки для измерения отражения.

M — монохроматор; S — образец; P — фотоумножитель; L — источник света; D — пере-
мещающееся зеркало.

Если k очень мало, мы можем измерить n , приготовив образец в форме клина и измерив отклонение параллельного пучка обычным оптическим или интерференционным методом; измерив затем T , мы определим k из уравнения (9), в котором R_{12} вычисляется по формуле (3) при $k = 0$.

Если поглощение очень велико, измерение пропускания становится невозможным, можно измерять только отражение. В этом случае из уравнения (10) имеем $R = R_{12}$. Большинство приводимых ниже экспериментальных результатов было получено методом измерения спектра отражения при нормальном (или почти нормальном) падении в широком диапазоне частот и вычисления оптических констант с помощью дисперсионного соотношения (7).

Два примера экспериментальных установок для измерения отражения указаны на рис. 1. Установка, изображенная на рис. 1, а, дает возможность посредством движения приемника измерить абсолютное отражение и отражение относительно, например, алюминия. Однако в видимой и ультрафиолетовой областях (в отличие от инфракрасной) отражательная способность всех материалов обнаруживает структуру, которая не всегда устойчива. Чтобы обойти эту трудность, были созданы установки, в которых число отражений от вспомогательных зеркал как для прямого, так и для отраженного луча одинаково. На рис. 1, б изображена такая уста-

новка, предложенная Абрахамом⁹¹ (см. также^{13, 14}). Экспериментальное оборудование для измерений в вакуумной ультрафиолетовой области описывается в работах¹⁵⁻¹⁸.

Вычисление n и k с помощью дисперсионного соотношения (7) приводится в работе¹⁹. Некоторые сведения, при определенных условиях, можно получить даже из вида спектра отражения. В общем случае отражение зависит как от n , так и от k , и трудно быть уверенным заранее, что максимумы R соответствуют максимумам n или k . Оказалось, что спектры отражения полупроводников с одинаковой кристаллической структурой могут трактоваться одним и тем же образом. Метод анализа, осуществленный Филиппом и Тафтом^{6, 20}, дал возможность получить большую информацию об энергетических зонах целой группы полупроводников со структурой цинковой обманки непосредственно из вида спектров отражения. Однако для точных количественных данных необходимо получить значения как n , так и k .

Существует ряд методов определения оптических констант путем измерения отражения при косом падении; в этом случае должна быть известна поляризация лучей. Эти методы часто использовались для определения оптических констант металлов и лишь в отдельных случаях — для полупроводников²¹⁻²³. При их применении встречаются три основные трудности. Во-первых, частотный диапазон ограничен со стороны высоких энергий фотонов, так как в ультрафиолетовой области не существует поляризаторов. Во-вторых, как мы увидим, лучше измерять спектры отражения на травленных поверхностях полупроводника, которые до сих пор не удается сделать оптически плоскими. Измерения при косом падении должны проводиться при таком угле, вблизи которого отражение наиболее сильно зависит от угла падения. Следовательно, неровность поверхности может вносить серьезные ошибки. Наконец, эти методы оказываются довольно чувствительными к окисным слоям на поверхности²². По этим причинам они не обсуждаются в данной статье. Принципы этих методов и ссылки на оригинальные работы читатель может найти в статье Фэна²⁴.

Чжан Гуан-инь²⁵ рассмотрел вопрос о том, какой угол падения наиболее выгоден для получения наилучшего разрешения структуры спектров отражения. Он показал, что при условии $n > 2$, $k \leq 1$ наилучший угол лежит вблизи угла ϑ , определяемого соотношением

$$\sin^2 \vartheta \operatorname{tg}^2 \vartheta = n^2 + k^2$$

для света с электрическим вектором, лежащим в плоскости падения; для других компонент света это соотношение не имеет места.

Иная возможность определения спектральной зависимости отражения R состоит в измерении излучательной способности ϵ (т. е. интенсивности теплового излучения поверхности образца, отнесенной к тепловому излучению черного тела). Если $Kd \gg 1$, мы имеем

$$R = 1 - \epsilon.$$

Этот метод может быть полезен для изучения оптических свойств материалов при высоких температурах, но интенсивность излучения в ультрафиолетовой области чрезвычайно мала, даже если температура образца близка к точке плавления.

2.4. П р и г о т о в л е н и е о б р а з ц о в

Для измерения поглощения в образце толщина его d должна быть такова, чтобы выполнялось условие $Kd \sim 1$. Так как K достигает величины $2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$ в основной полосе поглощения, для ее исследования толщина

образца должна быть меньше 0,1 мк. Необходимо использовать монокристаллы, поскольку аморфные слои или слои, состоящие из очень маленьких кристаллов, дают, вообще говоря, спектры с диффузной структурой. Тонкие образцы удавалось получать путем шлифовки и полировки кусков монокристалла, отрезанных от слитка. Таким образом были приготовлены образцы германия толщиной меньше 2 мк^{26, 27}. Другая возможность состоит в испарении полупроводника на нагретую подложку. Кардона и Харбеке²⁸ получили хорошие кристаллические слои арсенида галлия, антимонида галлия, арсенида индия, антимонида индия, селенида цинка, селенида ртути, теллурида цинка, теллурида кадмия и теллурида ртути толщиной около 0,25 мк.

Очевидно, что в глубине основной полосы поглощение не может быть измерено, и следует обратиться к отражению.

При наивысших уровнях поглощения излучение проникает в полупроводник всего на несколько десятков атомных слоев, и неудивительно, что наблюдаемые спектры отражения зависят от способа обработки поверхности. Трудно быть уверенным заранее, что при этих условиях они не отражают свойств поверхности в большей степени, чем объемные свойства вещества. Все-таки то, что они в действительности соответствуют электронной структуре объема кристалла, можно утверждать на основании следующих фактов. Во-первых, спектры, измеренные на поверхностях, обработанных различным образом, обнаруживают общие черты. При работе с травлеными поверхностями получается лучшее разрешение; спектры, снятые на полированных образцах, содержат меньше деталей. Но все спектры обладают похожей структурой, если сделать поправку на расширение и изменение относительных высот максимумов. Вторым аргументом является очень хорошее согласие с зонной теорией полупроводниковых кристаллов.

Наилучшими поверхностями для изучения спектров отражения считаются поверхности скола, а затем травленные поверхности, но их обычно не удается сделать оптически плоскими. Приходится удовлетворяться поверхностями, у которых интенсивность рассеянного света составляет несколько процентов. Полированные поверхности могут быть сделаны оптически плоскими, и это позволяет измерить абсолютную величину отражательной способности, которая будет наиболее близка к истинной в инфракрасной области. Однако в видимой и ультрафиолетовой областях полированные поверхности дают плохое разрешение по сравнению с травлеными.

Чем тоньше полировка, тем больше деталей имеют спектры²⁹. Для травления поверхностей полупроводников IV и III—V группы используются травители, известные из технологии. Однако наилучший состав, время травления и способ использования нужно найти опытным путем. Хорошо травленную поверхность труднее получить на примесном или сильно легированном образце.

Еще одна трудность заключается в том, что поверхности покрыты окисными слоями. Их толщины составляют обычно несколько десятков ангстрем, и они оказываются прозрачными в видимой и близкой ультрафиолетовой областях. (Для германия показатель преломления окисного слоя составляет около 2,2³⁰.)

Для интерпретации спектров отражения присутствие окисных слоев играет малую роль. В области прозрачности при нормальном падении их влияние незначительно, но оно может увеличиться при косом падении. По-видимому, они сильно влияют на тонкую структуру, о которой пойдет речь в разделе 4.3, и могут приводить к ошибкам в тех областях, где они непрозрачны.

3. ТЕОРИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

3.1. Основные положения

Оптические константы n и k описывают поведение плоской волны в твердом теле, и нужно найти их зависимость от свойств материала. Феноменологически электромагнитные свойства вещества описываются диэлектрической проницаемостью ϵ_1 , электропроводностью σ и магнитной проницаемостью μ ; эти характеристики зависят от частоты. Однако в видимой и ультрафиолетовой областях спектра можно положить $\mu = 1$. Часто оказывается более целесообразным рассматривать вместо двух характеристик ϵ_1 и σ комплексную диэлектрическую проницаемость

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = \epsilon_1 + i \frac{4\pi\sigma}{\omega}. \quad (11)$$

Если подставить выражение (1) в уравнения Максвелла, можно найти соотношения между оптическими константами и характеристиками вещества (см., например, ²):

$$n^2 - k^2 = \epsilon_1, \quad (12a)$$

$$2nk = \epsilon_2. \quad (12b)$$

Теперь перейдем к вычислению ϵ_1 и $\epsilon_2 = \frac{4\pi\sigma}{\omega}$ из квантовой теории твердых тел. Сначала заметим, что ϵ_1 и ϵ_2 , как функции частоты, связаны дисперсионным соотношением ¹

$$\epsilon_1(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\xi \epsilon_2(\xi)}{\xi^2 - \omega^2} d\xi. \quad (13)$$

Следовательно, достаточно вычислить $\epsilon_2(\omega)$ и затем с помощью соотношения (13) получить $\epsilon_1(\omega)$.

Физический смысл величины σ (он не меняется и при высоких частотах) заключается в том, что $\sigma |\mathbf{F}_0|^2/2$ есть энергия, теряемая в 1 см³ вещества в 1 сек; $|\mathbf{F}_0|$ — амплитуда монохроматической плоской волны. Эти потери обусловлены переходами электронов в состоянии с большей энергией и последующей диссипацией энергии возбуждения:

$$\frac{1}{2} \sigma |\mathbf{F}_0|^2 = \sum_i \sum_f (E_f - E_i) W_{if}, \quad (14)$$

где суммирование производится по всем начальным и конечным состояниям в единице объема с энергиями E_i и E_f ($E_f > E_i$); W_{if} есть вероятность перехода $i \rightarrow f$ в единицу времени. Это выражение следует из рассмотрения возмущения волновой функции основного состояния зависящим от времени потенциалом $H_{вз}$, представляющим собой взаимодействие электромагнитного излучения с электроном. Как показывается в курсах квантовой механики, потенциал можно выразить как

$$H_{вз} = \frac{e}{mc} \mathbf{A} \mathbf{p}, \quad (15)$$

где \mathbf{p} — оператор импульса ($-i\hbar \text{grad}$), \mathbf{A} — векторный потенциал электромагнитной волны. \mathbf{A} будет параллельно \mathbf{F} , и можно записать

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}_0 \cos(\omega t - \mathbf{k}_{изл} \mathbf{r}), \quad (16)$$

где вектор $\mathbf{k}_{изл}$ направлен вдоль направления распространения плоской волны, и его величина

$$|\mathbf{k}_{изл}| = \frac{\omega}{c/n} = \frac{2\pi n}{\lambda_{вак}} = \frac{2\pi}{\lambda_{матер}}. \quad (17)$$

Соответствующее электрическое поле

$$\mathbf{F} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = \frac{\omega}{c} \mathbf{A}_0 \sin(\omega t - \mathbf{k}_{\text{изл}} \mathbf{r}). \quad (18)$$

Потенциал взаимодействия может быть записан в виде

$$H_{\text{вз}} = \frac{e |\mathbf{A}_0|}{mc} \frac{1}{2} \{ \exp [i(\omega t - \mathbf{k}_{\text{изл}} \mathbf{r})] + \exp [-i(\omega t - \mathbf{k}_{\text{изл}} \mathbf{r})] \} \boldsymbol{\alpha} \mathbf{p}, \quad (19)$$

где $\boldsymbol{\alpha}$ — единичный вектор в направлении электрического поля \mathbf{F} .

Следуя нестационарной теории возмущений в первом приближении, можно показать, что первое слагаемое $H_{\text{вз}}$ (уравнение (19)) соответствует эмиссии фотона, а второе — поглощению. Для вероятности перехода в 1 сек с поглощением фотона имеем³¹

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | \frac{e |\mathbf{A}_0|}{2mc} \exp(i\mathbf{k}_{\text{изл}} \mathbf{r}) \boldsymbol{\alpha} \mathbf{p} | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \quad (20)$$

Используя уравнения (14) и (18), получим

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi\sigma}{\omega} = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_i \sum_f |\Pi_{fi}^\alpha|^2 \delta(E_{fi} - \hbar\omega), \quad (21)$$

где матричный элемент

$$\Pi_{fi}^\alpha = \langle f | \exp(i\mathbf{k}_{\text{изл}} \mathbf{r}) \boldsymbol{\alpha} \mathbf{p} | i \rangle, \quad (22)$$

$$E_{fi} = \hbar\omega_{fi} = E_f - E_i. \quad (23)$$

Из уравнения (13) получаем

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{8\pi e^2}{m^2} \sum_i \sum_f \frac{|\Pi_{fi}^\alpha|^2}{E_{fi}(\omega_{fi}^2 - \omega^2)}. \quad (24)$$

Уравнения (21) и (22) могут быть записаны более удобным образом. В разделе 3.3 показано, что в нашем случае можно положить $\mathbf{k}_{\text{изл}} = 0$ и рассматривать вместо Π_{fi}^α

$$p_{fi}^\alpha = \langle f | \boldsymbol{\alpha} \mathbf{p} | i \rangle. \quad (25)$$

Введем силы осциллятора

$$f_{fi}^\alpha = \frac{2 |p_{fi}^\alpha|^2}{m E_{fi}} \quad (26)$$

и получим

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{2\pi^2 e^2}{m\omega} \sum_i \sum_f f_{fi}^\alpha \delta(\omega_{fi} - \omega), \quad (27)$$

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{m} \sum_i \sum_f \frac{f_{fi}^\alpha}{\omega_{fi}^2 - \omega^2}. \quad (28)$$

(О зависимости ϵ_1 и ϵ_2 от $\boldsymbol{\alpha}$ см. раздел 3.3.)

3.2. Обсуждение основных формул

Уравнения (21) и (24) дают возможность в принципе определить оптические свойства твердого тела, если известна его зонная структура, в частности — энергетические уровни и матричные элементы (уравнение (22)). В гл. 4 мы используем обратный метод, т. е. получим информацию о зонной структуре из измеренных оптических свойств. Но прежде обсудим некоторые следствия уравнений (21) и (24) в применении к твердому телу.

Очевидно, что процесс поглощения учитывает только переходы с сохранением энергии; фактически в уравнении (21) мы суммируем только по тем состояниям E_i и E_f , для которых выполняется условие $\hbar\omega = E_{fi}$. Если матричный элемент меняется слабо во всех возможных переходах, мы можем вынести его за знак суммы и ввести функцию $g(E_{fi})$, такую, что $g(E_{fi}) dE$ дает число всех возможных переходов в единице объема твердого тела, для которых поглощенная энергия лежит в интервале $\hbar\omega, \hbar\omega + dE$. Так как она зависит от плотности как начальных, так и конечных состояний, она называется «комбинированной плотностью состояний». С этой функцией уравнение (21) имеет вид

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} |\Pi_{fi}^\alpha|^2_{\text{ср}} g(E_{fi}). \quad (29)$$

В уравнениях (21) и (24) мы подразумевали, что все рассматриваемые основные состояния заняты, а все возбужденные свободны; из принципа Паули очевидно, что возможны переходы только между такими состояниями. Точнее говоря, под знаком суммы в этих уравнениях появится другой множитель, $|\rho(i) - \rho(f)|$, где $\rho(i)$ и $\rho(f)$ — вероятности заполнения состояний i и f . Этот множитель исключает все переходы между двумя целиком заполненными зонами. Мы будем рассматривать переходы из одной почти заполненной зоны в другую, почти свободную, так что $\rho(i) = 1$, $\rho(f) = 0$.

Из уравнения (24) видно, что для вычисления ϵ_1 недостаточно рассматривать переходы с сохранением энергии, а надо учитывать все переходы, для которых $|\rho(i) - \rho(f)| \neq 0$ и $|\Pi_{fi}^\alpha| \neq 0$. Переходы, в которых энергия не сохраняется, называются виртуальными. В последние годы развиты более строгие теории диэлектрической проницаемости. Настоящее элементарное изложение дает представление только о простейших свойствах, что для наших целей вполне достаточно.

При выводе уравнений (21) и (24) мы пренебрегали процессами затухания, т. е. предполагали, что возбужденные состояния имеют бесконечные времена жизни. Влияние конечных времен релаксации будет обсуждаться в разделе 3.9.

3.3. Правила отбора

Предположим, что волновые функции, входящие в матричный элемент (22), суть блоховские функции

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_0 B}} U_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}), \quad (30)$$

где $U_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ обладает периодичностью решетки. В нормирующем множителе B обозначает объем элементарной ячейки, а N_0 — число ячеек в рассматриваемом объеме кристалла. Выражение (30) представляет собой одноэлектронную волновую функцию в кристалле. Индекс n обозначает номер зоны, а волновой вектор \mathbf{k} лежит в первой зоне Бриллюэна. Энергия электрона в данной зоне E есть квазинепрерывная функция \mathbf{k} . Как пример на рис. 2 изображена зона Бриллюэна для полупроводников со структурой алмаза или цинковой обманки. Некоторые точки симметрии обозначены заглавными буквами. На рис. 3 изображена функция $E(\mathbf{k})$ для нескольких избранных направлений в зоне Бриллюэна в германии. Индексы у заглавных букв рис. 3 обозначают неприводимое представление, к которому принадлежат волновые функции в рассматриваемой точке; подробнее об этом говорится в руководствах по теории групп^{32, 33}. Различные индексы

относятся к различным возможностям изменения волновых функций при преобразованиях координат, соответствующих симметрии рассматриваемой точки. В атоме, т. е. в сферически-симметричной системе, эти неприводимые представления в одноэлектронном случае называются s -, p -, d -, f - и т. д. состояниями. Индексы у заглавных букв на рис. 3 имеют аналогичный смысл, только симметрия в этом случае иная.

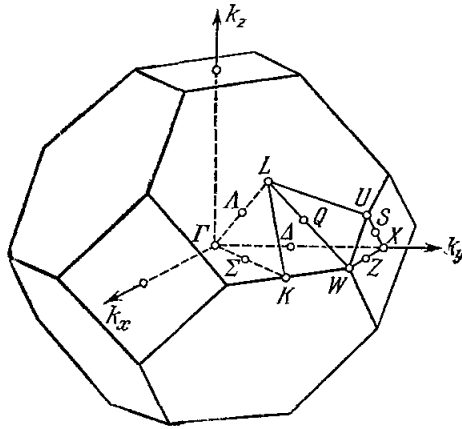
Подставляя функцию (30) в выражение (22), получаем, что матричный элемент равен нулю в том случае, когда не выполняется условие

$$\mathbf{k}_{\text{изл}} + \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f = 0. \quad (31)$$

Однако согласно уравнению (17) волновой вектор $\mathbf{k}_{\text{изл}}$ очень мал по сравнению с $|\mathbf{k}_i|$ и $|\mathbf{k}_f|$ для света в инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой областях. Последние имеют величины порядка $1/a$, где a — постоянная решетки ($\sim 10^7 \text{ см}^{-1}$), в то время как $|\mathbf{k}_{\text{изл}}| \sim 1/\lambda \sim 10^4 - 10^5 \text{ см}^{-1}$.

$\mathbf{k}_{\text{изл}}$ должен учитываться в диапазоне рентгеновских длин волн или при

Рис. 2. Зона Бриллюэна для кристаллов со структурой алмаза или цинковой обманки.



янная решетки ($\sim 10^7 \text{ см}^{-1}$), в то время как $|\mathbf{k}_{\text{изл}}| \sim 1/\lambda \sim 10^4 - 10^5 \text{ см}^{-1}$. $\mathbf{k}_{\text{изл}}$ должен учитываться в диапазоне рентгеновских длин волн или при

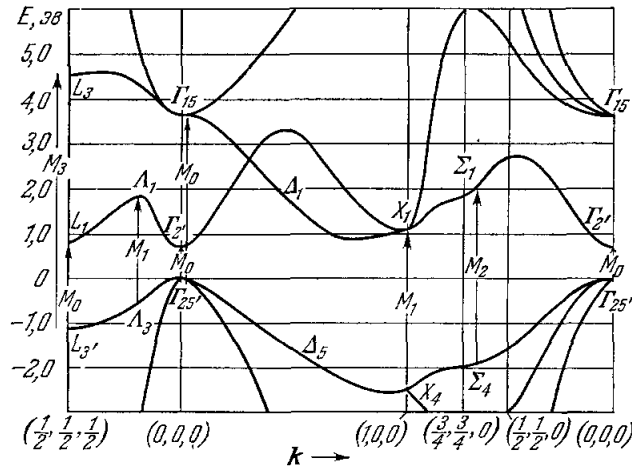


Рис. 3. Энергетические зоны германия вдоль направлений (100), (111) и (110).

Указаны важные для междузонных переходов критические точки и их тип. Спин-орбитальное расщепление не учитывается ³⁴.

более длинных волн — в тех областях спектра, где показатель преломления n очень велик. В противном случае мы имеем правило отбора

$$\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i. \quad (32)$$

Переходы, для которых волновой вектор \mathbf{k} сохраняется, называются прямыми переходами *). Так как $E(\mathbf{k})$ — однозначная функция \mathbf{k} в каждой зоне, прямые переходы возможны только между различными зонами.

*) Правильнее говорить о «вертикальных» переходах, считая прямыми переходами те, в которых не имеет места взаимодействие с решеткой. (Прим. ред.)

Если условие (32) выполняется, матричный элемент (25) может быть записан в виде

$$P_{fi}^{\alpha} = -i\hbar \frac{1}{B} \int U_{jk}^*(\mathbf{r}) \boldsymbol{\alpha} \text{grad} U_{ik}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (33)$$

Интегрирование производится по элементарной ячейке. Переходы, для которых этот интеграл отличен от нуля, называются разрешенными, в противном случае — запрещенными.

Если переход между двумя зонами для данного \mathbf{k} запрещен, то в непосредственной близости от этого \mathbf{k} симметрия волновых функций другая и, следовательно, интегральное уравнение (33) отлично от нуля. Правила отбора в твердых телах вообще влияют на форму края полосы поглощения, но могут оказаться несущественными в глубине полосы, где обычно переходы с одной и той же энергией происходят одновременно в разных точках зоны Бриллюэна. По той же причине в нашем случае оказывается несущественным учет переходов более высоких порядков, т. е. учет членов более высокого порядка в разложении $\exp(i\mathbf{k}_{\text{пзд}}\mathbf{r})$ (уравнение (22)). Это приближение, справедливое при $\mathbf{k}_{\text{пзд}} = 0$, известно как дипольная аппроксимация.

В этой аппроксимации и в так называемой «аппроксимации хаотических фаз» в изотропных материалах и в кубических кристаллах величины ϵ_1 и ϵ_2 , определяемые уравнениями (21), (24), (27) и (28), оказываются не зависящими от направления электрического поля³⁵.

Как хорошо известно из исследований не прямых переходов, фононы могут принимать участие в переходах вблизи края поглощения, если экстремумы валентной зоны и зоны проводимости лежат в различных точках зоны Бриллюэна³⁶. Непрямые переходы происходят через промежуточные состояния, в которых энергия не сохраняется. Однако в глубине полосы поглощения переходы с участием фононов могут происходить через состояния, сохраняющие энергию; этот случай обсуждается в разделе 4.3.

3.4. Комбинированная плотность состояний

Во многих случаях матричный элемент (33) мало меняется в пределах зоны Бриллюэна. Следовательно, структура спектра преимущественно определяется комбинированной плотностью состояний (см. уравнение (29)). Найдем ее выражение для прямых переходов ($\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i$).

Вычисление $g(E)$ начнем с хорошо известной формулы

$$g(E) dE = \frac{2}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k}, \quad (34)$$

где интегрирование производится по объему \mathbf{k} -пространства, в котором $E = E_f - E_i$ лежит между E и $E + dE$. Множитель 2 в уравнении (34) означает тот факт, что уровень может быть занят двумя электронами с противоположными спинами. Так как мы имеем дело с прямыми переходами, E — функция \mathbf{k} . Рассмотрим две поверхности $S(E)$ и $S(E + dE)$ постоянных энергий E и $E + dE$ и на первой из них — определенную точку, в которой расстояние между этими поверхностями равно dk_n ; пусть dS — элемент поверхности $S(E)$ в окрестности этой точки. Тогда $dE = |\text{grad}_{\mathbf{k}} E| dk_n$ и $d^3\mathbf{k} = dk_n dS$. Отсюда следует

$$g(E) = \frac{1}{4\pi^3} \sum_{S(E)} \int \frac{dS}{|\text{grad}_{\mathbf{k}} E|} = \frac{1}{4\pi^3} \sum_{S(E)} \int \frac{dS}{[(\partial E/\partial k_1)^2 + (\partial E/\partial k_2)^2 + (\partial E/\partial k_3)^2]^{1/2}}. \quad (35)$$

Знак суммы означает, что суммировать надо по всем парам энергетических зон в пределах зоны Бриллюэна, для которых нижняя зона занята, а верхняя свободна. В дальнейшем мы ограничимся рассмотрением только двух таких зон и опустим знак суммы.

Уравнение (35) дает возможность связать структуры двух функций: $g(E)$ и $E(\mathbf{k})$. Функция $g(E)$ обладает особыми точками из-за наличия критических точек $E(\mathbf{k})$, т. е. точек, в которых все производные $\partial E/\partial k_i$ обращаются в нуль. Если определитель $|\partial^2 E/\partial k_i \partial k_j|$ не равен нулю, то для области вблизи критической точки \mathbf{k}_c можно записать

$$E(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k}_c) + \sum_{i=1}^3 a_i \varepsilon_i (k_i - k_{ci})^2. \quad (36)$$

Это справедливо при условии, что выполнено такое преобразование координат, при котором k_i расположены на главных осях. a_i — положительные числа, связанные с эффективными массами ($|m_i| = \hbar^2/2a_i$), а ε_i — числа 1 или -1; они определяют характер особенности. Чтобы выполнить интегрирование уравнения (35), надо провести другое преобразование координат $k'_i = \sqrt{|a_i|} k_i$, что дает

$$\left. \begin{aligned} E(\mathbf{k}) &= E(\mathbf{k}_c) + \varepsilon_1 k_1'^2 + \varepsilon_2 k_2'^2 + \varepsilon_3 k_3'^2, \\ g(E) &= \frac{1}{4\pi^3} \frac{1}{\sqrt{a_1 a_2 a_3}} \int_{S(E)} \frac{dS}{\sum_i [(\partial E/\partial k_i)^2]^{1/2}} \end{aligned} \right\} \quad (37)$$

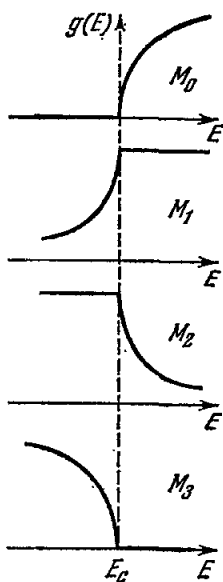


Рис. 4. Зависимость $g(E)$ от E вблизи различных критических точек (схематически).

Подробное интегрирование проведено в работе ³⁷. Типы особых точек $E(\mathbf{k})$ и соответствующее поведение функции $g(E)$ приведены в табл. I и на рис. 4.

Поведение функции $E(\mathbf{k})$ вблизи минимума определяется формой края полосы поглощения ³⁶. Минимумы и максимумы соответствуют малым $g(E)$ и, следовательно, низким уровням поглощения. Филлипс ³⁸ предложил называть минимумы «порогами» и сохранить название «край» для участка возрастания поглощения вблизи седловой точки M_1 , где уровень поглощения достигает большой величины. Седловые точки обоих видов, по-видимому, определяют главные особенности спектров отражения в видимой и ультрафиолетовой областях.

Таблица I

$E_c = E(\mathbf{k}_c)$; индекс c означает, что функция — медленно меняющаяся в критической точке. Тип особой точки определяется знаками величин ε_i

| Тип критической точки | ε_1 ε_2 ε_3 | $2\pi^2 \sqrt{a_1 a_2 a_3} g(E)$ | |
|-----------------------|---|----------------------------------|-----------------------|
| | | $E < E_c$ | $E > E_c$ |
| Минимум M_0 . . . | 1 1 1 | 0 | $(E - E_c)^{1/2}$ |
| Седловая точка M_1 | 1 1 -1 | $c - (E_c - E)^{1/2}$ | c |
| Седловая точка M_2 | -1 -1 1 | c | $c - (E - E_c)^{1/2}$ |
| Максимум M_3 . . . | -1 -1 -1 | $(E_c - E)^{1/2}$ | 0 |

$E(\mathbf{k})$ есть периодическая функция \mathbf{k} , если \mathbf{k} не ограничивается первой зоной Бриллюэна. Следовательно, она должна иметь максимум и минимум

в зоне Бриллюэна. Ван-Хов³⁹ указал на тот факт, что, согласно теореме Морса, $E(\mathbf{k})$ должна иметь также по крайней мере одну точку перегиба любого типа. Пример $g(E)$, соответствующий простейшему случаю переходов между двумя зонами, дан на рис. 5. Критические точки в структуре зон германия показаны на рис. 3.

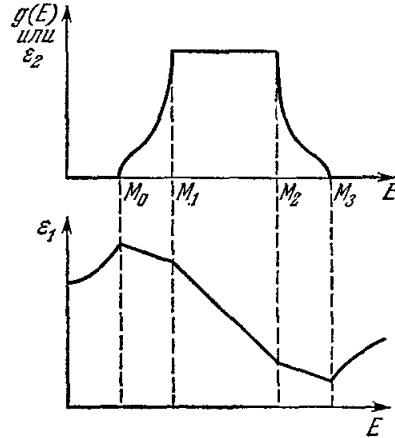
Так как $E(\mathbf{k}) = E_f(\mathbf{k}) - E_i(\mathbf{k})$, причем E_f и E_i лежат в различных зонах, встает вопрос о корреляции между особенностями функций $E(\mathbf{k})$, $E_f(\mathbf{k})$ и $E_i(\mathbf{k})$. Очевидно, что, если $\text{grad}_{\mathbf{k}} E_i = 0$ и $\text{grad}_{\mathbf{k}} E_f = 0$, что имеет место для некоторых точек особой симметрии в зоне Бриллюэна, $E(\mathbf{k})$ также имеет особенность в этих точках. Однако может быть и по-другому, ввиду того что

$$a_i \varepsilon_i = a_i^f \varepsilon_i^f - a_i^i \varepsilon_i^i. \quad (38)$$

В частности, если в рассматриваемой точке a_i^f почти равно a_i^i , то a_i мало, а $g(E)$ очень велико. Критические точки $E(\mathbf{k})$ встречаются более часто, чем критические точки $E_f(\mathbf{k})$ и $E_i(\mathbf{k})$. Условие их существования таково:

$$\text{grad}_{\mathbf{k}} E_f(\mathbf{k}) = \text{grad}_{\mathbf{k}} E_i(\mathbf{k}). \quad (39)$$

Для нахождения критических точек необходимо знать $E_f(\mathbf{k})$ и $E_i(\mathbf{k})$ во всей зоне Бриллюэна.



3.5. С в о б о д н ы е н о с и т е л и

Выражение для силы осциллятора (26) имеет особенность в точке $E_i = E_f$. Можно показать⁴⁰, что f_{fi} имеет в этом случае конечную величину:

$$f_{fi}^a = \frac{m}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_{\alpha}^2}. \quad (40)$$

$\partial^2 E / \partial k_{\alpha}^2$ вычисляется в рассматриваемом состоянии i . Этот переход с нулевым изменением энергии представляется δ -функцией, дающей увеличение поглощения при $\omega = 0$. В рассматриваемом идеальном случае при оптических частотах поглощение отсутствует. Однако если ввести в рассмотрение эффекты затухания, поглощение будет иметь место вплоть до высоких частот (см. раздел 3.9). Оно дает соответствующий вклад в ε_1 ; из уравнений (28) и (40) следует, что

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{4\pi e^2}{\hbar^2 \omega^2} \sum_i \rho(i) \frac{\partial^2 E}{\partial k_{\alpha}^2}. \quad (41)$$

Суммирование может быть проведено отдельно по каждой зоне, причем число состояний в элементе $d^3\mathbf{k}$ равно $d^3\mathbf{k}/4\pi^3$; мы получим

$$\varepsilon_1 = 1 - \frac{e^2}{\pi^2 \hbar^2 \omega^2} \sum_l \int_{\text{зона Бр.}} \rho(E_l) \frac{\partial^2 E_l}{\partial k_{\alpha}^2} d^3\mathbf{k}. \quad (42)$$

Суммирование производится по всем зонам l , интегрирование — по зоне Бриллюэна. $\rho(E_l)$ — вероятность заполнения энергетического уровня E_l . Вклад дают только частично заполненные зоны, так как для свободных зон $\rho(E) = 0$, а для полностью занятых $\rho(E) = 1$ и интеграл равен нулю.

Рис. 5. Качественная зависимость $g(E)$, ε_2 , ε_1 для междузонных переходов с критическими точками M_0 , M_1 , M_2 , M_3 , расположенными последовательно (времена релаксации считаются бесконечными).

Предполагается, что матричный элемент (33) мало меняется в пределах зоны Бриллюэна и ε_2 , вычисленное из уравнения (29), почти пропорционально $g(E)$. ε_1 вычисляется с помощью дисперсионного соотношения (13).

Рассмотрим электроны, лежащие вблизи минимума зоны, для которых

$$\partial^2 E / \partial k_1^2 = \partial^2 E / \partial k_2^2 = \partial^2 E / \partial k_3^2 = \hbar^2 / m^*,$$

где m^* — изотропная эффективная масса. Заметим, что

$$\int_{\text{зона Бр.}} \rho(E) d^3 \mathbf{k} / 4\pi^3 = N$$

есть число свободных носителей в рассматриваемой частично заполненной зоне; получаем хорошо известную формулу

$$\epsilon_1(\omega) = 1 - \frac{4\pi e^2 N}{\omega^2 m^*}. \quad (43)$$

Легко показать, что в кубическом кристалле с зонными минимумами, представляющими собой эллипсоиды с эффективными массами m_1, m_2, m_3 по главным осям,

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_3} \right). \quad (44)$$

Если оптические свойства кристалла определяются только свободными носителями (что никогда не справедливо в строгом смысле), то оптические константы могут быть вычислены из уравнений (12а) и (12б).

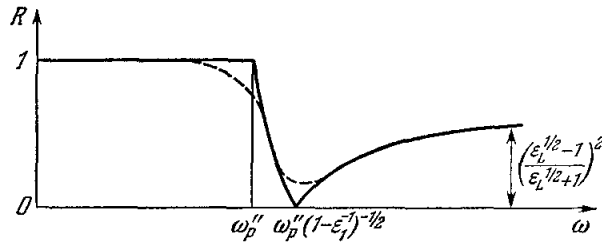


Рис. 6. Зависимость коэффициента отражения от частоты для случая свободных носителей, описываемого уравнением (49).

Пунктирная линия изображает влияние незначительной релаксации; значительная релаксация может полностью изменить кривую 8.

Если ввести «плазменную частоту» ω_p' (см. раздел 3.10):

$$\omega_p'^2 = \frac{4\pi e^2 N}{m^*}, \quad (45)$$

то

$$\left. \begin{aligned} \omega < \omega_p': n=0, \quad k = (\omega_p'^2/\omega^2 - 1)^{1/2}, \\ \omega > \omega_p': n = (1 - \omega_p'^2/\omega^2)^{1/2}, \quad k = 0. \end{aligned} \right\} \quad (46)$$

Это дает типичную зависимость коэффициента отражения R (выражение (3)) от частоты, как показано на рис. 6: для $\omega < \omega_p'$ имеет место полное отражение даже при нормальном падении.

Учитывая выражение (40) для f_{fi} , можно записать уравнения (27) и (28) в более удобной для твердых тел форме. Если рассматриваются только прямые переходы, то можно выполнить суммирование по всем начальным и конечным состояниям следующим образом: выбрать некоторый вектор \mathbf{k} , просуммировать по всем зонам и затем проинтегриро-

вать по зоне Бриллюэна. В результате получится ^{41, 42}

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{2\pi^2 e^2}{m\omega} \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_l \sum_{l' > l \text{ зона Бр.}} \int d^3\mathbf{k} [\rho(E_l) - \rho(E_{l'})] f_{l'l}^\alpha \delta(\omega_{l'l} - \omega), \quad (47)$$

$$\begin{aligned} \epsilon_1(\omega) = 1 - \left(\frac{e}{\pi\hbar\omega}\right)^2 \sum_l \int_{\text{зона Бр.}} d^3\mathbf{k} \rho(E_l) \frac{\partial^2 E_l}{\partial k_\alpha^2} + \\ + \frac{4\pi e^2}{m} \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_l \sum_{l' > l \text{ зона Бр.}} \int d^3\mathbf{k} [\rho(E_l) - \rho(E_{l'})] \frac{f_{l'l}^\alpha}{\omega_{l'l}^2 - \omega^2}. \end{aligned} \quad (48)$$

Суммирование производится по всем начальным и конечным зонам l и l' ($l' > l$); $f_{l'l}^\alpha$, E_l , $E_{l'}$, $\hbar\omega_{l'l} = E_{l'} - E_l$ — функции \mathbf{k} . В уравнения введены вероятности заполнения, определенные в разделе 3.2.

Так как оптические свойства твердых тел преимущественно определяются свободными носителями в некотором диапазоне частот, то третий член выражения (48) может в некоторых случаях считаться не зависящим от частоты. В отсутствие носителей $\epsilon_1(\omega)$ будет постоянной величиной ϵ_L , а в присутствии носителей мы получим вместо уравнения (43)

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon_L \left(1 - \frac{4\pi^2 e^2 N}{\omega^2 m^* \epsilon_L}\right) = \epsilon_L \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right). \quad (49)$$

Плазменная частота теперь равна $\omega_p'' = \omega_p' / \sqrt{\epsilon_L}$, а поведение коэффициента отражения R показано на рис. 6. Такая зависимость типична для металлов и вырожденных полупроводников в инфракрасной, а иногда и в видимой области.

3.6. Правило сумм для сил осцилляторов

Силы осцилляторов удовлетворяют правилу сумм

$$\sum_f f_{fi}^\alpha = 1. \quad (50)$$

Оно означает, что если выбрать определенное состояние i , то сумма f_{fi} по всем возможным конечным состояниям, включая член f_{ii} (уравнение (40)), равна единице; при этом несущественно, свободно или занято конечное состояние. Если исключить член f_{ii} из суммирования, то правило сумм можно записать в следующем виде ⁴⁰:

$$\sum_{f \neq i} f_{fi}^\alpha = 1 - \frac{m}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_i}{\partial k_\alpha^2}. \quad (51)$$

Это правило сумм справедливо для любого начального состояния i . Оно особенно полезно в применении к экстремуму зоны при \mathbf{k}_0 . Если α — главная ось, то для эффективной массы в этом направлении мы имеем

$$m_\alpha = \frac{\hbar^2}{\partial^2 E / \partial k_\alpha^2}.$$

Подставляя это значение в уравнение (51), получим хорошо известное выражение для эффективной массы, выведенное в так называемой **кр**-аппроксимации ⁴³. Мы можем записать его в общей форме

$$\left(\frac{1}{m}\right)_{\alpha\beta} = \frac{1}{m} \delta_{\alpha\beta} + \frac{2}{m^2} \sum_{f \neq i} \frac{p_{if}^\alpha p_{fi}^\beta}{E_i - E_f}, \quad (52)$$

где матричные элементы (33) и энергии E_i и E_f вычислены при $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$. Для изотропной эффективной массы получаем

$$\frac{m}{m^*} = 1 - \frac{2}{m} \sum_{f \neq i} \frac{|p_{fi}|^2}{E_f - E_i}. \quad (53)$$

С точки зрения кр-метода различие между m^* и m обусловлено взаимодействием соседних зон с рассматриваемой зоной. Мы видим, что взаимодействовать могут лишь те зоны, между которыми разрешен прямой переход. Это говорит о тесной связи между оптическим поглощением и эффективными массами. Приведем простой пример. Если две зоны a и b находятся достаточно близко друг от друга, так что их взаимодействие преобладает над влиянием других зон, то имеем (при $E_b > E_a$)

$$\frac{1}{m_{a,b}} = 1 \mp \frac{2}{m} \frac{|p_{ab}|^2}{E_b - E_a}. \quad (54)$$

Следовательно,

$$\frac{1}{m_a} + \frac{1}{m_b} = \frac{2}{m}. \quad (55)$$

Если это выполняется, то, зная эффективные массы из какого-либо другого эксперимента, мы можем определить оптическое поглощение (и наоборот).

Если зоны вырождены, ситуация более сложна. Эрнрейх⁴⁴ вывел формулу для эффективных масс в зоне проводимости с учетом спин-орбитального расщепления валентной зоны.

3.7. В и р т у а л ь н ы е п е р е х о д ы

Мы будем рассматривать оптические явления, связанные с валентной зоной, практически изолированной от нижележащих зон (для переходов в эти зоны $f_{fi} = 0$), при частотах, больших, чем частота ω_m , определяемая следующим образом. Рассмотрим переходы из некоторого состояния i в валентной зоне в состоянии в вышележащих зонах по мере увеличения частоты. Составим сумму

$$\sum_f^{(\omega')} f_{fi}$$

сил осцилляторов вплоть до некоторой частоты ω' . Может случиться, что при частоте ω'_m сумма $\sum_f^{(\omega'_m)} f_{fi}$ почти равна единице, так что оставшимися f_{fi} можно пренебречь. Частота ω_m есть максимальная из частот ω'_m , соответствующих различным состояниям валентной зоны. Если валентная зона и зона проводимости энергетически отстоят от других зон, то ω_m может совпадать с максимальной частотой ω_{\max} , при которой происходят переходы между валентной зоной и зоной проводимости; может даже случиться, что $\omega_m < \omega_{\max}$ (см. раздел 4.6).

Такая ситуация типична для оптических свойств твердых тел в ультрафиолетовой области, где энергия фотона слишком велика, чтобы вызвать переход из валентной зоны в зону проводимости, но слишком мала для осуществления перехода в более высокую зону. Реальных переходов нет ($\epsilon_2 = 0$), и ϵ_1 определяется виртуальными переходами. Учитывая, что ω_{fi}^2 , для которых f_{fi} отличны от нуля, намного меньше, чем ω^2 , получаем из уравнения (28)

$$\epsilon_1(\omega) = 1 - \frac{4\pi e^2}{m\omega^2} \sum_i \sum_f f_{fi} = 1 - \frac{4\pi e^2}{m\omega^2} \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{\text{зона Бр.}} d^3\mathbf{k} \sum_f f_{fi}.$$

Так как $\sum_i f_{H_i} = 1$ и $\int_{\text{зона Бр.}} d^3\mathbf{k}/4\pi^3 = N_v$ — концентрация электронов в валентной зоне, окончательно получаем

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad (56)$$

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi e^2 N_v}{m}. \quad (57)$$

Мы видим, что при частотах $\omega > \omega_m$ электроны валентной зоны ведут себя как газ свободных электронов (их эффективная масса равна массе свободного электрона); их концентрация в германии и аналогичных полупроводниках соответствует четырем электронам на атом.

3.8. Э к с и т о н ы

Связанное состояние электрона и дырки обладает более низкой энергией, чем пара «свободный электрон в зоне проводимости и свободная дырка в валентной зоне». Такие состояния называются экситонами. Экситоны в полупроводниках исследовались вблизи края поглощения³⁶. Они существуют даже в глубине основной полосы поглощения, но их наблюдение там затруднительно. Здесь мы кратко обсудим условия существования экситона в произвольной точке зоны Бриллюэна^{45, 46}.

Экситоны могут формироваться из электронных и дырочных состояний с равными групповыми скоростями, когда электрон и дырка движутся вместе. Надо полагать, что

$$[\text{grad}_{\mathbf{k}} E_c(\mathbf{k})]_{\mathbf{k}_{\text{эл}}} = [\text{grad}_{\mathbf{k}} E_v(\mathbf{k})]_{\mathbf{k}_{\text{дыр}}}. \quad (58)$$

Так как мы рассматриваем здесь только «прямые» экситоны, т. е. $\mathbf{k}_{\text{эл}} = \mathbf{k}_{\text{дыр}}$, условие (58) аналогично условию (39). Следовательно, прямые экситонные состояния могут существовать только в критических точках функции $E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k})$.

Если выбрать точку \mathbf{k}_0 , в которой $\text{grad}_{\mathbf{k}} E_c = 0$ и $\text{grad}_{\mathbf{k}} E_v = 0$, и если квадратичные члены разложения $E_c(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)$, $E_v(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)$ имеют оси в направлениях x, y, z , то экситон в этой точке движется, как квазичастица с эффективными массами $m_c^x - m_v^x$, $m_c^y - m_v^y$, $m_c^z - m_v^z$, где m_c^x и т. д. — эффективные массы электрона, m_v^x и т. д. — эффективные массы дырки³⁶.

Энергия связи может быть определена из водородоподобного уравнения Шрёдингера с приведенными массами μ , задаваемыми соотношениями $\frac{1}{\mu^x} = \frac{1}{m_c^x} - \frac{1}{m_v^x}$ и т. д. Энергия связи положительна, если все приведенные массы положительны.

Если m_c и m_v относятся соответственно к минимуму и максимуму, то затруднений нет. Предположим, однако, что $m_c^x > 0$ и $m_v^x > 0$ (минимум). Мы должны иметь

$$\frac{1}{m_c^x} > \frac{1}{m_v^x},$$

откуда следует $m_c^x - m_v^x < 0$. Такой экситон будет иметь отрицательную эффективную массу при движении в направлении x . Следовательно, после образования он должен приобретать скорость в направлении x и терять энергию в результате взаимодействия с решеткой, создавая при этом фононы и свободные электроны и дырки (а иногда и фотоны). Такой экситон был назван «динамически нестабильным» (см. раздел 4.4).

На кривой зависимости поглощения от энергии фотона существование экситонов может проявляться в виде отдельных пиков (более или менее широких), за которыми следует непрерывный спектр. Однако даже в непрерывной части спектра зависимость поглощения от энергии фотона отличается от случая, когда экситонные состояния отсутствуют (см. работу³⁶).

3.9. Э ф ф е к т ы з а т у х а н и я

До сих пор мы рассматривали идеальный случай, предполагая, что возбужденные состояния имеют бесконечные времена жизни. На самом деле конечные времена жизни существенно меняют вид спектров твердых тел.

Согласно соотношению неопределенности для энергии уширение, связанное с конечным временем жизни, дается выражением

$$\Delta E \sim \frac{\hbar}{\tau}. \quad (59)$$

Метод строгого учета эффектов затухания в теории поглощения состоит в использовании функций Грина^{47, 92}. Случаи, представляющие практический интерес, до сих пор описывались полуэмпирически. Для этого можно вместо δ -функций ввести в уравнение (47) функции с конечной шириной, например, соответствующие лоренцеву или гауссову распределению. Другая возможность, использованная Эренрейхом¹⁸, состоит во введении в уравнение (48) времен релаксации τ_{fi} путем подстановки в знаменатель вместо $\omega_{fi}^2 - \omega^2$ выражения

$$[\omega_{fi} + \omega + (i/\tau_{fi})][\omega_{fi} - \omega + (i/\tau_{fi})]. \quad (60)$$

Для случая свободных носителей этот метод неприменим, так как он приводит к нулевой проводимости при $\omega = 0$. Следовательно, для этого случая ω^2 должно быть заменено на $\omega\left(\omega + \frac{i}{\tau}\right)$ ⁴⁸. В частности, для свободных носителей вместо уравнения (43) имеем формулу Друде

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega[\omega + (i/\tau)]}, \quad (61)$$

а для электронов валентной зоны вместо уравнения (56)

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{[\omega + (i/\tau)]^2}. \quad (62)$$

Видно, что диэлектрические проницаемости, определяемые равенствами (61) и (62), представляют собой комплексные величины ($\varepsilon_2(\omega) \neq 0$): эффекты затухания приводят к заметному поглощению. Его величину можно оценить по формуле (61) для металлов в инфракрасной области и по формуле (62) для твердых тел в ультрафиолетовой области. Влияние конечных времен релаксации на существующее поглощение состоит в уширении структуры наблюдаемых спектров в размерах, определяемых равенством (59).

1) **З а т у х а н и е** в следствии излучения. Конечное время жизни возбужденного состояния обусловлено рекомбинацией путем спонтанной эмиссии. В общем случае времена релаксации, определяемые этим процессом, намного больше тех, о которых пойдет речь в следующих пунктах.

2) **В з а и м о д е й с т в и е** электронов с фононами. Рассеяние электронов и дырок на фононах во многих случаях является основным фактором, определяющим время релаксации. Задача рассматри-

валась для электронов вблизи наименьшего минимума зоны проводимости и для дырок вблизи наивысшего максимума валентной зоны. В более высоких энергетических состояниях существует дополнительная возможность перехода в соседней зоне с почти той же самой энергией в результате взаимодействия с фононом подходящего импульса (рис. 7). Этот механизм^{49, 50} был предложен для объяснения того факта, что в германии край поглощения для переходов из отщепленной валентной зоны в зону проводимости гораздо шире, чем для переходов из верхних валентных зон. Этот вид рассеяния важен даже при низкой температуре, так как процесс может сопровождаться испусканием фононов. Типичные времена для такого рассеяния составляют $10^{-10} - 10^{-12}$ сек. Все эффекты фононного уширения уменьшаются с понижением температуры, и в спектрах обнаруживаются больше деталей.

3) Электрон-электронное рассеяние. Энергия возбужденной электронно-дырочной пары может быть передана другому электрону, например, в результате взаимодействия с электронами валентной зоны. Этот процесс, называемый ударной ионизацией или оже-эффектом, играет большую роль для возбужденных состояний с высокой энергией и часто определяет время жизни. Типичное τ составляет 10^{-16} сек.

4) Взаимодействие с примесями и дефектами решетки. Этот процесс может иметь значение при очень низких температурах или в сильно легированных полупроводниках. В областях спектра, о которых идет речь в нашей статье, о нем известно немного.

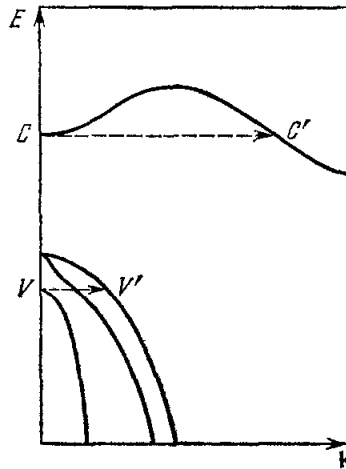


Рис. 7. Примеры рассеяния на фононах: рассеяние дырки в валентной зоне из состояния V в состояние V' и рассеяние электрона $C \rightarrow C'$.

3.10. Плазменные эффекты

Слово «плазма» обычно означает ансамбль электрически заряженных частиц, который в целом нейтрален. Свободные носители (раздел 3.5) и электроны валентной зоны (раздел 3.7) являются примерами плазмы в твердом теле. Между частицами существует кулоновское взаимодействие, действующее на больших расстояниях и вызывающее их коллективные движения. Наиболее типичным свойством плазмы является ее тенденция сохранять электрическую нейтральность в каждой точке. Стремясь восстановить ее после возмущения, частицы начинают совершать коллективные колебания с так называемой «плазменной частотой». Эти колебания продольны, причем электрическое поле \mathbf{F} лежит в направлении распространения. Легко получить условие плазменных колебаний из уравнений Максвелла. Для продольных колебаний $\text{rot } \mathbf{F} = 0$, и, следовательно, из первого уравнения Максвелла получаем $\mathbf{H} = 0$; из второго уравнения Максвелла

$$\text{rot } \mathbf{H} = \frac{i\omega}{c} \epsilon_{\text{прод}} \mathbf{F} = 0.$$

Следовательно, $\mathbf{F} \neq 0$ только при частотах, удовлетворяющих уравнению

$$\epsilon_{\text{прод}}(\omega) = 0. \tag{63}$$

$\epsilon_{\text{прод}}$ означает продольную комплексную диэлектрическую проницаемость, измеряемую в направлении распространения. В общем случае она может

отличаться от $\varepsilon(\omega)$, которой мы до сих пор пользовались для поперечных электромагнитных волн. Теоретически можно показать, что, в пределах применимости аппроксимации хаотических фаз, для оптически изотропных сред и пренебрежимо малого $k_{\text{изл}}$ обе диэлектрические проницаемости равны (см. раздел 3.3). Если это справедливо, то из оптических свойств твердого тела можно получить информацию о плазменных колебаниях.

Если $\varepsilon_2 = 0$, решение уравнения (63) не представляет трудности. В этом случае плазменная частота вещественна. Из уравнений (43), (49), (56) мы видим, что ω'_p , ω''_p и ω_p удовлетворяют уравнению $\varepsilon_1(\omega) = 0$ и являются частотами, при которых возбуждаются плазменные колебания ансамбля свободных носителей или электронов валентной зоны соответственно. Однако если $\varepsilon_2 \neq 0$, то плазменные колебания затухают. Они могут наблюдаться, если ε_2 мало в области, где $\varepsilon_1(\omega)$ проходит через нуль или, в общем случае, где функция $-\text{Im} \varepsilon^{-1}(\omega)$ имеет максимум^{18, 48}.

Так как электромагнитные волны поперечны, они не могут возбуждать плазменные колебания. Последние могут возникать при прохождении через твердое тело заряженных частиц. Действительно, характеристические потери энергии электронов связываются с процессом возбуждения плазменных колебаний⁵¹. Было показано, что эти потери должны быть пропорциональны функции⁵²

$$-\text{Im} \varepsilon^{-1}(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} = \frac{2nk}{(n^2 + k^2)^2}. \quad (64)$$

Филипп и Эрнрейх¹⁸ показали, что потери энергии электронов в германии и кремнии (см. раздел 4.6) хорошо описываются выражением (64). Из данных по измерению характеристических потерь можно получить сведения об оптических константах⁵³.

3.11. Некоторые полезные соотношения

Вклады различных, не связанных между собой типов поглощения могут быть просуммированы по следующим правилам:

$$\varepsilon_2 = \varepsilon'_2 + \varepsilon''_2 + \varepsilon'''_2 + \dots, \quad (65)$$

$$\varepsilon_1 = 1 + (\varepsilon'_1 - 1) + (\varepsilon''_1 - 1) + (\varepsilon'''_1 - 1) + \dots \quad (66)$$

Из соотношения Крамерса — Кронига (равенство (13)) следует выражение для статической диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon_1(\omega = 0) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \omega^{-1} \varepsilon_2(\omega) d\omega; \quad (67)$$

его можно использовать, например, для проверки точности, с которой известна функция $\varepsilon_2(\omega)$.

На дисперсионных соотношениях основаны следующие правила:

$$\int_0^{\infty} \omega \varepsilon_2(\omega) d\omega = \frac{2\pi^2 e^2}{m} N_{\text{общ}} = \frac{\pi}{2} \Omega_p^2, \quad (68)$$

$$\int_0^{\infty} \omega \text{Im} \varepsilon_{\text{компл}}^{-1}(\omega) d\omega = -\frac{\pi}{2} \Omega_p^2. \quad (69)$$

$N_{\text{общ}}$ обозначает здесь концентрацию всех электронов в 1 см^3 твердого тела. При очень высоких частотах ($\omega \rightarrow \infty$) система электронов ведет себя как электронный газ. Следовательно, согласно формуле (56)

$\epsilon_1(\omega \rightarrow \infty) = 1 - \Omega_p^2/\omega^2$. С другой стороны, из дисперсионного соотношения (13) следует

$$\epsilon_1(\omega \rightarrow \infty) = 1 - (2/\pi\omega^2) \int_0^\infty \xi \epsilon_2(\xi) d\xi.$$

Сравнение обоих выражений приводит к уравнению (68).

Эренрейх^{18, 48} указал на еще одно полезное соотношение

$$\int_0^{\omega_1} \omega \epsilon_2(\omega) d\omega = \frac{2\pi^2 e^2}{m} N_{эфф}, \quad (70)$$

где $N_{эфф}$ — концентрация электронов, для которых возможны переходы вплоть до частоты ω_1 . Однако оно имеет смысл, если группы переходов с частотами в интервалах $(0, \omega_1)$ и (ω_1, ∞) могут быть разделены. Очень важным соотношением является правило сумм для сил осцилляторов, обсуждавшееся в разделе 3.6.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

4.1. Различные области спектра

На рис. 8 изображен спектр поглощения кремния, характерный для всех чистых полупроводников. Прежде всего отметим, что коэффициент поглощения меняется в очень широких пределах (несколько

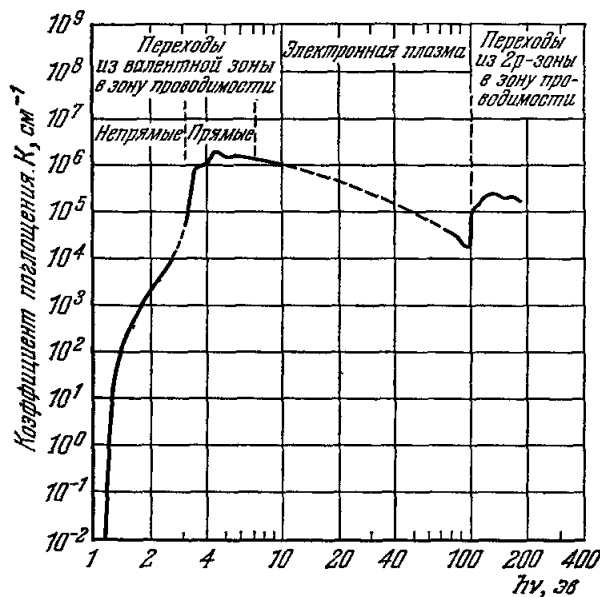


Рис. 8. Зависимость K от энергии фотона в чистом кремнии^{20, 36, 54}.

Для неспрямых переходов измерения были проведены при 77° К; все остальные измерения проводились при комнатной температуре.

порядков величины). В инфракрасной области, где поглощение в чистом кремнии обусловлено непрямыми переходами, он сравнительно мал.

Затем следует основная полоса поглощения со структурой, соответствующей переходам из валентной зоны в зону проводимости. При более высоких энергиях мы вступаем в область, где оптические свойства определяются электронами в валентной зоне, имеющими свойства плазмы с эффективной массой, равной массе свободного электрона, и малыми временами релаксации. При еще более высоких энергиях происходит возбуждение электронов из нижележащих зон, в случае кремния из $2p$ -зоны. Спектр отражения кремния изображен на рис. 9.

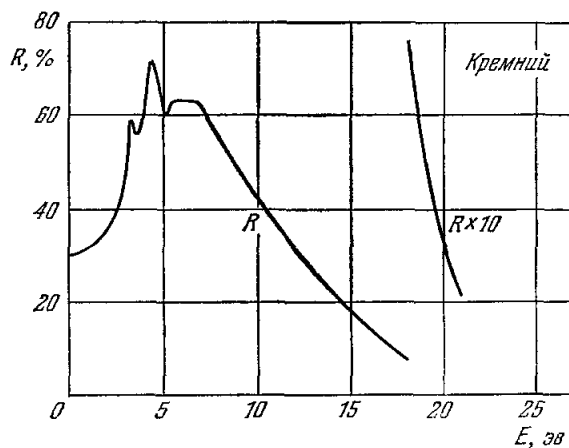


Рис. 9. Спектр отражения кремния ¹⁸.

Мы будем рассматривать только полупроводники со структурой алмаза и цинковой обманки, т. е. элементы IV группы периодической системы и соединения элементов III—V, II—VI и I—VII групп.

4.2. Переходы из валентной зоны в зону проводимости

Спектры отражения различных веществ в области этих переходов имеют аналогичную структуру. На рис. 10 изображены спектры отражения некоторых соединений III—V групп, измеренные Филиппом ⁵⁵. Первые максимумы в спектрах антимионида индия, арсенида индия и арсенида галлия соответствуют переходам в точках L или Λ и являются дублетами в результате спин-орбитального расщепления валентной зоны. Первый максимум в спектре фосфида галлия, по-видимому, соответствует переходу в точке Γ ; спин-орбитальное расщепление для фосфида галлия слишком мало, чтобы его можно было наблюдать. Этот переход виден также в спектре антимионида индия как едва заметный уступ на ветви главного максимума, спускающейся в сторону низких энергий. Главный максимум соответствует последовательности переходов в двух соседних седловых точках M_1 и M_2 (точки X и Σ). В соединениях этот максимум должен быть дублетом, но обнаружить эту особенность нелегко ⁵⁶. Дублет на ветви главного максимума, спускающейся в сторону высоких энергий, соответствует, по-видимому, переходу в точке L ; расщепление здесь также обусловлено спин-орбитальным взаимодействием, которое для фосфида галлия очень мало. В настоящее время интерпретация спектров не является непосредственной и основывается в большинстве случаев на косвенных доказательствах.

1) Сравнение с расчетами. На рис. 12 показана спектральная зависимость ϵ_2 для германия (рис. 11) в сравнении с теоретически вычисленной кривой^{34, 38}. Первый максимум около 2 эв соответствует переходу $\Lambda_3 \rightarrow \Lambda_1$ в седловой точке M_1 (см. рис. 3). Главный максимум около 4,5 эв соответствует переходам $X_4 \rightarrow X_1$ и $\Sigma_4 \rightarrow \Sigma_1$ в седловых точках M_1 и M_2 . Максимум около 6 эв соответствует переходу $L_{3'} \rightarrow L_3$ в точке M_0 .

Такое непосредственное вычисление оказывается наиболее надежным путем определения структуры спектров. В частности, оно показало, что первый максимум обусловлен переходом $\Lambda_3 \rightarrow \Lambda_1$, а не $L_{3'} \rightarrow L_1$, как считалось раньше. Однако такое вычисление достаточно сложно. До сих пор оно было выполнено только для германия^{34, 38} и кремния⁵⁷, и поэтому часто приходится полагаться на более простые методы, которые будут обсуждены ниже.

Раньше часто предполагалось, что края и максимумы спектра соответствуют тем точкам в зоне Бриллюэна, в которых

$$\text{grad}_k E_v = \text{grad}_k E_c = 0.$$

В этих точках можно было вычислить энергии E_v и E_c , и, если разность этих энергий приблизительно совпадала с наблюдаемой величиной, предположение считалось справедливым. Однако этот метод практически пригоден только для некоторых энергетических состояний. Герман⁵⁹ показал, что энергии различных состояний в германии суть функции так называемого «ионного сдвига»⁵⁸. При этом энергии одних состояний (например, L_1, Γ_2') сильно зависят от его величины, а энергии других ($L_{3'}, L_3, \Gamma_{15}, \Gamma_{25}'$) — гораздо слабее. Так как определение «ионного сдвига» связано с большими трудностями, только энергии последних состояний могут быть вычислены более или менее надежно⁶⁰.

2) Эффективные массы. Впервые интерпретация спектра отражения германия, измеренного Филиппом и Тафтом⁶, была дана Филиппсом⁶¹. Он объяснял существование первого максимума около 2 эв переходом $L_{3'} \rightarrow L_1$, основываясь отчасти на связи между поглощением и эффективными массами (см. раздел 3.6). Как было упомянуто выше, теперь этот максимум приписывается переходу $\Lambda_3 \rightarrow \Lambda_1$.

Филлипс⁶⁰ пользовался значениями эффективных масс, измеренными в опытах по циклотронному резонансу⁶², для определения характера первого максимума в спектре поглощения кремния (около 3,4 эв). Из измерений Тауда и Абрахама⁶³ известно, что он соответствует иному переходу, чем первый максимум в германии (см. пункт 5 в этом разделе). Филлипс приписал его переходу $\Gamma_{25}' \rightarrow \Gamma_{15}$. Лэкс⁶⁴ с помощью уравнения (52) показал, что эффективные массы дырок при $L_{3'}$ в германии не отрицательны, как следовало бы из рис. 3, а положительны. Согласно Филлипсу⁶⁵, эффективная масса дырки вдоль направления (111) положительна только в непосредственной близости $L_{3'}$.

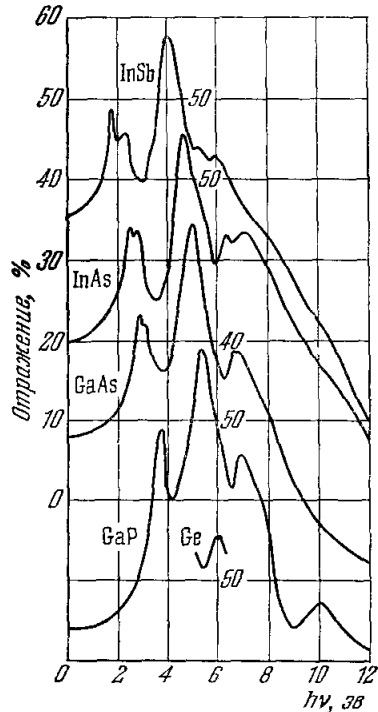


Рис. 10. Спектры отражения некоторых соединений элементов III—V групп⁵⁵.

Кардона¹⁰⁷ использовал кр-метод для вычисления зонных характеристик полупроводников со структурой алмаза, цинковой обманки и вюрцита.

3) С п и н - о р б и т а л ь н о е р а с щ е п л е н и е. Абрахам, Антончик и Тауц^{66, 67} обнаружили, что первый максимум в германии и в некоторых соединениях элементов III—V группы представляет собой дублет. Это было объяснено спин-орбитальным взаимодействием электрона валентной зоны в состоянии $L_{3'}$ или L_3 (что относится и к состоянию Λ_3). Этот эксперимент подтвердил предположение Филлипса⁶¹ о характере первого максимума. Кардона^{68, 69} обнаружил соответствующие спин-орбитальные расщепления в сером олове и других соединениях элементов III—V и II—VI групп.

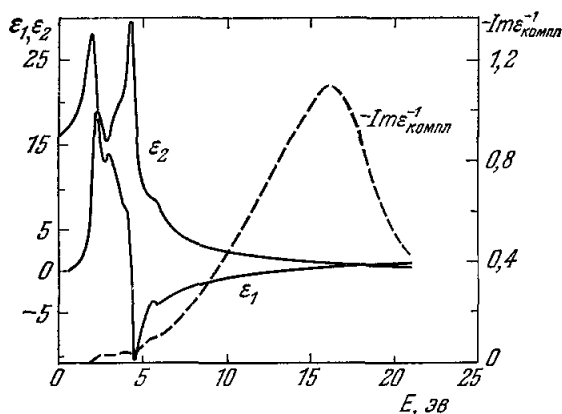


Рис. 11. Спектральная зависимость ϵ_1 , ϵ_2 , $-\text{Im} \epsilon_{\text{компл}}^{-1}$ для германия¹⁸.

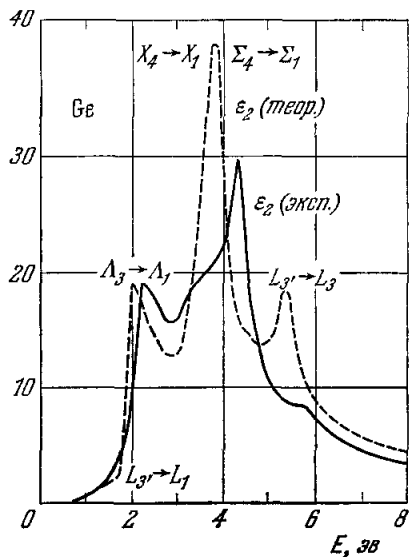


Рис. 12. Сравнение теоретически вычисленной ϵ_2 с экспериментально измеренной для германия³⁴.

Как было показано Кейном⁴³, спин-орбитальные расщепления преимущественно определяются распределением заряда ионных остатков, и, следовательно, их можно оценить, зная спектры свободных атомов элементов, входящих в состав соединений. Этот вопрос подробно рассмотрен в работе⁷⁰ для соединений элементов III—V групп. Приближенные соотношения для спин-орбитальных расщеплений валентной зоны в состояниях $L_{3'}$, L_3 или Λ_3 (различие между ними мало, если Λ находится не слишком близко к Γ) имеют вид

$$\Delta_{\text{III-V}} = 0,35\Delta_3 + 0,65\Delta_5, \quad (71)$$

$$\Delta_{\text{II-VI}} = 0,20\Delta_2 + 0,80\Delta_6, \quad (72)$$

где Δ_3 — спин-орбитальное расщепление, наблюдаемое в спектре атома III группы, и т. д. Эти соотношения можно интерпретировать следующим образом: в соединениях элементов III—V групп электрон проводит 35% времени около атома III группы и 65% около атома V группы (аналогично для соединений II—VI групп). Это согласуется с предположением о нейтральных связях в этих соединениях, которое подтверждается и другими данными⁷¹. Как показал Кардона⁷², такое соотношение неприменимо к соединениям элементов I—VII групп.

Рассмотрение спин-орбитального расщепления дает основание приписать дублет, наблюдаемый на ветви главного пика, спадающей в сторону

высоких энергий, переходу $L_{3'} \rightarrow L_3$. Спин-орбитальное расщепление должно быть тем же самым для перехода $L_{3'} \rightarrow L_1$, так как спин-орбитальное расщепление состояния L_3 в зоне проводимости очень мало ⁷³. Это подтвердилось на опыте (однако в арсениде индия расщепление оказалось больше ожидаемого).

Согласно теоретической оценке ⁷⁴, спин-орбитальное расщепление в точке Г в валентной зоне должно быть в полтора раза больше соответствующего расщепления в точке L; это приблизительно согласуется с опытными данными (табл. II).

В результате спин-орбитального взаимодействия состояние X_5 валентной зоны в соединениях расщепляется. Величина расщепления должна примерно равняться разности спин-орбитальных расщеплений двух атомов, составляющих соединение ⁹⁵. Это наблюдалось в теллуриде кадмия, теллуриде ртути и селениде ртути при низкой температуре ^{94, 96}; в табл. II даны четыре компоненты перехода в точке X.

4) Соотношение Германа. Герман ⁷⁵ вывел полуэмпирическое правило для ширины запрещенных полос полупроводников в изоэлектронном ряду. Кристаллический потенциал соединения можно записать в виде

$$V = V^{(IV)} + \lambda V_{\text{возм}}, \quad (73)$$

где $V^{(IV)}$ — потенциал изоэлектронного элемента IV группы, $V_{\text{возм}}$ — потенциал возмущения (предполагается одинаковым для изоэлектронного ряда) и параметр λ характеризует интенсивность возмущения и берется равным 1, 2 и 3 для соединений III—V, II—VI и I—VII групп соответственно. Для горизонтальных рядов (таких, как германий, арсенид галлия, селенид цинка, бромид меди, олово, антимонид индия, теллурид кадмия, йодид серебра) энергия возмущения первого порядка равна нулю для всех пространственно-невырожденных и для некоторых вырожденных состояний ⁷⁵. Для них изменение энергии должно быть пропорционально λ^2 . Герман показал, что запрещенные полосы соединений элементов III—V и II—VI групп подчиняются этому соотношению, а Кардона и Гринзвей ⁶⁹, а также Эрнрейх ⁷⁶ распространили его на другие переходы (рис. 13).

Если $V_{\text{возм}}$ снимает вырождение, то возмущение в первом порядке не равно нулю и расщепление пропорционально λ . Примером этого является состояние X_1 в зоне проводимости, которое вырождено в элементе и расщепляется на X_1 и X_3 в соединении. Расщепление равно нулю для германия, 0,43 эв для арсенида галлия и 0,9 эв для селенида цинка, так что оно действительно приблизительно пропорционально λ ⁵⁶.

Эти соотношения дают возможность проверить соответствие переходов в горизонтальных рядах полупроводников (в некоторых случаях и в диагональных изоэлектронных рядах) ^{69, 75}. Как показал Кардона ^{72, 93}, они могут быть применены к соединениям элементов I—VII групп ($\lambda = 3$) только в некоторых частных случаях.

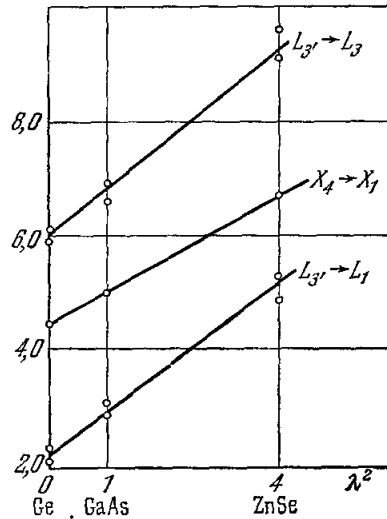


Рис. 13. Соотношение Германа в применении к некоторым переходам в горизонтальном ряду: германий — арсенид галлия — селенид цинка ⁷⁶.

Таблица II
Энергии прямых переходов из валентной зоны
в зону проводимости

1) Элементы IV группы

| | $\Gamma_{25'} \rightarrow \Gamma_{2'}$ | $\Gamma_{25'} \rightarrow \Gamma_{15}$ | $A_3 \rightarrow A_1$ | $L_{3'} \rightarrow L_3$ | $X_4 \rightarrow X_1$, $\Sigma_4 \rightarrow \Sigma_1^{\text{II}}$ |
|---------------------------|--|--|-----------------------|--------------------------|--|
| Ca (алмаз) | | 7,0 | | 9,0 | 12,7 |
| Si ^a | | 3,5 | 3,7 | 5,5 | 4,5 |
| Ge ^a | 0,8 ^б | 3,1 | 2,1 ^г | 5,9 | 4,5 |
| α -Sn ^в | 1,1 | 2,8 | 2,3 1,3 1,7 | 6,1 | 3,7 |

2) Соединения элементов III—V, II—VI и I—VII групп^е

| | $\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_1$ | $\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_{15}$ | $L_3 \rightarrow L_1$ | $A_3 \rightarrow A_1$ | $X_5 \rightarrow X_1$ | $X_5 \rightarrow X_3$ | $L_3 \rightarrow L_3$ | d_1 | d_2 |
|------|--|--|---------------------------------------|--|--------------------------------------|--|---------------------------------------|-------|-------|
| GaP | 2,8 | 3,71 | | | 5,3 | | 6,9 | 10,1 | 23 |
| GaAs | 1,35 ^ж 1,75 ^ж | 4,20 ^з | 2,3 2,6 | 2,90 3,14 | 5,12 ^з | 5,55 ^з | 6,6 6,9 | | 22 |
| GaSb | 0,70 ^ж | 3,74 ^з | 1,4 1,9 | 2,02 2,47 | 4,33 ^з | 4,70 ^з | | | |
| AlSb | 1,6 ^ж | | | 2,78 3,18 | | | | | |
| InP | 1,4 1,7 | 4,1 4,3 | | 3,24 3,34 | 4,75 | 5,0 | 7,0 | 8,5 | |
| InAs | 0,33 ^ж | 3,9 | 2,2 ^з 2,45 ^з | 2,48 2,76 | 4,83 ^з | 5,30 ^з | 6,4 7,0 | 11 | 20 |
| InSb | 0,18 ^ж | 3,4 | | 1,83 2,35 | 4,20 ^з | 4,70 ^з | 5,3 6,0 | 10,5 | 20 |
| ZnS | 3,66 3,76 | 5,79 | | 4,9 | 6,99 | 7,41 | 9,78 | 10,8 | 13,8 |
| ZnSe | 2,67 3,10 | | | 4,75 5,10 | 6,7 | | 9,1 9,6 | | 13 |
| ZnTe | 2,35 3,26 | 4,82 ^з | 3,41 3,96 | 3,58 4,14 | 5,41 | | 6,90 7,49 | 10,6 | 14,6 |
| CdTe | 1,5 2,4 | 5,16 | 3,63 | 3,32 3,88 | 5,49 ^з | 5,99 ^з | 6,76 7,64 | 10,1 | 13,8 |
| HgSe | | | | 2,90 ^з 3,21 ^з | 5,7 ^и 6,0 ^и | 6,45 ^и 6,75 ^и | 8,3 ^и 8,3 ^и | 9,7 | 11,1 |
| | | 4,03 | 2,00 ^з 2,53 | 2,09 2,71 | 5,0 ^и 5,1 ^и | 5,4 ^и 5,6 ^и | 7,5 ^и 8,25 ^и | 9,7 | 11,3 |
| CuCl | 3,306 ^к 3,237 ^к | 6,1 | | 6,4 | 8,3 ^к | 10 ^к | | | |
| CuBr | 2,987 ^к 3,134 ^к | 6,3 | | 5,60 ^к 5,48 ^к | 7,3 | 8,9 | | | |
| CuJ | 3,059 ^к 3,692 ^к | 5,98 ^к 6,40 ^к | | 5,10 ^к 4,81 ^к | 8,0 | | | | |
| AgJ | 2,919 ^к 3,756 ^к | 6,80 ^к 7,71 ^к | | 5,00 ^к 5,40 ^к | 8,7 | | | | |

Два значения энергии соответствуют максимумам, расщепленным в результате спин-орбитального взаимодействия. Везде, где не оговорено особо, энергии были измерены при комнатной температуре.

а) См. работу⁵⁵. б) См. работу²⁷. в) Измерения проводились при температуре 200° K⁶⁹. г) При $k = (0,17; 0,17; 0,17)$; см. работу³⁴ и рис. 3. д) Данные величины соответствуют максимуму пика (находящемуся посередине между седловидными точками M_1 и M_2). е) Таблица, относящаяся к соединениям, построена на основе компиляции Кардонь⁹³. Оригинальные работы: по соединениям III—V групп—44, 55, 56, 67—69, 99; по соединениям II—VI групп—68, 69, 94—97, 105, 106; по соединениям I—VII групп—72. ж) Пропускание при комнатной температуре. з) Отражение при 77° K. и) Отражение при 12° K. к) Пропускание при 80° K.

5) С п л а в ы. Изучение спектров отражения сплавов некоторых полупроводников также оказывается полезным для установления связи между переходами. Тауц и Абрахам⁶³ исследовали систему германий — кремний (рис. 14). На графике зависимости энергии первого максимума от процентного состава сплава был обнаружен излом при содержании кремния, равном 79% (рис. 15). Это означает, что характер перехода, соответствующего первому максимуму, различен для кремния и германия.

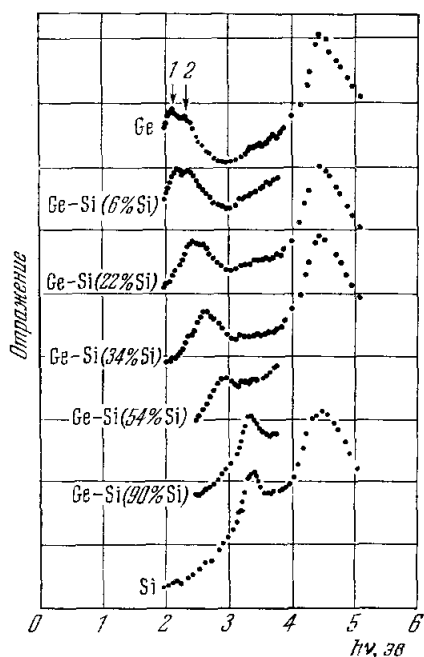


Рис. 14. Спектры отражения сплавов германий — кремний.

Первый максимум отражения для всех образцов составляет около 50%; разница между двумя горизонтальными линиями соответствует 10%⁶⁴.

Исследование сплавов некоторых полупроводниковых соединений проведено в работах^{99, 100}.

6) З а в и с и м о с т ь о т д а в л е н и я и т е м п е р а т у р ы. Изучение влияния давления на оптические переходы является ценным методом для определения их характера. Он основан на эмпирическом законе⁷⁷, согласно

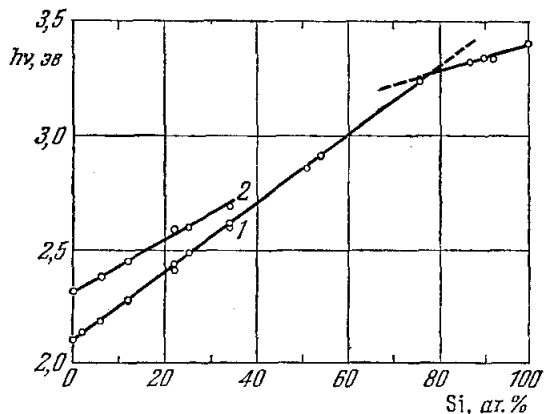


Рис. 15. Зависимость энергии максимумов 1 и 2 на рис. 14 от состава сплава германий — кремний.

которому коэффициенты, определяющие зависимость от давления, для одних и тех же переходов в различных веществах примерно одинаковы. Теоретическое объяснение этого было дано Бруксом⁷⁸. Результаты исследований спектров отражения^{79, 80} согласуются с этим правилом^{81, 82}. Приведем некоторые значения коэффициентов (рис. 16):

| | | | |
|--|------|---------------------|---------------------------|
| $\Lambda_3 \rightarrow \Lambda_1$: | Ge | $7,5 \cdot 10^{-6}$ | эв/атм (первый максимум), |
| | InAs | $7,3 \cdot 10^{-6}$ | |
| | GaSb | $6,5 \cdot 10^{-6}$ | |
| $\Gamma_{25'} \rightarrow \Gamma_{15}$: | Si | $5,2 \cdot 10^{-6}$ | (первый максимум). |
| $\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_{15}$: | GaP | $5,8 \cdot 10^{-6}$ | |
| $X_4 \rightarrow X_1$: | Si | $2 \cdot 10^{-6}$ | |

Различие между коэффициентами для энергий первого максимума в германии и кремнии достаточно существенно, чтобы свидетельствовать о различном характере переходов в этих случаях.

Для некоторых веществ изучалась температурная зависимость спектров отражения^{8, 68, 83}. При высоких температурах максимумы расширялись и сдвигались в сторону низких энергий. Для германия были найдены следующие значения температурных коэффициентов⁸: для первого максимума ($\Lambda_3 \rightarrow \Lambda_1$) около $4 \cdot 10^{-4}$ эв/град, для главного максимума ($X_4 \rightarrow X_1$) $1,2 \cdot 10^{-4}$ эв/град. Для других полупроводников сдвиги были того же порядка величины^{68, 93, 94}.

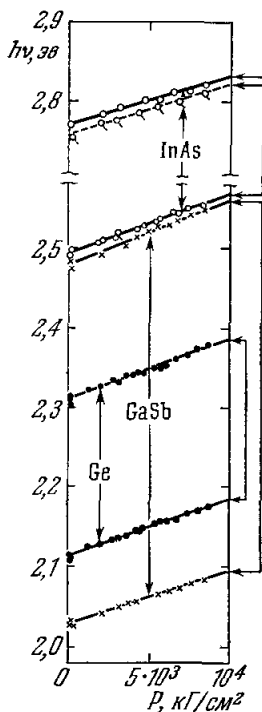


Рис. 16. Изменение энергии первого максимума с давлением в спектре отражения германия, арсенида галлия и арсенида индия^{79, 81}.

индия и арсенида галлия (рис. 17). Филлипс⁸⁶ предположил, что эта тонкая структура объясняется переходами с участием фононов

$$E_i(\mathbf{k}) \rightarrow E_{f'}(\mathbf{k}) \rightarrow E_f(\mathbf{k} \pm \mathbf{q}), \quad (74)$$

где в промежуточном состоянии $E_{f'}(\mathbf{k})$ энергия сохраняется. Рассматриваемый фонон имеет энергию $\hbar\omega_{\text{фн}}$ и волновой вектор \mathbf{q} . Согласно Филлипсу, эти переходы изменяют $\varepsilon_2(\omega)$ на величину

$$\Delta\varepsilon_2 = \sum_{\alpha} B_{\alpha} \int d\omega_{\text{фн}} N_{\alpha}(\omega_{\text{фн}}) \left[n(\omega_{\text{фн}}) + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2} \right] [\varepsilon_2(\omega \pm \omega_{\text{фн}}) - \varepsilon_2(\omega)]. \quad (75)$$

Суммирование производится по различным типам фононов α , B_{α} — постоянная, зависящая от константы электронно-фононного взаимодействия, $N_{\alpha}(\omega_{\text{фн}})$ — плотность состояний фононов типа α , $n(\omega_{\text{фн}})$ — среднее число фононов с энергией $\hbar\omega_{\text{фн}}$; знак минус соответствует поглощению фононов, знак плюс — испусканию. Из уравнения (75) следует, что эти переходы могут наблюдаться в тех частях спектра, где ε_2 сильно зависит от ω . На краю M_1 ($d\varepsilon_2/d\omega$)₋ = $-\infty$, и, следовательно, спектр здесь определяется фононным спектром $N_{\alpha}(\omega_{\text{фн}})$. Последний был вычислен для германия и кремния из данных по рассеянию нейтронов, и Филлипсу

Зависимость спектров отражения германия от степени легирования исследовали Кардона и Соммерс⁸³; для кремния аналогичные измерения провели Дубровский и Субашиев¹⁰¹ и Лукеш¹⁰². Изменение спектра отражения германия при плавлении исследовали Абрахам, Тауц и Велицкий⁸, а теллурида кадмия — Тауц и др.¹⁰³.

Было бы очень важно проверить данные о симметрии переходов прямыми экспериментами, аналогичными исследованиям магнитосопротивления и анизотропии электропроводности в кристаллах, подвергнутых одноосному натяжению. Основная трудность в наблюдении магнитооптических эффектов обусловлена большими эффективными массами и малыми временами жизни даже при низких температурах. Первые успешные опыты по наблюдению изменения спектров отражения в кремнии и германии, подвергнутых натяжениям, были выполнены Герхардтом¹⁰⁴.

4.3. Тонкая структура спектров

Лукеш и Шмидт^{84, 85}, измеряя отражение с точностью, большей 0,05%, обнаружили очень тонкую структуру спектров германия, кремния, антимонида галлия, антимонида индия, арсенида

удалось объяснить наблюдаемую тонкую структуру спектра комбинациями фононов различных энергий.

Однако оказалось, что тонкая структура сильно зависит от условий на поверхности; это трудно понять на основе интерпретации Филлипса.

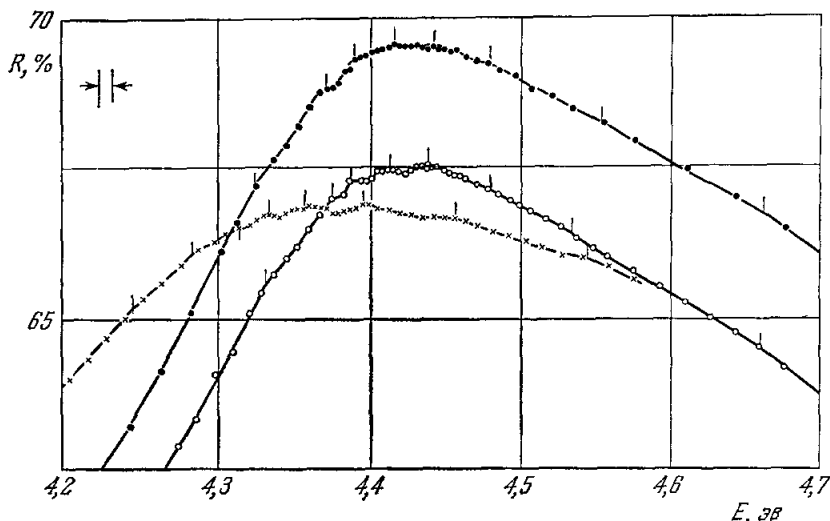


Рис. 17. Тонкая структура главного максимума отражения в германии⁸⁵.
 ○ — $T = 24^\circ \text{C}$ (перед нагревом); ● — $T = 24^\circ \text{C}$ (после нагрева); × — $T = 246^\circ \text{C}$.

Точные измерения, выполненные недавно Герхардтом¹⁰⁴ на германии и кремнии, не обнаружили тонкой структуры. Причина может заключаться в иной обработке поверхности образцов по сравнению с образцами Лукеша. Это также свидетельствует о том, что тонкая структура может быть поверхностным эффектом.

4.4. Экситоны

Кардона и Харбеке²⁸ измерили пропускание тонких образцов антимонида индия и теллурида кадмия при низких температурах и обнаружили ярко выраженную структуру (рис. 18), которую они приписали экситонному характеру перехода $L_3 \rightarrow L_1$. Марпл и Эренрейх²³ заметили, что такое объяснение не единственно, так как наблюдаемая структура может также быть обусловлена последовательностью переходов, происходящих в близких по энергиям точках M_1 и M_3 . Как указал Филлипс⁸⁶, здесь возможны дополнительные особенности, обусловленные спин-орбитальным расщеплением.

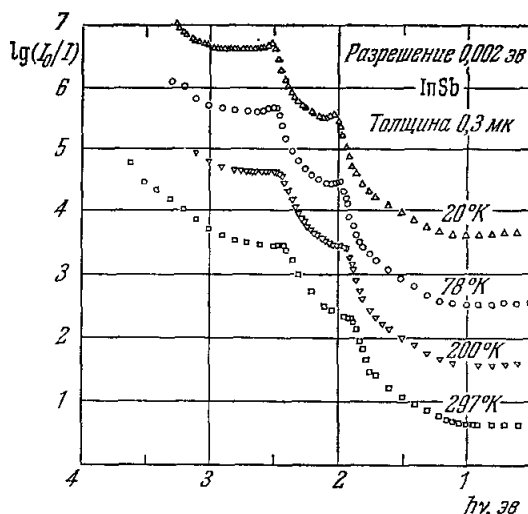


Рис. 18. Зависимость поглощения в пленке антимонида индия от энергии фотона²⁸.
 Вертикальная шкала соответствует измерению при 297°K . Вертикальные шкалы для кривых при 200, 78 и 20°K сдвинуты на 1, 2 и 3 единицы соответственно.

Однако Филлипс предположил⁸⁶, что тонкая структура спектров отражения (см. раздел 4.3) может служить доказательством экситонного характера наблюдаемых переходов. Экситоны в точке M_1 динамически нестабильны (см. раздел 3.8). В частности, ϵ_2 в точке M_1 (вблизи 3,4 эв в кремнии) имеет большой максимум, форма которого не соответствует вычисленной комбинированной плотности состояний⁵⁷. Его асимметрия может быть обусловлена уширением, зависящим от энергии (большим со стороны высоких энергий); последнее, возможно, связано с динамической нестабильностью экситона.

4.5. Итоги рассмотрения переходов из валентной зоны в зону проводимости

В табл. II были сведены переходы для элементов IV группы и для соединений элементов III—V, II—VI и I—VII групп. Для сплавов германия с кремнием переходы изображены на рис. 19. Структура энергетических зон германия и кремния показана на рис. 3 и 20 соответственно (без учета спин-орбитальных расщеплений). Зонная структура соединений

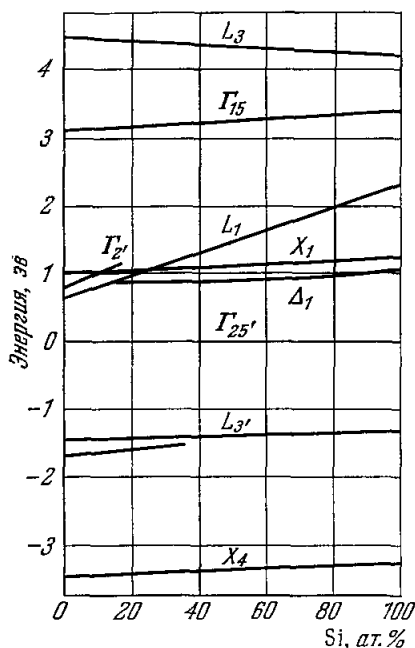


Рис. 19. Зонная структура сплавов германий — кремний.

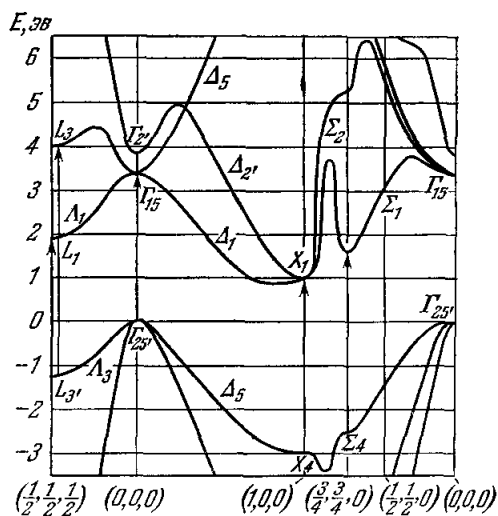


Рис. 20. Зонная структура кремния⁵⁷.

элементов III—V групп будет походить на любую из них, если подставить L_3 вместо $L_{3'}$, Γ_{15} вместо $\Gamma_{25'}$, Γ_1 вместо Γ_2' , Δ_1 вместо Δ_2' , X_5 вместо X_4 и расщепить состояния X_1 на X_1 и X_3 . Учет спин-орбитального взаимодействия приводит к тому, что вырожденные состояния валентной зоны $\Gamma_{25'}$ (Γ_{15}), Λ_3 и $L_{3'}$ (L_3) расщепляются (см. раздел 4.2). Состояния Δ_5 и X_5 расщепляются только в соединениях.

4.6. Плазменная область

Филипп и Эренрейх¹⁸ показали, что оптические свойства кремния при энергиях фотонов, превышающих 10 эв, могут достаточно хорошо описываться уравнением (62), где плазменная частота соответствует четы-

рем электронам на атом и $\tau = 1,6 \cdot 10^{-16}$ сек (см. раздел 3.7). При энергии фотонов, равной 10 эв , правило сумм для сил осцилляторов исчерпывается единственным переходом. Так как ширина валентной зоны в кремнии составляет 16 эв , силы осцилляторов для переходов из глубоких областей валентной зоны в зону проводимости пренебрежимо малы.

Такое свойство кремния связано с отсутствием у него d -зон (причем следующие нижележащие зоны расположены очень глубоко (см. рис. 8)). Однако, если они имеются, правило сумм не исчерпывается переходами между валентной зоной и зоной проводимости. Остается определенная часть, соответствующая связи между валентной и d -зонами, которая, как показано в работе ¹⁸, приводит к практически не зависящему от частоты вкладу $\delta\epsilon_0$ в ϵ_1 . Свойства германия, антимонида индия, арсенида галлия и фосфида галлия могут быть описаны уравнением

$$\epsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{[\omega + (i/\tau)]^2} + \delta\epsilon_0, \quad (76)$$

где ω_p — также частота плазмы свободных электронов с четырьмя электронами на атом и с τ , равным $(1 \div 2) \cdot 10^{-16}$ сек.

На рис. 21 показаны потери энергии электронов в германии, измеренные Пауэллом ⁸⁷, в сравнении с $-\text{Im} \epsilon_{\text{компл}}^{-1}(\omega)$ (см. раздел 3.10). Соответствие является убедительным доказательством связи электронных потерь

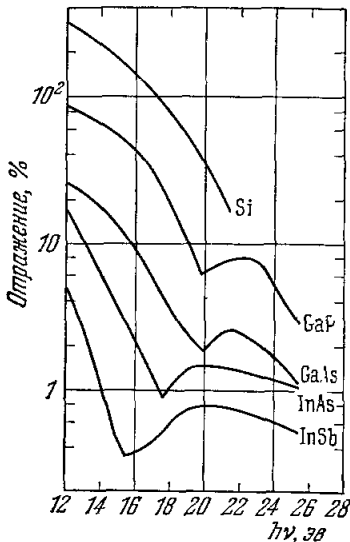


Рис. 22. Спектральная зависимость отражения некоторых полупроводников при 300°K . Ордината должна быть умножена на 2 для антимонида индия, на 1 для арсенида индия, на $1/2$ для арсенида галлия, на $1/4$ для фосфида галлия и на $1/10$ для кремния ⁹⁰.

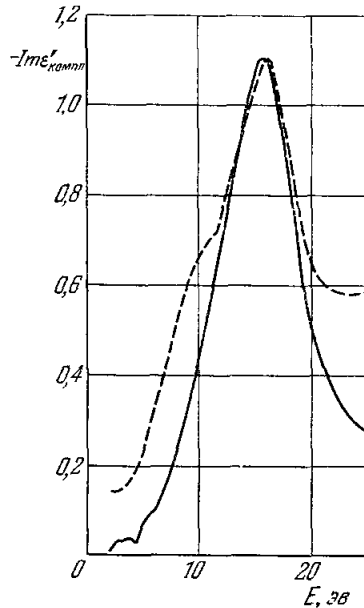


Рис. 21. Потери энергии электронов в германии, измеренные Пауэллом ⁸⁷ (пунктирная линия), в сравнении с $-\text{Im} \epsilon_{\text{компл}}^{-1}$, определенной из оптических измерений (сплошная линия) ¹⁸.

вблизи 16 эв в германии с плазменными колебаниями (для случая кремния см. работу ¹⁸; по другим измерениям в вакуумной ультрафиолетовой области см. работы ⁸⁸ и ⁸⁹).

4.7. Переходы из глубоких зон

При еще более высоких энергиях возможны реальные переходы из глубоких зон. В кремнии p -состояния лежат очень глубоко и, согласно общепринятой классификации, попадают в область мягких рентгеновских лучей. Филипп и Эренрейх ^{18, 90} наблюдали переходы из d -зон на спектрах отражения в далекой ультрафиолетовой области (рис. 22). При построении зависимости $N_{\text{эфф}}$ (уравнение (70)) от ω_1 было найдено, что при 20 эв $N_{\text{эфф}}$ достигает насыщения (четыре электрона на атом) для кремния, но продолжает увеличиваться для антимонида индия, арсенида индия, фосфида галлия и арсенида галлия, показывая тем самым, что имеет место новый процесс поглощения.

Полосы, соответствующие переходам из d -зоны в зону проводимости, достаточно широки. Это можно объяснить тем, что такие переходы происходят в различных точках зоны Бриллюэна и имеют малые времена жизни. Они имеют место при энергиях, несколько более низких, чем соответствующие переходы в свободных ионизированных атомах¹⁸. Переходы из d -зон наблюдались также в соединениях элементов II—VI групп^{94, 96, 97}. Они показаны в табл. II как d_1 - и d_2 -переходы.

4.8. Д р у г и е м а т е р и а л ы

Оптические свойства элементов V группы (мышьяк, сурьма и висмут), а также соединений элементов IV—VI группы (сульфид свинца, селенид свинца и теллурид свинца) исследовались Кардоной и Гринэвеем^{93, 108}, и результаты сравнивались с теоретической работой Клейнмана и Лина¹⁰⁹. Эти вещества имеют точную или слегка искаженную структуру каменной соли.

Недавно было сделано несколько работ на некубических материалах, являющихся оптически анизотропными.

Спектры отражения гексагональных кристаллов сульфида кадмия, селенида кадмия, сульфида цинка и селенида цинка изучались в поляризованном свете и сравнивались со спектрами, полученными на кубических модификациях; на основании этого были сделаны выводы о различиях в зонной структуре в обоих случаях^{105, 106}.

Измерялись спектры отражения на орторомбических кристаллах антимонида кадмия в свете, поляризованном параллельно трем главным осям; различия между тремя спектрами объяснялись зависимостью правил отбора от поляризации. С помощью теории групп могут быть найдены возможные положения переходов в зоне Бриллюэна¹¹⁰.

Оптические исследования проводились на пленках таких соединений, как сульфид галлия и селенид галлия; полученные результаты сравнивались с теорией¹¹¹.

Были выполнены работы на монокристаллах селена и теллура и на сплавах селена с теллуrom. Мы сошлемся на недавние статьи Робина¹¹² и Стукера и Келлера¹¹³, где указаны эти работы.

Изменения оптических свойств, которые происходят, когда нарушается дальний порядок атомов и сохраняется только ближний порядок, были исследованы на аморфных слоях германия¹⁰³.

Институт физики твердого тела
АН ЧССР, Прага

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Электродинамика сплошных сред, М., Физматгиз, 1959.
2. T. S. Moss, Optical Properties of Semiconductors, Butterworths, London, 1959.
3. J. S. Toll, Phys. Rev. **104**, 1760 (1956).
4. F. C. Jahoda, Phys. Rev. **107**, 1261 (1957).
5. B. Velický, Czech. J. Phys. **B11**, 541 (1961).
6. H. R. Philipp, E. A. Taft, Phys. Rev. **113**, 1002 (1959).
7. B. Velický, Czech. J. Phys. **B11**, 787 (1961).
8. A. Abraham, J. Тауц, B. Velický, Phys. Stat. Solidi **3**, 767 (1963).
9. J. A. Stratton, Electromagnetic Theory, McGraw-Hill, New York, 1941.
10. W. Nazarewicz, P. Rolland, E. Da Silva, M. Balkanski, Appl. Opt. **1**, 369 (1962).
11. A. Vaško, M. Miller, Czech. J. Phys. **B11**, 283 (1961).
12. М. Т. Костышин, Оптика и спектроскопия **5**, 312 (1958).
13. F. Lukeš, Czech. J. Phys. **9**, 118 (1959).
14. M. Cardona, Zs. Phys. **161**, 99 (1961).

15. W. C. Walker, O. P. Rustgi, G. L. Weissler, *J. Opt. Soc. Amer.* **49**, 471 (1959).
16. A. Smith, *J. Opt. Soc. Amer.* **50**, 863 (1960).
17. S. Robin-Kandare, Thesis (Paris, 1959).
18. H. R. Philipp, H. Ehrenreich, *Phys. Rev.* **129**, 1550 (1963).
19. M. P. Rimmer, D. L. Dexter, *J. Appl. Phys.* **31**, 775 (1960).
20. H. R. Philipp, E. A. Taft, *Phys. Rev.* **120**, 37 (1960).
21. D. G. Avery, P. L. Clegg, *Proc. Phys. Soc. (Lond.)* **B66**, 512 (1953).
22. H. J. Archer, *Phys. Rev.* **110**, 354 (1958).
23. D. T. Marple, H. Ehrenreich, *Phys. Rev. Lett.* **8**, 87 (1962).
24. H. Y. Fan, *Solid State Physics*, v. 6, Pt. B (Eds K. Lark-Horowitz and V. A. Johnson), Academic Press, New York, 1959, стр. 249.
25. Чжан Гуан-пинь, *ФТТ* **4**, 880 (1962).
26. W. C. Dash, R. Newman, *Phys. Rev.* **99**, 1151 (1955).
27. M. V. Hobden, *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 821 (1962).
28. M. Cardona, G. Harbeke, *Phys. Rev. Lett.* **8**, 90 (1962); *J. Appl. Phys.* **34**, 813 (1963).
29. M. P. Morrison, *Phys. Rev.* **124**, 1314 (1961).
30. F. Lukeš, *Czech. J. Phys.* **8**, 491 (1958).
31. A. Messiah, *Quantum Mechanics*, v. 2, North-Holland, Amsterdam, 1962.
32. V. Heine, *Group Theory in Quantum Mechanics*, Pergamon, London, 1960.
33. H. Jones, *The Theory of Brillouin Zones and Electronic States in Crystals*, North-Holland, Amsterdam, 1960.
34. D. Brust, J. C. Phillips, F. Bassani, *Phys. Rev. Lett.* **9**, 94 (1962).
35. S. L. Adler, *Phys. Rev.* **126**, 413 (1962).
36. T. P. McLean, *Progr. Semiconductors* **5**, 53 (1960).
37. G. H. Wannier, *Elements of Solid State Theory*, Cambridge University Press, Cambridge, 1959.
38. J. C. Phillips, D. Brust, F. Bassani, *Proc. Intern. Conf. on the Physics of Semiconductors*, Exeter, 1962, стр. 564.
39. L. Van Hove, *Phys. Rev.* **89**, 1189 (1953).
40. A. H. Wilson, *The Theory of Metals*, Cambridge University Press, Cambridge, 1953.
41. F. Seitz, *Modern Theory of Solids*, McGraw-Hill, New York, 1940.
42. H. Ehrenreich, M. H. Cohen, *Phys. Rev.* **115**, 786 (1959).
43. E. O. Kane, *J. Phys. Chem. Solids* **1**, 245 (1957).
44. H. Ehrenreich, *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 2455 (1961).
45. H. Brooks (частное сообщение).
46. R. J. Elliott, *Polarons and Excitons* (Eds C. G. Kuper and G. D. Whitfield), Oliver and Boyd, Edinburgh, 1963, стр. 269.
47. P. Kubo, *J. Phys. Soc. Japan* **12**, 570, 1203 (1957); **14**, 56 (1959).
48. H. Ehrenreich, H. R. Philipp, *Phys. Rev.* **128**, 1622 (1962).
49. T. P. McLean, E. G. S. Paige, *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 822 (1962).
50. T. P. McLean, см. ³⁸, стр. 450.
51. D. Pines, *Rev. Mod. Phys.* **28**, 1184 (1956).
52. H. Fröhlich, H. Pelzer, *Proc. Phys. Soc. (Lond.)* **A68**, 525 (1955).
53. R. La Villa, H. Mendlowitz, *Phys. Rev. Lett.* **9**, 149 (1962).
54. D. H. Tomboulia, D. E. Bedo, *Phys. Rev.* **104**, 590 (1956).
55. H. Ehrenreich, H. R. Philipp, J. C. Phillips, *Phys. Rev. Lett.* **8**, 59 (1962).
56. D. L. Greenaway, *Phys. Rev. Lett.* **9**, 97 (1962).
57. D. Brust, M. L. Cohen, J. C. Phillips, *Phys. Rev. Lett.* **9**, 389 (1962).
58. L. Pincherle, см. ³⁸, стр. 541.
59. F. Herman, S. Skillman, *Proc. Intern. Conf. on Semiconductors Physics*, Prague, 1960.
60. J. C. Phillips, *Phys. Rev.* **125**, 1931 (1962).
61. J. C. Phillips, *J. Phys. Chem. Solids* **12**, 208 (1960).
62. J. C. Hensel, G. Feher, *Phys. Rev.* **129**, 1041 (1963).
63. J. Tauc, A. Abraham, *J. Phys. Chem. Solids* **20**, 190 (1961).
64. B. Lax, *Phys. Rev. Lett.* **4**, 511 (1960).
65. J. C. Phillips (частное сообщение).
66. J. Tauc, E. Antončik, *Phys. Rev. Lett.* **5**, 253 (1960).
67. J. Tauc, A. Abraham, см. ⁵⁹, стр. 375.
68. M. Cardona, *J. Appl. Phys. (Suppl.)* **32**, 2151 (1961).
69. M. Cardona, D. L. Greenaway, *Phys. Rev.* **125**, 1291 (1962).
70. R. Braunstein, E. O. Kane, *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 1423 (1962).
71. J. C. Phillips, см. ⁵⁹, стр. 41.
72. M. Cardona, *Phys. Rev.* **129**, 69 (1963).
73. J. C. Phillips, L. Liu, *Phys. Rev. Lett.* **8**, 94 (1962).

74. L. M. Roth, B. Lax, Phys. Rev. Lett. **3**, 217 (1959).
75. F. Herman, J. Elekcron. **1**, 103 (1955).
76. H. Ehrenreich, Bull. Amer. Phys. Soc. **7**, 65 (1962).
77. W. Paul, J. Appl. Phys. (Suppl.) **32**, 2082 (1961).
78. W. Paul, H. Brooks, Progr. Semiconductors **7**, 135 (1963).
79. R. Zallen, W. Paul, J. Tauc, Bull. Amer. Phys. Soc. **7**, 185 (1962).
80. R. Zallen, W. Paul, Phys. Rev. **A134**, 1628 (1964).
81. J. Tauc, см. ³⁸, стр. 333.
82. H. R. Philipp, W. C. Dash, H. Ehrenreich, Phys. Rev. **127**, 762 (1962).
83. M. Cardona, H. S. Sommers, Phys. Rev. **122**, 1382 (1961).
84. F. Lukeš, E. Schmidt, см. ³⁸, стр. 389.
85. F. Lukeš, E. Schmidt, Phys. Lett. **2**, 288 (1962).
86. J. C. Phillips, Phys. Rev. Lett. **10**, 329 (1963).
87. C. J. Powell, Proc. Phys. Soc. (Lond.) **76**, 593 (1960).
88. O. P. Rustgi, J. S. Nodvik, G. L. Weisler, Phys. Rev. **122**, 1131 (1961).
89. T. Sasaki, K. Ishiguro, Phys. Rev. **127**, 1091 (1962).
90. H. R. Philipp, H. Ehrenreich, Phys. Rev. Lett. **8**, 92 (1962).
91. A. Abraham, Czech. J. Phys. **A14**, 24 (1964).
92. В. Л. Бонч-Бруевич, Р. Розман, ФТТ **5**, 2890 (1963).
93. M. Cardona, Proc. Intern. Conf. Phys. Semiconductors, Paris, 1964, стр. 181, 217.
94. M. Cardona, D. L. Greenaway, Phys. Rev. **131**, 98 (1963).
95. E. L. Krieger, B. Segall, Bull. Amer. Phys. Soc. **8**, 51 (1963).
96. W. J. Scouler, G. B. Wright, Phys. Rev. **A133**, 736 (1964).
97. W. C. Walker, J. Osantowski, J. Opt. Soc. Amer. **53**, 399 (1963).
98. G. Harbeke, Zs. Naturforsch. **19a**, 548 (1964).
99. D. L. Greenaway, M. Cardona, Adv. Phys. **10**, 666 (1961).
100. В. К. Субашнев, С. А. Абагян, см. ⁹³, стр. 225.
101. Г. Б. Дубровский, В. К. Субашнев, ФТТ **5**, 1104 (1963).
102. F. Lukeš, E. Schmidt, см. ⁹³, стр. 197.
103. J. Tauc, A. Abraham, L. Rajasova, R. Grigoric, A. Vancu, Proc. Intern. Conf. Phys. Non-Crystalline Solids, Delft, 1964, стр. 606.
104. V. Gerhardt, Phys. Lett. **9**, 117 (1964) и частное сообщение.
105. M. Cardona, Solid State Comm. **1**, 109 (1963).
106. M. Balkanski, Y. Petroff, см. ⁹³, стр. 245.
107. M. Cardona, J. Phys. Chem. Solids **24**, 1543 (1963).
108. M. Cardona, D. L. Greenaway, Phys. Rev. **A133**, 1685 (1964).
109. L. Kleinman, P. J. Lin, см. ⁹³, стр. 63.
110. A. Abraham, V. Frei, J. Tauc, B. Velicky, M. Zavetova, см. ⁹³, стр. 209.
111. F. Bassani, G. Fisher, D. L. Greenaway, см. ⁹³, стр. 51.
112. R. Merdy, S. Robin-Kandare, J. Robin, см. ⁹³, стр. 203.
113. J. Stuke, H. Keller, Phys. Stat. Sol. **8**, 831 (1965).

ЛИТЕРАТУРА, ДОБАВЛЕННАЯ РЕДАКТОРОМ ПЕРЕВОДА

1. В. М. Агранович, В. Л. Глинобург, Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов, М., «Наука», 1965.
2. К разделу «Экситоны» в гл. 3: Р. Нокс, Теория экситонов, М., «Мир», 1966.
3. В. Л. Бонч-Бруевич, Вопросы электронной теории сильно легированных полупроводников, в сб. «Физика твердого тела» (серия «Итоги науки»), М., Изд. ВИНТИ, 1965, стр. 129.