

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»**

СТУДЕНЯК І.П., СУСЛІКОВ Л.М.

**ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІЧНИХ
ТА НЕКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ**

Навчальний посібник

Ужгород – 2020

УДК 389(02)

С 90

Студеняк І.П., Сусліков Л.М. Оптичні властивості кристалічних та некристалічних матеріалів: навчальний посібник. Ужгород: Видавництво УжНУ “Говерла”, 2021 – 272 с.
ISBN 978-617-7825-44-8

У навчальному посібнику розглядаються ефекти взаємодії падаючого електромагнітного випромінювання з твердим тілом в кристалічному та некристалічному станах, зумовлені частотною та просторовою дисперсією тензора діелектричної проникності, досліджується фізична природа явищ, що при цьому спостерігаються, та з'ясовуються механізми їх виникнення, а також особливості експериментального прояву. Показано, що широкий спектр різноманітних оптичних явищ пов'язаний з особливостями оптичних властивостей твердих тіл, які, в свою чергу, зумовлені як хімічним складом сполуки, так і характером міжатомної взаємодії, що приводить до структурного упорядкування чи розупорядкування. Вивчаються основні оптичні параметри та характеристики матеріалів, визначення яких здійснюється оптичними методами, їх фізична сутність та напрями прикладного використання.

Навчальний посібник призначений для магістрів і аспірантів фізичних та фізико-технічних спеціальностей, а також науковців, сфера інтересів яких пов'язана з дослідженнями оптичних властивостей твердих тіл.

Рецензенти:

Юхимчук В.О., доктор фізико-математичних наук, Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України;

Сливка О.Г., доктор фізико-математичних наук, Ужгородський національний університет.

Рекомендовано до друку Вченою радою УжНУ

(протокол №11 від 12.11. 2019 р.)

ISBN 978-617-7825-44-8

© Студеняк І.П., Сусліков Л.М., 2020

ЗМІСТ

ВСТУП	8
ЧАСТИНА 1. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ	13
РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО КРИСТАЛІЧНІ ТА НЕКРИСТАЛІЧНІ ТВЕРДІ ТІЛА	13
РОЗДІЛ 2. ПОШИРЕННЯ ЕЛЕКТРОМАГНІТНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ В ПРОВІДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ ЗА ВІДСУТНОСТІ ЗОВНІШНІХ ПОЛІВ	20
2.1. Теорія Максвелла. Рівняння Максвелла	20
2.2. Поширення електромагнітних хвиль у провідному середовищі	22
2.3. Оптичні константи	23
2.4. Електромагнітна хвиля на провідній поверхні. Формули Френеля для поглинаючих середовищ	25
2.5. Відбивання світла на межі між діелектриком та провідним середовищем. Нормальне відбиття	29
2.6. Заломлення світла на поверхні провідника	32
2.7. Труднощі координатного методу в теоретичній кристалооптиці	34
ЛІТЕРАТУРА	35
РОЗДІЛ 3. ФЕНОМЕНОЛОГІЧНИЙ ОПИС ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КРИСТАЛІВ. ТЕОРІЯ ДИСПЕРСІЇ	36
3.1. Класична теорія дисперсії в діелектриках	36
3.2. Теоретичні залежності $k(\omega)$ та $r(\omega)$	40
3.3. Дисперсійні співвідношення Крамерса-Кроніга	42
3.4. Амплітуда і фаза відбитого променя. Дисперсійні співвідношення у формі Робінсона-Яходи	43
3.5. Зв'язок між показником заломлення та коефіцієнтом поглинання	46

3.6. Дисперсія в провідному середовищі. Металічне поглинання	47
ЛІТЕРАТУРА	48

РОЗДІЛ 4. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ КВАНТОВОЇ ТЕОРІЇ ВЗАЄМОДІЇ СВІТЛА З РЕЧОВИНОЮ 49

4.1. Розділення електронних та коливальних координат молекул, кристалів і стекол в адіабатичному наближенні	49
4.2. Заселеності електронних рівнів енергії (зон)	51
4.3. Оператор взаємодії світла з речовиною	53
4.4. Мультипольні переходи. Правила відбору	56
ЛІТЕРАТУРА	60

РОЗДІЛ 5. КВАЗІЕЛЕКТРОННІ МЕХАНІЗМИ ПОГЛИНАННЯ В КРИСТАЛАХ 61

5.1. Енергетична структура і закономірності залежності поглинання від енергії	61
5.2. Формула Кубо–Грінвуда	62
5.3. Зведена та комбінована міжзонна густина станів	63
5.4. Елементи теорії міжпідзонного поглинання	65
5.5. Внутрішньозонне поглинання на вільних носіях заряду. Сприйнятливість носіїв та інфрачервоне відбивання	68
5.6. Поглинання електронів в локалізованих станах	71
ЛІТЕРАТУРА	74

РОЗДІЛ 6. ФУНДАМЕНТАЛЬНА ОПТИЧНА СМУГА КРИСТАЛІЧНИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ 75

6.1. Теорія краю власного поглинання при прямих (“дозволених” та “заборонених”) переходах	75
6.2. Теорія краю оптичного поглинання при непрямих (електрон-фононних) переходах	77
6.3. Аналіз непрямих переходів	79
6.4. Екситони при прямих і непрямих переходах	80
ЛІТЕРАТУРА	82

РОЗДІЛ 7. ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ НАПІВПРОВІДНИКІВ ...	83
7.1. Загальні питання теорії люмінесценції напівпровідників	83
7.2. Співвідношення між спектрами поглинання і випромінювання	84
7.3. Рекомбінаційна і внутріцентрова люмінесценція напівпровідників	87
7.4. Модель конфігураційних координат	88
7.5. Зонна схема випромінюючого кристалу	90
7.6. Крайова та довгохвильова люмінесценція напівпровідників	91
7.7. Екситонна люмінесценція	94
7.8. Гаряча люмінесценція	99
7.9. Довгохвильова люмінесценція на глибоких рівнях центрів свічення	101
ЛІТЕРАТУРА	103

РОЗДІЛ 8. ЕФЕКТИ ПРОСТОРОВОЇ ДИСПЕРСІЇ ТЕНЗОРА ДІЕЛЕКТРИЧНОЇ ПРОНИКНОСТІ	104
8.1. Поняття просторової дисперсії	104
8.2. Тензор гірації і властивості його симетрії	108
8.3. Хвилі в гіротропних кристалах	117
8.4. Явище оптичної активності	124
8.5. Визначення кута повороту площини поляризації	126
8.6. Обертання площини поляризації в аморфних речовинах	127
8.7. Теорія обертання площини поляризації. Феноменологічний опис	128
8.8. Поняття про молекулярну теорію обертання площини поляризації	131
8.9. Механізм циркулярного двопроменезаломлення	133
ЛІТЕРАТУРА	136

РОЗДІЛ 9 . ВЗАЄМОДІЯ СВІТЛА З КОЛИВАННЯМИ	
ГРАТКИ	138
9.1. Спектр коливань ґратки	138
9.2. Однофононний резонанс (смуга залишкових променів) ...	147
9.3. Плазмон - фононний резонанс	156
9.4. Багатофононне поглинання світла	164
ЛІТЕРАТУРА	171

ЧАСТИНА 2. НЕКРИСТАЛІЧНІ МАТЕРІАЛИ

РОЗДІЛ 10. НЕКРИСТАЛІЧНИЙ СТАН РЕЧОВИНИ	173
10.1. Природа аморфного стану	174
10.2. Склоподібний стан. Особливості та характерні ознаки склоподібного стану речовини	175
10.3. Невпорядкованість структури як визначальна особливість аморфних речовин. Особливості структури аморфних речовин	177
10.4. Вплив неупорядкованості структури на оптичні властивості некристалічних матеріалів	179
10.5. Відмінність аморфного і склоподібного стану	181
10.6. Аморфні напівпровідники та їх структурні моделі.....	182
10.7. Отримання аморфних напівпровідників	186
ЛІТЕРАТУРА	190

РОЗДІЛ 11. ЕНЕРГЕТИЧНА СТРУКТУРА	
НЕКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ	191
11.1. Електронні стани в некристалічних твердих матеріалах ..	191
11.2. Основні положення зонної моделі	193
11.3. Зонна модель некристалічних твердих тіл	199
11.4. Власне розупорядкування і заряджені дефектні центри в некристалічних системах	206
ЛІТЕРАТУРА	209

РОЗДІЛ 12. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НЕКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ	210
12.1. Поглинання світла в некристалічних твердих тілах	210
12.2. Поглинання і пропускання	212
12.3. Багатофонове поглинання	216
12.4. Вплив домішок на пропускання стекол. Очистка стекол	217
12.5. Характерні особливості фундаментальної оптичної смуги некристалічних твердих тіл. Спектр електронного поглинання	218
12.6. Край поглинання	223
12.7. Правило Урбаха і температурна залежність краю поглинання	226
12.8. Моделі правила Урбаха	231
12.9. Оптична ширина забороненої зони	234
12.10. Поглинання при високих енергіях фотона	240
12.11. Модуляційні експерименти	245
12.12. Внутрішньозонне поглинання	246
12.13. Фонове поглинання	249
12.14. Фотолюмінесценція некристалічних твердих тіл	251
12.15. П'єзооптичний ефект (фотопружність)	252
12.16. Фотоіндуковані структурні перетворення в стеклах	255
12.17. Фотоіндуковані зміни краю поглинання і показника заломлення в халькогенідних стеклах	256
12.18. Фотокристалізація	257
ЛІТЕРАТУРА	259

ВСТУП

Сучасний етап розвитку фізики твердого тіла характеризується все більш поглибленим вивченням властивостей кристалів та їх енергетичної структури. Це пов'язано з тим, що кристали, і особливо напівпровідникові, все глибше проникають в сучасну техніку і знаходять широке практичне застосування. Для застосування напівпровідників та їх використання в техніці особливо важливо точно знати їх енергетичну структуру (енергетичний спектр), яка в основному визначає їх поведінку при прикладанні до них різного роду зовнішніх впливів.

При розв'язанні цих задач визначальну роль відіграють оптичні методи вивчення твердих тіл, оскільки для дослідження рівнів енергії в кристалах найбільш дієвою і досконалою виявилася оптика з її здатністю без сильного впливу на речовину, без руйнування її будови, отримувати надійні відомості про її енергетичну структуру. Ця властивість оптики проявляється особливо яскраво, якщо згадати, що всі наші основні і глибокі знання про рівні енергії вільних атомів і молекул отримані головним чином на підставі вивчення їх оптичних і рентгенівських спектрів.

Немає сумніву, що і при вивченні енергетичної структури твердих тіл для виявлення основних явищ вирішальну роль повинні мати оптичні дослідження, як дуже диференційовані і при цьому не настільки чутливі, щоб картина ускладнювалася дією інших, побічних процесів, що протікають в кристалах. Електричні методи дослідження енергетичної структури твердих тіл через дуже велику чутливість до різного роду побічних явищ є менш придатними для цієї мети.

Дослідження смуги власного поглинання твердих тіл - це потужний засіб вивчення структури їх енергетичних зон. Досліджуючи край фундаментального поглинання (край власної смуги поглинання з низькоенергетичного боку), можна визначити мінімальний зазор між валентною зоною і зоною провідності, а також з'ясувати характер переходів, що відповідають цьому краю

(дозволені, заборонені, прямі, непрямі) і отримати відомості про електронні стани поблизу екстремумів зон

Дослідження оптичного спектру екситону в кристалах надзвичайно збагатило оптику кристалів і надало нові можливості для оптичних досліджень твердих тіл та їх енергетичної структури. Екситонні спектри з їх відносно вузькими лініями, порівнянними по ширині з лініями оптичних спектрів вільних атомів і молекул, дозволяють здійснювати на кристалах тонкі спектроскопічні дослідження і використовувати в повну силу можливості оптичної спектроскопії.

Дослідження екситонних спектрів призвело до виявлення в кристалах ряду нових явищ, таких як, наприклад, діамагнітного ефекту Зеемана, ефекту магніто-оптичних осциляцій, ефекту інверсії магнітного поля в зеемановському розщепленні, який не спостерігається в спектрах вільних атомів і пов'язаний з рухом екситонів в кристалах.

Поряд з кристалічними твердими тілами останнім часом спостерігається постійно зростаючий науковий інтерес до твердих некристалічних матеріалів (аморфних та склоподібних), які знаходять все більш широке практичне застосування. Цей інтерес пов'язаний з їх незвичайними електричними, оптичними, механічними та іншими властивостями, важливими для різних технологічних застосувань. Галузі застосування некристалічних матеріалів вже не обмежуються такими традиційними областями як оптичні середовища різного цільового призначення. Крім того, значно розширилося і коло некристалічних речовин. За рядом властивостей ці матеріали перевершують кристали і тому замінюють останні навіть і традиційних областях їх застосування. З'явилися і нові, раніше невідомі технології, що дозволяють отримати традиційні матеріали – скла з поліпшеними властивостями, наприклад космічна технологія.

Залучення апарату фізики твердого тіла до вивчення склоподібних і аморфних речовин сприяло досягненню вирішального успіху у розвитку теоретичних аспектів щодо цих

речовин. При проведенні оптичних досліджень некристалічних матеріалів стало можливим набагато надійніше з'ясувати природу хімічних зв'язків і типи структур в конденсованих системах і чіткіше виділити риси, характерні для кристалічного стану.

Завдяки цим дослідженням були також відкриті нові фізичні явища і незвичайні властивості некристалічних речовин.

На перспективність практичного використання некристалічних речовин поряд з кристалічними вказують незалежність їх електричних властивостей від впливу мікродомішок, висока хімічна стійкість по відношенню до більшості агресивних середовищ, прозорість в ІЧ-області, а також можливість широкого варіювання властивостей зміною складу. Склоподібні напівпровідники знайшли застосування в телевізійній техніці і в інфрачервоній оптиці в якості вологонепроникних покриттів напівпровідникових приладів, а також для виготовлення порогових перемикачів і елементів пам'яті.

Результати сучасних досліджень некристалічних речовин знайшли своє втілення при вирішенні технічних завдань шляхом створення таких найважливіших нових матеріалів, як елементи волоконної оптики, прозора кераміка, фотохромні скла, лазерні скла або оптичне скло зі спеціальними властивостями, що широко використовується.

Для всебічного опису некристалічних твердих речовин з неможливо обійтися без досліджень їх оптичних властивостей.

На даний час дослідження оптичних властивостей твердих тіл включають широкий набір різноманітних методів та методик: дослідження спектрів пропускання та поглинання в широкому діапазоні довжин хвиль, дослідження краю фундаментального поглинання, дослідження показників заломлення та двопронезаломлення та їх дисперсії, еліпсометричні дослідження оптичних констант, дослідження явищ люмінесценції, ІЧ- та КР-спектроскопія, дослідження ефектів просторової дисперсії тощо.

На основі цих досліджень виникли нові галузі оптичної спектроскопії твердих тіл: магніто-оптична спектроскопія і п'єзо-

спектроскопія кристалів (розщеплення спектральних ліній твердого тіла під впливом односторонніх спрямованих деформацій).

Нова оптика кристалів – нелінійна оптика, що виникла з відкриттям оптичних квантових генераторів (лазерів), – дає можливість виявляти нові цікаві явища у фізиці твердого тіла.

Слід вважати, що вирішальну роль у відкритті та вивченні нових явищ і процесів у твердому тілі будуть відігравати оптичні експериментальні дослідження.

На даний час оптика кристалічних та некристалічних твердих тіл розвивається за такими **головними напрямками**:

1. Вивчення поведінки електромагнітних хвиль певної частоти (на основі векторно-тензорного інваріантного методу) в середині та на межі поглинаючих анізотропних середовищ всіх кристалографічних сингоній. Без глибокого розуміння феноменологічної оптики анізотропних поглинаючих кристалів (особливо середніх та нижніх сингоній) не можна ставити питання про послідовне дослідження їх енергетичної структури. В розробці цього напрямку пріоритет належить школі відомого вченого Ф.І. Федорова.

2. Теоретичні та експериментальні дослідження закономірностей частотної дисперсії на основі співвідношень Крамера-Кроніга та квантових оптичних мікропроцесів.

3. Теоретичні дослідження оптичних мікропроцесів з урахуванням не тільки частотної, але й просторової дисперсії, що приводить до цікавих явищ як гіротропія, екситони з урахуванням просторової дисперсії і т.д.

Сфера застосування оптичних властивостей твердих тіл охоплює наступні пріоритетні напрямки розвитку науки і техніки:

1. Оптоелектроніка (ІЧ-пірометри для реєстрації невидимого ІЧ-випромінювання та визначення температури нагрітих тіл, оптичні локатори для виявлення та визначення місця розташування віддалених об'єктів у просторі, інтегрально-оптичні прилади для передачі, перетворення і збереження інформації, фоторезистори, фотодіоди, фотоелектронні помножувачі тощо)

2. Оптико-волоконний зв'язок (телефонний зв'язок, кабельне телебачення, швидкісний обмін інформацією між комп'ютерами та периферійними приладами).

3. Оптичні комп'ютери (аналогового типу для обробки зображень та розпізнавання образів).

4. Твердотільна фотоніка (створення потужних сонячних батарей для використання енергії Сонця).

5. Оптичний запис інформації (створення оптичних запам'ятовуючих пристроїв і процесорів, аналогових оптичних систем обробки інформації, голографічних процесорів тощо).

6. Інтегральна оптика (створення інтегрально-оптичних схем, що містять тонкоплівкові генератори випромінювання, плівкові хвилеводи, модулятори, фотодетектори та інші, які виконані на базі одного технологічного процесу і на спільній підкладинці, відкриває широкі перспективи оптоелектронних приладів).

Отже, об'єктом уваги даного начального посібника є кристалічні та некристалічні тверді тіла.

Предметом даного посібника є оптичні властивості кристалічних та некристалічних твердих тіл, методи їх дослідження та з'ясування фізичної природи явищ та процесів, що при цьому спостерігаються.

Навчальний посібник призначений для магістрів і аспірантів фізичних та фізико-технічних спеціальностей, а також науковців, сфера інтересів яких пов'язана з дослідженнями оптичних властивостей твердих тіл.

ЧАСТИНА 1. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО КРИСТАЛІЧНІ ТА НЕКРИСТАЛІЧНІ ТВЕРДІ ТІЛА

Тверді кристалічні та некристалічні матеріали викликають постійно зростаючий науковий інтерес та знаходять все більш широке практичне застосування. Це обумовлено наявністю в даних матеріалах широкого спектру різноманітних фізичних властивостей, зокрема оптичних, цікавих як з наукової точки зору, а саме: з'ясування фізичної природи їх виникнення, взаємозв'язку з особливостями структурної побудови та характером хімічного зв'язку між складовими елементами досліджуваних матеріалів, так і з прикладної – можливостями застосування даних матеріалів в технічних пристроях різного функціонального призначення, зокрема в галузі квантової електроніки, оптоелектроніки, радіоелектроніки, приладобудування тощо.

Різнманітні тверді тіла, з якими людині доводиться мати справу у своїй практичній діяльності, можна розділити на дві групи, що істотно різняться за своїми властивостями. Одну групу утворюють **кристалічні** тіла, іншу – **некристалічні** (рис 1.1).

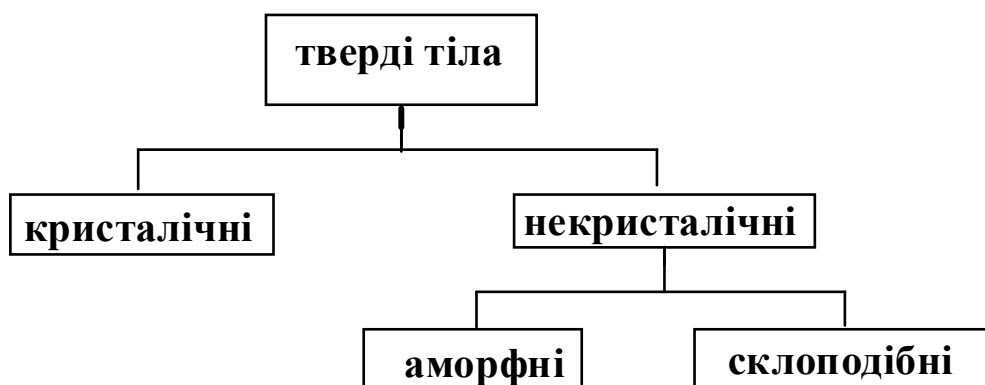


Рис.1.1. Класифікація твердих тіл за ступенем упорядкування складових елементів

Кристалічні тверді тіла характеризуються жорсткою структурною упорядкованістю атомів хімічних елементів, що розташовані у чітко визначених вузлах кристалічної ґратки. Сама кристалічна ґратка описується певною просторовою симетрією, що свідчить про наявність в кристалах не тільки близького порядку, але, що є надзвичайно суттєвим, і далекого порядку. Звідси випливає характерна особливість кристалічних матеріалів – **анізотропія** фізичних властивостей, тобто відмінність характеристик макроскопічно однорідного тіла по різних кристалографічних напрямках. Як правило ця властивість найбільш яскраво проявляється в кристалах середньої та низької сингонії.

Некристалічні тверді тіла, на відміну від кристалічних, характеризуються значною структурною розупорядкованістю складових елементів, тобто відсутністю чітко визначених місць розташування атомів. У зв'язку з цим для них неприйнятний симетрійний підхід, який передбачає повторюваність структурного рисунку на значних відстанях, що характерно для кристалічних сполук. Отже, для некристалічних матеріалів відсутній далекий порядок, але існує близький порядок, тобто упорядковане розташування атомів на малих відстанях. Некристалічні (аморфні та склоподібні) тіла не мають анізотропії. Якщо досліджувати різні фізичні властивості скла, яке є типовим представником аморфного тіла, то виявиться, що у всіх напрямках його властивості однакові.

Незалежність фізичних властивостей тіла від напрямку називають **ізотропією**. Некристалічні тіла є ізотропними. Ізотропність некристалічних твердих тіл є проявом подібності їх молекулярної структури з молекулярною структурою рідин. Можна вважати, що тверді аморфні тіла - це рідини, в'язкість яких при зниженні температури настільки зросла, що вони втратили здатність текти, зберігши при цьому молекулярну структуру, характерну для рідини.

Слід зазначити, що переважна більшість матеріалів, які використовуються людиною в його практичній діяльності, є ізотропними. Це зрозуміло, оскільки, як правило, практичне

використання анізотропних матеріалів ускладнено. У той же час значна кількість матеріалів, що застосовуються в науці і техніці, таких, наприклад, як залізо, мідь, цинк, граніт тощо, є кристалічними, а отже, анізотропними речовинами. Використання цих матеріалів можливо через те, що анізотропія характерна тільки для окремих значних за розміром кристалів, так званих **монокристалів**. Технічні ж матеріали являють собою тіла, що утворені з'єднанням великої кількості маленьких кристалів. Такі тіла називаються **полікристалічними**. Чим менше за розміром кристали, що утворюють полікристалічне тіло, тим більше воно є однорідним і одночасно більш ізотропним. У тих випадках, коли необхідна висока ізотропність матеріалу, він повинен бути максимально дрібнокристалічним.

Багато тіл (сірка, гліцерин, цукор тощо) можуть існувати як в кристалічній, так і в аморфній або склоподібній формі.

Як правило, аморфна форма твердого тіла менш стійка, ніж кристалічна. Аморфні тіла мимоволі, хоча і дуже повільно, перетворюються в кристалічні. У разі скла цей процес супроводжується появою мікроскопічних тріщин і називається розскловуванням.

Слід, однак, відзначити, що процес кристалізації аморфного тіла може протікати настільки повільно, що аморфний стан буде практично повністю стійким. Так, наприклад, бурштин, який є аморфним тілом, так само як і інші смоли, утворився десятки мільйонів років тому, проте в ньому не виявляється ніяких ознак кристалізації, і він може розглядатися як повністю стійка аморфна речовина.

З'ясуємо фізичні причини виникнення кристалічного та некристалічного станів речовини.

Будь-яка рідка речовина при охолодженні втрачає властивість текучості і переходить в твердий стан. Відомі два різних види затвердіння:

1) кристалізація речовини. В цьому випадку в рідині, охолодженої до певної температури, з'являються дрібні кристали,

тобто області впорядковано розташованих і міцно пов'язаних між собою частинок (молекул, атомів, іонів). Кристали є центрами кристалізації, які при подальшому відведенні теплоти від речовини розростаються за рахунок приєднання до них частинок з рідкої фази і охоплюють весь об'єм речовини;

2) затвердіння внаслідок порівняно швидкого підвищення в'язкості рідини з пониженням температури. Відомі два різновиди цього процесу. У деяких речовин (віск, бітум, смоли) кристалізація зовсім не спостерігається; вони називаються **аморфними тілами**. «Аморфний» перекладається з грецької мови як «безформенний».

Аморфні тіла можна розглядати як сильно охолоджені рідини з дуже високим коефіцієнтом в'язкості. У них спостерігаються слабо виражені властивості текучості. Наприклад, шматки воску або бітуму, що знаходяться у воронці, згодом приймають її форму. Тому, строго кажучи, твердими слід називати тільки **кристалічні тіла**.

Інші речовини (скло, наприклад) здатні кристалізуватися, але в'язкість у них швидко зростає з пониженням температури, що ускладнює переміщення молекул, необхідне для формування і росту кристалів, і речовина встигає затвердіти до настання кристалізації. Такі речовини називаються **склоподібними**. Процес кристалізації цих речовин дуже повільно протікає у твердому стані, причому легше при більш високій температурі.

Терміни «аморфний стан» і «склоподібний стан» дуже близькі, але поняття "аморфний стан" є більш загальним. Можна сказати, що будь-який склоподібний стан є аморфним, але не будь-який аморфний стан є скло.

Головна особливість, що відрізняє склоподібний стан від інших аморфних станів – це те, що у скла існує зворотній перехід зі склоподібного стану в розплав і з розплаву в склоподібний стан. Ця властивість характерна тільки для скла. У інших типів аморфних станів при нагріванні відбувається перехід речовини спочатку в кристалічний стан і лише при підвищенні температури до температури плавлення – в рідкий стан. У склоутворюючих

розплавах поступове зростання в'язкості розплаву перешкоджає кристалізації речовини, тобто переходу в термодинамічно більш стійкий стан з меншою вільною енергією. Процес склування характеризується температурним інтервалом – ΔT – інтервалом склування.

Є ряд фізичних властивостей, характерних тільки для стекол. Практично для всіх стекол характерна слабка люмінесценція. Локальні механічні напруги і неоднорідність структури обумовлюють подвійне променезаломлення. Речовини в склоподібному стані, як правило, є діамагнітними; додавання в них окислів рідкоземельних металів робить їх парамагнітними.

На відміну від склоподібного стану, речовина, що знаходиться, наприклад, в металевому аморфному стані, не має зворотного переходу аморфний стан – розплав. При нагріванні речовини в такому стані відбувається перехід його спочатку в кристалічний стан і тільки потім – в рідкий стан, а при охолодженні розплаву необхідно створення строго визначених умов, щоб речовина не перейшла в кристалічний стан. Речовина в аморфному металевому стані не володіє люмінесценцією, і більшість речовин, що знаходяться в такому стані, є або феромагнітними, або антиферомагнітними.

У переважній більшості випадків тверді тіла являють собою кристали. Якщо в структурному відношенні рідина характеризується наявністю тільки близького порядку, то в кристалах близькій порядок переходить в далекій, тобто упорядковане розташування атомів поширюється на весь об'єм твердої фази. З термодинамічної точки зору утворення упорядкованої кристалічної структури енергетично вигідно (нижче температури плавлення), тобто в цих умовах кристалічному стану відповідає мінімум вільної енергії Гіббса. Хоча при пониженні температури ентропія зменшується (упорядкованість зростає), але при цьому спостерігається значне зменшення внутрішньої енергії (або ентальпії). В результаті, при утворенні кристала відбувається зменшення вільної енергії

Аморфні тіла на відміну від кристалічних не мають певної температури плавлення, а поступово розм'якшуються в деякому температурному інтервалі.

Таким чином, кристалічними називають тіла, в яких атоми і молекули розташовані в правильному геометричному порядку, а некристалічними – в яких атоми і молекули розташовані розупорядковано. До некристалічних твердих тіл відносять аморфні та склоподібні тверді тіла (рис.1).

Одна і та ж речовина в залежності від умов, при яких відбувався її перехід в твердий стан, може бути як кристалічною, так і некристалічною. У зв'язку з цим на даний час говорять про кристалічний і аморфний стан речовини.

Звідси випливають основні відмінності у властивостях кристалічних і некристалічних тіл. Якщо спостерігати процес плавлення і затвердіння кристалічних і некристалічних тіл, то можна помітити, що кристалічні тіла мають точку плавлення $T_{пл}$, при якій речовина знаходиться в стійкому стані в обох фазах - у твердій і рідкій, некристалічні ж тіла, поступово розм'якшуючись при нагріванні, не мають певної температури, що відповідає переходу твердої фази в рідку.

Таким чином, з енергетичної точки зору має місце принципова відмінність між кристалічними і некристалічними тілами, яка полягає в тому, що процес плавлення і затвердіння кристалічних тіл супроводжується певним тепловим ефектом. У некристалічних тілах цього теплового ефекту немає.

З молекулярної точки зору відмінність між кристалічним і аморфним станами речовини полягає в тому, що в кристалічній речовині частинки (молекули, атоми чи іони) стійко і симетрично фіксуються в просторі, а в аморфному стані частинки речовини не мають фіксованого положення і розташовуються в просторі несиметрично. Тому аморфний стан речовини є менш стійким, ніж кристалічний стан, і тому речовина завжди прагне перейти з аморфного в кристалічний стан. Однак цей перехід у різних речовин здійснюється з різною швидкістю. Чим складніше будова молекул

речовини, тим з меншою швидкістю реалізується можливість її переходу з аморфного стану в кристалічний. Тому в деяких випадках чисті речовини зі складною будовою молекул і різні суміші, що містять компоненти зі складною будовою молекул, можуть бути отримані лише в аморфному стані. Характерною особливістю таких речовин в рідкому стані є те, що в'язкість їх дуже велика і різко збільшується при зниженні температури. Це є причиною того, що при відборі тепла від такої рідини вона легко переохолоджується до такої температури, при якій в'язкість її досягає такого значення, що молекули рідини практично припиняють свій поступальний рух і фіксуються в просторі в тому порядку, який був до цього часу в рідини, і рідина твердне, тобто отримується аморфний стан речовини. Хоча цей аморфний стан речовини є менш стійким, ніж кристалічний.

Виділяють три ознаки, за якими різняться кристалічні та некристалічні тверді тіла:

1. Для кристалічних сполук характерним є наявність кристалічної ґратки, тобто як близького, так і далекого порядку в розташуванні структурних одиниць. Для некристалічних сполук характерна наявність тільки близького порядку (тобто відсутність кристалічної ґратки).

2. Кристалічні сполуки мають певну температуру плавлення $T_{пл}$ при переході з твердого стану в рідкий. Некристалічні сполуки не мають певної температури плавлення, що відповідає переходу твердої фази в рідку.

3. Для кристалічних сполук притаманна анізотропія фізичних властивостей, а для некристалічних – ізотропія властивостей.

РОЗДІЛ 2. ПОШИРЕННЯ ЕЛЕКТРОМАГНІТНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ В ПРОВІДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ ЗА ВІДСУТНОСТІ ЗОВНІШНІХ ПОЛІВ

2.1. Теорія Максвелла. Рівняння Максвелла

Теорія Максвелла дає повну характеристику електромагнітного поля, встановлює глибокий внутрішній зв'язок між електричними і магнітними полями, показує, що всяка зміна магнітного поля завжди супроводжується виникненням електричного поля і навпаки.

Теорія Максвелла є феноменологічною та макроскопічною. Феноменологічний характер теорії Максвелла проявляється в тому, електричні та магнітні властивості середовища описуються трьома параметрами: діелектричною проникністю ϵ , магнітною проникністю μ та питомою електропровідністю σ , які вважаються заданими. Залежність ϵ , μ , σ від властивостей середовища і фізичні процеси, що викликають появу електричного і магнітного полів, теорія Максвелла не розглядає. Макроскопічний характер теорії Максвелла проявляється в тому, що вона застосовується до полів, які створюються макроскопічними зарядами, струмами, які зосереджені в об'ємі простору, який значно більший за об'єм, що займають окремі атоми і молекули.

Теорія Максвелла оперує з усередненими полями, причому усереднення проводиться по інтервалу часу $t \gg \tau$ для полів макроскопічного об'єму (τ – час внутрішньоатомних та внутрішньомолекулярних процесів, t – характерний час зміни електромагнітного поля).

Рівняння Максвелла у диференціальній формі записуються як:

$$\operatorname{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (2.1) \quad \operatorname{div} \vec{D} = \rho, \quad (2.3)$$

$$\operatorname{rot} \vec{H} = \vec{j} - \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}, \quad (2.2) \quad \operatorname{div} \vec{B} = 0, \quad (2.4)$$

де \vec{E} і \vec{H} – вектори напруженостей електричного і магнітного полів; \vec{D} – електричне зміщення; \vec{B} – магнітна індукція; ρ – об’ємна густина вільних зарядів; \vec{j} – густина струму провідності.

Оскільки у випадку слабких електромагнітних полів та ізотропних не феромагнітних середовищ (та несегнетоелектричних), матеріальні рівняння мають вигляд:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \vec{E}, \quad (2.5)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \mu \vec{H}, \quad (2.6)$$

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}, \quad (2.7)$$

де ε і μ є безрозмірними в системі СІ, а $\varepsilon_0 = \frac{1}{4\pi \cdot 9 \cdot 10^9} \frac{\text{Ф}}{\text{м}}$, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{\text{Гн}}{\text{м}}$, то рівняння Максвелла запишуться у вигляді:

$$\nabla \times \vec{E} = -\mu\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}, \quad (2.8) \quad \nabla \vec{E} = \frac{\rho}{\varepsilon\varepsilon_0}, \quad (2.10)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \sigma \vec{E} + \varepsilon\varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}, \quad (2.9) \quad \nabla \vec{H} = 0, \quad (2.11)$$

Рівняння (2.1) представляє закон індукції фарадея, рівняння (2.2) виражає залежність магнітного поля від густини струму зміщення $\vec{j}_{\text{зм}} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$ і відображає той факт, що всяка зміна електричного поля викликає появу вихрового магнітного поля. Рівняння (2.3) представляє еквівалентне закону кулона і представляє теорему Гауса для електричних полів. Рівняння (1.4) являє собою теорему Гауса для магнітних полів; причому з нього випливає, що крім магнітних струмів нема інших джерел магнітного поля.

2.2. Поширення електромагнітних хвиль у провідному середовищі

У випадку однорідного провідного середовища (ізотропного) рівняння Максвелла (2.8), (2.9) та (2.11) зберігають свій вигляд, тоді як рівняння (2.10) набуває такого

$$\nabla \vec{E} = 0, \quad (2.12)$$

окільки у провідному середовищі не може існувати постійний об'ємний заряд. З використанням формул (2.8) і (2.9) отримаємо:

$$\nabla(\nabla \times \vec{E}) = -\mu\mu_0 \frac{\partial(\nabla \times H)}{\partial t} = -\mu\mu_0 \left(\sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \varepsilon\varepsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \right). \quad (2.13)$$

З іншого боку з використанням (2.12) матимемо:

$$\nabla(\nabla \times \vec{E}) \equiv \text{rot rot } \vec{E} = \nabla(\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E} = -\nabla^2 \vec{E}. \quad (2.14)$$

Таким чином отримуються хвильові рівняння для векторів напруженостей електричного \vec{E} та магнітного \vec{H} полів для випадку провідного середовища:

$$\nabla^2 \vec{E} - \sigma\mu\mu_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} - \mu\mu_0\varepsilon\varepsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0, \quad (2.15)$$

$$\nabla^2 \vec{H} - \sigma\mu\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} - \mu\mu_0\varepsilon\varepsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} = 0. \quad (2.16)$$

Оскільки для непровідних прозорих середовищ (діелектриків) $\sigma = 0$, то:

$$\nabla^2 \vec{E} = \mu\mu_0\varepsilon\varepsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}. \quad (2.17)$$

Так як рівняння у формі

$$\nabla^2 \vec{E} = \frac{1}{V^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}, \quad (2.18)$$

описує поширення хвилі зі швидкістю V , то

$$V = \frac{1}{\sqrt{\mu\mu_0\varepsilon\varepsilon_0}}. \quad (2.19)$$

Рівняння (2.15) приведемо до вигляду (2.18) для плоскої хвилі з циклічною частотою, врахувавши:

$$\frac{\partial \vec{r}}{\partial t} = \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} \frac{i}{\omega}. \quad (2.20)$$

Тоді

$$\nabla^2 \vec{E} = \left(\mu \mu_0 \varepsilon \varepsilon_0 - \frac{i \sigma \mu \mu_0}{\omega} \right) \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}. \quad (2.21)$$

Отже, при $\sigma \neq 0$ швидкість V є комплексною величиною:

$$\frac{1}{V^2} = \mu \mu_0 \varepsilon \varepsilon_0 - \frac{i \sigma \mu \mu_0}{\omega}. \quad (2.22)$$

Вводячи комплексний показник заломлення $N = \frac{c}{V}$, де $c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}}$, отримаємо

$$N^2 = \frac{c^2}{V^2} = \frac{\mu \mu_0 \varepsilon \varepsilon_0 - \frac{i \sigma \mu \mu_0}{\omega}}{\varepsilon_0 \mu_0} = \varepsilon \mu - \frac{i \sigma \mu}{\omega \varepsilon_0}. \quad (2.23)$$

2.3. Оптичні константи

Оскільки для провідного середовища показник заломлення N є комплексною величиною, то

$$N = n - ik. \quad (2.24)$$

Тоді з (2.23) і (2.24) маємо

$$N^2 = (n - ik)^2 = n^2 - 2ink - k^2, \quad (2.25)$$

$$n^2 - k^2 = \mu \varepsilon, \quad (2.26)$$

$$2nk = \frac{\sigma \mu}{\omega \varepsilon_0}. \quad (2.27)$$

Оскільки для оптичних частот $\mu = 1$, то

$$n^2 - k^2 = \varepsilon, \quad (2.28)$$

$$2nk = \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0}. \quad (2.29)$$

Введемо комплексну діелектричну проникність як

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon - i \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0} = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2, \quad (2.30)$$

де σ – провідність на оптичній частоті ($\sigma \neq \sigma_0$, де σ_0 – провідність на нульовій частоті). Згідно з (2.28) та (2.29) отримаємо:

$$2n^2 = \varepsilon \left[\left(1 - \frac{\sigma^2}{\omega^2 \varepsilon^2 \varepsilon_0^2} \right)^{\frac{1}{2}} + 1 \right], \quad (2.31)$$

$$2k^2 = \varepsilon \left[\left(1 + \frac{\sigma^2}{\omega^2 \varepsilon^2 \varepsilon_0^2} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right]. \quad (2.32)$$

Для одновимірного випадку розв'язком рівняння (2.21) буде хвиля:

$$E_x = E_0 e^{-\frac{\omega k}{c} x} e^{i\omega \left(t - \frac{x}{v} \right)}, \quad (2.33)$$

де $v = \frac{c}{n}$.

Отже, згідно з формулою (2.33) при поширенні в провідному середовищі ($\sigma \neq 0$, $k \neq 0$) хвилі зі швидкістю $v = \frac{c}{n}$, амплітуда її експоненціально спадає з віддалю x .

Інтенсивність світла визначається усередненим по періоду вектором Умова-Пойтінга $[\vec{E} \times \vec{H}]$, тобто ($I = |\vec{S}| = \vec{E}^2$)

$$I = I_0 e^{-2\frac{\omega k}{c} x}. \quad (2.34)$$

Порівнюючи (2.34) з законом Бугера

$$I = I_0 e^{-\alpha x}. \quad (2.35)$$

отримаємо

$$\alpha = \frac{2\omega k}{c} = \frac{4\pi k}{\lambda}, \quad (2.36)$$

де коефіцієнт поглинання $[\alpha, \text{см}^{-1}]$ є таким поглинанням, при якому на товщині $x = \alpha^{-1}$ інтенсивність спадає в e раз, що еквівалентне визначенню:

$$\alpha = \frac{-\frac{\partial I}{\partial x}}{I} = \frac{\text{втрати енергії в од'об'єму за од. часу} [\text{Вт} \cdot \text{см}^{-3}]}{\text{потік енергії} [\text{Вт} \cdot \text{см}^{-2}]} \quad (2.37)$$

2.4. Електромагнітна хвиля на провідній поверхні. Формули Френеля для поглинаючих середовищ

Узагальнимо закон Снелліуса і Френеля на випадок, коли одне із середовищ провідне. Задача ускладнюється тим, що кут заломлення стає комплексним, а площини сталої фази і сталої амплітуди вже не співпадають. Нехай межа між діелектриком (показник заломлення N) і провідником (N'') співпадає з площиною x (рис. 2.1), а плоска електромагнітна хвиля поширюється вздовж напрямку l під кутом ϕ до нормалі в площині XZ . Приймаємо, що $\mu_1 = \mu_2 = 1$. Розкладаємо амплітуду цієї хвилі E_0 на дві компоненти: нормальну E_n і паралельну E_p до площини падіння. Тоді з рис.2.1. видно, що

$$E_{ny} = E_n, \quad (2.38)$$

$$E_{px} = E_p \cos \phi, \quad (2.39)$$

$$E_{pz} = -E_p \sin \phi. \quad (2.40)$$

Компоненти \vec{E} падаючої хвилі можна записати у вигляді:

$$E_x = E_p \exp\left(i\omega \left[t - \frac{N}{c} l\right]\right), \quad (2.41)$$

$$E_y = E_n \exp\left(i\omega \left[t - \frac{N}{c} l\right]\right), \quad (2.42)$$

$$E_z = -E_p \sin \phi \exp\left(i\omega \left[t - \frac{N}{c} l\right]\right), \quad (2.43)$$

де $l = x \sin \phi + z \cos \phi$.

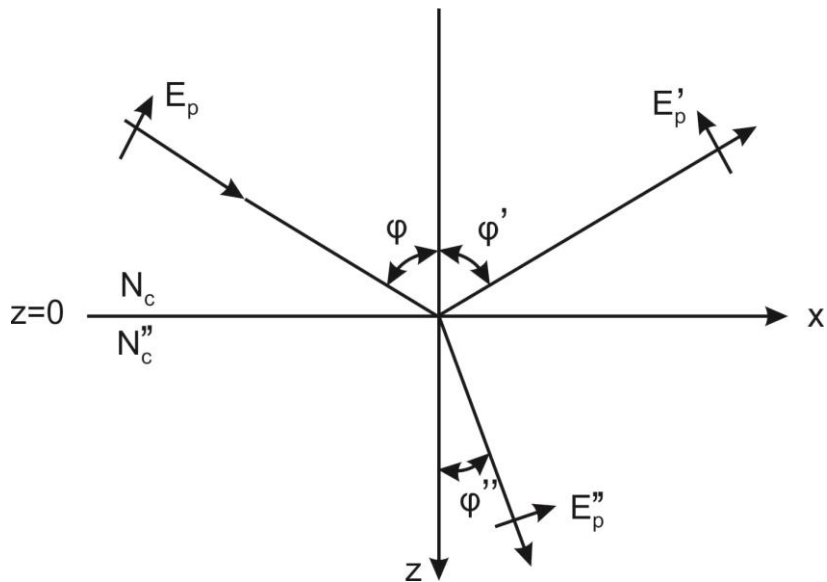


Рис. 2.1. Відбивання та заломлення світла на границі розділу двох середовищ

Аналогічні вирази записуються для відбитої заломленої хвилі, де ввійдуть величини E'_x , E'_y , E'_z , E'_n , E'_p , ϕ' та E''_x , E''_y , E''_z , E''_n , E''_p , ϕ'' .

Згідно граничних умов на межі двох середовищ ($z = 0$), тангенціальні компоненти електричного і магнітного векторів залишаються постійними для всіх точок розділу для будь-якого моменту часу і рівняння:

$$E_y + E'_y = E''_y \quad (2.44)$$

повинно бути справедливим при довільному x . При $x = 0$, $z = 0$ з (2.41-2.43) маємо

$$E_n + E'_n = E''_n. \quad (2.45)$$

При співвідношенні (2.45) рівняння (2.44) можливе, якщо:

$$N \sin \phi = N \sin \phi' = N'' \sin \phi''. \quad (2.46)$$

Із рівняння (2.46) випливають закони Снелліуса:

$$1) \sin \phi = \sin \phi', \text{ тобто } \phi = \pi - \phi' - \text{закон відбивання}; \quad (2.47)$$

$$2) N \sin \phi = N'' \sin \phi'' - \text{закон заломлення}. \quad (2.48)$$

Формули Френеля для амплітуд відбитої і заломленої хвилі одержуються з умов неперервності на межі всіх тангенціальних компонент векторів \vec{E} і \vec{H} :

$$E_p \cos \phi - E'_p \cos \phi' = E''_p \cos \phi'', \quad (2.49,а)$$

$$E_n + E'_n = E''_n, \quad (2.49,б)$$

$$H_p \cos \phi - H'_p \cos \phi' = H''_p \cos \phi'', \quad (2.49,в)$$

$$H_n + H'_n = H''_n. \quad (2.49,г)$$

В рівняннях (2.49,в) і (2.49,г) потрібно перейти від H_p, H_n до E_p, E_n . Це легко зробити, якщо врахувати, що $\mu = 1$, а $\frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = i\omega \vec{H}$, і тоді:

$$\vec{H} = -\frac{\vec{v} \times \vec{E}}{i\omega\mu_0}, \quad (2.50)$$

або знайдемо H_y -компоненту як

$$H_y = H \cdot e^{i\omega(t-\frac{l}{v})} = -\frac{1}{i\omega\mu_0} \left(\frac{\partial E_x}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial x} \right) =$$

$$\frac{1}{i\omega\mu_0} \left\{ -E_p \frac{i\omega N \cos^2 \phi}{c} e^{i\omega(t-\frac{l}{v})} - E_p \frac{i\omega N \sin^2 \phi}{c} e^{i\omega(t-\frac{l}{v})} \right\} = \frac{E_p N}{\mu_0 c} e^{i\omega(t-\frac{l}{v})}. \quad (2.51)$$

Таким чином:

$$H_n = \frac{E_p N}{\mu_0 c}; H'_n = -\frac{E'_p N}{\mu_0 c}; H''_n = \frac{E''_p N}{\mu_0 c};$$

$$H_p = \frac{E_n N}{\mu_0 c}; H'_p = -\frac{E'_n N}{\mu_0 c}; H''_p = \frac{E''_n N}{\mu_0 c}. \quad (2.52)$$

Для відбитої хвилі враховано, що $E'_{px} = -E'_p \cos \phi'$; $E'_{pz} = -E'_p \sin \phi'$.

Врахувавши (2.52) і те, що $\cos \phi' = \cos \phi$, отримуємо:

$$(E_p + E'_p) \cos \phi = E''_p \cos \phi'', \quad (2.53,а)$$

$$E_n + E'_n = E''_n, \quad (2.53,б)$$

$$(E_n - E'_n)N \cos \phi = E''_n N'' \cos \phi'', \quad (2.53,в)$$

$$(E_p - E'_p)N = E''_p N''. \quad (2.53,г)$$

Розв'язавши систему рівнянь (2.53) відносно E'_p , E''_p , E'_n , E''_n , отримаємо формули Френеля:

$$E'_p = -E_p \frac{N'' \cos \phi - N \cos \phi''}{N'' \cos \phi + N \cos \phi''} = -E_p \frac{\operatorname{tg}(\phi - \phi')}{\operatorname{tg}(\phi + \phi')}, \quad (2.54а)$$

$$E'_n = -E_n \frac{N'' \cos \phi'' - N \cos \phi}{N'' \cos \phi'' + N \cos \phi} = -E_n \frac{\sin(\phi - \phi'')}{\sin(\phi + \phi'')}, \quad (2.54б)$$

$$E''_p = -E_p \frac{2N \cos \phi}{N \cos \phi'' + N'' \cos \phi} = E_p \frac{\sin \phi'' \cos \phi}{\sin(\phi + \phi'') \cos(\phi - \phi'')}, \quad (2.54в)$$

$$E''_n = -E_n \frac{2N \cos \phi}{N'' \cos \phi'' + N \cos \phi} = E_n \frac{2 \sin \phi'' \cos \phi}{\sin(\phi + \phi'')}. \quad (2.54г)$$

В роботах Френеля в (2.54,а) поставлений знак «-». Учень Френеля – Верде вживав знак «+». Питання про знак зв'язане з певним вибором системи координат для відбитого променя. Формули (2.51) і (2.52) можна залишати у вигляді (2.54) для векторів \vec{H} .

Вектор Умова-Пойтінга визначається як:

$$\vec{P} = [\hat{E} \times \hat{H}], \quad (2.55)$$

де \hat{E} і \hat{H} – дійсні частини (2.55) комплексних векторів \vec{E} і \vec{H} . Середнє значення густини потоку енергії визначає інтенсивність електромагнітної хвилі:

$$\vec{P} = \frac{1}{2} [\hat{E} \times \hat{H}^*] = \frac{1}{2} |\vec{E}|^2 n\vec{n}, \quad (2.56)$$

де \vec{n} – хвильова нормаль, що визначає одиничний вектор хвильового вектора $\vec{k} = k\vec{n}$, а $k = \frac{\omega}{v} = \frac{2\pi}{\lambda}$ – хвильове число.

Потоки енергії падаючої, пройденої і відбитої хвиль:

$$I = \frac{1}{2} n |\vec{E}|^2; I_t = \frac{1}{2} n'' |\vec{E}''|^2; I_r = \frac{1}{2} n |\vec{E}'|^2. \quad (2.57)$$

Відбивна здатність поверхні r визначається як відношення відбитого до падаючого потоків, нормальних до поверхні, тобто

$$r = \left| \frac{E'}{E} \right|^2. \quad (2.58)$$

Якщо хвиля падає нормально до поверхні, то, згідно формул Френеля, амплітуда відбитої хвилі запишеться як:

$$E' = E'_p = E'_n = E \frac{N'' - N}{N'' + N}. \quad (2.59)$$

У простому випадку двох діелектриків:

$$r = \left(\frac{n'' - n}{n'' + n} \right)^2. \quad (2.60)$$

Якщо $\phi + \phi'' = 90^\circ$, тоді $r_p = \left| \frac{E'_p}{E_p} \right|^2 = 0$, а $\text{tg} \phi = \frac{n''}{n}$, де ϕ – кут Брюстера.

2.5. Відбивання світла на межі між діелектриком та провідним середовищем. Нормальне відбиття.

Нехай $N = 1$ (повітря), а $N' = n - ik$ (провідне середовище). Згідно закону Снелліуса впливає, що кут ϕ'' є комплексним. Введемо величини α і β :

$$N'' \cos \phi'' = \sqrt{(N'')^2 - \sin^2 \phi} = \alpha + \beta i, \quad (2.60)$$

тобто $\alpha^2 + \beta^2 = n^2 - k^2 - \sin^2 \phi$, $\alpha\beta = -nk$.

Тоді відповідно до формул (1.39), (1.29), (1.42) отримаємо:

$$r_n = \left| \frac{\sin(\phi - \phi'')}{\sin(\phi + \phi'')} \right|^2 = \left| \frac{\sin \phi'' \cos \phi - \cos \phi'' \sin \phi}{\sin \phi'' \cos \phi + \cos \phi'' \sin \phi} \right|^2 =$$

$$\left| \frac{\cos \phi - N'' \cos \phi''}{\cos \phi + N'' \cos \phi''} \right|^2 = \frac{(\alpha - \cos \phi)^2 + \beta^2}{(\alpha + \cos \phi)^2 + \beta^2} \quad (2.61)$$

$$r_p = \left| \frac{\operatorname{tg}(\phi - \phi'')}{\operatorname{tg}(\phi + \phi'')} \right|^2 = \left| \frac{\sin(\phi - \phi'') \cos(\phi'' + \phi)}{\sin(\phi + \phi'') \cos(\phi'' - \phi)} \right|^2 =$$

$$\left| \frac{\cos(\phi'' + \phi)}{\cos(\phi'' - \phi)} \right|^2 r_n = r_n \frac{(\alpha - \sin \phi \operatorname{tg} \phi)^2 + \beta^2}{(\alpha + \sin \phi \operatorname{tg} \phi)^2 + \beta^2}. \quad (2.62)$$

Оскільки у більшості випадків для твердих неметалічних тіл $n^2 \gg k^2$ і $n^2 \gg \sin^2 \phi$, то з цього випливає, що $\alpha \approx n$, $\beta \approx -k$. Таким чином r_n є монотонною функцією кута падіння ϕ кута і зростає від значення 30 ÷ 40% (для нормального падіння) до 100% при ковзному падінні (рис. 2.2).

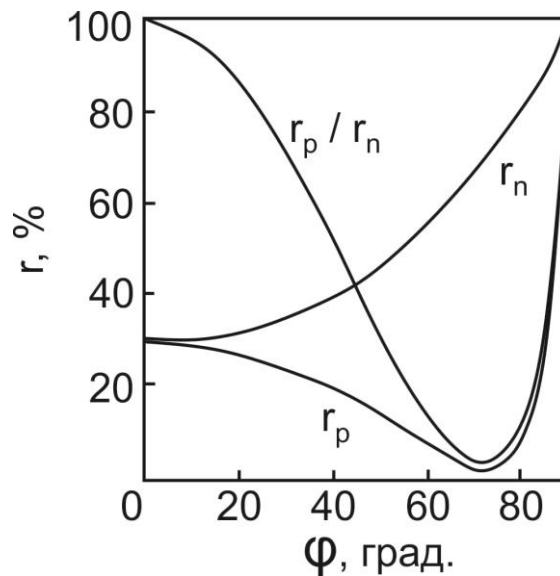


Рис. 2.2. Теоретичні криві залежності відбивної здатності r від кута падіння при $n = 3$, $k = 1$.

У випадку, коли $\phi = 0$, маємо $r_n = r_p$. Поблизу кута $\alpha \approx \sin \phi \operatorname{tg} \phi$ спостерігається мінімум функції $r_p = f_p(\phi)$. Для значень показника заломлення $n = 3 \div 6$ кут складає $\phi_M = 71 - 81^\circ$. При

$k = 0$ (прозорий діелектрик) $r_p = f_p(\arctgn) = 0$, де $\phi = \arctgn$ – кут Брюстера.

Якщо для твердого тіла $n^2 \gg k^2$, а $n^2 \gg \sin^2 \phi$, то:

$$r_n = r_p \approx \frac{(n - \sin \phi \operatorname{tg} \phi)^2 + k^2}{(n + \sin \phi \operatorname{tg} \phi)^2 + k^2}, \quad (2.63)$$

$$r_n \approx \frac{(n - \cos \phi \operatorname{tg} \phi)^2 + k^2}{(n + \cos \phi \operatorname{tg} \phi)^2 + k^2}. \quad (2.64)$$

У випадку нормального падіння ($\phi = 0$) отримуємо відому формулу Бера (1854 р.):

$$r_n = r_p = r = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}. \quad (2.65)$$

Її можна одержати з комплексного амплітудного відбивання згідно (2.59):

$$\tilde{r} = \frac{E'}{E}; \quad \tilde{r} = \rho e^{i\theta} = \frac{n - ik - 1}{n - ik + 1}, \quad (2.66)$$

де θ – фазовий кут відбитої хвилі, $\rho^2 = r$ – енергетична відбивна здатність, ρ – модуль комплексної амплітуди відбитого променя. На тих частотах, де $(n + 1)^2 \gg k^2$, або $k = 0$

$$r = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}. \quad (2.67)$$

Фазовий кут θ отримаємо з виразів $\rho e^{i\theta} = X + iY$; $\operatorname{tg} \theta = \frac{Y}{X}$.

Таким чином

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{Y}{X} = \frac{2k}{1 - n^2 - k^2}. \quad (2.68)$$

2.6. Заломлення світла на поверхні провідника

На межі між вакуумом і провідником згідно закону Снеліуса виконується співвідношення:

$$\sin \phi = (n - ik) \sin \phi'', \quad (2.69)$$

де $\sin \phi''$ – комплексна величина.

Нас цікавить співвідношення між дійсним кутом падіння ϕ і дійсним кутом заломлення χ . Дійсний кут заломлення χ – це кут між нормаллю до площини сталої фази (хвильова нормаль) і нормаллю до поверхні провідника (рис. 2.3).

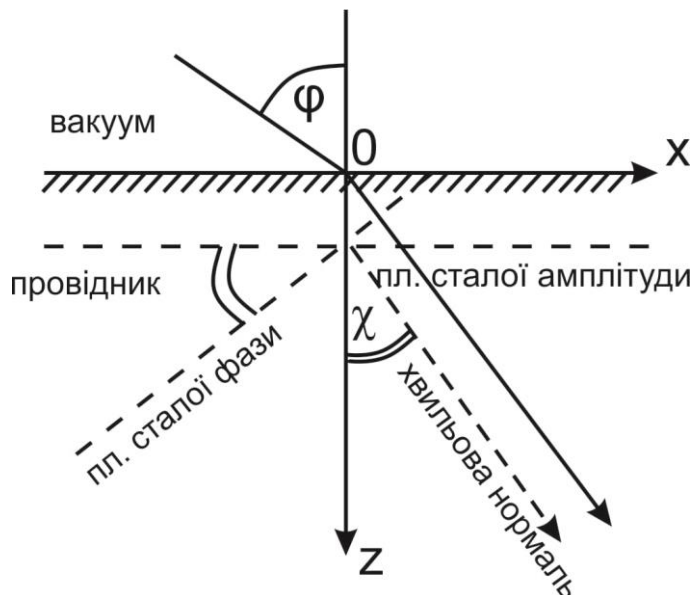


Рис. 2.3. Площини сталої фази і сталої амплітуди в провідному середовищі

З іншого боку доведено, що дійсний кут χ є кутом між площиною сталої фази і площиною сталої амплітуди:

$$\sin \chi = \frac{\sqrt{2} \sin \phi}{\sqrt{n^2 - k^2 + \sin^2 \phi} + \sqrt{(n^2 - k^2 + \sin^2 \phi)^2 + 4n^2 k^2}}. \quad (2.70)$$

У цьому випадку закон заломлення в дійсній формі можна записати як:

$$\frac{\sin \phi}{\sin \chi} = \sqrt{\xi^2(\phi, n, k) + \sin^2 \phi} = n_\phi, \quad (2.71)$$

де

$$\xi^2(\phi, n, k) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{n^2 - k^2 - \sin^2 \phi + \sqrt{(n^2 - k^2 - \sin^2 \phi)^2 + 4n^2 k^2}}. \quad (2.72)$$

Важливим є те, що n_ϕ при даній λ не є сталою величиною, а залежить від кута падіння ϕ , як і швидкість поширення хвиль $V_\phi = \frac{c}{n_\phi}$. Аналогічно:

$$k_\phi = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{-n^2 + k^2 + \sin^2 \phi + \sqrt{(n^2 - k^2 - \sin^2 \phi)^2 + 4n^2 k^2}}. \quad (2.73)$$

Отже, у провідному середовищі величини n_ϕ і k_ϕ залежать від кута ϕ , а оптичними константами (в металооптиці називаються головними) є величини n і k :

$$(n_\phi)_{\phi=0} = n \text{ і } (k_\phi)_{\phi=0} = k. \quad (2.74)$$

Від кута ϕ не залежать тільки величини $n_\phi^2 - k_\phi^2$ і $n_\phi k_\phi \cos \chi$, які входять у формули Кеттелера:

$$I_1 = n_\phi^2 - k_\phi^2 = n^2 - k^2, \quad (2.75a)$$

$$I_2 = n_\phi k_\phi \cos \chi = nk, \quad (2.75b)$$

де I_1 та I_2 – оптичні інваріанти Кеттелера.

2.7. Труднощі координатного методу в теоретичній кристалооптиці

Всі конкретні задачі при координатному методі розв'язуються шляхом переходу до вигідної системи координат. Формулювання оптики кристалів проводиться в системі головних осей тензора діелектричної проникності ϵ . Цей же прийом переноситься на оптику поглинаючих кристалів шляхом введення комплексних головних осей.

Координатний метод в систем головних осей має ряд недоліків:

- він не є загальним (для моноклінних і триклінних сингоній не існує системи координат для тензорів ϵ і σ);

- він приводить до великих труднощів при розв'язку задач на відбивання і заломлення світла.

У зв'язку з цим бажано, щоб:

а) осі координат були суміщені з головними осями ϵ і σ ;

б) площина падіння і межа розділу середовищ також були координатними площинами.

Зрозуміло, що підібрати таку систему важко, а часом і неможливо.

Поняття про коваріантний метод Федорова Ф.І.

За допомогою апарату векторно-тензорного аналізу можна одержати всі співвідношення оптики анізотропних середовищ, не звертаючись до будь-якої системи координат. Переваги методу полягають у наступному:

1) фізичним співвідношенням надається інваріантна форма;

2) єдина фізична величина представляється єдиним символом – вектором чи тензором, замість проекцій чи елементів.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мосс Т., Баррел Г., Эллис Б. Полупроводниковая электроника. – М.: Мир, 1976. – 431 с.
2. Калитиевский Н.И. Волновая оптика. – Лань Спб, 2008. – 480 с.
3. Годжаев Н.М. Оптика. – М.: Высш. школа, 1977. – 432 с.
4. Матвеев А.Н. Оптика. – М.: Высш. школа, 1985. – 351 с.
5. Ярив А. Введение в оптическую электронику. – М.: Высш. школа, 1983. – 398 с.
6. Уханов Ю.И. Оптические свойства полупроводников. – М.: Наука, 1977. – 366 с.
7. Иродов И.Е. Основные законы электромагнетизма – М.: Высш. школа, 1991.
8. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. – М.: Наука, 1982.

РОЗДІЛ 3. ФЕНОМЕНОЛОГІЧНИЙ ОПИС ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КРИСТАЛІВ. ТЕОРІЯ ДИСПЕРСІЇ

3.1. Класична теорія дисперсії в діелектриках

Класична теорія дисперсії, вперше запропонована Г. Лорентцом, ґрунтується на взаємодії світлового поля (електромагнітної хвилі) зі зв'язаними електронами атомів з врахуванням загасання. Згідно електронної теорії дисперсії, діелектрик (диспергуюче і поглинаюче середовище), характеризується набором гармонічних осциляторів з масою m , зарядом e , власною частотою ω_0 і коефіцієнтом загасання g . В напівпровідниках істотну роль грають як зв'язані ($\omega_0 \neq 0$), так і вільні ($\omega_0 = 0$) електрони. В металах роль вільних носіїв ще більша.

Розглянемо класичну теорія дисперсії стосовно діелектриків. Розрахунок $\tilde{\epsilon} = f(\omega)$ будемо проводити по такій схемі: оцінивши поляризацію середовища знайдемо комплексну діелектричну сприйнятливість $\tilde{\chi}$, звідки за формулою $\tilde{\epsilon} = 1 + \chi$ отримаємо частотні залежності

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 - i\epsilon_2. \quad (3.1)$$

Згідно моделі Лорентца, рівняння руху електрона чи іона під дією вимушуючого світлового поля $Ee^{i\omega t}$:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = eEe^{i\omega t} - m\omega_0 x - mg \frac{dx}{dt} \quad (3.2)$$

де $mg \frac{dx}{dt}$ – сила загасання коливань електрона; $m\omega_0 x$ – пружня сила, що повертає електрон в положення рівноваги; $eEe^{i\omega t}$ – сила, що діє збоку світлового поля.

Формулу (3.2) перепишемо у вигляді

$$\frac{d^2x}{dt^2} + g \frac{dx}{dt} + \omega_0 x = \frac{e}{m} Ee^{i\omega t}. \quad (3.3)$$

Оскільки під дією вимушеної сили електрон коливається з частотою ω , то розв'язок рівняння (3.3) шукаємо у вигляді:

$$x = X e^{i\omega t}, \quad (3.4)$$

де X – комплексна амплітуда зміщення. Підставивши вираз (3.4) у (3.3) отримаємо

$$X = \frac{eE}{m(\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega g)}. \quad (3.5)$$

Якщо N – число електронів в одиниці об'єму, то поляризація (електричний момент одиниці об'єму) можна представити як:

$$P = \tilde{\chi} \varepsilon_0 E = eXN. \quad (3.6)$$

З врахуванням виразів (3.5) і (3.6) знайдемо вираз для комплексної діелектричної проникності

$$\tilde{\varepsilon} = 1 + \tilde{\chi} = 1 + \frac{e^2 N}{\varepsilon_0 m (\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega g)} = (n - ik)^2. \quad (3.7)$$

Прирівнявши в (3.7) дійсні та уявні частини, отримаємо:

$$\varepsilon_1 - 1 = n^2 - k^2 - 1 = \frac{Ne^2}{m\varepsilon_0} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) + \omega^2 g^2}, \quad (3.8,а)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk = \frac{Ne^2}{m\varepsilon_0} \frac{\omega g}{(\omega_0^2 - \omega^2) + \omega^2 g^2}. \quad (3.8,б)$$

Для показників заломлення n та поглинання k відомо, що

$$2n^2 = \varepsilon_1 \left[1 + \sqrt{1 - \frac{\varepsilon_2^2}{\varepsilon_1^2}} \right], \quad (3.9,а)$$

$$2k^2 = \varepsilon_1 \left[-1 + \sqrt{1 - \frac{\varepsilon_2^2}{\varepsilon_1^2}} \right]. \quad (3.9,б)$$

Підстановка формул (3.8,а) і (3.8,б) у (3.9,а) і (3.9,б) дає можливість отримати частотні залежності $n(\omega)$ і $k(\omega)$.

При $\omega = \omega_0$ не показник поглинання досягає максимуму, а динамічна провідність

$$\sigma = 2nk\omega\varepsilon_0 = \frac{Ne^2}{m} \frac{\omega^2 g}{(\omega_0^2 - \omega^2) + \omega^2 g^2} = \frac{Ne^2}{m} F(\omega^2), \quad (3.10)$$

в чому легко переконатися, розрахувавши $\frac{dF(\omega^2)}{d\omega^2} (\omega = \omega_0) = 0$.

З співвідношення (3.8,б) отримаємо:

$$(2nk\omega)_0 = \frac{Ne^2}{m\varepsilon_0} \frac{1}{g_{max}}. \quad (3.11)$$

Функція $F(\omega^2)$ характеризує “криву Лоренца”, яка описує залежності $nk\omega(\omega)$ та $n\alpha(\omega)$ (рис. 3.1).

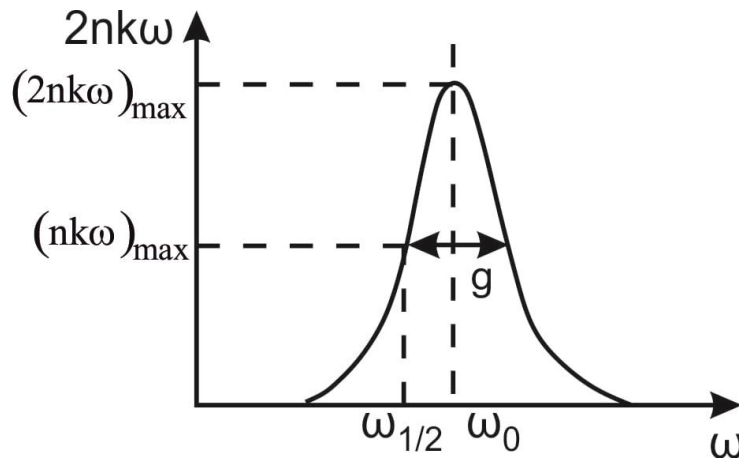


Рис. 3.1. Лорентцева форма кривої поглинання, характерна для добутку $2nk\omega$

Якщо введемо таку частоту $\omega_{1/2} < \omega_0$, що $(2nk\omega)_{\omega=\omega_{1/2}} = \frac{1}{2}(2nk\omega)_{max}$, то за формулами (3.10) та (3.11) отримаємо $2\omega_{1/2}^2 g^2 = (\omega_0^2 - \omega_{1/2}^2)^2 + \omega_{1/2}^2 g^2$, тобто

$$g^2 = (\omega_0^2 - \omega_{1/2}^2) / \omega_{1/2}^2. \quad (3.12)$$

Оскільки для оптичних частот $\omega_0/\omega_{1/2} \approx 1$, то

$$G \approx 2(\omega_0 - \omega_{1/2}). \quad (3.13)$$

Отже, коефіцієнт загасання g – визначає півширину смуги поглинання. Якщо є кілька сортів зв'язаних електронів, то

$$\varepsilon_1 - 1 = \sum_j \frac{f_j N e^2}{m_j \varepsilon_0} \frac{\omega_j^2 - \omega^2}{(\omega_j^2 - \omega^2) + \omega^2 g_j^2}, \quad (3.14, a)$$

$$\varepsilon_2 = \sum_j \frac{f_j N e^2}{m_j \varepsilon_0} \frac{\omega g_j}{(\omega_j^2 - \omega^2) + \omega^2 g_j^2}, \quad (3.14, б)$$

де $f_j = \frac{N_j}{N}$ відносна доля кожного сорту коливань, причому $\sum_j f_j = 1$.

Величини f_j дістали назву сил осциляторів. В класичній електронній теорії фізичний зміст величини f_j не пояснюється, і вона виконує роль поправочного множника для узгодження теорії з експериментом. Квантово-механічна теорія розкриває зміст f_j , зв'язуючи її з матричними елементами та ймовірностями переходів.

При наявності кількох власних частот ω_j частотні залежності n та α схематично описуються залежностями, наведеними на рис. 3.2.

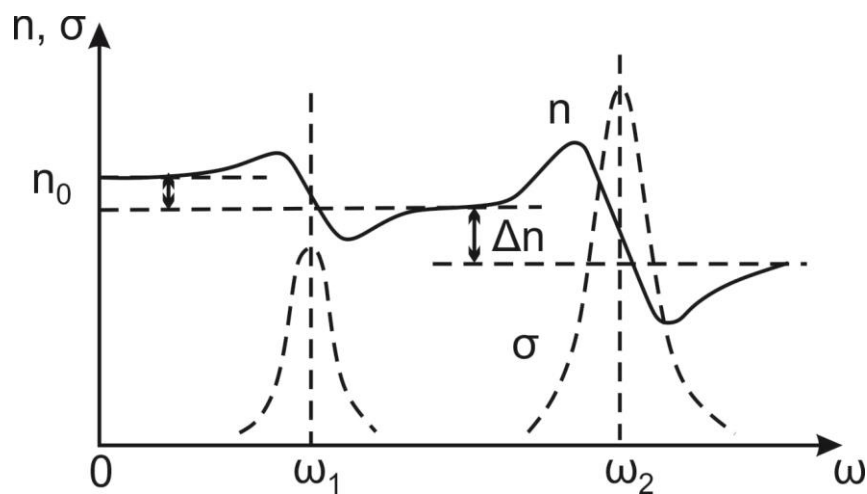


Рис. 3.2. Зростання показника заломлення при зменшенні частоти хвилі в області смуг поглинання

Як правило показник заломлення n зростає з ростом частоти ω ; тільки в області смуг поглинання спостерігається аномальна дисперсія, тобто зменшення n з ростом ω . За умов, що $\omega \rightarrow 0$, $f_j = f$ та $\omega_j = \omega_0$ отримаємо

$$n^2_0 - 1 = \frac{Ne^2 f}{m \varepsilon_0 \omega_0^2}. \quad (3.15)$$

3.2. Теоретичні залежності $k(\omega)$ та $r(\omega)$

Оскільки в оптичному діапазоні безпосередньо не вимірюється функція $2nk\omega$, яка має максимум при $\omega = \omega_0$, то розглянемо як ведуть себе експериментальні величини $k(\omega)$ і $r(\omega)$. При $\omega = \omega_0$ вираз (3.14а) можна представити у вигляді:

$$n^2 - k^2 - \varepsilon'_1 = \frac{f_0 Ne^2}{m \varepsilon_0} \frac{\omega^2_0 - \omega^2}{(\omega^2_0 - \omega^2)^2 + \omega^2 g^2}, \quad (3.16)$$

де

$$\varepsilon'_1 = 1 + \sum_j \frac{f_j Ne^2}{m_j \varepsilon_0} \frac{\omega^2_j - \omega^2}{(\omega^2_j - \omega^2)^2 + \omega^2 g^2} \quad (\omega_j \neq \omega_0). \quad (3.17)$$

Введемо безрозмірну частоту $x = \frac{2(\omega_0 - \omega)}{g}$ та одержимо умову для максимуму показника поглинання k . Розрахунки показали, що максимум k досягається при частоті, дещо більшій за ω_0 (рис. 3.3), а саме при

$$\omega_{k \max} = \omega_0 + \gamma_{k \max} \cdot g, \quad (3.18)$$

де $\gamma_{k \max} \approx 0.29$ для смуг сильного поглинання при $\rho > 3$, $\gamma_{k \max} \approx 0.15$ для смуг слабого поглинання при $\rho \leq 1$; $\rho = (Ne^2 f_0) / (\varepsilon_0 m \omega g)$. Для достатньо вузьких смуг ($g \ll \omega_0$) показник поглинання k досягає максимуму на частоті близькій до ω_0 . Максимум відбивної здатності r , а тим більше мінімум, зміщені в сторону вищих частот.

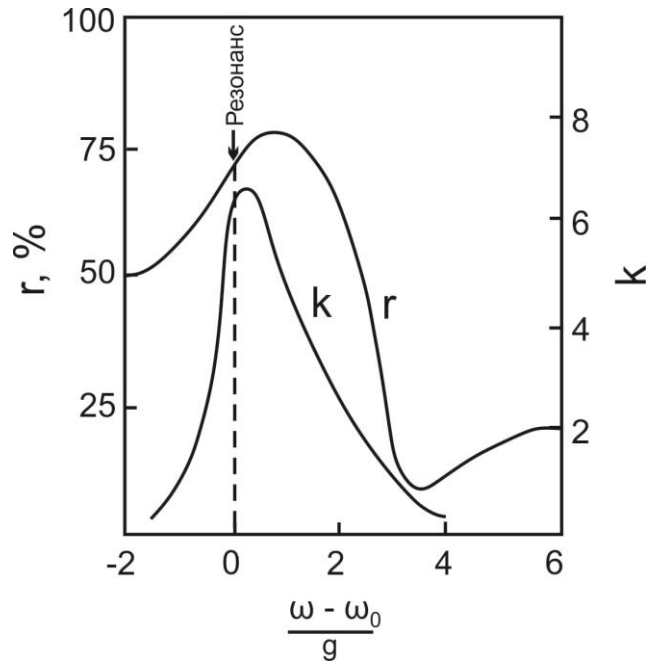


Рис. 3.3. Теоретична залежність відбивної здатності r та показника заломлення n від відносної частоти $\frac{\omega - \omega_0}{g}$ у випадку класичного осцилятора

Для типових ρ : $1 \leq \gamma_{\text{rmax}} \leq 2$, а γ_{rmin} складає кілька одиниць. При дуже слабких смугах поглинання: $\rho \leq 1$, $2(\omega - \omega_0)g = \rho/4$, тобто $\gamma_{k\text{max}} \approx \frac{\rho}{8}$. При $\rho \rightarrow 0$ частота $\omega_{k\text{max}} \rightarrow \omega_0$. При слабких смугах поглинання зручно знаходити максимуми α по пропусканню зразків, оскільки по r їх важче спостерігати.

В області прозорості k і n можна знайти незалежно – k по α і пропусканню, а n з інтерференції або методом призми. Дослідивши $k(\omega)$, $\alpha(\omega)$, $r(\omega)$, можна одержати відомості про параметри еквівалентного осцилятора (ω_0, g) . Резонансній частоті класичної моделі в квантовій теорії відповідає енергетична віддаль між рівнями енергії ϵ_i та ϵ_j :

$$\epsilon_i - \epsilon_j = \hbar\omega_{ij}. \quad (3.19)$$

При сильному поглинанні величину k неможливо визначити окремо, бо між n і k існує інтегральний зв'язок, що описується дисперсійними співвідношеннями.

3.3. Дисперсійні співвідношення Крамерса-Кроніга

Співвідношення Крамерса-Кроніга (1927 р.) настільки загальні, що використовуються не тільки в ІЧ- та УФ- областях оптичних спектрів, але й у квантовій електродинаміці, статистичній механіці, теорії елементарних частинок. Виводяться вони з принципу мікропричинності: в як завгодно малих просторово-часових областях фізична дія (“сигнал”) не може поширюватися з швидкістю більшою за швидкість світла – “відгук” системи завжди наступає пізніше від моменту накладання “збурюючої сили”.

Діелектрична проникність і сприйнятливість є прикладами узагальненої сприйнятливості χ , яка визначається співвідношенням

$$D = \chi E, \quad (3.20)$$

де D – узагальнене зміщення, E – узагальнена сила.

З умови мікропричинності для узагальненої сприйнятливості $\chi(\omega) = \text{Re}\chi(\omega) - i\text{Im}\chi(\omega)$ впливає зв'язок між дійсною та уявною частинами:

$$\text{Re} \chi(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\zeta \text{Im} \chi(\zeta) - \omega \text{Im} \chi(\zeta)}{\zeta^2 - \omega^2} d\zeta, \quad (3.21,а)$$

$$\text{Im} \chi(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{\text{Re} \chi(\zeta) - \text{Re} \chi(\omega)}{\zeta^2 - \omega^2} d\zeta, \quad (3.21,б)$$

де обидва інтеграли записуються у розумінні головного значення. Ці співвідношення отримали назву співвідношень Крамерса-Кроніга. У випадку діелектричної сприйнятливості $\tilde{\chi} \approx \tilde{\epsilon} - 1$ вирази (3.21) запишуться у вигляді:

$$\epsilon_1(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\zeta \epsilon_2(\zeta)}{\zeta^2 - \omega^2} d\zeta, \quad (3.22,а)$$

$$\epsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon_1(\zeta)}{\zeta^2 - \omega^2} d\zeta. \quad (3.22,б)$$

Таким чином, отримаємо

$$n^2(\omega) - k^2(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\zeta 2n(\zeta)k(\zeta)}{\zeta^2 - \omega^2} d\zeta, \quad (3.23,а)$$

$$2n(\omega)k(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{n^2(\zeta) - k^2(\zeta)}{\zeta^2 - \omega^2} d\zeta. \quad (3.23,б)$$

При нульовій частоті ($\omega = 0$, $\lambda = \infty$) зі співвідношення (3.23,а) отримуємо:

$$n_0^2 - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{2n(\zeta)k(\zeta)}{\zeta} d\zeta = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{2\pi k}{\lambda} d\lambda, \quad (3.24)$$

оскільки $\zeta = \frac{2\pi c}{\lambda}$, $\frac{d\zeta}{\zeta} = -\frac{d\lambda}{\lambda}$, $k(0) = 0$.

Величина n_0 представляє собою асимптотичне значення показника заломлення, причому $n_0^2 = \varepsilon$ (статична діелектрична проникність). Кожна смуга поглинання дає вклад у величину n_0^2 , яка тим більше відрізняється від $\varepsilon_I(\omega)$ на оптичних частотах, чим більше інтегральне поглинання у всій довгохвильовій області, аж до $\lambda \rightarrow \infty$. Цей факт пояснює, чому для води $n_0^2 = 80$, а $n(\omega) = 1.33$. Вираз (3.24) свідчить про те, що при збільшенні інтегрального поглинання, наприклад, за рахунок зміщення краю поглинання у бік довгих хвиль при охолодженні, показник заломлення також повинен збільшуватися. Наприклад, для PbS, PbTe, PbSe величина $\frac{dE_g}{dT} > 0$; а $\frac{dn}{dT} < 0$; тоді як для Ge, Si, InSb величина $\frac{dE_g}{dT} < 0$; а $\frac{dn}{dT} > 0$.

3.4. Амплітуда і фаза відбитого променя. Дисперсійні співвідношення у формі Робінсона-Яходи

Запишемо співвідношення, яке пов'язує амплітуду і фазу відбитого променя:

$$\tilde{r} = \rho e^{i\theta} = \frac{n - ik - 1}{n - ik + 1}, \quad (3.25)$$

де θ – фазовий кут відбитого променя, $\rho^2 = r$ – енергетична відбивна здатність, ρ – модуль комплексної амплітуди \tilde{r} .

Випадок нормального падіння вперше розглянув у 1952 р. Робінсон, а вираз для $\theta(\omega)$ доведений Яходою у 1957 р. Прологарифмувавши вираз (3.25) отримаємо:

$$\ln \tilde{r} = \ln \rho + i\theta. \quad (3.26)$$

Застосувавши до виразу (3.26) дисперсійне співвідношення (3.21б), отримаємо дисперсійне співвідношення Робінсона-Яходи:

$$\theta(\omega) = \frac{\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{\ln r(\zeta)}{\zeta^2 - \omega^2} d\zeta. \quad (3.27)$$

Виконавши деякі перетворення, можна отримати співвідношення Робінсона-Яходи в інших формах:

$$\theta(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \ln \left| \frac{\zeta + \omega}{\zeta - \omega} \right| \frac{d}{d\zeta} \left(\ln \frac{r(\zeta)}{r(\omega)} \right) d\zeta, \quad (3.28)$$

$$\theta(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \ln \left| \frac{\zeta + \omega}{\zeta - \omega} \right| \frac{d \ln r(\zeta)}{d\zeta} d\zeta. \quad (3.29)$$

Співвідношення Робінсона-Яходи дають можливість з $r(\omega)$ визначити фазовий кут $\theta(\omega)$. З виразу (3.25) отримаємо

$$\tilde{r}(n - ik + 1) - (n - ik - 1) = 0. \quad (3.30)$$

У вираз (3.30) підставимо

$$\tilde{r} = \rho e^{i\theta} = \sqrt{r} e^{i\theta} = \sqrt{r} \cos \theta + i\sqrt{r} \sin \theta \quad (3.31)$$

та, прирівнявши до нуля дійсну і уявну частину, знайдемо оптичні константи

$$k = -\frac{2\sqrt{r} \sin \theta}{1+r-2\sqrt{r} \cos \theta}, \quad (3.32?а)$$

$$n = \frac{1-r}{1+r-2\sqrt{r} \cos \theta}. \quad (3.32?б)$$

Таким чином, в області фундаментального поглинання, в якій пропускання виміряти неможливо, значення n і k можна розрахувати з використанням виразів (3.32а) і (3.32б).

Зупинимось коротко на деяких деталях аналізу за допомогою співвідношень Крамерса-Кроніга. Оскільки відбивну здатність r у всьому діапазоні частот ($0 < \omega < \infty$) дослідити неможливо, то для розрахунку спектра фазового кута θ (зсуву фази відбитого променя) необхідно побудувати псевдоспектри $r(\omega)$ в областях $\omega \rightarrow 0$ та $\omega \rightarrow \infty$ (кут θ лежить в межах $0 \leq \theta \leq -\pi$, бо $k \geq 0$). Для цього використовується багато способів екстраполяції. Як правило, $r(E)$ вимірюється в діапазоні $E_g < E < E_m$ (E_g – енергія фотона в області краю поглинання), E_m – верхня межа експериментальних вимірювань ($E_m \geq 25\text{eV}$). У такому випадку

$$\theta(E) = \theta_1(E) + \theta_2(E) + \theta_3(E) = \theta'_1(E) + \theta'_2(E) + \theta'_3(E), \quad (3.33)$$

де

$$\theta_i = \frac{E}{\pi} \int_{\eta_i}^{\eta'_i} \frac{\ln r(\eta) - \ln r(E)}{\eta^2 - E^2} d\eta, \quad (i=1,2,3) \quad (3.34,a)$$

$$\theta'_i = \frac{1}{2\pi} \int_{\eta_i}^{\eta'_i} \frac{d \ln r(\eta)}{d\eta} \ln \left| \frac{\eta+E}{\eta-E} \right| d\eta, \quad (3.34,b)$$

$$\eta_1 = 0, \quad \eta'_1 = E_g, \quad \eta_2 = E_g, \quad \eta'_2 = E_m, \quad \eta_3 = E_m, \quad \eta'_3 = \infty.$$

Основна інформація про структуру спектра визначається складовою $\vartheta_2(E)$, але кожне значення $\vartheta_2(E)$ залежить від значення всіх величин $\vartheta_1(E), \vartheta_2(E), \vartheta_3(E)$. В області прозорості $0 \leq E \leq E_g$, $\vartheta_1(E) \approx 0$ і немає чітко вираженої структури $r(E)$. В області $E_m \leq E \leq \infty$, $r(E)$ теж не має чітко визначеної структури. Наприклад, для типового напівпровідника ($E_g < 3$ eV) область $E_g \leq E \leq 8-10$ eV характеризується різкою структурою, зумовленою переходами із валентної зони в зону провідності. У другій області ($8-10 \text{ eV} \leq E \leq 16-20 \text{ eV}$) спостерігається швидкий спад відбивання. Середина цієї області відповідає максимуму функції

$$\widetilde{\text{Im}} \varepsilon^{-1}(E) = \frac{\varepsilon_2(E)}{\varepsilon_1^2(E) + \varepsilon_2^2(E)} = \frac{2nk}{(n^2 + k^2)^2}, \quad (3.35)$$

яка характеризує максимум електронних втрат на високочастотних коливаннях електронної “плазми”. В третій області ($E > 16-20$ еВ) відбивання трохи зростає за рахунок переходів із нижчої заповненої зони, яка розміщена під валентною зоною у вільну зону провідності, або із валентної зони в зону, що розміщена над зоною провідності. Слабо виражений пік в цій області має півширину до 5 еВ. При досить великих енергіях $\theta \approx -\pi$, а вираз для $r(E)$ задається асимптотичною залежністю $r(E) \approx CE^{-4}$.

Тверді тіла в області рентгенівських частот при $\omega \rightarrow \infty$ стають прозорими $k \rightarrow 0$ і $r \approx \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$. В області енергій $E \rightarrow 0$ користуються формулою $r(E) \approx \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$, де $n(\omega)$ беруть із експериментальних даних. В місці зшивання функція $\frac{dr(E)}{dE}$ повинна бути неперервною.

3.5. Зв'язок між показником заломлення та коефіцієнтом поглинання

Співвідношення Крамерса-Кроніга для n і k мають назву співвідношень у формі Толла-Мосса:

$$n(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{k\zeta}{\zeta^2 - \omega^2} d\zeta, \quad (3.36)$$

$$k(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{n(\zeta)}{\zeta^2 - \omega^2} d\zeta \quad (3.37)$$

або

$$n(\omega) - 1 = \frac{c}{\pi} \int_0^\infty \frac{\alpha(\zeta)}{\zeta^2 - \omega^2} d\zeta, \quad (3.38)$$

$$n(\alpha) - 1 = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{\alpha(\zeta)}{1 - \frac{\zeta^2}{\alpha^2}} d\zeta. \quad (3.39).$$

При $\omega \rightarrow 0$ ($\lambda \rightarrow \infty$) для граничного значення показника заломлення отримаємо

$$n_0 = \sqrt{\varepsilon_{cT}} \Rightarrow n_0 - 1 = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty \alpha(\lambda) d\lambda. \quad (3.40)$$

3.6. Дисперсія в провідному середовищі. Металічне поглинання

Розглянемо роль вільних електронів з класичної точки зору. Тоді вирази (3.8а) і (3.8б) з допущеннями, що серед ω_{0j} є і такі $\omega_e = 0$; $g_e = g$, $m_e = m$ – маса електрона:

$$n^2 - k^2 - 1 = -\frac{fNe^2}{\varepsilon_0 m} \frac{1}{\omega^2 + g^2} + \sum_j \frac{f_j Ne^2}{\varepsilon_0 m_j} \frac{\omega^2_{0j} - \omega^2}{(\omega^2_{0j} - \omega^2) + \omega^2 g^2_j}, \quad (3.41,а)$$

$$nk\omega = \frac{fNe^2}{\varepsilon_0 m} \frac{g}{\omega^2 + g^2} + \sum_j \frac{f_j Ne^2}{\varepsilon_0 m_j} \frac{\omega^2 g_j}{(\omega^2_{0j} - \omega^2)^2 + \omega^2 g^2_j}, \quad (3.41,б)$$

Якщо середовище містить вільні електрони, то статична провідність $\sigma_0 \neq 0$, і має місце потік електронів в стаціонарному полі. Розглянемо, який зміст має коефіцієнт загасання g у випадку стаціонарного руху $\left| \frac{d^2x}{dt^2} = 0 \right|$ і відсутності квазіупружних сил ($m\omega^2_0 = 0$). У цьому випадку рівняння руху матиме вигляд:

$$mg \frac{dx}{dt} = eE. \quad (3.42)$$

При сталому полі E швидкість електрона буде сталою якщо діє якась сила «тертя» $F_T = -mg \frac{dx}{dt}$. Із рівняння $\mu E = \frac{dx}{dt}$, де μ – рухливість, отримаємо, що

$$g = \frac{e}{m\mu} = \frac{1}{\tau}, \quad (3.43)$$

де τ – час релаксації швидкості електрона (час, за який при виключеному \vec{E} швидкість електрона зменшується в e раз і спадає по закону

$$\vec{v} = \vec{v}_0 e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (3.44)$$

ЛІТЕРАТУРА

1. Иродов И.Е. Волновые процессы. Основные законы. – М.: Высш. школа, 1999.
2. Ионушас К.К., Малинко В.Н. Курс физики, т. 2, ч.1.– Киев:КВВИУС, 1987.
3. Панов М.Ф., Соломонов А.Б. Физические основы фотоники. Лань Спб, 2018.
4. Бондарев Б.В., Калашников Н.П., Спириин Г.Г. Курс общей физики. Кн. 2 Электромагнетизм. Волновая оптика. Квантовая физика. – М.: Высш. школа, 2005. – 438 с.
5. Калитиевский Н.И. Волновая оптика. – Лань Спб, 2008. – 480 с.
6. Мосс Т., Баррел Г., Эллис Б. Полупроводниковая электроника. – М.: Мир, 1976. – 431 с.
7. Уханов Ю.И. Оптические свойства полупроводников. – М.: Наука, 1977. – 366 с.
8. Кычкин И.С., Суздалов И.И. Основы волновой и квантовой оптики. – М.: Высш. школа, 2005. – 316 с.

РОЗДІЛ 4. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ КВАНТОВОЇ ТЕОРІЇ ВЗАЄМОДІЇ СВІТЛА З РЕЧОВИНОЮ

Суть квантового (напівкласичного) підходу полягає в наступному: електромагнітне поле розглядається класично, а частинки, з якими воно взаємодіє, квантово-механічно. Це дає можливість правильно описати поглинання і вимушене (індуковане) випромінювання, але не дає правильного уявлення про спонтанне випромінювання. Однак, доповнення цього підходу феноменологічною теорією Енштейна дозволяє також вести коректний розгляд процесів спонтанного випромінювання.

4.1. Розділення електронних та коливальних координат молекул, кристалів і стекел в адіабатичному наближенні.

Першим етапом у визначенні природи відповідних смуг поглинання є розділення електронних і коливальних процесів. В кристалах і стеклах енергією оберտального руху можна знехтувати, а розділення рухів ядер і електронів здійснюється, використовуючи наближення Борна-Опенгеймера, оскільки маса електрона m значно менша маси атомних ядер M (адіабатичне наближення).

Коливальна енергія ядра $E_{кол}$ приблизно в 100 разів менша від кінетичної енергії електрона $E_{ел}$. Якщо частота $\omega_{ел}$ попадає у видиму чи УФ-області спектра, то $\omega_{кол}$ – у середню та ближню ІЧ-області спектра. Борн і Опенгеймер показали, що електронні, коливальні та обертальні рівні енергії молекули можна одержати як члени розкладу за степенями малого параметра $m/M \sim 10^{-4}$. По відношенню до параметра $(E_{кол}/E_{ел})^{\frac{1}{2}} \sim (m/M)^{\frac{1}{4}}$ електронна енергія буде нульового порядку, коливальна – другого, обертальна – четвертого порядку малості.

Рівняння Шредінгера для стаціонарних станів може записати у вигляді:

$$[\hat{T}_e(r) + \hat{T}_L(R) + V(r, R)]\Psi(r, R) = E\Psi(r, R), \quad (4.1)$$

де \hat{T}_e і \hat{T}_L – оператори кінетичної енергії руху електронів і коливань ядер, $V(r, R)$ – потенціальна енергія кулонівської взаємодії всіх електронів і ядер, координати електронів і ядер. При розв’язанні (4.1) одним із нульових наближень є адіабатичне наближення (використовується розклад по параметру $(m/M)^{\frac{1}{4}}$ при врахуванні того, що частоти ω_{el} на 1-2 порядки вищі частот $\omega_{кол}$). У цьому випадку розв’язок шукають у формі:

$$\Psi(r, R) = \Psi_e(r, R)\Psi_L(R), \quad (4.2)$$

де $\Psi(r, R)$ – швидкозмінна функція координати r і достатньо плавна функція координати R . Підставивши формулу (4.2) у (4.1), отримаємо:

$$\begin{aligned} \Psi_L(R)\hat{T}_e\Psi_e(r, R) + V(r, R)\Psi_e(r, R)\Psi_L(R) + \hat{T}_L\Psi_e(r, R)\Psi_L(R) = \\ = E\Psi_e(r, R)\Psi_L(R). \end{aligned} \quad (4.3)$$

Врахувавши адіабатичність, можна записати:

$$\hat{T}_L\Psi_e(r, R)\Psi_L(R) \approx \Psi_e(r, R)\hat{T}_L\Psi_L(R). \quad (4.4)$$

Поділимо (4.3) на $\Psi_e(r, R)\Psi_L(R)$ і знайдемо наближене рівняння:

$$\frac{1}{\Psi_e(r, R)}\hat{T}_e\Psi_e(r, R) + V(r, R) + \frac{1}{\Psi_L(R)}\hat{T}_L\Psi_L(R) \approx E. \quad (4.5)$$

У виразі (4.5) третій член зліва залежить тільки від R . Додавши і віднявши справа $E_e(R)$ одержуємо два незалежних рівняння:

$$[\hat{T}_e + V(r, R)]\Psi_e(r, R) = E_e(R)\Psi_e(r, R) \quad (4.6,а)$$

$$[\hat{T}_L + E_e(R)]\Psi_L(R) = E\Psi_L(R). \quad (4.6,б)$$

Рівняння Шредінгера (4.6,а) описує рух електронів при заданій конфігурації R закріплених ядер; $E_e(R)$ є спектром власних значень. У наближенні (4.4), коли нехтуємо членом адиабатичності $V_{eL}\Psi_e(r, R)\Psi_L(R)$ набір значень $E_e(R)$ відіграє роль потенціальної енергії $V_L(R)$.

Сумісний розв'язок рівнянь (4.6,а,б) дає тільки повну енергію системи, яку розділити на електронну та коливальну принципово неможливо. Тільки умовно повну енергію можна розбити на $E_e(R)$ та E_L . Слід мати на увазі, що при значній неадиабатичності розділення R і r неможливе, а домінуючу роль відіграють неоптичні переходи та вібронні процеси.

4.2. Заселеності електронних рівнів енергії (зон)

Оптичні властивості напівпровідників визначаються заселеностями n_i рівнів (зон) енергії E_i . Якщо n є повне число частинок одиниці об'єму, то для дискретного спектру значень енергії матимемо:

$$\sum_i n_i = n, \quad \sum_i \frac{n_i}{n} \equiv \sum_i \rho_i = 1. \quad (4.7)$$

Сукупність значень $\rho_i = n_i/n$, які визначають частку частинок на тому чи іншому рівні енергії, носить назву функції розподілу. Для суцільного спектру значень енергії отримаємо:

$$\rho(E)dE = \frac{dn(E)}{n}, \quad \int \rho(E)dE = 1, \quad (4.8)$$

де $dn(E)$ – число частинок з енергією в інтервалі значень від E до $E+dE$, а $\rho(E)$ – функція розподілу в суцільному спектрі.

При термодинамічній рівновазі імовірність $f(E)$ знайти електрон в стані з енергією E дорівнює:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{E - \phi}{kT}\right]}, \quad (4.9)$$

де φ – рівень Фермі, $f(E)$ – функція Фермі-Дірака, яка при $E - \varphi \gg kT$ переходить у класичну функцію Максвелла-Больцмана.

Якщо дискретний рівень вироджений і характеризується статистичною вагою g_γ (g_γ – число вироджених підрівнів), то при термодинамічній рівновазі отримаємо:

$$n_i = \sum_\gamma n_\gamma^i = \sum_\gamma g_\gamma f_\gamma(E_i). \quad (4.10)$$

Аналогічно отримаємо вираз для суцільного спектру:

$$n(E) = \sum_\gamma n_\gamma(E) = \sum_\gamma g_\gamma(E) f_\gamma(E), \quad (4.11)$$

де $g_\gamma(E)$ – густина станів у γ -зоні.

У формулі (4.10) мається на увазі, що різні зони (підзони) частково перекриваються. Для відношення заселеностей i - та j -енергетичних рівнів ($E_i > E_j$) у такому разі маємо:

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{g_i}{g_j} \exp\left(-\frac{E_i - E_j}{kT}\right). \quad (4.12)$$

При $T \rightarrow \infty$ заселеності рівнів пропорційні статистичним вагам.

Функції розподілу діляться на дві групи – рівноважні та нерівноважні.

Рівноважний розподіл має місце при термодинамічній рівновазі, а нерівноважний – при дії зовнішніх чинників (наприклад, світла). При термодинамічній рівновазі спостерігається детальна рівновага: число актів генерації дорівнює числу актів рекомбінації.

Нерівноважні функції розподілу бувають стаціонарними (незалежними від часу) та нестаціонарні.

У напівпровіднику концентрації електронів (n) і дірок (p) в основних (c - і v -зонах) тільки при термодинамічній рівновазі визначаються одним параметром – рівнем Фермі φ . Шоклі запропонував використовувати для концентрацій n і p ($n \neq n_0$; $p \neq p_0$; n_0 та p_0 – рівноважні концентрації) в кожній зоні так звані “квазірівні

Фермі” φ_n та φ_p . Параметри φ_n та φ_p для стандартних c - і v -зон (стандартні зони – $g(E) \sim \sqrt{E}$) вводяться умовами:

$$n = \int_{E_c}^{\infty} \tilde{f}_e(E) g_c(E) dE = N_c F_{1/2} \left(\frac{\varphi_n - E_c}{kT} \right), \quad (4.13a)$$

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} \tilde{f}_h(E) g_v(E) dE = N_v F_{1/2} \left(\frac{E_v - \varphi_p}{kT} \right), \quad (4.13b)$$

де $\tilde{f}_e(E)$, $\tilde{f}_h(E)$ – ймовірності знайти електрон чи дірку в стані з енергією E при нерівноважному розподілі, які при термодинамічній рівновазі перетворюються в $f(E)$ (4.9); N_c і N_v – ефективні густини станів у зонах, а $F_{1/2}(x)$ – інтеграли Фермі-Дірака.

4.3. Оператор взаємодії світла з речовиною

Для стаціонарних станів у твердих тілах гамільтоніан системи запишеться у вигляді:

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_e + \hat{H}_L + \hat{H}_{eL}, \quad (4.14)$$

де \hat{H}_e – залежить від координат електронів; \hat{H}_L – залежить від координат ґратки (ядер), \hat{H}_{eL} – враховує взаємодію електронів з ґраткою і залежить від координат електронів та ядер.

При наявності світла (електромагнітного поля) з’являються додаткові доданки: \hat{H}_R – залежать від координат поля, \hat{H}_{eR} та \hat{H}_{LR} – описують взаємодію поля з електронами та ґраткою. У напівкласичному наближенні тверде тіло (система 1) і поле (система 2) не розглядаються як єдина квантова система. При розгляді електронної енергетичної структури гамільтоніан системи 1 записується у вигляді:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{eR}, \quad (4.15)$$

де \hat{H}_0 – відповідає незбуреній частині; \hat{H}_{eR} – відповідає збуренню електронної підсистеми. При такому підході властивості поля будуть описуватися рівняннями Максвелла.

Розглянемо випадок, коли $\hat{H}_{eR}(t)$ залежить від часу (в інтервалі $0 \leq t \leq \tau$ між моментами включення і виключення) періодично:

$$\hat{H}_{eR}^{\pm}(t) = \hat{H}_{eR}^{\pm} e^{\pm i\omega t}. \quad (4.16)$$

Імовірність того, що при $t > \tau$ система знаходиться у деякому стаціонарному стані $\langle e|$ (до взаємодії вона описувалася початковим станом $|a\rangle$) у першому наближенні дорівнює:

$$w_{ba}^{\pm}(\tau) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^{\tau} \langle b | \hat{H}_{eR}^{\pm}(t) | a \rangle \exp(i\omega_{ba}t) dt \right|^2. \quad (4.17)$$

Із (4.16) і (4.17) випливає що:

$$w_{ba}^{\pm}(\tau) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle b | \hat{H}_{eR}^{\pm} | a \rangle|^2 \delta(\hbar\omega_{ba} \pm \hbar\omega)\tau, \quad (4.18)$$

а ймовірність переходу $a \rightarrow b$ визначається “золотим правилом Фермі”:

$$P_{ba}^{\pm} = \frac{w_{ba}^{\pm}(\tau)}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle b | \hat{H}_{eR}^{\pm} | a \rangle|^2 \delta(E_b - E_a \pm \hbar\omega), \quad (4.19)$$

де $\delta(x)$ – дельта-функція Дірака; знаки “+” і “–” відповідають знакам в експоненціальному множнику (4.16).

Величина P_{ba}^{\pm} не залежить від часу, має розмірність (сек^{-1}), може виражатись великими числами і є коефіцієнтом пропорційності, який визначає швидкість зміни $w_{ba}^{\pm}(\tau)$ з часом. Співвідношення (4.19) одержано для неперервного спектру (характерного для напівпровідників). Згідно формули (4.19) імовірність переходу відмінна від нуля лише при $E_b - E_a \pm \hbar\omega = 0$.

Отже, при збуренні $\hat{H}_{eR}^+ e^{i\omega t}$ тверде тіло (система 1) втрачає енергію $\hbar\omega$, оскільки $E_b = E_a - \hbar\omega$; а при збуренні $\hat{H}_{eR}^- e^{-i\omega t}$ система дістає енергію $\hbar\omega$, тому що $E_b = E_a + \hbar\omega$. Ці зміни відбуваються за рахунок енергії системи 2 (поля). Якщо у початковому стані $|a\rangle$ система 1 мала енергію E_a , то P_{ba}^+ визначає імовірність переходу $a \rightarrow b$ з висиланням кванта $\hbar\omega$, а P_{ba}^- – перехід з вбиранням кванта $\hbar\omega$.

Розглянемо докладніше оператори $\hat{H}_{eR}(t)$ та $\hat{H}_{LR}(t)$ при наближенні Борна-Оппенгеймера. В області перекриття електронних і коливних частот можливі і вібронні процеси, які необхідно описувати збуренням $\hat{H}_{eLR}(t)$.

Взаємодія безспінової частинки з імпульсом \vec{p} , масою M і зарядом e з електромагнітним полем, описується векторним потенціалом \vec{A} , визначається оператором:

$$\hat{H}(t) = -\frac{e}{M} \vec{A} \hat{p} + \frac{e^2}{2M} \vec{A}^2. \quad (4.20)$$

Оскільки $\hat{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$, тому для взаємодії електрона (заряд «-e») з електромагнітною хвилею маємо:

$$\hat{H}_{eR}(\vec{r}, t) = -\frac{e}{m} \vec{A}(\vec{r}, t) \hat{p} = -\frac{ie\hbar}{m} \vec{A}(\vec{r}, t) \vec{\nabla}. \quad (4.21)$$

Із рівнянь Максвелла для провідного середовища випливає, що для векторного потенціалу \vec{A} є розв'язки у вигляді векторної плоскої хвилі:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = 2\vec{A}_0 e^{i(\vec{q}\vec{r} - \omega t)}, \quad (4.22)$$

де $2\vec{A}_0$ – сталий комплексний вектор, який визначає як інтенсивність, так і поляризацію, \vec{q} – хвильовий вектор, $\vec{A}_0 \perp \vec{q}$. Фізичним розв'язкам відповідає дійсна частина \vec{A} виразу (4.22):

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \vec{A}_0 e^{i\vec{q}\vec{r}} e^{-i\omega t} + \vec{A}_0^* e^{-i\vec{q}\vec{r}} e^{i\omega t}. \quad (4.23)$$

Слід зазначити, що під дією збурення має місце як поглинання, так і вимушене випромінювання.

4.4. Мультипольні переходи. Правила відбору

При дійсному значенні \vec{A}_0 хвилі з векторним потенціалом (4.22) відповідає плоска електромагнітна хвиля:

$$\vec{E} = 2\vec{A}_0 \omega \sin(\omega t - \vec{q}\vec{r}) = \vec{E}_0 \sin(\omega t - \vec{q}\vec{r}), \quad (4.24)$$

оскільки

$$\vec{E} = -\frac{\partial \vec{A}(\vec{r}, t)}{\partial t}. \quad (4.25)$$

Оператори \hat{H}_{eR} можна записати у вигляді:

$$\hat{H}_{eR}(\vec{r}, t) = \hat{H}_{eR}(\vec{r}) e^{-i\omega t} - \hat{H}_{eR}^*(\vec{r}) e^{i\omega t}, \quad (4.26)$$

причому

$$\hat{H}_{eR}(\vec{r}, t) \equiv \hat{H}_{eR} = -\frac{ie\hbar}{m} \vec{A}(\vec{r}) \vec{\nabla}, \quad (4.27)$$

$$\vec{A}(\vec{r}) = \vec{A}_0 e^{i\vec{q}\vec{r}} = \frac{\vec{E}_0}{2\omega} e^{i\vec{q}\vec{r}} \equiv \frac{E_0 \vec{e}_0}{2\omega} e^{i\vec{q}\vec{r}}, \quad (4.28)$$

де \vec{e}_0 – одиничний вектор, який характеризує поляризацію хвилі.

Отже,

$$\hat{H}_{eR} = -\frac{ie\hbar E_0}{2m\omega} e^{i\vec{q}\vec{r}} \vec{e}_0 \vec{\nabla} \quad (4.29)$$

і для матричного елемента, який характеризує імовірність поглинання чи вимушеного випромінювання одержуємо:

$$\langle b | \hat{H}_{eR} | a \rangle = -\frac{ie\hbar E_0}{2m\omega} \int \Psi_b^*(\vec{r}) e^{i\vec{q}\vec{r}} \vec{e}_0 \vec{\nabla} \Psi_a(\vec{r}) d\tau_{\vec{r}}, \quad (4.30)$$

де інтегрування ведеться по всій області зміни координат електрона \vec{r} .

Для атомних систем хвильові функції дискретних (локалізованих) станів замінені тільки у певній області, причому $|\vec{q}\vec{r}| \ll 1$, тому $e^{i\vec{q}\vec{r}}$ розкладемо в ряд:

$$e^{i\vec{q}\vec{r}} \approx 1 + i\vec{q}\vec{r} + \left(\frac{\vec{q}\vec{r}}{2}\right)^2 + \dots \quad (4.31)$$

Зберігши два члени розкладу в (4.31) маємо:

$$\langle b | \hat{H}_{eR} | a \rangle \approx -\frac{i e \hbar E_0}{2m\omega} \langle b | \vec{e}_0 \vec{\nabla} | a \rangle + \frac{e \hbar E_0}{2m\omega} \langle b | \vec{e}_0 (\vec{q}\vec{r}) \nabla | a \rangle. \quad (4.32)$$

Вираз (4.32) можна записати ще й у вигляді:

$$\langle b | \hat{H}_{eR} | a \rangle \approx -\frac{i e E_0}{2} \langle b | \vec{e}_0 \vec{r} | a \rangle + \frac{i e \vec{E}_0}{2m\omega} \langle b | \vec{e}_0 (\vec{q}\vec{r}) \vec{p} | a \rangle. \quad (4.33)$$

Врахуємо вирази для дипольного моменту $\vec{D} = -e\vec{r}$, тензора квадрупольного моменту Q та моменту кількості руху $\vec{j} = [\vec{r}\vec{p}]$ і зробимо у другому доданку (4.33) таке перетворення:

$$(\vec{q}\vec{r}) \frac{\vec{p}}{m} = (\vec{q}\vec{r}) \frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \{(\vec{q}\vec{r})\vec{r}\} - \frac{1}{2} \left[\vec{q} \left[\vec{r} \frac{d\vec{r}}{dt} \right] \right]. \quad (4.34)$$

Якщо врахувати, що $\vec{q}Q = -3e(\vec{q}\vec{r})\vec{r}$, де

$$Q = -3e \begin{vmatrix} x^2 & xy & xz \\ yx & y^2 & yz \\ zx & zy & z^2 \end{vmatrix}, \quad (4.35)$$

а магнітний момент \vec{M} зв'язаний з механічним моментом J як $\vec{M} = -\frac{\mu_0 e}{2m} gJ$, де g множник Ланде (g -фактор), то вираз (4.33) запишеться у формі:

$$\langle b | \hat{H}_{eR} | a \rangle \approx -\frac{i E_0}{2} \vec{e}_0 \vec{D}_{ba} + \frac{E_0}{12} \langle b | \vec{e}_0 (\vec{q}Q) | a \rangle + \frac{i E_0}{2\omega \mu_0 g} \langle b | \vec{e}_0 (\vec{q}\vec{M}) | a \rangle, \quad (4.36)$$

де $\vec{D}_{ba} = -e\langle b|\vec{r}|a\rangle$.

Перший доданок у виразі (4.36) при переходах $a \leftrightarrow b$ зв'язаний зі зміною дипольного моменту. Такі процеси, де не враховується зміна фази $\vec{q}\vec{r}$ у межах локалізації системи називається дипольним поглинанням. Врахування зміни фази $\vec{q}\vec{r}$ у першому наближенні приводить до появи електричних квадрупольних та магнітних дипольних процесів, які зв'язані зі змінами Q і M . При врахуванні наступного доданка у (4.31) можна одержати вищі порядки мультипольних переходів (електричні октупольні та магнітні квадрупольні), причому при $\vec{D}_{ba} \neq 0$ вони є домінуючими.

Рівність нулеві чи відмінність від нуля матричного елемента (4.36) встановлюється **правилами відбору**. Оператор дипольних переходів $\vec{e}_0\vec{r}$ є непарним, тому матричні елементи \vec{r}_{ba} ($\vec{D}_{ba} = -e\vec{r}_{ba}$) однакової парності зникають.

Правило Лапорта: переходи між станами з хвильовими функціями однакової парності заборонені.

Висновки: при дійсних \vec{e}_0 (лінійна поляризація) дозволені є переходи, які задовільняють правилам (для одноелектронних атомів – H, K, Na):

$$\Delta l = \pm 1; \quad m'_s = m_s; \quad \Delta m_l = 0, \quad (4.37),$$

l, m_l – квантові числа, які визначають квадрат моменту кількості руху і його проекцію на задану вісь; m_s – спінове квантове число.

При $\vec{e}_0 = \vec{x}_0 \pm i\vec{y}_0$ (права циркулярна поляризація береться зі знаком (+), ліва – зі знаком (-)), $\Delta m_l = \pm 1$.

Для складного атома з LS -зв'язками (спінові ефекти неістотні) справедливі для дипольних переходів такі висновки:

- 1) Парність змінюється.
- 2) Зміна конфігурації задовольняє умові $\Delta \sum_i l_i = \pm 1$.
- 3) $\Delta M_s = 0$;
- 4) $\Delta L = 0, \pm 1$.
- 5) $\Delta J = 0, \pm 1$.

6) $\Delta M=0, \pm 1$.

7) Перехід $J=0 \rightarrow J=a$ строго заборонений.

Правила 1, 5, 6, 7 справедливі при довільних зв'язках. Парність стану визначається парністю числа $\sum_i l_i$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пахомов И.И., Хорохоров А.М. Квантовая теория излучения, взаимодействие излучения с веществом. – М.: Изд. МВТУ им. Баумана, 2010. – 36 с.
2. Лоудон Р. Квантовая теория света. – М.: Мир, 1976.
3. Соколов А. И. Взаимодействие оптического излучения с веществом. Спб.: Лэти, 2011.
4. Стафеев С.К., Боярский К.К., Башнина Г.А. Основы оптики. – Спб.: Питер, 2006. – 336 с.
5. Кичкин И.С., Суздалов И.И. Основы волновой и квантовой оптики. – М.: Высш. школа, 2005. -316 с.
6. Агеева О.С., Строганова Т.Н., Чемезова К.С. Элементы квантовой механики и физики твердого тела: Учебное пособие. – Тюмень, -ТюмГНГУ, 2009. – 135 с.

РОЗДІЛ 5. КВАЗІЕЛЕКТРОННІ МЕХАНІЗМИ ПОГЛИНАННЯ В КРИСТАЛАХ

5.1. Енергетична структура і закономірності залежності поглинання від енергії

Перерахуємо типи електронів в напівпровідниках в залежності від їх ролі в частотній дисперсії:

- 1) електрони внутрішніх оболонок з енергіями, які відповідають зонам, що знаходяться глибше, ніж валентна зона E_v ;
- 2) електрони валентної зони E_v ;
- 3) вільні електрони у зоні провідності E_c і дирки у валентній зоні E_v ;
- 4) електрони, зв'язані з домішковими центрами в об'ємі напівпровідника;
- 5) електрони, зв'язані з локальними дефектами в кристалах та флуктуаціями потенціалу в стеклах;
- б) електрони, зв'язані з поверхневими станами різної природи.

Розрізняють такі механізми поглинання у напівпровідниках:

1. Власне (фундаментальне, основне) поглинання в області $h\nu > E_g$, яке супроводжується переходами із валентної зони E_v в зону провідності E_c через заборонену зону в кристалах або псевдозаборонену щілину в стеклах. Дослідження ведуться по спектрам відбивання $R(h\nu)$.

2. Поглинання з переходами з більш глибоких зон, чим валентна зона E_v і спостерігається в далекій УФ-області в області частот плазмових коливань. Дослідження ведуться по спектрам відбивання $R(h\nu)$.

3. Поглинання в області довгохвильового краю власного поглинання $h\nu \approx E_g$, яке супроводжується екситонними, електрон-фононними, електрон-електронними процесами, переходами між локалізованими та нелокалізованими станами.

4. Селективне поглинання на вільних носіях, яке супроводжується переходами між дірковими та електронними підзонами (без переходу через E_g).

5. Неселективне поглинання на вільних носіях без переходу в інші підзони.

6. Домішкове поглинання.

7. Поглинання з участю станів, утворених дефектами в кристалах, та при переходах між локалізованими електронними флукуаційними станами в стеклах; поглинання з участю поверхневих станів.

Структура спектрів поглинання (уявна частина $\tilde{\epsilon}$) визначається трьома факторами:

а) особливостями енергетичної залежності густини станів і конкретними законами дисперсії $E(\vec{k})$, що зв'язано з енергетичною структурою;

б) оптичними правилами відбору, які зумовлені симетрією кристалів і структурою ближнього порядку в стеклах;

в) статистичною заселеністю енергетичних зон і рівнів електронами.

5.2. Формула Кубо–Грінвуда

Провідність (в оптичному діапазоні) і поглинання світла зв'язані між собою:

$$\alpha(\omega)cn(\omega)\epsilon_0 = \sigma(\omega). \quad (5.1)$$

Для випадку неселективного поглинання на вільних носіях в ПЧ-області спектру (металічне поглинання) $\alpha(\omega)$ визначається провідністю за допомогою класичної формули Друде:

$$\alpha(\omega)cn(\omega)\epsilon_0 = \sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1+\omega^2\tau^2} = \frac{Ne^2\tau}{m(1+\omega^2\tau^2)}, \quad (5.2)$$

де τ – час релаксації, $n(\omega)$ – показник заломлення; N – концентрація вільних носіїв.

Розв'язуючи задачу про відгук квантово-механічної системи на збурення (4.29) з послідовним врахуванням статистики електронів методом одноелектронних матриць густини, Харрісон записує одноелектронне наближення формули Кубо–Грінвуда:

$$\sigma_{ij} = \frac{\pi e^2 \hbar^2}{m^2 \omega \Omega} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} f(E_{\vec{k}}) [1 - f(E_{\vec{k}'})] \times [-\langle \psi_{\vec{k}} | \nabla_i | \psi_{\vec{k}'} \rangle \langle \psi_{\vec{k}'} | \nabla_j | \psi_{\vec{k}} \rangle] \times \\ \times [\delta(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}'} - \hbar\omega) - \delta(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}'} + \hbar\omega)], \quad (5.3)$$

де $E_{\vec{k}}$ – енергія стану з хвильовою функцією $\psi_{\vec{k}}$, $f(E_{\vec{k}})$ – функція Фермі–Діарка, Ω – нормувальний об'єм (об'єм системи).

Додатній внесок у провідність отримується при поглинанні фотона ($E_{\vec{k}} = E_{\vec{k}'} + \hbar\omega$), від'ємний внесок – при випромінюванні фотона ($E_{\vec{k}} = E_{\vec{k}'} - \hbar\omega$).

5.3. Зведена та комбінована міжзонна густина станів

Повне число станів $N(\varepsilon)$ з енергією $E(\vec{k}) \leq \varepsilon$ для кристалу одиничного об'єму дорівнює:

$$N(\varepsilon) = \frac{M}{(2\pi)^3} \int S[\varepsilon - E(\vec{k})] d\tau_{\vec{k}}, \quad (5.4)$$

де $S[x]$ – східчаста функція Хевісайда, M – число еквівалентних поверхонь (наприклад, еліпсоїдів) у зоні Брілюена, $S[x \geq 0] = 1$; $S[x < 0] = 0$. Оскільки

$$\delta(x) = \frac{\partial S[x]}{\partial x}, \quad g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{\partial N(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} d\varepsilon, \quad (5.5)$$

то число енергетичних станів від ε до $\varepsilon + d\varepsilon$:

$$g(\varepsilon) d\varepsilon = d\varepsilon \frac{M}{(2\pi)^3} \int \delta[E(\vec{k}) - \varepsilon] d\tau_{\vec{k}}. \quad (5.6)$$

Вираз (5.6) практично співпадає з відомим визначенням густини станів через інтеграл по ізоенергетичній поверхні:

$$g(\varepsilon)d\varepsilon = d\varepsilon \frac{M}{(2\pi)^3} \int \frac{dS_{\vec{k}}}{|\nabla_{\vec{k}}E(\vec{k})|}. \quad (5.7)$$

У випадку прямих переходів при збереженні квазіімпульсу ($\vec{k}_2 \approx \vec{k}_1$) для знаходження повної (інтегральної) імовірності переходів $j \rightarrow i$ з станів з енергіями $E_j(\vec{k})$ в стани з $E_i(\vec{k})$ (нехтуємо залежністю H_{ij} від \vec{k}) представляє інтерес зведена міжзонна густина станів:

$$D_{ij}(E) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \delta[E_i(\vec{k}) - E_j(\vec{k}) - h\nu] d\tau_{\vec{k}}. \quad (5.8)$$

Вираз (5.8) ще називається густиною парних станів, оскільки при введені зведеного закону дисперсії $E_{ij}(\vec{k}) + E_i(0) - E_j(0) = E_i(\vec{k}) - E_j(\vec{k}) = h\nu$ при розрахунках враховується, що $\varepsilon = h\nu - E_i(0) + E_j(0)$ і $E(\vec{k}) = E_{ij}(\vec{k})$. Вираз (5.8) застосовується при дослідженні енергетичної структури по спектрах відбивання.

При переходах $j, \vec{k} \rightarrow i, \vec{k}'$ без збереження квазіімпульса ($\vec{k} \neq \vec{k}'$) при участі фононів користуються комбінованою міжзонною густиною станів:

$$\tilde{D}_{ij}(E) = \frac{1}{(2\pi)^3} \delta[E_i(\vec{k}') - E_j(\vec{k}) - h\nu] d\tau_{\vec{k}} d\tau_{\vec{k}'}. \quad (5.9)$$

Вираз (5.9) можна записати як:

$$\begin{aligned} \tilde{D}_{ij}(E) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{d\tau_{\vec{k}'}}{|\nabla_{\vec{k}'}E_i(\vec{k}')|} g_i(\varepsilon'_i - h\nu) d\varepsilon'_i = \\ &= \int g_j(\varepsilon' - h\nu) g_i(\varepsilon') d\varepsilon' = \int g_j(\varepsilon) g_i(\varepsilon + d\varepsilon) d\varepsilon, \end{aligned} \quad (5.10)$$

де $\varepsilon' = \varepsilon + h\nu$.

Таким чином, $\tilde{D}_{ij}(E)$ визначається інтегралом від добутку зонних густин станів. Величина $\tilde{D}_{ij}(E)$ використовується для аналізу оптичних спектрів стекел та спектрів фотоемісії кристалів.

5.4. Елементи теорії міжпідзонного поглинання

Розглянемо переходи між двома підзонами валентної зони з такими законами дисперсії:

$$E_j(\vec{k}) = E_j(0) - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\gamma} \frac{k_{\gamma}^2}{m_{j\gamma}}, E_i(\vec{k}) = E_i(0) - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\gamma} \frac{k_{\gamma}^2}{m_{i\gamma}}, (\gamma=1,2,3). \quad (5.11)$$

Оскільки вершини підзони співпадають і знаходяться у точці $\vec{k}=0$, то

$$E_i(\vec{k}) - E_j(\vec{k}) = E_i(0) - E_j(0) + \frac{\hbar^2}{2} (a - 1) \sum_{\gamma} \frac{k_{\gamma}^2}{m_{i\gamma}}, \quad (5.12)$$

де $a = m_{i\gamma}/m_{j\gamma}$.

Знайдемо вираз для коефіцієнта поглинання $\alpha_{ij}(h\nu)$ для цього випадку. Згадаємо вираз, що описує поглинання блохівськими електронами:

$$\alpha_{ij}(h\nu) = \frac{e^2 h}{4\pi^2 c m^2 n \epsilon_0 h\nu} \int [f_j^e(\vec{k}) f_i^h(\vec{k}) - f_i^e(\vec{k}) f_j^h(\vec{k})] \times \\ \times |\vec{e}_0 \vec{P}_{ij}(\vec{k})| \delta[E_i(\vec{k}) - E_j(\vec{k}) - h\nu] d\tau_{\vec{k}}, \quad (5.13)$$

де $f_i^e(\vec{k}), f_j^h(\vec{k})$ – імовірність того, що стан $|i, \vec{k}\rangle$ зайнятий електроном або діркою (вільний); $|\vec{e}_0 \vec{P}_{ij}(\vec{k})| = i\hbar \frac{(2\pi)^3}{\Omega_0} \int U_{ik}^*(\vec{r}) \vec{e}_0 \nabla_{ij}(\vec{r}) d\tau_{\vec{r}}$ – матричний елемент прямого переходу; \vec{e}_0 – одиничний вектор, що характеризує поляризацію хвилі, U_{ik}^* – амплітуда блохівської функції ($\psi_{ik}(r) = U_{i\vec{k}}(r) e^{i\vec{k}r}$).

Розглянемо як цей вираз модифікується при міжпідзонних переходах:

$$\alpha'_{ij}(h\nu) = \frac{An_{hi} \exp[(h\nu - \Delta_{coE})/(1-a)\theta]}{N_{vi} h\nu} \int |\vec{e}_0 \vec{P}_{ij}(\vec{k})|^2 \delta[E_i(\vec{k}) - E_j(\vec{k}) - h\nu] d\tau_{\vec{k}} \quad (5.14)$$

де $A = \frac{e^2 h}{4\pi^2 c m^2 n \epsilon_0}$, $N_{vi} = 2 \left(\frac{2\pi m_{ig} \theta}{h^2} \right)^{3/2}$ – ефективна густина станів у зоні, $m_{ig} = (m_{i1} m_{i2} m_{i3})^{1/3}$ – ефективна маса. Оскільки $f_j^e \approx 1$, то функція розподілу буде:

$$f_i^h(\vec{k}) = \frac{n_{hi}}{N_{vi}} \exp \left[\frac{h\nu - E_i(0) + E_j(0)}{(1-a)\theta} \right]. \quad (5.15)$$

Якщо допустити, що відаль між зонами при $\vec{k}=0$ визначається спін-орбітальним розщепленням $\Delta_{co}E$ і виконується умова $E_i(0) - E_j(0) = \Delta_{co} \gg \theta$ (нехтуємо індукованим випромінюванням), то отримуємо (5.14). Якщо поглинання має місце тільки в околі центра зони Бріллюена (рис.5.1), то розкладемо $|\vec{e}_0 P_{ij}(\vec{k})|^2$ в ряд біля точки $\vec{k}=0$:

$$\vec{e}_0 \vec{P}_{ij}(\vec{k}) = \vec{e}_0 \vec{P}_{ij}(0) + \vec{k} \left(\frac{\partial}{\partial \vec{k}} \vec{e}_0 \vec{P}_{ij}(\vec{k}) \right)_{\vec{k}=0} + \dots \quad (5.16)$$

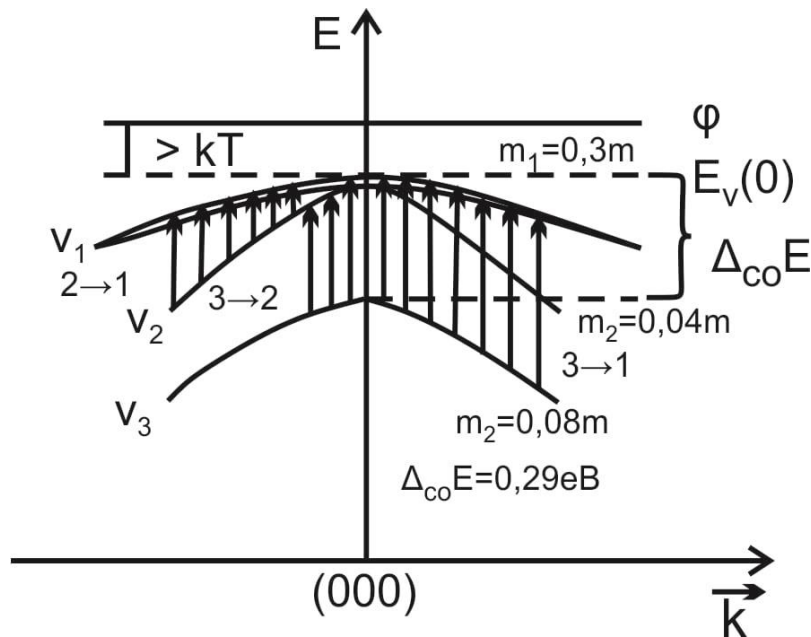


Рис. 5.1. Схематичне зображення енергетичних підзон в області вершини валентної зони германію:

ϕ – рівень Фермі у випадку класичної статистики

Тому, розрізняють два типи прямих (дипольно-дозволених) переходів:

- прямі “дозволені” переходи ($\vec{e}_0 P_{ij}(0) \neq 0$ і решта членів розкладу неістотні);
- прямі “забороненні” переходи і при розрахунках слід користуватися величинами порядку \vec{k} згідно (5.16).

У такому випадку для прямих “дозволених” переходів:

$$\alpha_{ij}(h\nu) \approx \frac{n_{hi} e^2 \hbar \pi D(h\nu - \Delta_{co} E)}{N_{vi} c m^2 n \epsilon_0 h \nu} |\vec{e}_0 \vec{P}_{ij}(0)|^2 \exp \left[\frac{h\nu - \Delta_{co} E}{(1-a)\theta} \right] \quad (5.17)$$

де

$$D(h\nu - \Delta_{co} E) = \frac{8\pi\sqrt{2}}{\hbar^3} m_{ig}^{3/2} \left[\frac{h\nu - \Delta_{co} E}{(a-1)^3} \right]^{1/2}. \quad (5.18)$$

Вирази (5.17) і (5.18) показують, в якій області спектру матиме місце поглинання. При $a = \frac{m_{i\gamma}}{m_{j\gamma}} > 1$ поглинання можливе в області $h\nu > \Delta_{co} E$: спочатку зростає по закону $\sqrt{h\nu - \Delta_{co} E}$, а при $h\nu > h\nu_{max}$ спадає по експоненціальному закону $\exp \left[\frac{h\nu - \Delta_{co} E}{(1-a)\theta} \right]$. Випадок $a > 1$ відповідає поглинанню $\alpha_{13}(h\nu)$ (рис.5.1), а $a < 1 - \alpha_{23}(h\nu)$. Відповідні смуги поглинання асиметричні.

У випадку прямих “заборонених” переходів матимемо:

$$\alpha'_{ij}(h\nu) \approx \left| \frac{\partial}{\partial \vec{k}} \vec{e}_0 \vec{P}_{ij}(\vec{k}) \right|_{\vec{k}=0}^2. \quad (5.19)$$

Цікавим випадком є той, коли підзони стикаються в т. $\vec{k} = 0$ (v_1 і v_2 на рис.5.1). Тоді $E_i(0) - E_j(0) = \Delta_{co} E = 0$, а вирази для $\alpha_{ij}(h\nu)$ значно спрощуються. При вивченні міжпідзонного поглинання можуть проявлятися \vec{k} -лінійності законів дисперсії.

5.5. Внутрішньозонне поглинання на вільних носіях заряду. Сприйнятливість носіїв та інфрачервоне відбивання

Розглянемо поглинання при електронних переходах всередині однієї зони (підзони). Вільні носії заряду (електрони і дірки частково заповнених енергетичних зон) здатні прискорюватися під дією як завгодно малих електричних полів. З точки зору класичної теорії таке поглинання має місце при наявності загасання і $\alpha \sim \lambda^2$ (називається “металічним поглинанням” або “ефектом вільних носіїв”). Слід зазначити, що в спектрах поглинання немає такої чіткої смугастої структури як міжпідзонне поглинання.

Внутрішньозонне поглинання можливе тільки при непрямих переходах (в зоні (підзоні) немає станів з однаковим \vec{k}). В дипольному наближенні для здійснення непрямих внутрішньозонних переходів крім збурення $\hat{H}_{eR} = -\frac{ie\hbar E_0}{2m\omega} \vec{e}_0 \vec{\nabla}$ потрібно враховувати електрон-фононну взаємодію \hat{H}_{eL} (рис. 5.2).

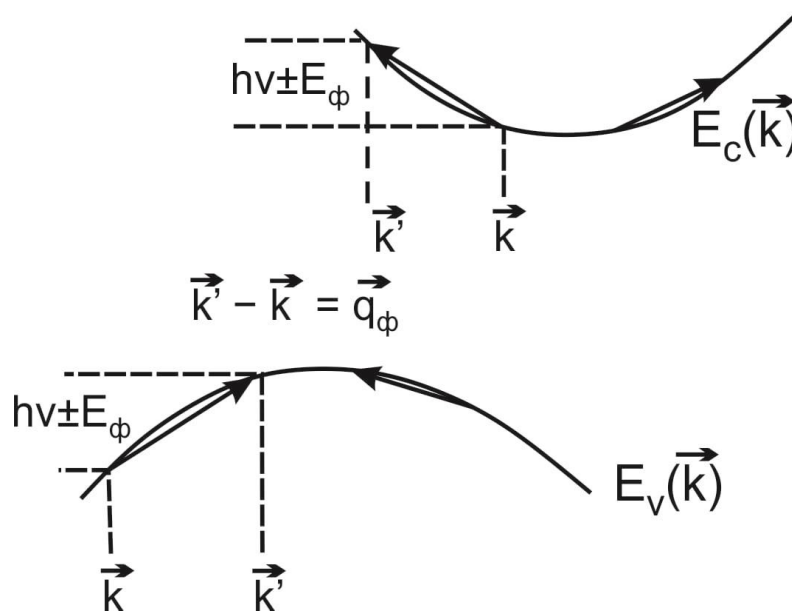


Рис. 5.2. Внутрішньозонні непрямі електронні переходи в С- і V - зонах

Одночасне виконання законів збереження стає можливим завдяки імпульсу \vec{q}_ϕ і енергії фонона E_ϕ :

$$E(\vec{k}') - E(\vec{k}) = \hbar\nu \pm E_\phi, \quad \vec{k}' - \vec{k} = \vec{q}_\phi. \quad (5.20)$$

Отже, необхідність врахування загасання згідно класичної теорії, з точки зору квантової механіки еквівалентна необхідності врахування електрон-фононної взаємодії.

Розглянемо наступні види внутрішньозонного поглинання:

1. Внутрішньозонне поглинання при взаємодії з акустичними фононами:

$$\alpha(\hbar\nu) \approx N(m^*)^{1/2} \frac{F_L^2 \theta}{\rho c_L^2} (\hbar\nu)^{-1.5} F\left(\frac{\hbar\nu}{2\theta}\right), \quad (5.21)$$

де F_L – деформаційний потенціал, ρ – густина кристалу, c_L – швидкість звуку, $F\left(\frac{\hbar\nu}{2\theta} \gg 1\right) \approx 1$.

2. Внутрішньозонне поглинання при взаємодії з оптичними фононами (розсіювання на полярних коливаннях) у наближенні $\frac{\hbar\nu - \hbar\omega_L}{2\theta} \gg 1$:

$$\alpha(\hbar\nu) \approx \frac{N}{m^*} (\hbar\nu)^{-2.5} \hbar\omega_L \frac{e^{2z} + 1}{e^{2z} - 1}, \quad (5.22)$$

де $z = \hbar\omega_L / 2\theta$, $\hbar\omega_L$ – енергія оптичного фонона.

3. Внутрішньозонне поглинання при розсіюванні на заряджених центрах:

$$\alpha(\hbar\nu) \approx (\hbar\nu)^{-3}. \quad (5.23)$$

Дослідження залежностей $\alpha = f(\hbar\nu)$ можуть бути використані при визначенні ефективних мас носіїв:

а) При невисоких концентраціях носіїв в ІЧ-області для напівпровідників виконується умова: $\sigma^2 \ll \omega^2 \varepsilon^2 \varepsilon_0^2$, $n^2 \approx \varepsilon$, $k^2 \approx \frac{\sigma^2}{4\omega^2 \varepsilon \varepsilon_0^2}$ і вільні носії заряду впливають через σ (провідність) на α (або

k), але не впливають на n (показник заломлення), а тому вільні носії не вносять внесок у загальну сприйнятливість $\chi = \varepsilon - 1$.

б) При високих концентраціях носіїв (особливо у невідроджених напівпровідниках) величина σ впливає як на k , так і на n . Сприйнятливість χ_c (вільних носіїв) з урахуванням загасання при накладеному зовнішньому полі $\vec{E} = \vec{E}_0 \sin \omega t$ найпростіше можна оцінити з рівняння Друде-Зенера:

$$\frac{d\vec{v}}{dt} + \frac{\vec{v}}{\tau} = \frac{e\vec{E}_0}{m^*} \sin \omega t, \quad (5.24)$$

де $\tau = 1/g$ – час релаксації електронів при зіткненнях.

При цьому струм $\vec{j} = N_c e \vec{v}$ визначатиметься за формулою

$$\vec{j} = \sigma_c \vec{E} + \chi_c \varepsilon_0 \frac{d\vec{E}}{dt}, \quad (5.25)$$

де

$$\sigma_c = \frac{N_c e^2 \tau}{m^* (1 + \omega^2 \tau^2)}, \quad (5.26)$$

$$\chi_c = - \frac{N_c e^2}{m^* \varepsilon_0 \omega^2 (1 + \frac{1}{\omega^2 \tau^2})}. \quad (5.27)$$

Якщо замінити $\frac{1}{m^*}$ на $\frac{1}{m_{\text{опт}}^*}$, то χ_c має безпосередній зв'язок з законом дисперсії $E(\vec{k})$ зони.

Розглянемо як впливають вільні носії заряду на відбивну здатність поверхні при малих загасаннях ($g \rightarrow 0$, $\tau \rightarrow \infty$). Тоді діелектрична проникливість без носіїв струму ε_L вважається сталою:

$$\varepsilon_1(\omega) \approx \varepsilon_L \left(1 - \frac{N_c e^2}{m_{\text{опт}}^* \varepsilon_0 \omega^2} \right) = \varepsilon_L \left(1 - \frac{\omega_{pc}^2}{\omega^2} \right), \quad (5.28)$$

де $\omega_{pc}^2 = \frac{N_c e^2}{m_{\text{опт}}^* \varepsilon_0 \sqrt{\varepsilon_L}}$ – плазмова частота, при якій ε_1 змінює знак.

Рівність $\varepsilon_1 = 0$ при $\omega = \omega_{pc}$ визначає частоту переходу від пропускання до повного відбивання електромагнітної хвилі

середовищем. Залежність відбивної здатності вільних носіїв в області плазмової частоти ω_{pc} наведена на рис. 5.3.

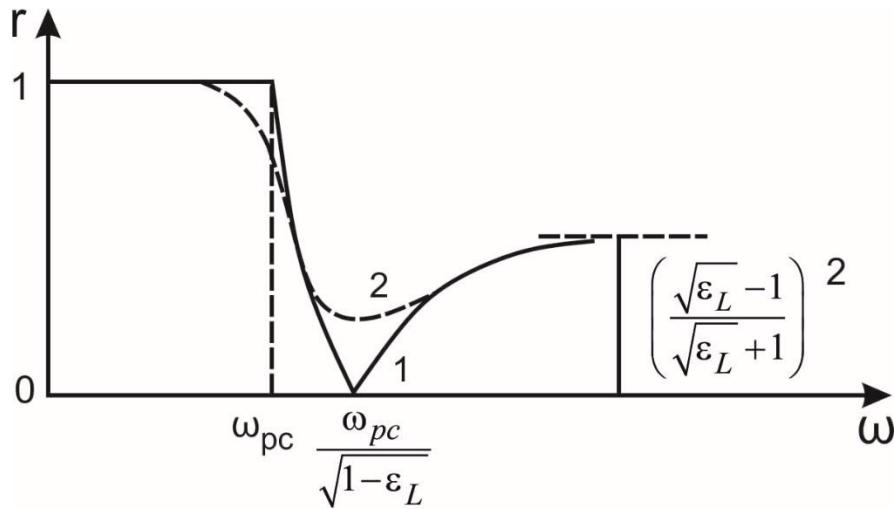


Рис. 5.3. Відбивна здатність в області плазмової частоти ω_{pc} без загасання (крива 1) та з невеликим загасанням (крива 2)

5.6. Поглинання електронів в локалізованих станах

В області енергій $h\nu > E_g$ в кристалах може мати місце поглинання, зумовлене фотоіонізацією або збудженням домішок і дефектів структури. Локалізовані центри характеризуються неглибокими енергетичними рівнями, які звичайно термічно іонізовані при кімнатній температурі, та глибокими рівнями домішок та дефектів, ймовірність термічної іонізації яких при кімнатній температурі мала.

Загальною рисою локалізованих станів різної природи є експоненціальний спад хвильової функції в просторі біля центра локалізації, тобто електронний локалізований стан характеризується певним параметром γ , таким, що величина $1/2\gamma$ дорівнює віддалі, на якій імовірність знаходження електрона зменшується в e раз.

Спектр поглинання при переходах з локалізованих станів у нелокалізовані повинен мати вигляд порівняно широкої смуги з максимумом при енергії:

$$h\nu = E_c(\vec{k}) - E_{\text{лок}} = E_c(0) + \frac{\hbar\gamma^2}{8m^*} - E_{\text{лок}}. \quad (5.29)$$

Енергія фотоіонізації, визначена по максимуму поглинання, перевищує енергію термічної іонізації $E_I = E_c(0) - E_{\text{лок}}$ на величину порядку $\frac{\hbar\gamma^2}{8m^*}$.

Для слабо локалізованих мілких центрів справедлива водневоподібна модель:

$$W_n = \frac{m^*}{n^2 m \varepsilon^2} W_H \approx \frac{m^*}{n^2 m \varepsilon^2} \times 13.6 \text{eV}, \quad (5.30)$$

де n – головне квантове число, W_H – енергія іонізації атома водню.

Енергія термічної іонізації E_I дорівнює величині енергії зв'язку в основному стані W_1 . Для Ge вона складає 0.01 eV, для Si – 0.048 eV.

Дослідження домішок в напівпровідниках проводиться при температурах $T < 20$ К, внаслідок малої енергії термічної іонізації, а взаємодія домішок при концентрації $\sim 10^{16}$ см⁻³ приводить до розширення смуг поглинання при $T > 20$ К. Рівень поглинання при фотоіонізації в області енергій $h\nu \approx E_I$ можна оцінити з виразу:

$$\alpha \approx N_{\text{лок}} \frac{m}{m^* \varepsilon^2 E_I (\text{eV})} \times 8.3 \times 10^{-17}, \quad (5.31)$$

де $N_{\text{лок}}$ – концентрація домішок.

Загальна теорія впливу коливань ґратки на переходи між двома дискретними зв'язаними станами локального центра досить складна і, як правило, використовується адіабатичне наближення.

Якщо в оптичних переходах беруть участь один або лише декілька типів фононів, то використовується модель конфігураційних координат. Таке наближення застосовне для сильно зв'язаних (локалізованих) електронів і відповідає глибоким рівням домішок або дефектів, прикладом яких є F -центри в лужно-галогенних кристалах.

Перший збуджений стан F -центра розміщений на віддалі 1-2 еВ від основного стану і зумовлює при $h\nu = E_a$ смугу поглинання (рис.5.4).

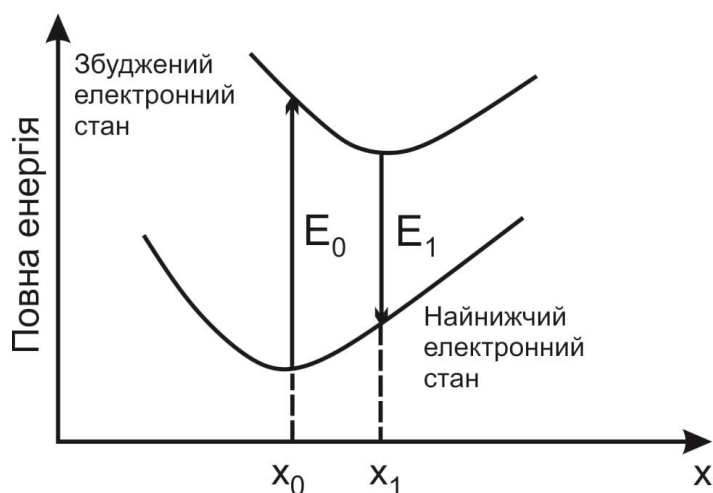


Рис. 5.4. Залежність повної енергії F – центра від локального спотворення ґратки x

Внаслідок взаємодії між електронами мінімум енергії збудженого стану з x_0 переходить в x_1 . Оскільки електрони є швидкими, то переходи відбуваються раніше чим іони змістяться, тому переходи на рис 5.4. є вертикальними. В цьому полягає суть принципу Франка-Кондона. При швидких електронних переходах період коливань іона $\frac{2\pi}{\omega_{\text{ф}}}$ значно перевищує характерний час h/Δ , внаслідок чого під час електронних переходів ядра майже нерухомі.

ЛІТЕРАТУРА

1. Кашкаров П. К., Тимошенко В. Ю. Оптика твердого тела и систем пониженной размерности. – М., 2009. – 190 с.
2. Тимофеев В.Б. Оптическая спектроскопия объемных полупроводников и наноструктур. – М. 2014. – 506 с.
3. Киреев П.С. Физика полупроводников. – М,: Высш. школа, 1975. – 584 с.
4. Шалимова К.В. Физика полупроводников. – М,: Энергия, 1976. – 416 с.
5. Цидильковский И.М. Зонная структура полупроводников. – М,: Наука, 1978. – 328 с.
6. Джонс Г. Теория зон Бриллюэна и электронные состояния в кристаллах. – М,: Мир, 1958. – 264 с.
7. Давыдов А.С. Теория твердого тела. – М,: Наука, 1976. – 639 с.
8. Грибковский В.П. Теория поглощения и испускания света в полупроводниках. – Минск.: Наука и техника, 1975. – 464 с.

РОЗДІЛ 6. ФУНДАМЕНТАЛЬНА ОПТИЧНА СМУГА КРИСТАЛІЧНИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ

6.1. Теорія краю власного поглинання при прямих (“дозволених” та “заборонених”) переходах

У напівпровідниках стани біля екстремумів c - і v -зон описуються блохівськими функціями і виконується закон збереження квазіімпульсу ($\vec{k}_2 - \vec{k}_1 = \vec{q}$; нехтуючи ефектами просторової дисперсії, або розглядаючи тільки дипольні переходи $\vec{k}_2 \approx \vec{k}_1$; незбереження квазіімпульсу пов’язане з тим, що електрон може отримати або віддати крім імпульсу фотона $\hbar\vec{q}$, ще й імпульс $\hbar\vec{k}_m$ – зв’язаний з брегівським розсіюванням електронів, де \vec{k}_m – вектор оберненої ґратки).

При співпадинні екстремумів основних зон матимемо:

$$E_c(\vec{k}) = E_c(0) + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\gamma} \frac{k_{\gamma}^2}{m_{c\gamma}}, \quad E_v(\vec{k}) = E_v(0) - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\gamma} \frac{k_{\gamma}^2}{m_{v\gamma}}, \quad (\gamma = x, y, z) \quad (6.1)$$

Край поглинання визначається прямими переходом і $\alpha_{cv}(h\nu)$ визначаються з допомогою формули (5.13). При умові $f_v^e f_c^h - f_c^e f_v^h = 1$ (v -зона повністю заселена, c -зона повністю вільна) вираз (5.13) запишеться у вигляді

$$\alpha_{cv}(h\nu) = A_{cv} \int |\vec{e}_0 \vec{P}_{cv}(\vec{k})|^2 \delta[E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - h\nu] d\tau_{\vec{k}}, \quad (6.2)$$

де

$$A_{cv} = \frac{e^2 \hbar}{4\pi^2 c m^2 n \epsilon_0 h \nu}. \quad (6.3)$$

Зведений закон дисперсії матиме вигляд

$$E_{cv}(\vec{k}) = E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - E_g^d = \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\gamma} \frac{k_{\gamma}^2}{\mu_{\gamma}}, \quad (6.4)$$

де $\mu_\gamma = \frac{m_{c\gamma}m_{v\gamma}}{m_{c\gamma}+m_{v\gamma}}$, $E_g^d = E_c(0) - E_v(0)$ – ширина прямої забороненої зони; $k_j^2 > 0$.

Розглянемо два випадки.

1. У випадку прямих “дозволених” переходів добуток $|\vec{e}_0 P_{cv}(\vec{k})|$ в околі $\vec{k} = 0$ розкладемо в ряд і отримаємо

$$|\vec{e}_0 P_{cv}(\vec{k})| = \vec{e}_0 P_{cv}(0) + \vec{k} \left(\frac{\partial}{\partial \vec{k}} \vec{e}_0 P_{cv}(\vec{k}) \right) |_{\vec{k}=0} + \dots \quad (6.5)$$

При “дозволених” переходах $\vec{e}_0 P_{cv}(0) \neq 0$, а всі члени розкладу набагато менші, тоді

$$\alpha_{cv}(h\nu) = A'_{cv} |\vec{e}_0 \vec{P}_{cv}(\vec{k})|^2 \cdot D(h\nu - E_g^d) \approx |\vec{e}_0 P_{cv}(k)|^2 (h\nu - E_g^d)^{1/2} \approx (h\nu - E_g^d)^{1/2}, \quad (6.6)$$

де $D(h\nu - E_g^d)$ – зведена густина станів (5.8).

Таким чином, для випадку стандартних зон ($g(E) = \sqrt{E}$) (при екрануванні екситонних ефектів) при прямих “дозволених” переходах отримуємо таку залежність коефіцієнта поглинання від енергії: $\alpha_{cv}(h\nu) \approx (h\nu - E_g)^{1/2}$.

2. У випадку прямих “заборонених” переходів вираз для коефіцієнта поглинання запишеться як

$$\alpha'_{cv}(h\nu) = A_{cv} \left| \frac{\partial}{\partial \vec{k}} \vec{e}_0 \vec{P}_{cv}(\vec{k}) \right|^2 \cdot \int k^2 \delta[E_{cv}(\vec{k}) - h\nu + E_g^d] d\tau_{\vec{k}} \quad (6.7)$$

або

$$\alpha'_{cv}(h\nu) = A_{cv} \left| \frac{\partial}{\partial \vec{k}} \vec{e}_0 \vec{P}_{cv}(\vec{k}) \right|_{k=0}^2 (h\nu - E_g^d)^{3/2}. \quad (6.8)$$

У виразах (6.7) і (6.8) невраховано ефекти кулонівської взаємодії, а для підтвердження наявності прямих “заборонених” переходів будують графічні залежності $(\alpha'_{cv})^{2/3} = f(h\nu)$.

6.2. Теорія краю оптичного поглинання при непрямих (електрон-фононних) переходах

При врахуванні електрон-фононної взаємодії (ЕФВ) квазіімпульс електрона змінюється за рахунок квазіімпульсу фонона, а енергія у збудженому стані $h\nu \pm E_\phi$ перевищує її значення у початковому стані. При врахуванні ЕФВ не можна користуватися хвильовими функціями Блоха, які справедливі при відсутності теплового збурення. Теплові коливання приводять до зміни рівнів енергії та зміни хвильової функції. Якби були відомі збуджені хвильові функції, то коефіцієнт поглинання при непрямих переходах розраховувався б легко. Збуджені хвильові функції – друга імовірність переходу. Основна трудність при розрахунках матричного елемента переходу – це врахування \hat{H}_{eR} і \hat{H}_{eL} . Теорію непрямих переходів розробив Мак-Лін. Закони збереження (в дипольному наближенні) в кінцевому стані мають форму

$$\vec{k}_b \approx \vec{k}_a + \vec{q}_\phi; h\nu + (-1)^l E_{\phi s}(\vec{k}_b - \vec{k}_a) = \vec{E}_c(\vec{k}_b) - \vec{E}_v(\vec{k}_a). \quad (6.9)$$

де $l = 0$ – відповідає поглинанню фонона, $l = 1$ – відповідає випромінюванню фонона.

Використовуючи оператор збурення $\hat{M} = \hat{H}_{eR} + \hat{H}_{eL}$ (\hat{H}_{eR} – збурення (прямого) віртуального переходу, що не вимагає збереження енергії, в проміжний стан; \hat{H}_{eL} – збурення переходу в кінцевий стан), знаходять імовірність непрямого переходу:

$$\begin{aligned} P_{ba}^{ls} &\approx |M_{ba}^{ls}|^2 \delta[E_c(\vec{k}_b) - E_v(\vec{k}_a) - (-1)^l E_{\phi s}(\vec{k}_b - \vec{k}_a) - h\nu] \approx \\ &\approx \frac{|X_{ba}^{ls}(\vec{k}_b, \vec{k}_a)|^2}{E_{\phi s}(\vec{k}_b - \vec{k}_a)} \times \\ &\times \left[N_s(\vec{k}_b - \vec{k}_a) + \frac{1 - (-1)^l}{2} \right] \cdot \delta[E_c(\vec{k}_b) - E_v(\vec{k}_a) - (-1)^l E_{\phi s}(\vec{k}_b - \\ &\vec{k}_a) - h\nu], \end{aligned} \quad (6.10)$$

де $N_s(\vec{k}_b - \vec{k}_a) = \left[\exp \frac{E_{\phi s}(\vec{k}_b - \vec{k}_a)}{kT} - 1 \right]$ – середнє число фононїв коливної вїтки з хвильовим вектором $(\vec{k}_b - \vec{k}_a)$.

Число непрямих переходїв $a \rightarrow b$ з елементарного об'єму $d\tau_{\vec{k}a}$ в $d\tau_{\vec{k}b}$, якї супроводжуються поглинанням фононїв в інтервалї енергїй $[h\nu, h\nu + dh\nu]$, можна записати як

$$d\beta \approx P_{ba}^{ls} \frac{2}{(2\pi)^3} d\tau_{\vec{k}a} \frac{2}{(2\pi)^3} d\tau_{\vec{k}b}. \quad (6.11)$$

Тодї для парцїального поглинання знайдемо вираз:

$$\alpha_{ba}^{ls} d\tau_{\vec{k}a} d\tau_{\vec{k}b} = \frac{n d\beta}{Nc}, \quad (6.12)$$

де n – показник заломлення, Nc – число фононїв в одиницї об'єму.

Коефіцієнт поглинання за рахунок всїх непрямих переходїв матиме вигляд:

$$\alpha'_{cv}(h\nu) = \sum_{l=0}^1 \sum_s \int \alpha_{ba}^{ls} d\tau_{\vec{k}b} d\tau_{\vec{k}a}, \quad (6.13)$$

Якщо підставити всї значення у (6.13), то отримаємо кінцевий вираз для коефіцієнта поглинання

$$\alpha_{cv}(h\nu) = B'_{cv} \sum_{l=0}^1 \sum_s \int \frac{|X_{ba}^{ls}|^2}{E_{\phi s}(\vec{k}_b - \vec{k}_a)} [N_s(\vec{k}_b - \vec{k}_a) + (-1)^l] \times \\ \times \delta[E_c(\vec{k}_b) - E_v(\vec{k}_a) - (-1)^l E_{\phi s}(\vec{k}_b - \vec{k}_a)] d\tau_{\vec{k}a} d\tau_{\vec{k}b}. \quad (6.14)$$

Розглянемо два випадки.

1. У випадку непрямих "дозволених" переходїв (коли в розкладї $|X_{ba}^{ls}|^2$ відмінний від нуля перший член $|X_{ba}^{ls}(0)|^2$ і $E_{\phi s}(\vec{k}_b - \vec{k}_a) \approx E_{\phi s}(\vec{k}_c)$) маємо:

$$\alpha_{cv}(h\nu) = \beta'_{cv} \sum_{l=0}^1 \sum_s \int \frac{|X_{ba}^{ls}(k_c, 0)|^2}{E_{\phi_s}(\vec{k}_c)} \left[N_s(\vec{k}_c) + \frac{1-(-1)^l}{2} \right] \tilde{D} \left[E_{cv} - (-1)^l E_{\phi_s}(\vec{k}_c) \right]. \quad (6.15)$$

де $\tilde{D} \left[E_{cv} - (-1)^l E_{\phi_s}(\vec{k}_c) \right]$ – комбінована густина станів, яка визначається у випадку стандартних густин станів інтегруванням східчастих функцій Хевісайда:

$$S[E - E_c] S[E_c - \varepsilon + h\nu + (-1)^l E_{\phi_s}] > 0, \quad (6.16)$$

де $S[x \geq 0] = 1$; $S[x < 0] = 0$. Тоді при $E_g^i - E_c(\vec{k}_c) - E_v(\vec{k}_c)$ отримаємо:

$$\alpha_{cv}(h\nu) = B_\omega \sum_{l=0}^1 \sum_s \int \frac{|X_{ba}^{ls}(k_c, 0)|^2}{E_{\phi_s}(\vec{k}_c)} \left[N_s(\vec{k}_c) + \frac{1-(-1)^l}{2} \right] \times (h\nu + (-1)^l E_{\phi_s} - E_g^i)^2 S[h\nu + (-1)^l E_{\phi_s} - E_g^i]. \quad (6.17)$$

2. У випадку непрямих "заборонених" переходів $|X_{cv}^{ls}(k_c, 0)|^2 = 0$, тоді враховують квадратичні по \vec{k} члени:

$$\alpha_{cv}(h\nu) = [h\nu + (-1)^l E_{\phi_s} - E_g^i]^3. \quad (6.18)$$

6.3. Аналіз непрямих переходів.

Для аналізу необхідно $\alpha_{cv}(h\nu)$ представити у виді суми $\alpha = \alpha_a(l=0) + \alpha_e(l=1)$, тобто можна розділити процеси поглинання і випромінювання фононів. Тоді

$$\alpha(h\nu) = \frac{A}{h\nu} \sum_s \left\{ \left[\frac{B_s^-}{E_{\phi s}} \frac{(h\nu + E_{\phi s} - E_g^i)^2}{e^{-E_{\phi s}/kT} - 1} S[\dots + E_{\phi s}] \right] + \left[\frac{B_s^-}{E_{\phi s}} \frac{(h\nu + E_{\phi s} - E_g^i)^2}{e^{-E_{\phi s}/kT} - 1} S[\dots - E_{\phi s}] \right] \right\}, \quad (6.19)$$

де B_s^\pm – константи, яку визначаються з експерименту.

Аналіз спектральних залежностей коефіцієнта поглинання $\alpha(h\nu)$ при різних температурах дозволяє визначити ширину непрямой забороненої зони E_g^i та енергію фононів $E_{\phi s}$. Поглинання ($l = 0$) і випромінювання ($l = 1$) фононів відбувається при умові $h\nu + (-1)^l E_{\phi s} > E_g^i$, при енергіях $(h\nu)_{as} = \varepsilon_{as}$ і $(h\nu)_{es} = \varepsilon_{es}$, які відповідають процесам поглинання і випромінювання:

$$\varepsilon_{as} + E_{\phi s} = E_g^i, \quad \varepsilon_{es} - E_{\phi s} = E_g^i, \quad E_{\phi s} = \frac{\varepsilon_{es} - \varepsilon_{as}}{2}, \quad E_g^i = \frac{\varepsilon_{es} + \varepsilon_{as}}{2}, \quad (6.20)$$

причому під $E_{\phi s}$ розуміємо фонони всіх типів, не заборонених правилами симетрії. Непрямі переходи ідентифікують по температурній залежності тангенса нахилу основної ділянки непрямих преходів, яка розраховується як

$$tg\beta_0(T) \approx \frac{d\sqrt{\alpha_{a1,e1}(h\nu)h\nu}}{d(h\nu)} \Big|_{h\nu = E_g^1} = \dots \quad (6.21)$$

6.4. Екситони при прямих і непрямих переходах

В 1931 р. Френкель висунув концепцію екситонів – електронних хвиль збудження, які є безструмовими, але можуть переносити енергію. Таким чином, екситон – це зв'язана кулонівською взаємодією пара електрон-дірка, яка є безструмовою, що не переносить заряд – тільки енергію.

Розрізняють екситони Френкеля, які спостерігаються в молекулярних кристалах, характеризуються малим радіусом і

великою енергією зв'язку, та екситони Ваньє-Мотта, характерні для напівпровідникових кристалів з великим радіусом і малою енергією зв'язку. Будемо розглядати екситон Ваньє-Мотта.

В першому наближенні екситону відповідає модель атому водню, хоча є дві різниці.

Для зв'язаної пари (при незміщених екстремумах зон) енергія задається квантовим числом n :

$$E_n(\vec{K}) = E_g^d + \frac{\hbar^2 \vec{K}^2}{2(m_c + m_v)} - \frac{E_{ex}(0)}{n^2}, \quad (6.22)$$

де n – головне квантове число, $n = (1, 2, 3, \dots, \infty)$; $E_{ex}(0) = \frac{m^*}{m\epsilon^2} W_H$ – екситонна стала Рідберга, яка дорівнює енергії, необхідній для відриву електрона від дірки в стані $n = 1$; W_H – енергія іонізації атома водню (1 рідберг); m^* – зведена ефективна маса електрона m_c і дірки m_v .

При прямих переходах ($\vec{K} = 0$) на спектральній залежності коефіцієнта поглинання $\alpha_{ex}(h\nu)$ проявляються лінії при енергіях

$$E_n(0) = E_g^d - \frac{E_{ex}(0)}{n^2}. \quad (6.23)$$

Еліот показав, що для різних типів прямих переходів сила осциляторів по різному залежить від n .

ЛІТЕРАТУРА

1. Милославский В. К., Агеев Л. А. Спектроскопия твердого тела. – Х.: ХНУ В.Н. Каразина, 2013. – 276 с.
2. Кашкаров П. К., Тимошенко В. Ю. Оптика твердого тела и систем пониженной размерности. – М., 2009. – 190 с.
3. Киреев П.С. Физика полупроводников. – М.,: Высш. школа, 1975. – 584 с.
4. . Цидильковский И.М. Зонная структура полупроводников. – М.,: Наука, 1978. – 328 с.
5. Джонс Г. Теория зон Бриллюэна и электронные состояния в кристаллах. – М.,: Мир, 1958. – 264 с.
6. Шалимова К.В. Физика полупроводников. – М.,: Энергия, 1976. – 416 с.
7. Давыдов А.С. Теория твердого тела. – М.,: Наука, 1976. – 639 с.
8. Грибковский В.П. Теория поглощения и испускания света в полупроводниках. – Минск.: Наука и техника, 1975. – 464 с.

РОЗДІЛ 7. ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ НАПІВПРОВІДНИКІВ

7.1. Загальні питання теорії люмінесценції напівпровідників

Основними характеристиками люмінесцентних речовин є наступні:

- спектри випромінювання $I(\lambda)$ або $I(h\nu)$;
- спектри збудження – це спектральні залежності інтенсивності фотолюмінесценції від λ або $h\nu$ збуджуючого світла при одній і тій же енергії збудження; вивчення спектрів збудження і їх порівняння з відповідними спектрами фотопровідності і оптичного поглинання дозволяє зробити висновки про характер електронних переходів, які відбуваються як на стадії збудження люмінесценції, так і в процесі випромінювання квантів світла;
- енергетичний вихід люмінесценції – відношення енергії повного потоку люмінесцентного випромінювання E_B до кількості енергії, поглинутої в люмінофорі E_{Π} :

$$\eta = E_B/E_{\Pi}. \quad (7.1)$$

- квантовий вихід люмінесценції – відношення випромінених квантів N_B до числа поглинутих N_{Π} :

$$\eta_{\text{кв}} = N_B/N_{\Pi}. \quad (7.2)$$

Оскільки $h\nu_e < h\nu_n$ (правило Стокса), то $\eta < \eta_{\text{кв}}$, так як

$$E_B = h\nu_B N_B, E_{\Pi} = h\nu_{\Pi} N_{\Pi} \text{ і } \eta = \eta_{\text{кв}} \frac{\nu_B}{\nu_{\Pi}}. \quad (7.3)$$

7.2. Співвідношення між спектрами поглинання і випромінювання

Співвідношення було вперше отримано Русбреком В. і Шоклі В. для рівноважних переходів між зоною провідності та валентною зоною (переходи зона–зона $E_c \rightarrow E_v$).

Суть його полягає в наступному: в стані термодинамічної рівноваги швидкість оптичної генерації електрон-діркових пар, обумовлених поглинанням рівноважних фотонів, рівна швидкості їх випромінювальної рекомбінації.

Кількість актів випромінювальної рекомбінації в інтервалі частот($\nu, \nu \pm d\nu$)

$$R(\nu)d\nu = p(\nu)\rho(\nu)d\nu, \quad (7.4)$$

де величина $p(\nu)$ – пропорційна імовірності поглинання фотона, $\rho(\nu)$ – густина квантів рівноважного випромінювання, яка може бути отримана із закону випромінювання Планка:

$$\rho(\nu)d\nu = \frac{8\pi\nu^2 n^3}{c^3} \frac{1}{\exp(h\nu/kT)-1} d\nu, \quad (7.5)$$

де для простоти вважається, що n (показник заломлення) не залежить від частоти.

Оскільки:

$$p(\nu) = 1/\tau(\nu), \quad (7.6)$$

де $\tau(\nu)$ – середній час життя фотона в напівпровіднику, який можна визначити по середній довжині вільного пробігу фотона в речовині:

$$l(\nu) = \alpha^{-1}(\nu), \quad (7.7)$$

де α – коефіцієнт поглинання.

Тоді з урахуванням того, що $\nu = c/n$, маємо:

$$\tau(\nu) = n/c\alpha(\nu). \quad (7.8)$$

Звідси, з урахуванням формул (7.4) - (7.8) отримаємо фундаментальне співвідношення між спектрами поглинання $\alpha(h\nu)$ і спектрами випромінювання $R(\nu)$:

$$R(\nu)d\nu = \frac{8\pi\nu^2 n^2 \alpha(\nu) d\nu}{c^2 [\exp(h\nu/kT) - 1]}. \quad (7.9)$$

Формула (7.9) для показника поглинання $k(\nu)$ запишеться як:

$$R(\nu)d\nu = Vn^2 k(\nu) d\nu, \quad (7.10)$$

де $V = \frac{32\pi^2\nu^3}{c^3 [\exp(h\nu/kT) - 1]}$ – множник, що не залежить від матеріалу напівпровідника.

Загальне число актів рекомбінації R в одиниці об'єму можна отримати шляхом інтегрування (7.10):

$$R = \frac{32\pi^2 n^2}{c^3} \left(\frac{kT}{h}\right)^3 \int_0^\infty \frac{x^3 k(x)}{e^x - 1} dx, \quad (7.11)$$

де $x = h\nu/kT$.

Співвідношення (7.9) і (7.10) отримані для стану термодинамічної рівноваги (ТДР). Якщо у напівпровіднику нерівноважні носії (освітлення, електричне поле і т. д.), то темп рекомбінації перевищить швидкість теплової генерації і частина випромінюваних фотонів вийде із зразку, внаслідок чого спостерігається люмінесценція.

Нехай Δn і Δp – концентрації нерівноважних носіїв. Швидкість рекомбінації при ТДР визначається як $R = \gamma n_0 p_0$, де γ - коефіцієнт рекомбінації, n_0 та p_0 – рівноважні концентрації. При наявності нерівноважних носіїв швидкість рекомбінації зростає:

$$R_c = R + \Delta R = \gamma(n_0 + \Delta n)(p_0 + \Delta p). \quad (7.12)$$

Для власного напівпровідника: $n_0 = p_0 = n_i$; $\Delta n = \Delta p$, $\gamma = R/n_i^2$,
 $\Delta R = R \frac{2\Delta n}{n_i}$.

До цього часу розглядалися тільки випромінювальні переходи зона-зона. Разом з тим в забороненій зоні є локальні рівні (i), які завжди можуть виконувати роль додаткових каналів рекомбінації (рис. 7.1.).

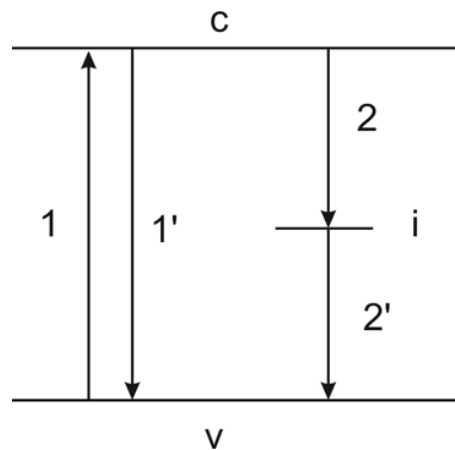


Рис.7.1. Конкуруючі рекомбінаційні процеси в напівпровідниках

Розрахунки Русбрека В. і Шоклі В. проводилися для переходів типу $1'$ (при цьому рівень i не бере участь у процесі поглинання фотонів). Однак, для рекомбінаційних процесів мають місце два конкуруючих процеси:

1. Випромінювальний перехід $1'$ з випромінюванням фотонів з енергією $h\nu = E_g$ і
2. Переходи 2 і $2'$ типу $c-i-v$ через проміжковий рівень, якщо вони випромінювальні, що приводить до випромінювання квантів з енергією $< E_g$.

7.3. Рекомбінаційна і внутріцентрова люмінесценція напівпровідників

Рекомбінаційна (бімолекулярна) люмінесценція має місце тоді, коли процеси випромінювання і поглинання світла відбуваються з участю вільних носіїв струму. У цьому випадку поглинання світла приводить до іонізації центрів свічення і утворення вільних носіїв струму. Надалі вільні носії струму при переміщенні по кристалу можуть захоплюватися іонізованими центрами свічення і рекомбінувати на них.

Внутріцентрова (молекулярна) люмінесценція спостерігається тоді, коли поглинання і випромінювання світла проходить в межах одного і того ж локального центру без участі вільних носіїв струму.

Для напівпровідників є характерною рекомбінаційна люмінесценція.

Перерахуємо ознаки, по яким можна розділити рекомбінаційну або внутрішньоцентрову люмінесценцію:

а) спектральне положення максимуму смуги рекомбінаційної люмінесценції (РЛ) змінюється в залежності від матеріалу напівпровідника; при внутріцентровій люмінесценції (ВЛ) центр люмінесценції практично не є під впливом кристалічної ґратки і спектральне положення максимуму смуги ВЛ не змінюється при зміні матеріалу напівпровідника.

б) ширина смуги РЛ більше ширини смуги ВЛ; це пов'язано з тим, що електронні стани центра рекомбінації знаходяться під більшим впливом коливань ґратки, ніж локальний центр.

в) спектр збудження РЛ корелює зі спектром фотопровідності. У спектрі фотопровідності немає смуг, пов'язаних з поглинанням світла локальними центрами при ВЛ.

г) спектр збудження РЛ має смугу, локалізовану біля краю поглинання і яка викликана переходами зона-зона; цього немає у спектрі ВЛ.

д) характер часової залежності $I(t)$ при ВЛ має вигляд:

$$I(t) = I_0 \exp(-wt), \quad (7.13)$$

де w – імовірність переходу із збудженого стану в основний; $I_0 = wN_0$, N_0 – концентрація збуджених станів при $t=0$.

У випадку РЛ матимемо:

$$I(t) = I_0 [1 + (I_0 \gamma)^{1/2} t]. \quad (7.14)$$

7.4. Модель конфігураційних координат

Для опису процесів, пов'язаних з внутрішньоцентровим свіченням, може бути використана модель потенціальних кривих, розвинута раніше для двохатомних молекул, коливання в яких в нульовому наближенні розглядаються як коливання гармонічного осцилятора. Квазіупружна сила F , що діє на матеріальну точку, в цьому випадку рівна $F = -kx$, де k – силова постійна.

Координата x у випадку двохатомної молекули має такий фізичний зміст – це відстань між ядрами атомів молекули. В кристалах центр свічення оточений з усіх боків іонами, які коливаються і розміщені в сусідніх вузлах кристалічної ґратки. У зв'язку з цим питання координати набуває зміст деякої (усередненої) конфігураційної координати, яка враховує взаємодію центра свічення з його ближнім оточенням. Тому цю модель називають моделлю конфігураційних координат. Потенціальні криві, що описують енергетичний стан центрів свічення, представляють параболи, так як потенціальна енергія гармонічного осцилятора $E \sim x^2$ (рис.7.2.).

На рис.7.2 основному стану відповідає потенціальна крива А. При збудженні центра свічення змінюється сила взаємодії між атомами, що утворюють осцилятор, внаслідок чого положення рівноваги зміститься від 0 до x_0 (крива В). Зміниться також величина силової константи, що приводить до того, що вітки параболи В більш пологі, ніж А. При поглинанні світла з енергією E_n відбувається

перехід 1. Надлишок коливної енергії передається гратці у вигляді фононів (перехід 2). Повернення в основний стан відбувається з випромінюванням енергії E_s (перехід 3). Подальший перехід в рівноважний стан з мінімумом енергії проходить з передачею енергії гратці у вигляді фононів. Вертикальні стрілки (згідно принципу Франка-Кондона) відповідають електронним переходам, які відбуваються так швидко, що відносно положення ядер не встигає змінитися.

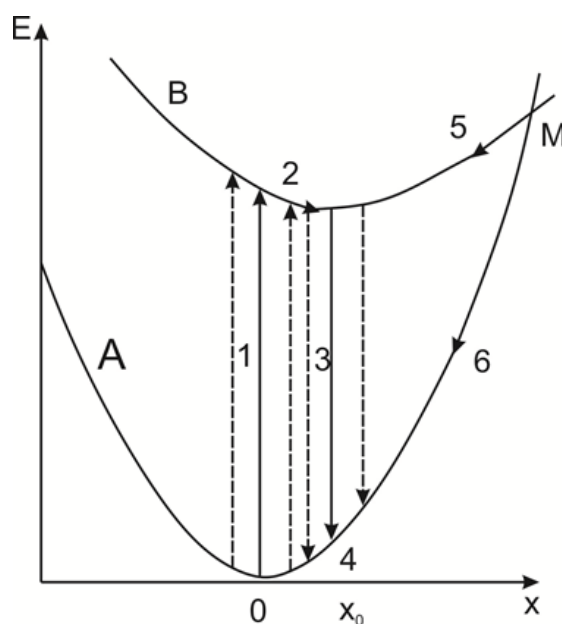


Рис.7.2. Поглинання і випромінювання в моделі конфігураційних координат

Аналітичний вираз, який описує відповідні смуги свічення, має вигляд:

$$I(h\nu) = \frac{h}{\sigma(2\pi)^{1/2}} \exp\left[-\frac{(h\nu-h\nu_0)}{2\sigma^2}\right], \quad (7.15)$$

де ν_0 – відповідає максимуму смуги поглинання; $E_{1/2}^2 = \sigma^2 8 \ln 2$.

При аналізі смуг свічення їх добре представляти в координатах $\pm[\ln(I/I_0)]^{1/2} \sim \nu$, де I_0 –інтенсивність при $\nu = \nu_0$.

Температурна залежність ширини смуги люмінесценції описується за допомогою виразу:

$$E_{1/2} = E_0 [cth(\hbar\omega/2kT)]^{1/2}, \quad (7.16)$$

де E_0 – ширина при $T=0$ К. В області високих температур ($\hbar\omega/kT$) $\ll 1$, тому

$$E_{1/2} = E_0 \left(\frac{2kT}{\hbar\omega} \right)^{1/2}. \quad (7.17)$$

7.5. Зонна схема випромінюючого кристала

Для пояснення процесів, пов'язаних з випромінюванням в напівпровідниках, використовують зонну теорію, оскільки вона добре описує саме РЛ. В забороненій зоні розміщуються локальні рівні (зв'язані з домішками або власними дефектами ґратки), які ведуть себе як центри свічення. Центри свічення – це такі центри, на яких дірка або електрон мають більшу імовірність прорекомбінувати з носієм протилежного знаку, чим бути термічно збудженими у валентну зону або зону провідності.

Збудження центрів свічення може бути прямим, при якому енергія квантів передається безпосередньо центрам свічення, або непрямим – через проміжкові стадії.

На рис.7.3 схематично зображений процес прямого збудження центру свічення: в забороненій зоні напівпровідника n -типу є рівень свічення, який розміщений поблизу валентної зони; E_{10} та E_1 – енергетичні положення рівня основного стану центра свічення, коли його ядро знаходиться в рівноважному та нерівноважному станах; E_{20} та E_2 – енергетичні положення збудженого стану центра.

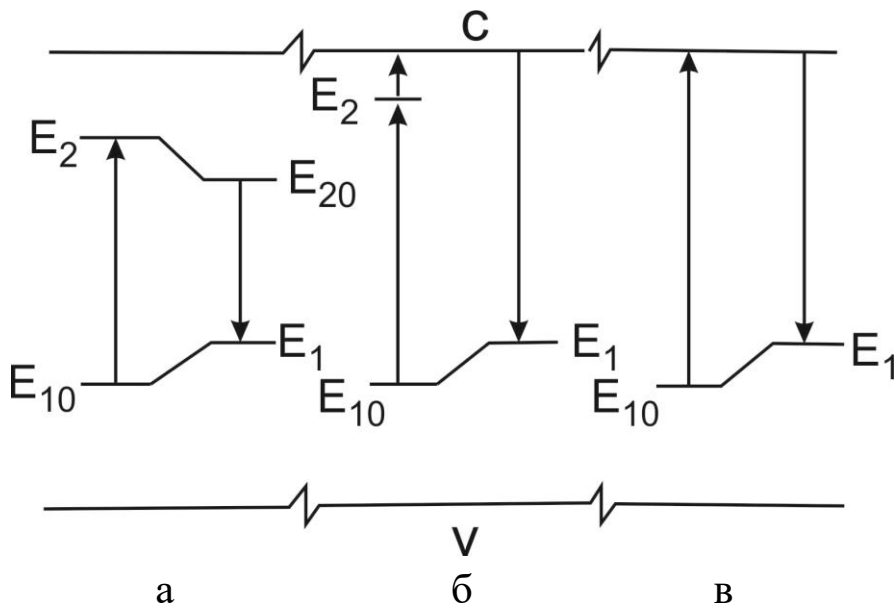


Рис.7.3. Зонна схема випромінюючого кристала при прямому збудженні центру свічення:

а - рівень збудженого стану центру свічення знаходиться в межах забороненої зони напівпровідника, б - близько до дна зони провідності, в - в зоні провідності

7.6. Крайова та довгохвильова люмінесценція напівпровідників

Розглянемо прямі та непрямі зона-зонні переходи, що призводять до виникнення люмінесценції.

1. Прямі зона-зонні переходи.

Крайове випромінювання – випромінювальна рекомбінація, яка приводить до випромінювання кванта світла з енергією, що відрізняються на декілька сотих долей еВ від значення ширини забороненої зони. Як правило, крайове випромінювання спостерігається при низьких температурах. При збудженні люмінесценції з області власного поглинання виникають вільні носії, які через деякий час, рівний часу життя, можуть випромінювально рекомбінувати, створюючи при цьому переходи зона-зона.

В прямозонних напівпровідниках ($\vec{k}_1 \approx \vec{k}_2$), як і при поглинанні світла, спектр випромінювання описується виразом:

$$I(h\nu) = B(h\nu - E_g^d)^{1/2}, \quad (7.18)$$

де B – коефіцієнт пропорційності, який має зміст імовірності переходу.

З виразу (7.18) випливає, що спектр випромінювання має поріг з боку низьких енергій при $h\nu = E_g^d$. Ця особливість випромінювання при рекомбінації вільних носіїв струму в прямозонному напівпровіднику наочно ілюструє спектр люмінесценції арсеніду індію n – типу провідності (рис. 7.4)

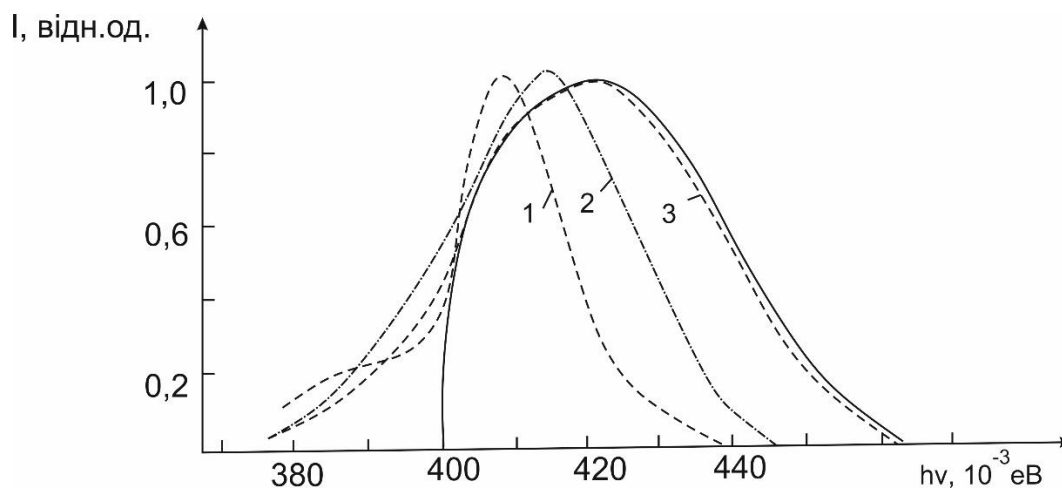


Рис. 7.4. Спектри випромінювання арсеніду індію InAs при різних концентраціях легуючої домішки:

1 – $2,3 \cdot 10^{22}$; 2 – $9,0 \cdot 10^{22}$; 3 – $1,8 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$.

Суцільна лінія – теоретична крива при концентрації легуючої домішки $1,8 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$

2. Непрямі зона-зонні переходи.

В непрямозонних напівпровідниках ($\vec{k}_1 = \vec{k}_2 + \vec{k}_\phi$) для виконання закону збереження імпульсу переходи з верхнього в нижній стан відбуваються з поглинанням або випромінюванням фононів E_ϕ (рис 7.5). Число фононів, які можуть бути поглинуті, мале і швидко зменшується з пониженням температури. В той же час випромінювання фононів при низьких температурах має велику ймовірність.

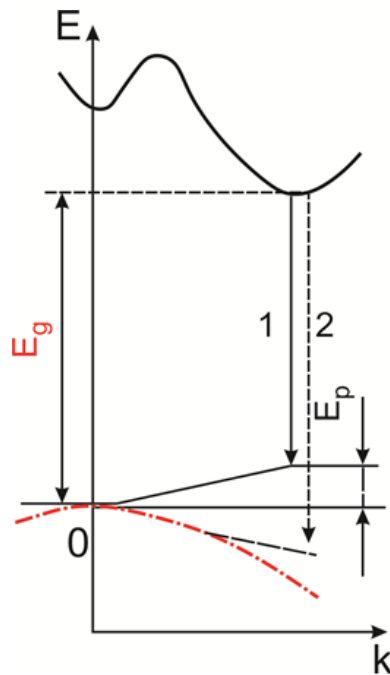


Рис 7.5. Непрямі випромінювальні переходи типу зона – зона з випромінюванням (1) або поглинанням (2) фонона

Спектр випромінювання у випадку випромінювання одиничного фонона запишеться у вигляді:

$$I(h\nu) = B'(h\nu - E_g^i \pm E_\phi)^2. \quad (7.19)$$

Порівняння формул (7.18) і (7.19) показує, що інтенсивність випромінювання при непрямим переходах зростає зі збільшенням енергії значно швидше (ступінь 2), ніж при прямим переходах (ступінь 1/2). Однак ймовірність переходів B' значно менша за B .

В загальному випадку спектри випромінювання, що відповідають непрямым переходам, складаються з серії рівновіддалених ліній, відстань між якими рівна енергії фотона.

Слід зауважити, що оптичні переходи з участю фононів відбуваються не тільки в результаті непрямим переходів зона-зона, але й при випромінювальній рекомбінації на неглибоких рівнях дефектів. Прикладом є спектр Юлса-Крегера для CdTe, що обумовлений не переходами зона-зона, а рекомбінацією дірок з

електронами, що розміщені на домішкових рівнях (на відстані 0.15 eV від дна зони провідності) (рис 7.6).

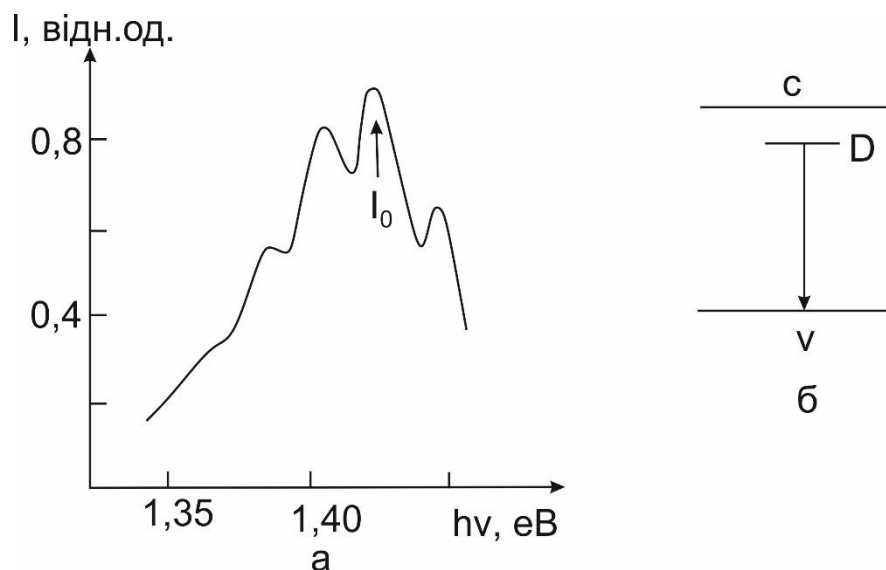


Рис.7.6. Спектри випромінювання Юлса-Крегера (а) та схема переходів, відповідальних за утворення безфононної лінії I_0 (б) в CdTe

Через мале значення цієї енергії, відповідні центри знаходяться у термічній взаємодії з ближньою зоною і, отже, здійснюють коливання з частотою фононів ідеальної ґратки. Тому, окрім безфононної лінії випромінювання I_0 в спектрі люмінесценції спостерігається ряд ліній, що відповідають 1, 2, 3... фононним повторенням.

Таким чином, оптичні переходи за участю фононів здійснюються не тільки в результаті непрямих переходів зона – зона, але і при випромінювальній рекомбінації на дрібних рівнях дефектів.

7.7. Екситонна люмінесценція

При поглинанні світла можливе таке збудження електрона валентної зони, при якому він не переходить в зону провідності, а створює з діркою зв'язану квазічастинку, яка дістала назву екситона. В першому наближенні екситону відповідає модель атома водню.

Однак, є принципові відмінності в механізмах оптичних переходів в екситоні та атомі водню.

По-перше, в стані з квантовим числом $n = 1$ атом водню може знаходитись довго, а екситон володіє певним часом життя ($10^{-5} - 10^{-7}$ с).

По-друге, як і атом водню, екситон може переміщатися в просторі, але цей рух по різному відображається на спектрах поглинання та випромінювання екситона і атома водню.

Для спектрів випромінювання рухомих атомів водню характерно розширення ліній за рахунок ефекту Доплера ($\sim\sqrt{kT}$). Розширення екситонних ліній зв'язано з кінетичною енергією екситонів.

Енергетичне положення екситонів в забороненій зоні визначається повною енергією екситона:

$$E_{ex}^0 = -\frac{\mu_{ex}e^4}{32\pi^2\hbar^2\varepsilon_0^2\varepsilon^2n^2} + \frac{\hbar^2\vec{k}_{ex}^2}{2M_{ex}}, \quad (7.20)$$

де M_{ex} , μ_{ex} – ефективна і приведена маса екситона ($M_{ex} = m_n + m_p$, $\mu^{-1} = m_n^{-1} + m_p^{-1}$), $n \geq 1$ – квантове число, \vec{k}_{ex} – імпульс екситона.

Наявність кінетичної енергії рухомого екситона $\frac{\hbar^2\vec{k}_{ex}^2}{2M_{ex}}$, приводить до розмиття його енергетичних рівнів.

Розглянемо два випадки, а саме: прямозонних та непрямоzonних напівпровідників.

1. Розглянемо випадок прямозонних напівпровідників з простими параболічними зонами. При цьому співпадають максимум E_v і мінімум E_c при $\vec{k} = 0$. Енергія випромінювання екситона буде:

$$h\nu = E_g^d - E_{ex} + \frac{\hbar^2\vec{k}_{ex}^2}{2M_{ex}}, \quad (7.21)$$

де E_{ex} – енергія зв'язку екситона (внутрішня енергія екситона).

Якщо в рівнянні (7.21) $\vec{k}_{ex} = 0$, то спектр безфононної анігіляції складається з ряду вузьких ліній. Ширина цих ліній дуже мала і визначається кінцевим часом життя екситонних станів. Цей час життя визначається не тільки імовірністю випромінювальної рекомбінації, але й імовірністю безвипромінювальних переходів, які виникають внаслідок розсіювання екситонів на фононах і дефектах ґратки. Відстань між лініями зменшується пропорційно n^{-2} .

Слід зазначити, що анігіляція екситона в прямозонних напівпровідниках може супроводжуватися випромінюванням фонона. Але імовірність таких переходів зменшується. При цьому спектр екситона ширше, ніж при безфононній анігіляції, і повторюється при деяких менших енергіях фотонів:

$$h\nu = E_g^d + E_{ex}^o - mE_\phi, \quad (7.22)$$

де m – число випромінених фононів.

2. Розглянемо екситонні переходи, що відбуваються в непрямоzonних напівпровідниках.

Для такого типу напівпровідників можуть спостерігатися не тільки лінії, характерні для прямоzonних напівпровідників при $\vec{k} = 0$, але й непрямі екситони при $\vec{k} \neq 0$, які не можуть бути безфононними (рис.7.7).

При $\vec{k} \neq 0$ переходи заборонені по імпульсу. Тому переходи, що відбуваються при цьому випадку супроводжуються поглинанням або випромінюванням одного і більше фононів.

Якщо максимум екситонної зони співпадає з $\vec{k} = 0$, то спостерігаються прямі екситонні переходи без утворення фононів (перехід 1) або з випромінюванням (перехід 2) або з поглинанням фононів.

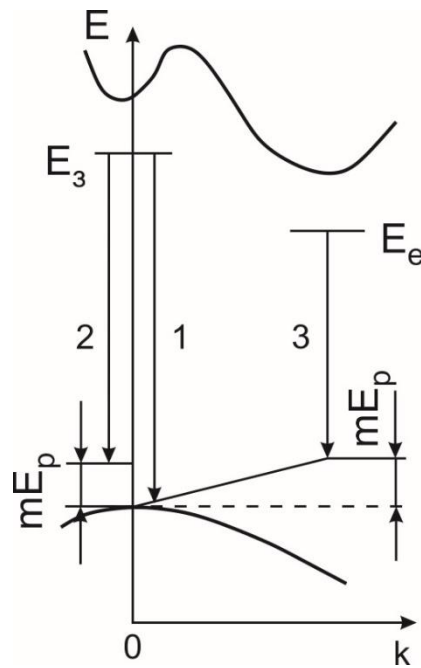


Рис 7.7. Прямі (1,2) та непрямі (3) екситонні переходи в непрямозонних напівпровідниках

В спектрі випромінювання кристалів CdS при $T=60\text{K}$ спостерігалися три вузькі лінії (рис. 7.8)/

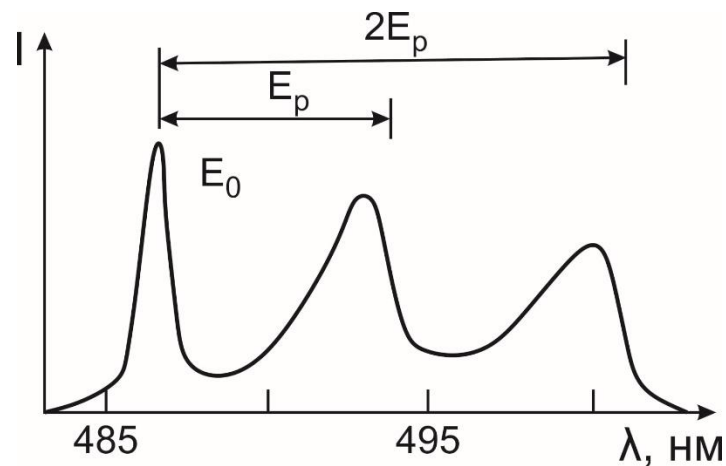


Рис 7.8. Спектр екситонної люмінесценції кристалу CdS при 60 К

Перша з них (пік E_0) відповідає безфононній анігіляції екситонів в стані $n = 1$, а дві інші – більш широкі, зсунуті відносно першої на величину E_p і $2E_p$, відповідно, і являють собою одно – і двофононні повторення першої лінії.

До цього часу ми розглядали рекомбінацію так званих вільних екситонів, коли електронно-діркова пара вільно пересувається по кристалу.

Розглянемо особливості спектрів випромінювання, коли екситон локалізований на дефектах кристалічної ґратки (зв'язані екситони, ЗЕ).

а. Рекомбінація зв'язаних екситонів

Лінії ЗЕ вузчі, ніж лінії вільного екситона (ВЕ), бо зв'язаний екситон не має кінетичної енергії. Основний рівень ($n = 1$) зв'язаного екситону знаходиться нижче відповідного рівня вільного екситону, на енергію зв'язку ЕК з іонізованим або нейтральним центром ($E_{ex}^{ЗВ}$), на якому він локалізується. Тому лінії ЗЕ зміщені в низькоенергетичну область.

б) Випромінювання екситонних молекул.

Екситонна молекула складається з двох дірок і двох електронів. Вперше спектри екситонних молекул спостерігалися на кремнії (рис.7.9).

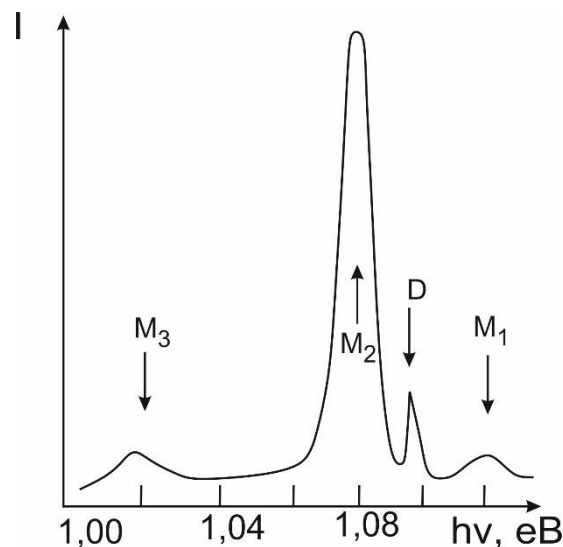


Рис. 7.9. Спектр випромінювання екситонної молекули в кремнії при 3 К

При рекомбінації однієї пари екситонної молекули випромінюється фотон з енергією:

$$h\nu = E_g^d + 2E_{ex}^o - E_{extm} - E_\phi, \quad (7.23)$$

де E_{extm} – енергія іонізації екситонної молекули.

Після анігіляції одного з екситонів молекули другий екситон або залишається, або інжектуює в зони вільні електрон і дірку, які потім можуть створити новий екситон. Характерною ознакою випромінювання екситонної молекули є те, що його інтенсивність зростає як квадрат інтенсивності екситонної лінії (рис. 7.9, D). Така залежність свідчить про те, що для утворення екситонної молекули потрібні два екситони.

7.8. Гаряча люмінесценція

Гаряча люмінесценція пов'язана з гарячими носіями заряду, тобто електронами і дірками, енергія яких суттєво більша за їх середню теплову енергію.

Механізми гарячої люмінесценції у власних напівпровідниках наведені на рис.7.10

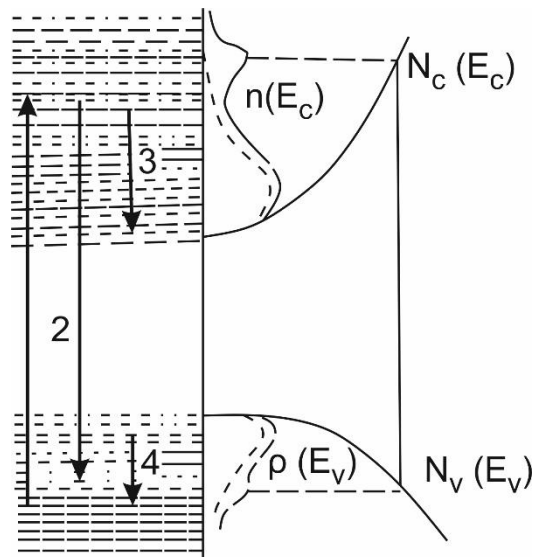


Рис. 7.10. Схема виникнення гарячої люмінесценції в напівпровідниках при міжзонних та внутрішньозонних переходах

При збудженні люмінесценції квантами світла з енергією $h\nu > E_g^d$ (рис.7.10, перехід 1) утворюються гарячі електрони і дірки. Вони можуть віддавати надлишкову енергію двома шляхами: за

рахунок випромінювання фононів або за рахунок міжзонних або внутрішньозонних переходів (рис. 7.10, переходи 2, 3, 4), що супроводжуються випромінюванням квантів гарячої люмінесценції.

Спектр гарячої люмінесценції, обумовлений переходами 2, локалізований в більш коротко хвильовій області відносно краю фундаментального поглинання, що ускладнює його спостереження через сильне поглинання.

Випромінювання, зумовлене переходами 3, 4 характеризується довгохвильовими смугами, розташованими далеко від краю власного поглинання.

При цьому інтенсивність гарячої люмінесценції визначається відношенням часу релаксації системи із збудженого стану в основний до часу життя збудженого стану. В залежності від цих факторів час релаксації в напівпровідниках складає $10^{-10} \dots 10^{-7}$ с, тобто відповідає часу життя збудженого стану центра свічення - $10^{-9} \dots 10^{-7}$ с. Отже, в напівпровідникових кристалах є можливість спостерігати гарячу люмінесценцію.

Гаряча люмінесценція при випромінювальній анігіляції вільних екситонів.

Як правило, час життя вільних екситонів достатній, щоб вони термалізувалися, тобто перейшли в рівноважний стан через взаємодію з коливаннями ґратки. Якщо ж час життя екситонів τ_{ex} зменшити (за рахунок дефектів), то вони не встигають термалізуватися і спостерігаються гарячі екситони.

В залежності від частоти збуджуючого світла можуть переважати або гарячі або холодні (максимум екситонної люмінесценції не залежить від частоти збуджуючого світла) екситони.

Гаряча люмінесценція екситонів характеризується спектром випромінювання, розташованим в області краю смуги фундаментального поглинання напівпровідника. Спектральне положення ліній випромінювання гарячих екситонів зміщено в короткохвильовий бік порівняно з положенням ліній випромінювання холодних (рівноважних) екситонів.

7.9. Довгохвильова люмінесценція на глибоких рівнях центрів свічення

Рівні називаються глибокими, якщо енергетична відстань їх від краю найближчої зони значно перевищує величину kT . В спектрах люмінесценції їм відповідають широкі смуги, локалізовані у довгохвильовій області по відношенню до краю власного поглинання.

В залежності від природи центрів свічення люмінесценцію поділяють на самоактивовану і активаційну.

Самоактивованим називають випромінювання, пов'язане з існуванням в кристалах власних дефектів або домішок донорного типу, а також комплексів на їх основі. При цьому донорні домішки називають соактиваторами.

Активаційним називають свічення, пов'язане з введенням у напівпровідник чужорідних домішок акцепторного типу, а також з утворенням асоціативних комплексів на їх основі. При цьому введені акцепторні домішки, що виконують функції центрів свічення, називають активаторами.

Самоактивована люмінесценція в напівпровідникових сполуках A_2B_6 .

В даних сполуках центрами самоактивованої люмінесценції є донорно-акцепторні пари. При цьому енергетичне положення рівнів центрів свічення залежить від відстані R між компонентами донорно-акцепторної пари. Через те, що енергетичні рівні акцепторів, що входять до складу донорно-акцепторних пар, є глибокими ($\sim 1\text{eV}$), ширина смуг спектру люмінесценції відносно велика ($\sim 0.2\text{eV}$). Наслідком цього є сильне перекриття смуг випромінювання, що відповідають різним значенням R . Отже, експериментальний спектр самоактивованого випромінювання являє собою широку інтегральну смугу свічення, утворену через перекриття ряду елементарних компонентів, кожному з яких відповідає центр свічення певного типу (рис.7.11).

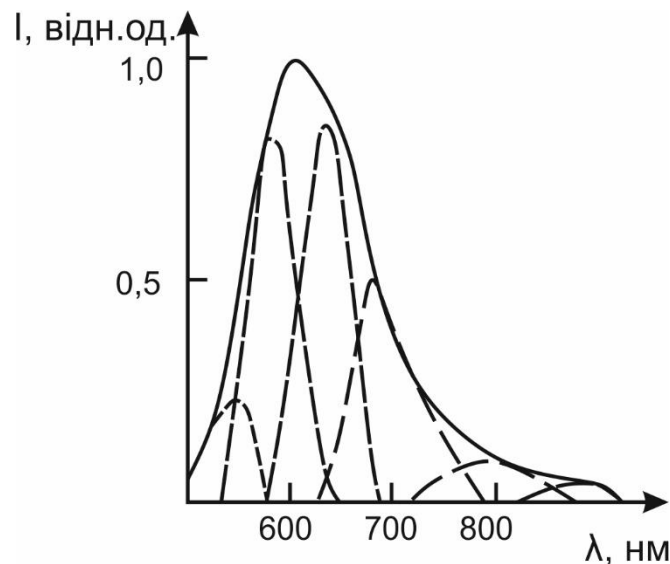


Рис.7.11.Спектр самоактивованої люмінесценції ZnSe:Al та елементарні смуги випромінювання донорно-акцепторних пар (пунктирні лінії)

Зазначимо, що форма інтегральних смуг самоактивованого випромінювання змінюється при зміні довжини хвилі або інтенсивності збуджуючого світла.

Активаційна люмінесценція.

Найбільш поширеними активаторами в напівпровідникових сполуках A_2B_6 є домішки елементів I та V груп. Характерною особливістю активаційного свічення є те, що відповідні центри рекомбінації досить ефективно збуджуються квантами світла з енергією $h\nu = E_g - E_a$. Тобто поряд з міжзонним має місце пряме збудження центрів активаційної люмінесценції.

Слід зазначити, що в залежності від концентрації домішок – соактиваторів та активаторів, – в спектрі люмінесценції можуть спостерігатися різні смуги свічення.

ЛІТЕРАТУРА

1. Пустоваров В. А. Люминесценция твердых тел. – Екатеринбург, 2017. – 128 с.
2. Сердюк В.В., Ваксман Ю.Ф. Люминесценция полупроводников. – Киев / Одесса: Выща школа, 1988 – 200 с.
3. Агекян В.Ф., Григорьева Н.Р. Люминесценция полупроводниковых кристаллов. – Спб, 2016. – 156 с.
4. Васильев А.Н., Михайлин В.В. Введение в спектроскопию диэлектриков. – М.: Янус, 2000. – 145 с.
5. Пустоваров В. А. Люминесценция и релаксационные процессы в диэлектриках – Екатеринбург, 2015. – 112 с.
6. Грибковский В. П. Теория поглощения и испускания света в полупроводниках. – Минск.: «Наука и техника», 1975, - 464 с.
7. Волошина,Т.В., Кавецкая И.В., Леонова Л.Ю. Люминесценция кристаллов. – Воронеж, 2012. – 81 с.

РОЗДІЛ 8. ЕФЕКТИ ПРОСТОРОВОЇ ДИСПЕРСІЇ ТЕНЗОРА ДІЕЛЕКТРИЧНОЇ ПРОНИКНОСТІ

8.1. Поняття просторової дисперсії

Співвідношення (2.5) та (2.6) ґрунтуються на припущеннях про ізотропність середовища, лінійний зв'язок \mathbf{D} і \mathbf{E} , локальність і синхронність, які припускають, що $\mathbf{D}(\mathbf{r}, t)$ залежить від $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ в тій же точці простору, в той же момент часу. Якщо зв'язок між $\mathbf{D}(\mathbf{r}, t)$ і $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ не має локального і синхронного характеру, то говорять про просторову і часову дисперсії [1]. Відсутність синхронного характеру зв'язку означає, що значення $\mathbf{D}(t)$ визначається не тільки значенням $\mathbf{E}(t)$ в той же момент часу, але і значеннями $\mathbf{E}(t')$ ($-\infty < t' < t$) що передують цьому моменту часу, тобто

$$\mathbf{D}(t) = \int_{-\infty}^t \varepsilon(t, t') \mathbf{E}(t') dt' \quad , \quad (8.1)$$

де $\varepsilon(t, t')$ – діелектрична проникність середовища.

Рівняння (8.1) враховує вплив всіх попередніх збурень; границі інтегрування визначаються принципом причинності. При використанні Фур'є-компонент функцій $\mathbf{D}(t)$, $\mathbf{E}(t)$ і $\varepsilon(t)$ отримаємо частотну дисперсію діелектричної проникності, яка приводить до виникнення лінійного двопроренезаломлення та лінійного дихроїзму. Нагадаємо, що частотна дисперсія діелектричної проникності була детально розглянута у попередніх розділах 2 – 5.

Ми ж розглянемо природу виникнення просторової дисперсії. До цих пір ми обмежувалися локальним описом взаємодії електромагнітного випромінювання з речовиною. Відомо, однак, що у загальному випадку лінійний відгук середовища на зовнішню електромагнітну хвилю у довгохвильовому наближенні ($ka \ll 1$, а - постійна ґратки) описується тензором діелектричної проникності $\varepsilon(\omega, \mathbf{k})$, що залежить не тільки від частоти ω , але й від хвильового

вектора \mathbf{k} [1]. Тому в рівняннях поля потрібно врахувати нелокальність зв'язків між векторами поля, тобто вплив на процеси в даній точці процесів, що відбуваються в сусідніх областях, якщо цей вплив передається зі швидкістю, порівнянною зі швидкістю світла в середовищі.

Виходячи з цього у конденсованих середовищах, у тому числі в кристалах, має місце просторова дисперсія, яка полягає в тому, що вектор електричної поляризації $\mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega)$ визначається не тільки значенням вектора напруженості електричного поля \mathbf{E} в тій же точці \mathbf{r} , але і значеннями його в околі цієї точки. Якщо б електричне поле було однорідне, значення його в околі точки \mathbf{r} були б такими самими, як і в самій точці \mathbf{r} , і просторова дисперсія ніяк би не проявлялася. Тому просторову дисперсію можна трактувати як залежність вектора електричної поляризації \mathbf{P} не тільки від самого вектора \mathbf{E} , але і від його просторових похідних. Тобто, просторова дисперсія є наслідком нелокального характеру зв'язку між векторами поля \mathbf{P} і \mathbf{E} .

Врахування нелокальності зв'язку між $\mathbf{D}(\mathbf{r})$ і $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ приводить до такої залежності:

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \int_0^\infty \varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{E}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' , \quad (8.2)$$

яка описує нелокальні взаємодії, а саме вплив поля в точках \mathbf{r}' на індукцію в точці \mathbf{r} .

Ефекти частотної дисперсії відіграють в оптиці визначальну роль у порівнянні з ефектами просторової дисперсії. Величина ефектів просторової дисперсії визначається відношенням $\frac{a}{\lambda}$, де λ – довжина хвилі в середовищі; a - характерний для даного процесу параметр [2-4], наприклад, радіус молекулярної дії, довжина вільного пробігу екситона або електрона, радіус екситона тощо.

У діелектричних і напівпровідникових кристалах параметр a має звичайно порядок постійної ґратки, тобто $a \sim 10^{-7} \dots 10^{-8}$ см. Тому навіть в оптичній області спектру відношення $\frac{a}{\lambda}$ дуже мале і складає $10^{-3} \dots 10^{-2}$. Отже, просторова дисперсія в кристалооптиці

може вважатися слабкою, оскільки відношення $\frac{a}{\lambda}$ є малим ($\frac{a}{\lambda} \ll 1$). У такому випадку в області частот, далекій від резонансів, обмежуючись першими членами розкладу можна записати :

$$P_i(\mathbf{r}, \omega) = \alpha_{ij}(\omega)E_j(\mathbf{r}, \omega) + \beta_{ijl}(\omega) \frac{\partial E_j(\mathbf{r}, \omega)}{\partial r_l} \quad (8.3)$$

де α_{ij} і β_{ijl} - тензори другого і третього рангу відповідно.

У кристалах, для яких тензор β не дорівнює нулю, проявляється просторова дисперсія першого порядку, а такі кристали називаються оптично активними. В інших кристалах можлива лише просторова дисперсія другого порядку: поляризація в них залежить не від перших, а тільки від других просторових похідних напруженості електричного поля. Ми обмежимося розглядом оптичної активності.

У кристалооптиці зручніше розглядати залежність електричної індукції \mathbf{D} від електричного поля \mathbf{E} :

$$D_i(\mathbf{r}, \omega) = \varepsilon_{ij}(\omega)E_j(\mathbf{r}, \omega) + \gamma_{ijl}(\omega) \frac{\partial E_j(\mathbf{r}, \omega)}{\partial r_l} \quad (8.4)$$

де $\varepsilon_{ij}(\omega)$ - тензор діелектричної проникності (тензор другого рангу), який описує частотну дисперсію; $\gamma_{ijl}(\omega)$ - тензор третього рангу, який описує просторову дисперсію першого порядку.

Повертаючись до рівняння (8.3), зазначимо, що для монохроматичної хвилі з хвильовим вектором \mathbf{k} похідна $\frac{\partial E}{\partial r} = i\mathbf{Dk}$.

Тому

$$D_i(\mathbf{r}, \omega) = \left[\varepsilon_{ij}(\omega) + i\gamma_{ijl}(\omega)k_l \right] E_j(\mathbf{r}, \omega). \quad (8.5)$$

Вираз в дужках відіграє роль дещо зміненого тензора діелектричної проникності. Таким чином, просторова дисперсія приводить до залежності тензора діелектричної проникності від хвильового вектора k , подібно тому як звичайна, тобто часова або частотна дисперсія, приводить до залежності тензора від частоти.

Отже, в загальному випадку з урахуванням просторової

дисперсії розклад тензора діелектричної проникності в ряд по степеням хвильового вектора має вигляд

$$\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) = \varepsilon_{ij}(\omega) + i\gamma_{ijl}(\omega)k_l + \dots \quad (8.6)$$

Далеко від областей резонансів при порівняно слабкій просторовій дисперсії можна записати [2-4]:

$$D_i(\mathbf{r}, \omega) = \varepsilon_{ij}(\omega)E_j(\mathbf{r}, \omega) + \gamma_{ijl}(\omega) \frac{\partial E_j(\mathbf{r}, \omega)}{\partial r_l} + \alpha_{ijlm} \frac{\partial^2 E_j(\mathbf{r}, \omega)}{\partial r_l \partial r_m} + \dots \quad (8.7)$$

де явно показано залежність \mathbf{D} в точці \mathbf{r} не тільки від значень \mathbf{E} в тій же точці, але і від поведінки \mathbf{E} в її околі. Другий член у правій частині представляє собою просторову дисперсію першого порядку, або гіротропію, третій - просторову дисперсію другого порядку і т.д. Подібний розклад придатний лише для однорідного необмеженого середовища; для хвиль типу $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}$ та зв'язку (8.7) в цьому випадку має місце співвідношення:

$$\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) = \varepsilon_{ij}(\omega) + i\gamma_{ijl}(\omega)k_l + \alpha_{ijlm}(\omega)k_l k_m \quad (8.8)$$

де $\gamma_{ijl}(\omega)$ та $\alpha_{ijlm}(\omega)$ – деякі тензори третього та четвертого рангу, які описують просторову дисперсію першого та другого порядку відповідно.

Кристали, в яких елементи тензора $\gamma_{ijl}(\omega)$ (або $\alpha_{ijlm}(\omega)$) відмінні від нуля, називаються гіротропними, причому необхідною ознакою гіротропного кристала є відсутність центру симетрії. Слід зазначити, що зворотнє твердження є невірним: кристал може не мати центра симетрії, але бути негіротропним.

Вираз (8.6) показує, що доданок до тензора діелектричної проникності, який лінійно залежить від хвильового вектора, є чисто уявним. Оскільки хвильовий вектор \mathbf{k} обернено пропорційний довжині хвилі λ ($\mathbf{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{m}$, \mathbf{m} – одиничний вектор хвильової нормалі), то цей доданок також обернено пропорційний λ ($\frac{a}{\lambda}$).

На тих частотах, для яких кристал є прозорим, тензор діелектричної проникності $\varepsilon_{ij}(\omega)$ є ермітовим, тобто його дійсна частина є симетричною, а уявна – антисиметричною. Звідси випливає, що тензор $\gamma_{ijl}(\omega)$ є антисиметричним по першим двом індексам: $\gamma_{jil} = -\gamma_{jil}$. Отже, він має не більше дев'яти незалежних компонент і може бути приведений з точністю до скалярного множника $\frac{\omega}{c}$ до вигляду

$$\frac{\omega}{c} \gamma_{ijl}(\omega) = e_{ijm} g_{ml}(\omega) \quad (8.9)$$

де e_{ijm} - абсолютно антисиметричний одиничний вектор Леві-Чивіта; $g_{ml}(\omega)$ - псевдотензор другого рангу, який називають тензором гірації, який має дев'ять незалежних компонентів.

Явище оптичної активності, тобто здатність обертати площину поляризації, і пов'язане з цим явище циркулярного дихроїзму є по суті дві сторони одного більш загального явища – гіротропії.

Під гіротропією розуміють оптичні явища, що спостерігаються в кристалооптиці і які пов'язані з проявом ефектів просторової дисперсії першого порядку. Окрім явища оптичної активності, пов'язаного зі здатністю речовини обертати площину поляризації, до них належать також циркулярний дихроїзм і еліптичне двопронезаломлення.

Дослідження гіротропії є надзвичайно актуальними, оскільки, будучи ефектом другого порядку малості у порівнянні з явищами частотної дисперсії, дозволяють отримувати важливу інформацію про особливості будови кристалу та його складових структурних елементів, симетрію його електронних станів, природу енантіоморфізму тощо.

8.2. Тензор гірації і властивості його симетрії

Крім загальних вимог, що накладаються на тензор g вимогами збереження енергії, існує ще ряд міркувань, пов'язаних з симетрією

кристалів. Насамперед зазначимо, що цей тензор рівний нулю в кристалах центросиметричних класів, а також таких класів як $\bar{4}3m(T_d)$, $\bar{6}m2(D_{3h})$, $\bar{6}(C_3)$. Детальний аналіз властивостей симетрії тензора γ був проведений в роботі [5].

В ізотропних середовищах (наприклад, газах, рідинах, розчинах) гіротропія описується псевдоскаляром як єдиною ізотропною величиною. У цьому випадку гіротропія середовища визначається гіротропією структурних елементів, з яких середовище складається (наприклад, молекул, іонних угруповань, комплексів). Такі структурних елементів називаються оптично активними [1].

У кристалах, що складаються з таких елементів, також буде проявлятися внесок обумовленої ними гіротропії. Однак, це може проявлятися тільки в кристалах енантіоморфних класів симетрії.

В анізотропних кристалах гіротропія обумовлена «кристалічними» (або «структурними») ефектами, пов'язаними з анізотропією розташування молекул чи інших центрів (не обов'язково енантіоморфних) в кристалі. Такого роду гіротропією можуть володіти не тільки енантіоморфні кристали, але й кристали інших нецентросиметричних класів. Однак, в останніх гіротропія, пов'язана з оптично активними молекулярними об'єктами, повинна бути відсутня.

З іншого боку, в кристалах вищих сингоній «структурні» ефекти повинні бути відсутніми; внесок можуть давати тільки молекулярні центри. Згадані ефекти не можуть проявлятися і в планальних класах середніх сингоній. Це також відносяться до прозорих середовищ.

Зазначимо, що ефекти еліптичного двопронезаломлення є дуже малими, однак з використанням сучасного експериментального обладнання їх можна надійно спостерігати. При цьому оптична активність кристалів вимірюється не тільки уздовж оптичних осей, але і в тих напрямках, в яких істотно проявляється лінійне двопронезаломлення. У результаті можна отримати вказівну поверхню псевдотензора гірації (наприклад, рис. 8.1).

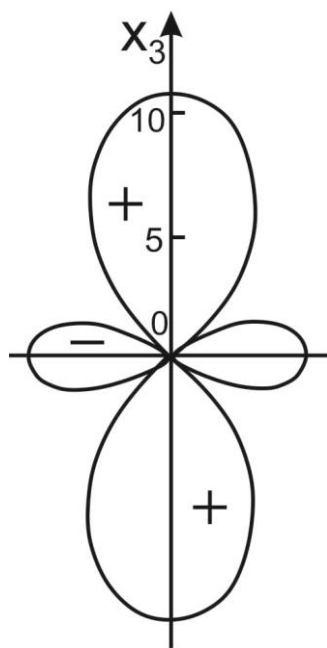


Рис. 8.1. Вказівна поверхня псевдотензора гірації для правого α -кварцу класу 32. Плюс означає праве обертання, мінус – ліве [1].

Оптична активність кристалів характеризується псевдотензором гірації G . Визначення тензора діелектричної проникності і тензора гірації, в рамках макроскопічного підходу, і задає поширення світла в кристалах. Оскільки тензор гірації непарного типу (при інверсії знаки всіх компонент змінюються на обернені) оптичну активність можуть проявляти лише кристали нецентросиметричних класів. У загальному випадку тензор гірації несиметричний і може бути розкладений на симетричну (G^S) і антисиметричну (G^A) частини.

Матеріальні тензори, що описують властивості кристала, інваріантні відносно всіх перетворень симетрії даного кристала. Звідси випливає, що тензор гірації не може бути довільним, а повинен задовольняти деяким вимогам, які випливають з симетрії кристала. Сукупність всіх ортогональних перетворень, відносно яких даний тензор є інваріантним, утворює групу його зовнішньої симетрії. Ця група містить в собі в якості підгрупи точкову групу симетрії кристала. Оскільки властивостями непарного типу можуть володіти тільки нецентросиметричні кристали, то кількість різновидів симетрії цих властивостей не перевищує кількості

нецентросиметричних кристалографічних точкових груп (тобто 21). У кристалографічній системі координат тензор гірації має 9 різних форм. Приведення їх до головних осей зменшує число класів симетрії оптичної активності до чотирьох (табл. 8.1).

Залежність тензора гірації від частоти називається дисперсією оптичної активності. Зміна тензора гірації, зумовлена дисперсією, може привести до повороту його власних векторів і, отже, до зміни орієнтації тензора гірації відносно кристала. Різниця між числом незалежних компонент псевдотензора гірації і числом параметрів, що характеризують оптичну активність, саме показує - скількома величинами задається орієнтація псевдотензора гірації щодо кристала даного класу.

Одному і тому ж класу симетрії оптичної активності може відповідати декілька класів симетрії її дисперсії (табл. 8.1). Так, при симетрії оптичної активності 222 симетрія її дисперсії може бути або 222 , або 2 , або 1 . При симетрії оптичної активності $\bar{4}2m$ також розрізняються три класи симетрії її дисперсії: у кристалів класів $\bar{4}2m$ і $mm2$ власні вектори жорстко пов'язані з елементами симетрії кристала; у кристалів класу $\bar{4}$ закріплений лише один власний вектор, що відповідає нульовому власному значенню; у кристалів класу m власний вектор, що відповідає нульовому власному значенню, зі зміною частоти може повертатися, залишаючись весь час у площині симетрії кристала, а два інших власних вектори повертаються разом з ним так, щоб кожен з них весь час був нахилений до площині симетрії під кутом 45° . Всього існує 8 класів симетрії дисперсії оптичної активності, які наведені в табл. 8.1.

Таблиця 8.1. Симетрія оптичної активності та її дисперсії [1].

Власні значення псевдотензора гірації	$K(G)$	m	$K_{\omega}(G)$	n	Кристалографічні і граничні класи, що входять в даний клас дисперсії оптичної активності
$g_{11} \neq g_{22} \neq g_{33}$			1	6	1
	222	3	2	4	2
			222	3	222
$g_{11} = -g_{22}$ $g_{33} = 0$	$\bar{4}2m$	1	m	2	m
			$\bar{4}$	2	$\bar{4}$
			$\bar{4}2m$	1	$mm2, \bar{4}2m$
$g_{11} = g_{22} \neq g_{33}$	$\infty 2$	2	$\infty 2$	2	3, 32, 4, 422, 6, 622, ∞ , $\infty 2$
$g_{11} = g_{22} = g_{33}$	$\infty \infty$	1	$\infty \infty$	1	23, 432, $\infty \infty$

Примітка: $K(G)$ – клас симетрії оптичної активності;

$K_{\omega}(G)$ - клас симетрії дисперсії оптичної активності;

m – число параметрів, що характеризують оптичну активність;

n – число незалежних компонент симетричного псевдотензора гірації.

Для графічного зображення тензорів другого рангу та опису їх зовнішньої симетрії застосовуються вказівні поверхні. Вказівна поверхня довільного тензора другого рангу S описується рівнянням

$$\mathbf{r}(\mathbf{n}) = \mathbf{n} \mathbf{S} \mathbf{n} = S_{ij} n_i n_j, \quad (8.10)$$

яке означає, що від початку координат відкладаються в кожному напрямку \mathbf{n} (\mathbf{n} - вектор хвильової нормалі) відрізки, чисельно рівні нормальній складовій тензора S в даному напрямку. Кінці всіх

відрізків і утворюють вказівну поверхню. Але радіус-вектори цих поверхонь перетворюються не по векторному, а по псевдовекторному закону, тобто є аксіальними векторами. Тому кожній точці вказівної поверхні псевдотензора відповідає не знак, а обертання в тому напрямку, в якому обертається аксіальний вектор даної точки. Діаметри вказівних поверхонь псевдотензорів непарного типу, яким є псевдотензор гірації, складаються з радіусів однакової довжини і протилежного обертання: їх симетрія - $\infty 2$. Напрямки такої і більш низької симетрії в кристалах називаються гвинтовими. Таким чином, діаметри вказівних поверхонь псевдотензорів гірації відмінні від нуля тільки в гвинтових напрямках. Симетрія вказівної поверхні псевдотензора гірації для всіх кристалографічних класів описується точковими групами, наведеними у другому стовпчику таблиці 8.1.

Оптична активність проявляється в еліптичному або циркулярному двоприменезаломленні: монохроматичне світло, що проходить через кристал розкладається на дві еліптично- або циркулярнополяризовані у протилежних напрямках хвилі, які поширюються з різними швидкостями. Для цього необхідно, щоб була відмінна від нуля складова псевдотензора гірації в напрямку хвильової нормалі $\vec{n} \cdot G \cdot \vec{n}$. Такі складові відмінні від нуля тільки в гвинтових напрямках. Якщо серед операцій симетрії кристала немає ніяких операцій другого роду (центр інверсії, площина симетрії, інверсійно-поворотна вісь симетрії), тобто кристал є енантіоморфним, то гвинтовим вважається будь-який напрямок. Тільки в таких речовинах еліптичне або циркулярне двоприменезаломлення можливе у будь-якому напрямку. Всі енантіоморфні речовини можуть існувати в двох модифікаціях модифікаціях - правій і лівій, причому $G_{\text{лів.}} = -G_{\text{прав.}}$ (табличні значення прийнято вказувати для правої модифікації). Тому, якщо в деякому напрямку в одній з енантіоморфних модифікацій швидше поширюється правополяризована хвиля, то в іншій модифікації у відповідному напрямку настільки ж швидше поширюється лівополяризована.

Якщо в число операцій симетрії кристала входить інверсія,

тобто кристал є центросиметричним, то ні один напрямок в кристалі не може бути гвинтовим, а кристал не може бути оптично активним.

Найбільш характерним проявом оптичної активності кристалів є поворот площини поляризації світла, що поширюється вздовж оптичної осі. У гіротропних середовищах і енантіоморфних кристалах кубічної сингонії він можливий в будь-якому напрямку, причому питоме обертання у всіх можливих напрямках однакове для світла даної частоти. В енантіоморфних кристалах середньої сингонії поворот площини поляризації можливий в напрямку їх єдиної оптичної осі. В кристалах низької симетрії існують дві оптичні осі. У кристалах класу 222 вони симетрично еквівалентні, так що обертання навколо обох осей відбувається в одному напрямку і на однаковий кут; у кристалах класу 1 оптичні осі ніяк між собою не пов'язані і їх питомі обертання різні; у кристалах класу 2 може реалізуватися як перша ситуація, так і друга, залежно від того, чи лежить вісь симетрії в площині оптичних осей або перпендикулярна до цієї площини. Насправді, реалізуються обидві ці можливості: перша в кристалах винної кислоти, друга - кристалах цукру і рамнози.

Перейдемо до розгляду нецентросиметричних кристалів і середовищ, групи симетрії яких містять операції другого роду. Одна з таких груп, а саме ∞m , забороняє існування гвинтових напрямків, а отже, і оптичної активності: будь-який напрямок лежить в цьому випадку в одній з площин симетрії і тому не може бути гвинтовим напрямком. Оскільки оптична активність описується псевдотензором другого рангу, теорема Германа забороняє оптичну активність в кристалах класів $3m$, $4mm$, $6mm$, хоча гвинтові напрямки в них існують. З теореми Германа випливає також неможливість оптичної активності в кристалах класів 6 , $6m2$ і $\bar{4}3m$: замінивши в цих класах осі третього порядку осями нескінченного порядку, отримаємо центросиметричні граничні класи $\frac{\infty}{m}$, $\frac{\infty}{mm}$ та ∞mm , відповідно.

Таким чином, лише чотири класи, що мають операції другого роду, допускають оптичну активність: m , $mm2$, $\bar{4}$ і $\bar{4}2m$. Напрямки, що збігаються з осями $\bar{4}$ або ті, що лежать у площинах симетрії, для

них є негвинтовими. Насправді, у всіх кристалів цих класів є взаємно перпендикулярні площини, що складаються з напрямків, в яких оптична активність не проявляється, тому що симетрія їх тензора гірації $\bar{4}2m$. Будь-який правий гвинтовий напрямок у кристалах такого типу перетворюється операціями симетрії другого роду в лівий гвинтовий напрямок і навпаки. Тому праві і ліві гвинтові напрямки в цих кристалах є, якщо можна так висловитися, в рівних кількостях. Обертання площини поляризації світла, що поширюється вздовж оптичної осі, можливе лише у двох класах цього типу, а саме m і $mm2$, за умови, що оптичні осі не лежать у площинах симетрії. У цьому випадку вздовж обох оптичних осей величина обертання однакова, а напрями його протилежні. Рис. 8.2 ілюструє цей висновок на прикладі обертання площини поляризації в кристалах класу $mm2$. Воно спостерігалось для кристала нітриту натрію, що належить до класу $mm2$, та для цинкогерманату натрію Na_2ZnGeO_4 (клас m).

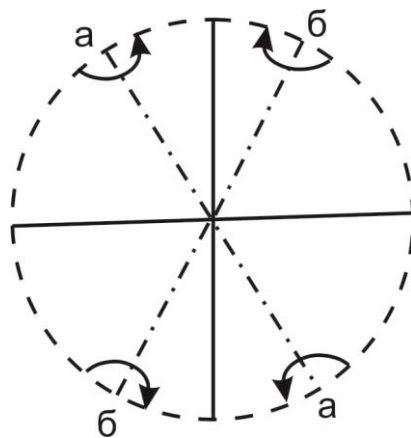


Рис. 8.2. Стереографічна проекція для випадку обертання площини поляризації світла, що поширюється уздовж оптичних осей в кристалі класу $mm2$.

Штрих-пунктиром позначені оптичні осі, круговими стрілками навколо них - напрямки обертання площини поляризації. По осі aa спостерігається ліве обертання, по осі bb - праве обертання такої ж інтенсивності [1]

Якщо для одновісного кристала оптично активного класу показники заломлення n_o і n_e при деякій довжині хвилі стають рівні один одному, то обертання площини поляризації світла цієї довжини хвилі може відбуватися у будь-якому напрямку, який допускається симетрією оптичної активності. Так, для кристала тіогалата срібла AgGaS_2 (клас $\bar{4}2m$) двопронезаломлення змінює знак при довжині хвилі $\lambda = 4974 \text{ \AA}$. На цій довжині хвилі в роботі [6] спостерігалось обертання площини поляризації; при поширенні світла уздовж кристалофізичних осей X_1 і X_2 питома обертання має, протилежні знаки. Аналогічні дослідження проводилися для кристала тіогаллата кадмію CdGa_2S_4 (клас $\bar{4}$), результати яких наведені на рис. 8.3.

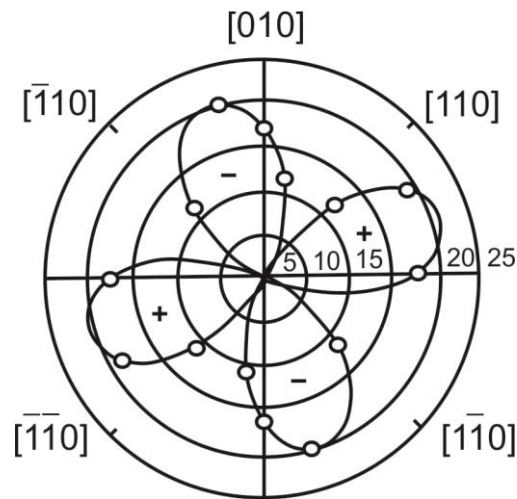


Рис. 8.3. Питома обертання площини поляризації для кристала тіогаллата кадмію (клас $\bar{4}$) в площині (001) [6].

Псевдотензор гірації має симетрію $\bar{4}2m$, але його осі симетрії другого порядку не збігаються з кристалофізичними осями X_1 , тобто $[100]$, і X_2 , тобто $[010]$ [6].

У рамках наближеної теорії оптичної активності Борна постулюється, що циркулярне двопронезаломлення $\delta n = n_l - n_{пр}$ визначається як

$$\delta n = n_l - n_{пр} = \frac{G}{\bar{n}}, \quad (8.11)$$

де \bar{n} - середній показник заломлення, G – скалярний параметр гірації. Параметр гірації визначається тензором гірації та описує оптичну активність для даного напрямку поширення світла, заданого одиничним вектором l :

$$G = g_{mn} l_m l_n, \quad (8.12)$$

де l_m, l_n - направляючі косинуси напрямку поширення світла в системі координат, пов'язаній з головними (кристалофізичними) осями кристала.

З формул (8.11) і (8.12) випливає, що питомий поворот площини поляризації ρ визначається виразом

$$\rho = \frac{\pi G}{\bar{n}\lambda}, \quad (8.13)$$

що відповідає розмірності $\frac{\text{рад}}{м}$.

На практиці для параметра ρ майже завжди використовують інші одиницю вимірювання $\left(\frac{\text{град}}{\text{мм}}\right)$, тому останню формулу переписують у вигляді

$$\rho = \frac{180^\circ G}{\bar{n}\lambda}, \quad (8.14)$$

де довжину хвилі виражають в міліметрах.

8.3. Хвилі в гіротропних кристалах

Феноменологічна теорія поширення світла в гіротропних кристалах описана у багатьох роботах [7-19]. Оскільки розрахунки у загальному випадку є надто громіздкими, тому ми обмежимося лише загальними відомостями та результатами необхідними для подальшого викладу.

В анізотропному прозорому гіротропному середовищі в

загальному випадку нормальними хвилями є хвилі з еліптичною поляризацією. Тому при поширенні електромагнітного випромінювання в оптично активному кристалі в напрямку, в якому нормальна складова псевдотензора гірації відмінна від нуля, в кристалі можуть поширюватися з різною швидкістю по різних напрямкам, дві хвилі, поляризовані еліптично, причому еліпси поляризації цих хвиль відрізняються за розміром і формою, а напрямки їх обходу протилежні. Еліпси поляризації мають однакове відношення осей, але повернуті один відносно другого на 90° .

Еліптична поляризація називається правою, якщо з точки зору спостерігача, який дивиться назустріч світлу, вектор \mathbf{E} повертається за годинниковою стрілкою, і лівою - в іншому випадку.

Оптична активність проявляється при поширенні світла вздовж оптичної осі кристала. У такому випадку $n_{01} = n_{02} = n$, а еліптична поляризація перетворюється в кругову. Тому вздовж оптичних осей оптично активних кристалів поширюються циркулярно-поляризовані хвилі, показники заломлення яких дорівнюють [20]

$$n_l = n_0 + \frac{1}{2} n_0^3 G_{33}, \quad (8.15)$$

$$n_r = n_0 - \frac{1}{2} n_0^3 G_{33}, \quad (8.16)$$

де n_l та n_r - показники заломлення лівої та правої циркулярно-поляризованих хвиль, відповідно; G_{33} – компонента тензора гірації при поширенні світла вздовж оптичної осі. При $G_{33} > 0$ швидше поширюється правополяризована

Якщо двопроменезаломлення кристала не є надто малим, то еліптичність хвилі $|\alpha|$ швидко зменшується з відхиленням хвильової нормалі від оптичної осі кристала. Для оптично одновісних кристалів при відхиленні хвильової нормалі на кут θ , що визначається як

$$\sin \theta = \sqrt{\left| \frac{2G_{33}}{N_e^{-2} - N_o^{-2}} \right|}, \quad (8.17)$$

еліптичність досягає значення $|\alpha| = \sqrt{2} - 1 \approx 0,414$.

Оскільки G_{33} за порядком величини $10^{-4} - 10^{-5}$, а $|N_e^{-2} - N_o^{-2}|$ становить зазвичай декілька сотих, кут θ не перевищує декількох градусів. Наведена оцінка може бути застосована також для двовісних кристалів.

При подальшому відхиленні хвильової нормалі від оптичної осі еліптичність стає дуже малою і для її розрахунку користуються наближеною формулою

$$\alpha = \frac{G_{33}}{n_{02}^{-2} - n_{01}^{-2}}. \quad (8.18)$$

Таким чином, еліптично-поляризовані світлові хвилі, що поширюються у двозаломлюючих оптично активних кристалах у переважній більшості напрямків, близькі до лінійно-поляризованих. Навпаки, в оптично активних кристалах кубічної системи та ізотропних тілах всі світлові хвилі поляризовані циркулярно.

Розглянемо лінійно-поляризоване світло, що нормально падає на прозору плоскопаралельну пластинку товщиною d , вирізану з оптично активного кристала перпендикулярно до його оптичної осі. Застосуємо праву систему декартових координат $X_1 X_2 X_3$ так, щоб вісь X_3 була направлена по хвильовій нормалі, а вісь X_1 збігалася з напрямком коливань світла, падаючого на пластинку. Нехай $x_3 = 0$ для передньої (по відношенню до напрямку поширення світла) поверхні пластинки, тоді як $x_3 = d$ для задньої поверхні пластинки.

Вектор електричної індукції світлової хвилі безпосередньо перед кристалом коливається за законом $\vec{e} \cdot \cos \omega t$. Увійшовши в кристал, хвиля розпадається на дві циркулярно-поляризовані хвилі рівної інтенсивності, причому у хвилі, поляризованій по лівому колу (проти ходу годинникової стрілки) напрям вектора індукції

$$e_1 \cos(k^{(l)} x_3 - \omega t) - e_2 \sin(k^{(l)} x_3 - \omega t), \quad (8.19)$$

а у хвилі, поляризованій по правому колу –

$$e_1 \cos(k^{(r)} x_3 - \omega t) + e_2 \sin(k^{(r)} x_3 - \omega t), \quad (8.20)$$

де $\frac{\omega}{k^{(l)}}$ і $\frac{\omega}{k^{(r)}}$ - їх швидкості, відповідно [20]. Проїшовши через пластинку, обидві хвилі знову зливаються в одну хвилю, коливання якої безпосередньо за пластинкою характеризує вектор

$$\begin{aligned} & e_1 [\cos(k^{(l)} d - \omega t) + \cos(k^{(r)} d - \omega t)] - \\ & e_2 [\sin(k^{(l)} d - \omega t) - \sin(k^{(r)} d - \omega t)] \quad (8.21) \end{aligned}$$

Взявши до уваги, що, $k^{(l)} + k^{(r)} = \frac{2\omega n_o}{c}$ а $k^{(l)} - k^{(r)} = \frac{2\pi n_o^3 G_{33}}{\lambda_o}$,

де $n_o = \frac{(n_l + n_r)}{2}$ - середній показник заломлення для світла, що поширюється вздовж оптичної осі, а λ_o - довжина світлової хвилі у вакуумі, отримаємо вектор напрямку коливань хвилі, що вийшла з пластинки у вигляді [22]:

$$(e_1 \cos \frac{\pi n_o^3 G_{33} d}{\lambda_o} - e_2 \sin \frac{\pi n_o^3 G_{33} d}{\lambda_o}) \cos \left[\omega \left(t - \frac{n_o d}{c} \right) \right]. \quad (8.22)$$

Це означає, що хвиля, яка вийшла з кристала, теж є лінійно поляризованою, проте вектор поляризації порівняно з початковим своїм напрямком повертається за годинниковою стрілкою на кут

$$\psi = \frac{\pi n_o^3 G_{33} d}{\lambda_o}. \quad (8.23)$$

Таким чином що при поширенні світла вздовж оптичної осі оптично активних кристалів відбувається обертання площини поляризації: якщо $G_{33} > 0$ - праве обертання, якщо $G_{33} < 0$ - ліве. Однак, необхідно мати на увазі, що в кристалі поширюється зовсім не лінійно-поляризована хвиля з напрямком поляризації, що поступово повертається, а дві циркулярно-поляризовані хвилі, що рухаються з різними швидкостями. Лише в результаті інтерференції цих хвиль на виході з кристала знову виникає лінійно-поляризована хвиля,

напрямок поляризації якої становить з напрямком поляризації падаючої на кристал хвилі кут ψ .

Оптичну активність кристалів часто характеризують величиною питомого обертання, тобто поворотом площини поляризації на шляху в 1 мм. Оптична активність кристалів і, зокрема, величина питомого обертання істотно залежать від частоти світла. Це явище називається дисперсією оптичної активності. Якщо на пластинку, що обертає площину поляризації, направити лінійно-поляризоване біле світло, то будь-яка монохроматична складова світла, що виходить з неї, буде лінійно поляризована, але положення площини поляризації буде змінюватися з довжиною хвилі. Без аналізатора таке світло буде сприйматися як біле, тоді як пропущене через аналізатор, воно представиться забарвленим, і при повороті аналізатора забарвлення його буде змінюватися.

В області прозорості кристала величина питомого обертання ρ зі збільшенням частоти світла ω зростає, приблизно як ω^2 , тензор гірації G - приблизно як ω , а тензор оптичної активності γ порівняно слабо залежить від частоти. Частотні залежності цих величин для кристала кварцу (клас 32) наведено в табл. 8.2.

Таблиця 8.2. Дисперсія питомого обертання ρ , компонент псевдотензора гірації G_{33} , тензора оптичної активності λ_{123} і параметра $\frac{G_{33}\lambda}{a}$ для кристала кварцу (λ_0 - довжина світлової хвилі в вакуумі) [20].

λ_0 , нм	ρ , град/ мм	G_{33} , 10^{-5}	γ_{123} , пм	$\frac{G_{33}\lambda}{a}$	λ_0 , нм	ρ , град/ мм	G_{33} , 10^{-5}	γ_{123} , пм	$\frac{G_{33}\lambda}{a}$
686,7	15,55	1,62	1,15	0,0134	486,1	32,69	2,37	1,185	0,0138
656,3	17,22	1,71	1,16	0,0135	430,8	42,37	2,70	1,19	0,0139
589,3	21,67	1,93	1,17	0,0136	396,9	50,98	2,97	1,20	0,0141
527,0	27,46	2,17	1,18	0,0137					

Видно, що оптичну активність кристала найзручніше характеризувати тензором γ . Для цієї мети можна використовувати також безрозмірний параметр $\frac{G_{33}\lambda}{a}$, де a - стала ґратки у напрямку поширення світла.

Якщо нормаль до пластинки складає досить великий кут з оптичною віссю кристала, зміна характеру поляризації світла, що проходить через таку пластинку, буде істотно відрізнятися від розглянутої вище. У цьому випадку оптична активність проявляється у формі еліптичного двозаломлення. Використаємо ту ж саму систему координат: вісь X_3 збігається з напрямком поширення світла, а осі X_1 і X_2 - з головними осями центрального перетину оптичної індикатриси площиною хвильового фронту, причому вісь X_1 збігається з більшою віссю еліпса, а X_2 - з меншою ($n_{01} > n_{02}$).

Розглянемо простий приклад: на еліптично двозаломлюючу пластинку падає лінійно-поляризоване світло з напрямком коливань e_1 . При відсутності оптичної активності ($G_{33} = 0$) воно зберегло би свою поляризацію як у самій пластинці, так і на виході з неї. Тому всі зміни характеру поляризації такого світла після проходження ним еліптично двозаломлюючої кристалічної пластинки обумовлені виключно оптичною активністю кристала.

Увійшовши в кристал, лінійно-поляризована хвиля розпадається на дві еліптично-поляризовані хвилі (рис. 8.4,а). Стрілки показують напрямок обходу еліпсів (при $G_{33} > 0$), а точки на еліпсах визначають положення кінців векторів \vec{D} обох хвиль у деякий момент часу. Еліптичність $\alpha \approx \frac{G_{33}}{(n_{02}^{-2} - n_{01}^{-2})}$ на рис.8.4 збільшена для наглядності. Відрізок прямої (потовщена лінія) представляє суму обох коливань (лінійно-поляризовані коливання, спрямовані по осі X_1).

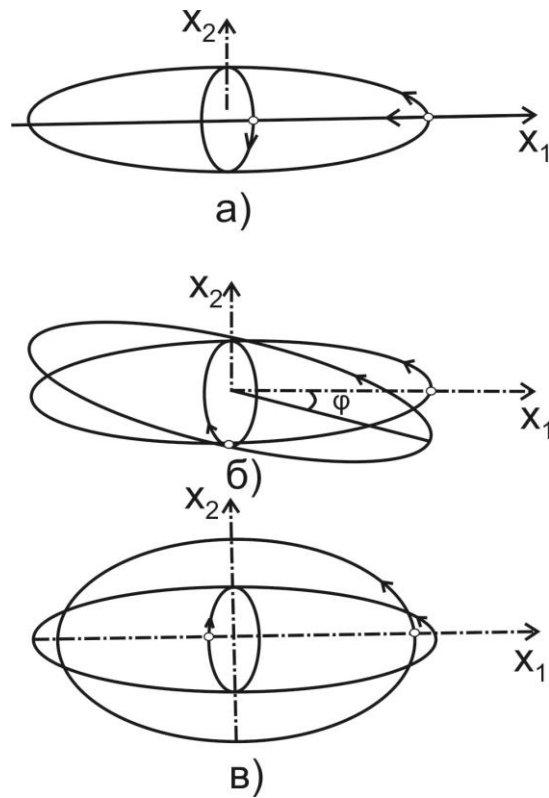


Рис. 8.4. Інтерференція еліптично-поляризованих хвиль, що поширюються в оптично активному кристалі [20]:

- а) розкладання при вході в пластинку лінійно-поляризованої хвилі з напрямком коливань X_1 , на дві еліптично-поляризовані хвилі; б) результат інтерференції цих хвиль після проходження пластинки в чверть хвилі; в) результат їх інтерференції після проходження пластинки в півхвилі. Напрямки обходу еліпсів вказані для $G_{33} > 0$.

Пройшовши через пластинку з різними швидкостями, хвилі набувають деяку різницю ходу. Оскільки $n_1 > n_2$, хвиля, що описується меншим еліпсом, на виході з пластинки буде дещо випереджати по фазі хвилю, що описується великим еліпсом. Зокрема, якщо товщина пластинки дорівнює

$$d = \frac{\lambda}{n_1 - n_2} \left(\frac{1}{4} + m \right) \approx \frac{\lambda}{n_{01} - n_{02}} \left(\frac{1}{4} + m \right), \quad (8.24)$$

де m - будь-яке ціле число (така пластинка називається «пластинкою у чверть хвилі»), менш інтенсивна хвиля випередить більш інтенсивну на чверть оберту (рис. 8.4,б). У результаті інтерференції (при

складання обидвох коливань) на виході кристала буде еліптично-поляризоване світло. При цьому еліптичність приблизно дорівнює α , а велика вісь еліпса коливань (рис. 8.4,б), повернута відносно напрямку коливань падаючого світла на кут $\varphi \approx \rho$ за годинниковою стрілкою. Для пластинки товщиною

$$d = \frac{\lambda_0}{n_1 - n_2} \left(\frac{1}{2} + m \right)$$

(«пластинка в півхвилі») різниця фаз складе π . У цьому випадку на виході пластинки буде еліптично-поляризоване світло, коливання якого показано на рис. 8.4,в потовщеним еліпсом; еліптичність його приблизно дорівнює 2α , а велика вісь співпадає з напрямком коливань падаючого світла.

Таким чином, обертання площини поляризації, яке часто називають оптичною активністю, є лише одним з проявів гіротропії. Так, терміни «обертаючий кристал», «дисперсія обертання кристала» тощо можуть відноситися лише до спеціального випадку – відповідному кристалографічному напрямку або до оптично ізотропного кристалу. У загальному випадку слід говорити про еліптичне двопроменезаломлення.

8.4. Явище оптичної активності

Явище оптичної активності полягає в здатності деяких речовин повертати площину поляризації лінійно поляризованого світла при проходженні його через речовину. Цей ефект спостерігається у ряді кристалічних та аморфних речовин.

Явище повороту площини поляризації вперше зафіксував Араго у 1811 р. при вивченні подвійного променезаломлення у кварці (рис. 8.5).

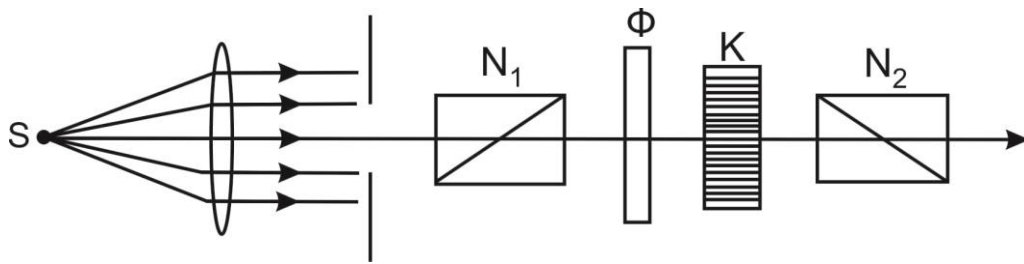


Рис. 8.5. Схема досліду по спостереженню повороту площини поляризації

Паралельний пучок природного світла спрямовується на систему, зображену на рис. 8.5. Між схрещеними поляризаторами-ніколями N_1 і N_2 розташований світлофільтр Φ (для монохроматизації світла) і пластинка з кристалічного кварцу K , оптична вісь якої співпадає з напрямком променя. Оскільки вздовж оптичної осі не відбувається подвійне променезаломлення, то для випадку схрещених ніколів світло не повинно проходити через систему. Однак, як показав дослід, спостерігається проходження світла через систему. Це може відбуватися тільки у тому випадку, якщо пластинка кварцу повертає площину поляризації світла на деякий кут ψ . Тоді поворотом ніколя N_2 навколо осі променя на такий же кут у протилежному напрямку можна компенсувати поворот площини поляризації і досягти тим самим повного затемнення поля на екрані.

Речовини, які здатні повертати площину поляризації, називаються оптично активними. Розрізняють природну і штучну оптичну активність (або гірацію). Оптична активність, яка проявляється за відсутності будь-якого зовнішнього впливу на речовину, називається природною. Штучна оптична активність виникає в результаті зовнішніх впливів будь-яких полів: магнітного, електричного, механічного та інших. Існує багато кристалів і аморфних речовин, які володіють оптичною активністю (наприклад скіпідар, камфора, нікотин, розчин цукор, біологічні макромолекули тощо).

Прийнято визначати напрямок повороту площини поляризації

відносно спостерігача, який дивиться назустріч падаючому променю. Обертання називається правим (додатнім), якщо площина поляризації повертається вправо (по ходу годинникової стрілки) для спостерігача, і лівим (від'ємним), якщо вона повертається вліво (проти ходу годинникової стрілки).

На основі експериментальних даних було встановлено, що існують дві модифікації кварцу, одна з яких є правообертаючою, а друга – лівообертаючою. Значення кута повороту в обидвох випадках однаково по абсолютній величині. Таким чином, якщо кристал повертає площину поляризації, то у нього завжди існують обидві модифікації. Крім того, було з'ясовано, що величина кута повороту площини поляризації залежить від довжини хвилі, тобто спостерігається дисперсія обертаючої здатності.

8.5. Визначення кута повороту площини поляризації

Досліди з пластинками кварцу різної товщини показали, що для даної довжини хвилі величина кута повороту площини поляризації прямо пропорційна довжині шляху променя в оптично активному середовищі, тобто

$$\psi = \rho d, \quad (8.25)$$

де ψ – кут повороту площини поляризації; d – довжина шляху променя в оптично активному середовищі (є даному випадку товщина кристалічної пластинки); ρ – обертаюча здатність або коефіцієнт пропорційності, який залежить від роду речовини, температури і довжини хвилі падаючого світла.

Параметр ρ залежить від агрегатного стану речовини і представляє собою кут повороту площини поляризації при проходженні світла через шар речовини товщиною в 1 мм.

Величина ρ називається питомим обертанням площини поляризації і виражається в радіанах на метр $\frac{\text{рад}}{\text{м}}$ (в СІ) або в градусах на міліметр $\frac{\text{град}}{\text{мм}}$. У кварца для червоної області спектра ρ

$\approx 15 \frac{\text{град}}{\text{мм}}$, для зеленої - $\rho \approx 27 \frac{\text{град}}{\text{мм}}$, фіолетової - $\rho \approx 51 \frac{\text{град}}{\text{мм}}$. Це свідчить про те, що дисперсія обертання у кварці достатньо значна.

8.6. Обертання площини поляризації в аморфних речовинах

У багатьох аморфних речовинах, у тому числі і в рідинах (наприклад, скіпідарі, водному розчині цукру), також спостерігається обертання площини поляризації, причому в ряді випадків воно достатньо велике (наприклад, в нікотині $\rho = 1,64 \frac{\text{град}}{\text{мм}}$ для жовтої області спектра). Аморфні речовини також існують в двох модифікаціях – право- і лівообертаючій. Якщо речовина, яка обертає площину поляризації, знаходиться у розчині, то кут повороту площини поляризації при проходженні світла через розчин визначається за законом Біо (1831 р.):

$$\psi = \rho c d, \quad (8.26)$$

де c – концентрація розчину, d – довжина шляху у розчині, ρ – питоме обертання площини поляризації.

Обертаюча здатність ρ залежить від довжини хвилі λ світлового променя і температури розчину. Експериментальні дослідження показали, що залежність ρ від температури незначна, а від довжини хвилі визначається приблизним співвідношенням

$$\rho \approx \frac{1}{\lambda^2}. \quad (8.27)$$

Пізніше Друде встановив, що

$$\rho = \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{\lambda^2 - \lambda_i^2} \quad (8.28)$$

де A_i – стала величина, λ_i - довжина хвилі, що відповідає власним коливанням системи.

Закони Біо (8.26) і (8.27) показують, що поворот площини поляризації в аморфних речовинах є молекулярною властивістю. Величина повороту зростає пропорційно числу молекул на шляху

променя світла (пропорційно товщині шару і концентрації). Молекулі можна відповідним чином приписати певну обертаючу здатність, яка не залежить від агрегатного стану речовини. Слід зазначити, що обертання площини поляризації спостерігається в аморфних речовинах, що складаються з таких молекул (наприклад, цукрові льодяники), та в парах рідин (наприклад, в парах скіпідару або камфори).

Разом з тим обертаюча здатність властива і кристалам, причому в деяких випадках обертаюча здатність обумовлена саме кристалічною структурою і не є властивістю самих молекул. Так, плавлений (аморфний) кварц не повертає площину поляризації, тоді як кристалічний кварц є однією з найбільш оптично активних речовин.

На даний час встановлено, що всі речовини, активні в аморфному стані, активні і в кристалічному стані, хоча питомий поворот площини поляризації для кристалічних форм може сильно відрізнятися від його величини для аморфних. Існує також ряд речовин, неактивних в аморфному стані та обертаючих площину поляризації в кристалічному стані.

Таким чином, оптична активність визначається як будовою молекули, так і розташуванням молекул у кристалічній ґратці.

8.7. Теорія обертання площини поляризації. Феноменологічний опис

Вперше явище обертання площини поляризації пояснив Френель (1817 р.). Він показав, що явище повороту площини поляризації аналогічно подвійному променезаломленню. Згідно гіпотези Френеля, поворот площини поляризації обумовлений особливим типом подвійного променезаломлення (циркулярного двоприменезаломлення), при якому хвилі, поляризовані по правому і лівому колу, поширюються з різною швидкістю в оптично активній речовині. Знак кута повороту площини поляризації визначається співвідношенням швидкостей циркулярно-поляризованих хвиль v_D

(для лівоколової хвилі) і $v_{\text{пр}}$ (для правоколової хвилі). При $v_{\text{пр}} > v_{\text{л}}$ оптично активна речовина, по Френелю, називається правообертаючою (або просто „правою”), якщо ж $v_{\text{пр}} < v_{\text{л}}$, то - лівообертаючою (або просто „лівою”).

Можна показати, що гіпотеза Френеля формально пояснює явище повороту площини поляризації. Будь-яку лінійно поляризовану хвилю (\vec{E}), можна розкласти на дві хвилі, які поляризовані по правому ($\vec{E}_{\text{пр}}$) і по лівому ($\vec{E}_{\text{л}}$) колам (рис. 8.6,а).

При $v_{\text{пр}} = v_{\text{л}}$ кількість обертів електричних векторів $\vec{E}_{\text{пр}}$ і $\vec{E}_{\text{л}}$ у шарі речовини товщиною d буде однаковою і результуюче коливання буде відбуватися вздовж \vec{E} , тобто середовище не володіє оптичною активністю. Якщо ж $v_{\text{пр}} \neq v_{\text{л}}$, то число обертів векторів $\vec{E}_{\text{пр}}$ та $\vec{E}_{\text{л}}$ різне і в результаті вони повернуться на різні кути $\varphi_{\text{пр}}$ та $\varphi_{\text{л}}$, що приведе до повороту результуючого вектора \vec{E} на деякий кут ψ (рис. 8.6,б). Виходячи з припущення, що $v_{\text{пр}} > v_{\text{л}}$, можна розрахувати кут ψ .

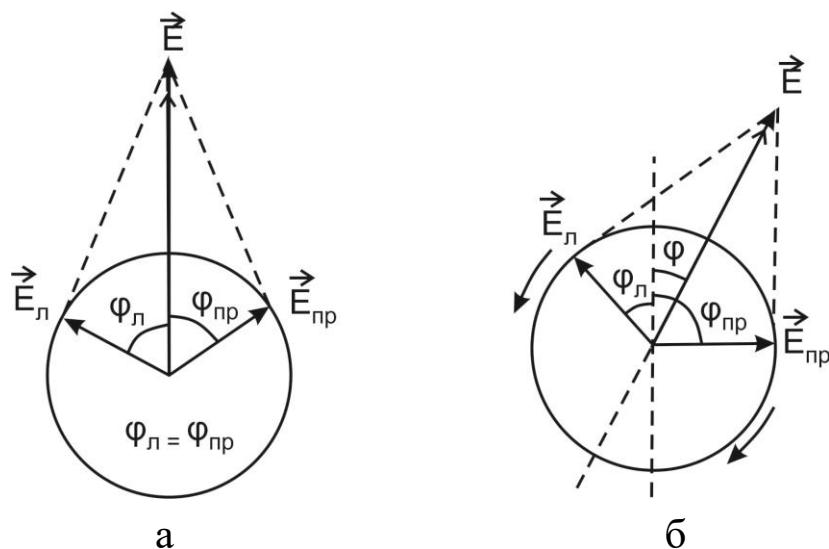


Рис. 8.6. До розгляду теорії обертання площини поляризації:

а) розклад лінійно поляризованої хвилі на дві циркулярно поляризовані;

б) графічне визначення кута повороту площини поляризації.

Після проходження циркулярно поляризованими хвилями оптично активного середовища товщиною d електричний вектор правої хвилі буде повернутий вправо на більший кут, ніж вектор лівої хвилі, оскільки права хвиля поширюється з більшою швидкістю. У результаті площина симетрії, що розділяє навпіл суму кутів $\varphi_{\text{пр}}$ і $\varphi_{\text{л}}$, буде повернута вправо на кут ψ , який визначається з умови

$$\varphi_{\text{пр}} - \psi = \varphi_{\text{л}} + \psi, \quad (8.29)$$

тобто площина коливань результуючої лінійно поляризованої хвилі повернеться по відношенню до напрямку коливань у вихідній хвилі на кут

$$\psi = \frac{\varphi_{\text{пр}} - \varphi_{\text{л}}}{2} \quad (8.30)$$

Виразивши $\varphi_{\text{пр}}$ і $\varphi_{\text{л}}$ через час t і довжину шляху d хвиль в оптично активному середовищі, можна отримати кінцевий вираз для ψ :

$$\varphi_{\text{пр}} = \omega \left(t - \frac{d}{v_{\text{пр}}} \right), \quad \varphi_{\text{л}} = \omega \left(t - \frac{d}{v_{\text{л}}} \right). \quad (8.31)$$

Звідси випливає, що

$$\psi = \frac{1}{2} \omega t \left(\frac{1}{v_{\text{л}}} - \frac{1}{v_{\text{пр}}} \right). \quad (8.32)$$

Оскільки фазові швидкості поширення лівої і правої хвиль $v_{\text{л}}$ і $v_{\text{пр}}$ можна виразити через відповідні показники заломлення $n_{\text{л}}$ і $n_{\text{пр}}$ ($v_{\text{пр}} = \frac{c}{n_{\text{пр}}}$ і $v_{\text{л}} = \frac{c}{n_{\text{л}}}$) і прийняти до уваги, що $\frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{cT} = \frac{2\pi}{\lambda_0}$ (де λ_0 - довжина хвилі в вакуумі), то маємо

$$\psi = \frac{\pi d}{\lambda_0} (n_{\text{л}} - n_{\text{пр}}) = \frac{\pi d}{\lambda_0} \delta n, \quad (8.33)$$

де $\delta n = n_{\text{л}} - n_{\text{пр}}$ - циркулярне двоприменезаломлення.

З виразу (8.33) видно, що при $n_{\text{л}} > n_{\text{пр}}$ ($v_{\text{л}} < v_{\text{пр}}$) кут ψ є додатнім, тобто поворот площини поляризації відбувається вправо,

а при $n_{\text{л}} < n_{\text{пр}}$ ($v_{\text{л}} > v_{\text{пр}}$) кут ψ стає від'ємним, тобто поворот відбувається вліво.

З порівняння виразів (8.25) та (8.33) випливає, що

$$\rho = \frac{\pi}{\lambda_0} (n_{\text{л}} - n_{\text{пр}}) = \frac{\pi}{\lambda_0} \delta n. \quad (8.34)$$

Явище обертання площини поляризації є набагато точнішим методом дослідження, ніж інші явища, що залежать від різниці показників заломлення. Оцінімо величину $\delta n = n_{\text{л}} - n_{\text{пр}}$, яку можна визначити у дослідах по обертанню площини поляризації. Якщо точність вимірювання кута повороту площини поляризації складає $\psi \approx 0,01^{\circ} (2 \cdot 10^{-4} \text{ рад})$, то при $d = 10 \text{ см}$ і $\lambda = 5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, можна виміряти $\delta n \approx 10^{-9}$, тобто виявити дуже малу різницю в показниках заломлення $n_{\text{л}} - n_{\text{пр}}$. Зауважимо, що найбільш точні інтерференційні методи дають можливість виявити різницю в показниках заломлення, яка складає $\Delta n \approx 10^{-6}$.

8.8. Поняття про молекулярну теорію обертання площини поляризації

Гіпотеза Френеля дала можливість звести задачу про обертання площини поляризації до більш загальної проблеми залежності показника заломлення від характеру поляризації світла. Таким чином, задача молекулярної теорії обертання площини поляризації зводилася до з'ясування причин різниці в швидкостях поширення правого і лівого променів в активних середовищах. Та обставина, що активні речовини існують у вигляді двох модифікацій, правої і лівої, наштовхнуло Пастера на думку, що в межах молекулярних уявлень активні речовини повинні бути дисиметричні: два різновиди активної речовини побудовані так, що одна є дзеркальним відображенням іншої, а, отже, ніяким чином не може бути з нею суміщена.

Для активних кристалів це можна виявити безпосереднім

вивченням їх форми. Праві і ліві кристали мають однаковий хімічний склад, але різну форму. Вони є дзеркальним відображенням один одного. Такі дзеркально-симетричні кристалічні форми називаються енантіоморфними.

Для оптично активних аморфних речовин і рідин наявність двох знаків обертання площини поляризації зумовлена дисиметричною будовою молекули. На рис. 8.7 показано дві молекули, в яких атоми А і С різного сорту.

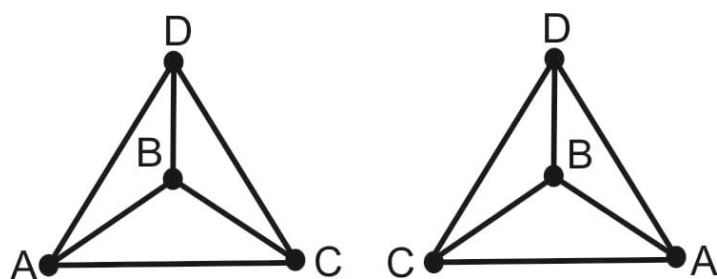


Рис. 8.7. Дзеркально-симетричні молекули.

Молекули, які зображені на рис. 8.7 та є дзеркальним зображенням одна одної, називаються оптичними ізомерами. Ніякими просторовими переміщеннями предмет не може бути суміщений зі своїм дзеркальним зображенням. Тому праві і ліві кристали (праві і ліві молекули) існують у природі окремо один від одного.

Класична молекулярна теорія оптичної активності вперше була розроблена М. Борном (1915 р.). Згідно теорії Борна, оптичну активність можна пояснити, якщо припустити, що: 1) фаза світлової хвилі в різних точках молекули різна; 2) електрони молекули взаємодіють між собою; 3) молекула не має центра і площини симетрії. Врахування цих умов приводить до різної реакції середовища на право- і лівополяризовані хвилі, а, відповідно, до циркулярного подвійного променезаломлення.

8.9. Механізм циркулярного двопронезаломлення

Теорія Френеля, в основу якої покладено циркулярне двопронезаломлення, пояснила обертання площини поляризації в оптично активному середовищі, але не дала пояснення механізму виникнення циркулярного двопронезаломлення.

Циркулярне двопронезаломлення можна пояснити, якщо виходити з протяжності самої молекули середовища, тобто, якщо не хтувати ефектами, які залежать від відношення $\frac{a}{\lambda}$, де a – розмір молекули, λ – довжина хвилі. При врахуванні протяжності молекул середовища електромагнітне поле світлової хвилі, що діє на нього, не можна вважати однорідним і необхідно враховувати зміну фази хвилі в межах однієї молекули.

Відношення $\frac{a}{\lambda}$ в оптичному діапазоні складає приблизно 10^{-3} .

Можливість експериментального визначення надзвичайно малих значень $\delta n = n_d - n_{пр}$ ($\delta n \approx 10^{-9}$) дає підстави прийняти до уваги ефекти, пов'язані з урахуванням відношення $\frac{a}{\lambda} \approx 10^{-3}$.

Слід зазначити, що оптична активність середовища проявляється двояким чином [1]. :

1) у циркулярному двопронезаломленні, тобто у різній швидкості поширення світла, поляризованого по правому і лівому колу, у речовині;

2) в циркулярному дихроїзмі, тобто у різних коефіцієнтах поглинання α світла, поляризованого по правому і лівому колу.

Обидва явища характеризують один і той же фізичний процес взаємодії світлової хвилі з речовиною. На практиці часто необхідно вимірювати обидва ці явища, оскільки кожне з них має свої переваги і недоліки, більше того, вони взаємно доповнюють одне одного. Так, наприклад, результати по циркулярному дихроїзму легше інтерпретувати теоретично, а за їх допомогою легше виділити внески від окремих смуг поглинання, оскільки циркулярний дихроїзм має помітну величину лише в смузі поглинання речовини.

У свою чергу, вимірювання циркулярного двозаломлення має ту перевагу, що дозволяє дослідити оптичну активність речовин, які не мають смуг поглинання у доступній для експерименту області спектра. Мірою оптичної активності є величини $(n_{\text{л}} - n_{\text{пр}})$ для циркулярного двозаломлення і $(\alpha_{\text{л}} - \alpha_{\text{пр}})$ для циркулярного поглинання (дихроїзму). Ці різниці дуже малі у порівнянні зі значеннями показника заломлення $n_{\text{ср}} = \frac{1}{2}(n_{\text{л}} + n_{\text{пр}})$ та коефіцієнта поглинання $\alpha_{\text{ср}} = \frac{1}{2}(\alpha_{\text{л}} + \alpha_{\text{пр}})$. У дійсності $(n_{\text{л}} - n_{\text{пр}}) \approx 10^{-8} \dots 10^{-9}$, а $(\alpha_{\text{л}} - \alpha_{\text{пр}}) \approx 10^{-2} \dots 10^{-4}$, тобто оптична активність представляє собою дуже малу різницю двох величин. Нагадаємо, що кращі рефрактометричні методи дозволяють вимірювати зміну показника заломлення $\approx 10^{-8}$. Отже, їх чутливість недостатня для вимірювання циркулярного двопронезаломлення за різницею показників заломлення світла, поляризованого по колу вправо і вліво. Тому для вимірювання оптичної активності застосовують іншу методику та прилади – спектрополяриметр для вимірювання величини кута повороту площини поляризації та дихрограф у вигляді приставки до спектрополяриметра або самостійного приладу для вимірювання циркулярного дихроїзму.

Слід зазначити, що різниця у швидкості поширення променів, поляризованих по колу вправо і вліво, приводить до повороту площини поляризації, тоді як різниця коефіцієнтів поглинання цих же променів приводить до еліптичної поляризації. Це пов'язано з тим, що поляризовані по колу компоненти з амплітудами $E_{\text{л}} = \frac{E_0}{2}$ і $E_{\text{пр}} = \frac{E_0}{2}$ при проходженні шару речовини поглинаються по різному, у результаті їх амплітуди при виході з речовини стають неоднаковими. Складання двох колових коливань різних амплітуд дає еліптично-поляризоване світло, причому напрямком обертання по еліпсу буде співпадати з напрямком обертання поляризованої по колу компоненти, яка поглинається у меншій мірі. Коловий дихроїзм

характеризується еліптичністю, тобто відношенням півосей еліпса. Той факт, що еліптичність не залежить від різниці швидкостей поширення лівої та правої хвиль, а кут повороту площини поляризації – від величини циркулярного дихроїзму, дозволяє вивчати кожне з цих явищ окремо навіть при їх одночасному прояві. Сучасні спектрополяриметри мають чутливість порядку $0,001^\circ$, точність $0,002^\circ$ і працюють у спектральній області від 185 до 700 нм.

Таким чином, метод вимірювання оптичної активності є найбільш точним методом визначення різниці показників заломлення, який дозволяє визначити $\delta n \approx 10^{-11}$.

ЛІТЕРАТУРА

1. Кизель В.А, Бурков В.И. Гиротропия кристаллов. М.: Наука. 1980. 304 с.
2. Агранович В.М., Гинзбург В.Л. Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов; 2-е перераб. изд. М.: Наука, 1979.
3. Силин В.П., Рухадзе А.А. Электромагнитные свойства плазмы и плазмо-подобных сред. М.: Госатомиздат, 1961.
4. Гинзбург В.Л. Распространение электромагнитных волн в плазме. М.: Наука, 1967.
5. Jerphagnon J., Chemla D.J. Chem.Phys. 1976, V.65, p.1522.
6. Hobden M.V. Acta Crystallogr. A, v.24, p.676.
7. Гуревич А.Г. Ферриты на сверхвысоких частотах. М.: Физматгиз, 1960.
8. Бокуть Б.В., Константинова А.Ф., Сердюков А.Я. Кристаллография, 1972, т. 17. 812 с.
9. Бокуть Б.В., Сердюков А.Я., Федоров Ф.И. Оптика и спектр. 1974, т. 37. 288 с.
10. Бокуть Б.В., Сердюков А.Я., Жепелевич В.В. Оптика и спектр. 1974, т. 37. 120 с.
11. Федоров Ф.И. Теория гиротропии. Минск: Наука и техника, 1975.
12. Федоров Ф.И., Константинова А.Ф. Оптика и спектр. 1962, т. 12, с. 407; с. 505.
13. Бокуть Б.В., Федоров Ф.И. Оптика и спектр. 1960, т. 9, с. 635; 1963, т. 14, с. 79.
14. Каменский В.Г., Кац Е.Я. Оптика и спектр. 1978, т. 45, с. 1106.
15. Федоров Ф.И. Бокуть Б.В. Оптика и спектр. 1960, т. 7, с. 558.
16. Федоров Ф.И., Котяш Г.Л. Оптика и спектр. 1962, т. 12, с. 298.
17. Козырев С.Я., Константинова А.Ф., Гречушников Б.Я., Калинкина Л.И., Гильварг Л.Я. Кристаллография. 1975, т. 20, с. 328.

18. Иванов Р., Константинова А.Ф. Кристаллография. 1970, т. 15, с. 490.

19. Федоров Ф.И., Бокуть Б.В., Константинова А.Ф. Кристаллография. 1962, т. 7, с. 910; Оптика и спектр. 1964, т. 17, с. 607.

20. Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики. Учебное пособие. М.: Наука, 1979. 639 с.

РОЗДІЛ 9. ВЗАЄМОДІЯ СВІТЛА З КОЛИВАННЯМИ ГРАТКИ

9.1. Спектр коливань ґратки

Атоми в кристалічній ґратці зв'язані між собою силами, які проявляють квазіупругий характер при малих зміщеннях атомів з положення рівноваги. Тому в кристалічній ґратці можуть виникати і поширюватися гармонічні коливання, викликані дією зовнішньої сили. Оскільки відстані a між сусідніми атомами обмежуються величиною, кратною постійній ґратки, то довжина хвиль, які можуть поширюватися в кристалі, також обмежена і не може бути меншою, ніж подвоєна відстань між найближчими атомами в ґратці. Крім того, дискретність кристалічної ґратки приводить до дискретності спектру частот коливань, які в ній поширюються.

Розглянемо спектр частот коливань одновимірного ланцюжка, що складається з атомів двох сортів масою m_a і m_b [1,2]. Дисперсійне співвідношення для цього випадку виражається формулою

$$\omega^2 = \beta \left\{ \left[\frac{1}{m_a} + \frac{1}{m_b} \right] + \left[\left(\frac{1}{m_a} + \frac{1}{m_b} \right)^2 - \frac{4}{m_a m_b} \sin^2 \frac{2\pi a}{\lambda} \right]^{\frac{1}{2}} \right\}, \quad (9.1)$$

де λ - довжина хвилі; $\beta = \frac{c^*}{a}$ (c^* - пружна постійна ланцюжка).

В області великих довжин хвиль ($\lambda \gg a$, точніше, при $\lambda \rightarrow \infty$) розв'язки цього рівняння

$$\omega_{10}^2 = \frac{2\beta a^2}{m_a m_b} k^2 = \frac{2\beta a^2}{m_a m_b} \frac{4\pi}{\lambda^2} \quad (9.2a)$$

і

$$\omega_{20}^2 = 2\beta \left(\frac{1}{m_a} + \frac{1}{m_b} \right) \quad (9.2б)$$

відповідають початковим точкам двох гілок для залежностей частот коливань, що поширюються в кристалічній ґратці, від хвильового числа \vec{k} ($|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$) при $m_a > m_b$.

З дисперсійного співвідношення випливає, що при мінімальній довжині хвилі $\lambda_{\min} = 2a$ (при максимальному хвильовому числу $|\vec{k}_{\max}| = \frac{\pi}{a}$) два розв'язки (9.2) набудуть вигляду

$$\omega_{1\max}^2 = \frac{2\beta}{m_a}; \quad (9.3a)$$

$$\omega_{2\max}^2 = \frac{2\beta}{m_b}. \quad (9.3b)$$

Верхня межа частот коливань $\omega_{1\max}$ і $\omega_{2\max}$ має фізичний зміст, аналогічний умові Вульфа-Брегга для дифракції рентгенівських променів

$$2a \sin\theta = n\lambda. \quad (9.4)$$

Якщо $\theta = 90^\circ$, $n = \pm 1$, то $\lambda_{\min} = 2a$ і хвильове число $|\vec{k}_{\max}| = 2\pi/\lambda_{\min} = \pm \pi/a$. Хвилі з такою довжиною (λ_{\min}) не поширюватимуться в кристалі, оскільки при цій умові виникає стояча хвиля.

Дисперсійна залежність $\omega(\vec{k})$ має дві гілки: акустичну та оптичну. У першій гілці коливання сусідніх атомів при $\lambda \gg a$ відбуваються майже синфазно, що відповідає поширенню пружної деформації, тобто акустичної хвилі, й ланцюжку. При $\lambda \gg a$ частота ω_1 пропорційна хвильовому вектору \vec{k} , причому коефіцієнтом пропорційності є швидкість звуку.

У другій гілці коливання сусідніх атомів m_a і m_b при $\lambda \gg a$ майже протифазні, що для іонних кристалів відповідає збудженню стоячої електромагнітної хвилі, тому гілка названа оптичною. Залежність частоти від хвильового вектора тут складніша, ніж в акустичній гілці, і $\omega_2 \gg 0$ у всій області від $\vec{k}_{\min} = 0$ до $|\vec{k}_{\max}| = \pi/a$.

При $|\vec{k}_{\max}| = 2\pi/\lambda_{\min} = \pi/a$ частоти оптичної та акустичної гілок відрізняються значно менше, ніж при $\vec{k} = 0$. У цьому випадку групові швидкості $d\omega_2/dk$ і $d\omega_1/dk$ для оптичної та акустичної гілок дорівнюють нулю, що відповідає збудженню стоячих хвиль у результаті повного відбивання коливань від границі $|\vec{k}_{\max}| = \pi/a$, яка,

подібно \vec{k}_{max} в енергетичному спектрі для електронів, є межею першої зони Бріллюена для спектру частот акустичних та оптичних коливань.

У випадку тривимірної ґратки дисперсійні криві аналогічні і відрізняються лише тим, що кожна гілка вироджується, причому кратність виродження залежить від числа s атомів в елементарній комірці. Акустична гілка має 3-кратне виродження, а оптична - $3(s-1)$ -кратне виродження. Наприклад, для кристалічної ґратки з двома атомами в елементарній комірці (як у Ge, PbS, InSb) акустична та оптична гілки тричі вироджені. В ізотропному кристалі гілка, що відповідає повздовжнім коливанням, відокремлюється, а виродження для двох поперечних коливань залишається, оскільки швидкість поперечних коливань в ізотропному кристалі не залежить від орієнтації деформації зсуву відносно кристалографічних осей. Гілка повздовжніх коливань відщеплюється внаслідок того, що швидкість повздовжніх коливань у загальному випадку не дорівнює швидкості поперечних коливань. Для звукових хвиль ω_l завжди більша за ω_t , оскільки пружна постійна стиску для всіх кубічних кристалів більша за пружну постійну зсуву. Оптичні гілки для повздовжніх і поперечних коливань у загальному випадку теж розщеплюються.

Для анізотропної кристалічної ґратки двократне виродження гілок поперечних коливань зберігається лише в деяких напрямках головних осей найвищої симетрії, в інших напрямках виродження повністю знімається. Наприклад, для $s = 2$ матимемо три розділені по частотам оптичні та акустичні гілки в усьому інтервалі хвильових чисел, окрім центру зони Бріллюена ($\vec{k} = 0$).

Експериментальний спектр нормальних коливань кристалічної ґратки вивчається за допомогою повільних нейтронів, оскільки розподіл по енергії нейтронів, розсіяних кристалом, відповідає спектру нормальних коливань ґратки [3]. Закони збереження імпульсу та енергії в елементарному акті взаємодії нейтрона і фонона набувають вигляду

$$\vec{k}_i - \vec{k}_f = 2\pi\vec{G} - \vec{q}, \quad (9.5a)$$

$$E_i - E_f = \hbar\omega_q = k\theta, \quad (9.5b)$$

де \vec{k}_i і \vec{k}_f – вектори поширення вхідного і вихідного нейтронів; E_i і E_f – енергія нейтрону перед входом і після виходу з кристала; \vec{q} і $k\theta$ – хвильовий вектор і енергія фонона; G – вектор зворотної ґратки.

На рис. 9.1 наведено спектри коливань ґратки германію, отримані [3] шляхом аналізу розсіяних нейтронів, пучок яких був спрямований під кутом 5° до напрямку [111]. Штриховими лініями показані залежності $v(q)$, розраховані теоретично в припущенні парної взаємодії лише найближчих вузлів кристалічної ґратки. Нахиленими хрестиками позначені величини енергії повздожнього і поперечного акустичних фононів, отримані експериментально з аналізу оптичних спектрів міжзонного поглинання при непрямих переходах в кристалах германію. Експериментальні дані обох методів добре узгоджуються між собою, а також з результатами розрахунків для повздожніх коливань.

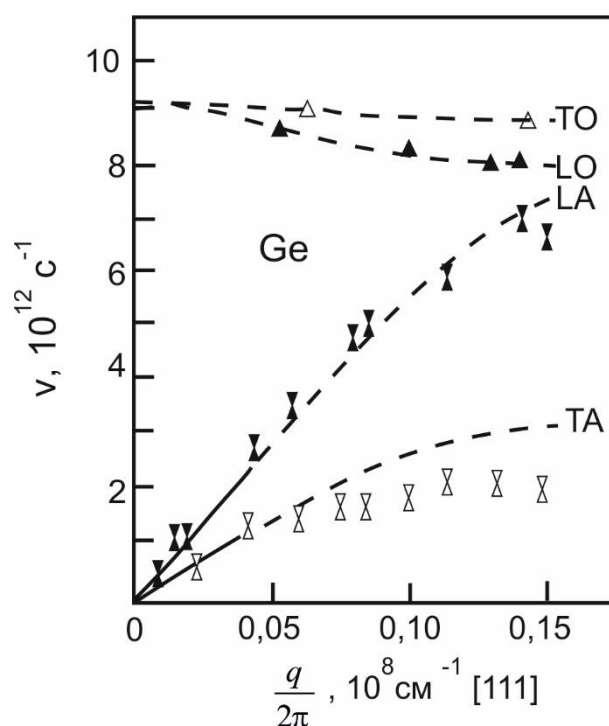


Рис. 9.1. Спектр фононних гілок в германії в напрямку [111] за результатами різних експериментів.

Суцільні та штрихові лінії - теоретичні розрахунки [3].

На рис. 9.2 наведено спектр фононів арсеніду галію. Порівняння цього спектру з фононним спектром германію показує, що загальною їх особливістю є поділ системи гілок на групу оптичних і групу акустичних фононів. Однак, оптичні гілки фононного спектру германію (структура алмазу) і арсеніду галію (структура цинкової обманки) мають і відмінності, які полягають в тому, що при $\vec{k}=0$ (в точці Γ зони Бріллюена) оптичні гілки в ґратці алмазу вироджені, тоді як у ґратці цинкової обманки енергія повздовжніх оптичних фононів LO (Γ) більша за енергію поперечних оптичних фононів TO (Γ). Ці енергії пов'язані між собою співвідношенням Ліддейна-Сакса-Теллера

$$\frac{\varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_s} = \frac{\omega_t^2}{\omega_l^2} = \frac{TO^2(\Gamma)}{LO^2(\Gamma)}, \quad (9.6)$$

де ε_{∞} і ε_s - низькочастотна (статична) і високочастотна, по відношенню до смуги залишкових променів, діелектричні проникності кристала.

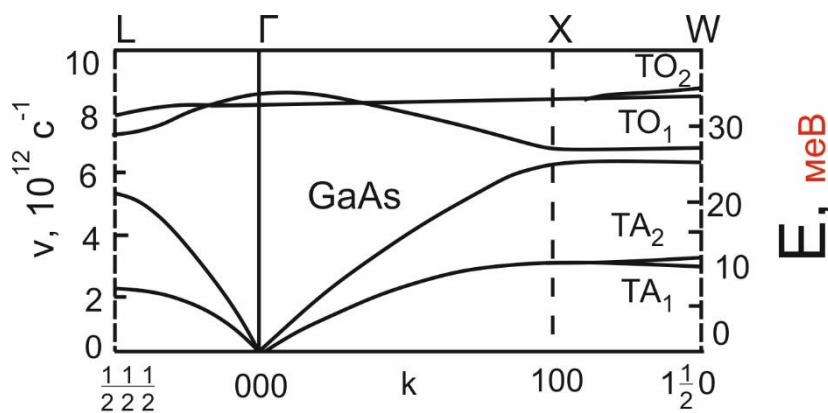


Рис. 9.2. Розрахунковий спектр фононів арсеніду галію в трьох кристалографічних напрямках [1].

Величина ε_{∞} розраховується на основі коефіцієнта відбивання R достатньо чистого напівпровідникового кристалу (з малим вмістом домішок і вільних носіїв) в області частот від ω_g до $\omega < \omega_l$, де ω_g - частота, що відповідає енергії забороненої зони кристалу. Величина ε_s знаходиться зі співвідношення (9.6) або визначається експериментально в радіодіапазоні (останній метод важко здійснити

через сильний вплив домішок і вільних носіїв навіть при неконтрольованих концентраціях).

Оскільки для елементарної комірки, що складається з s атомів, число оптичних фононних гілок дорівнює $3(s-1)$, то співвідношення (9.6) набуває вигляду [4]

$$\frac{\varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_s} = \prod_{j=1}^{s-1} \frac{\omega_{jt}^2}{\omega_{jl}^2} \quad (9.7)$$

де знак Π означає добуток з $s-1$ множників.

Оскільки для структури алмазу $\text{TO}(\Gamma) = \text{LO}(\Gamma)$, то $\varepsilon_{\infty} = \varepsilon_s$ для германію, кремнію та інших напівпровідникових кристалів IV групи. На краю зони Бріллюена (в точках X, L і K для арсеніду галію і в точці L для германію) енергія TO-гілки завжди, незалежно від кристалографічного напрямку, перевищує енергію LO-гілки. Відношення енергій LO/TO на краю зони Бріллюена залежить від іонності зв'язку в кристалічній ґратці [5].

На рис. 9.3 наведено значення $(\text{LO}/\text{TO})^2$ в залежності від квадрата мікроскопічного іонного заряду Сігетті

$$e_s^* = \frac{3\omega_t}{\varepsilon_s + 2} \left[\frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})M_*}{4\pi N} \right]^{1/2}, \quad (9.8)$$

де N – концентрація іонних пар, а M_* - їх зведена маса, тобто $M_* = \frac{M_+ M_-}{M_+ + M_-}$.

З рис. 9.3 видно, що експериментальні значення задовільно описуються лінійною залежністю $(\text{LO}/\text{TO})^2 \sim e_s^{*2}$. Величина $(\text{LO} / \text{TO})^2$ зростає від 0,73 для кремнію, в алмазній структурі якого зв'язок ковалентний, тобто $e_s^* = 0$ і $\text{LO}(\Gamma) = \text{TO}(\Gamma)$, до 1,4 для CdS, у якого зв'язок повністю іонний і $e_s^* = 1$. Таким чином, в ґратці алмазу в центрі зони Бріллюена $\text{LO}(\Gamma) = \text{TO}(\Gamma)$, а на краю зони $\text{TO} > \text{LO}$, тоді як для CdS гілка TO у всіх точках зони Бріллюена лежить нижче гілки LO, тобто $\text{TO} < \text{LO}$. Фосфід індію (рис. 9.3) цікавий тим, що у нього $e_s^* \leq 0,7$ і $(\text{LO}/\text{TO})^2 \leq 1$, тобто в центрі зони Бріллюена $\text{TO}(\Gamma) < \text{LO}(\Gamma)$, а на краю зони $\text{TO} > \text{LO}$, іншими словами, поперечна і повздовжня оптичні гілки перетинаються. Аналогічна ситуація спостерігається у більшості сполук групи A_3B_5 .

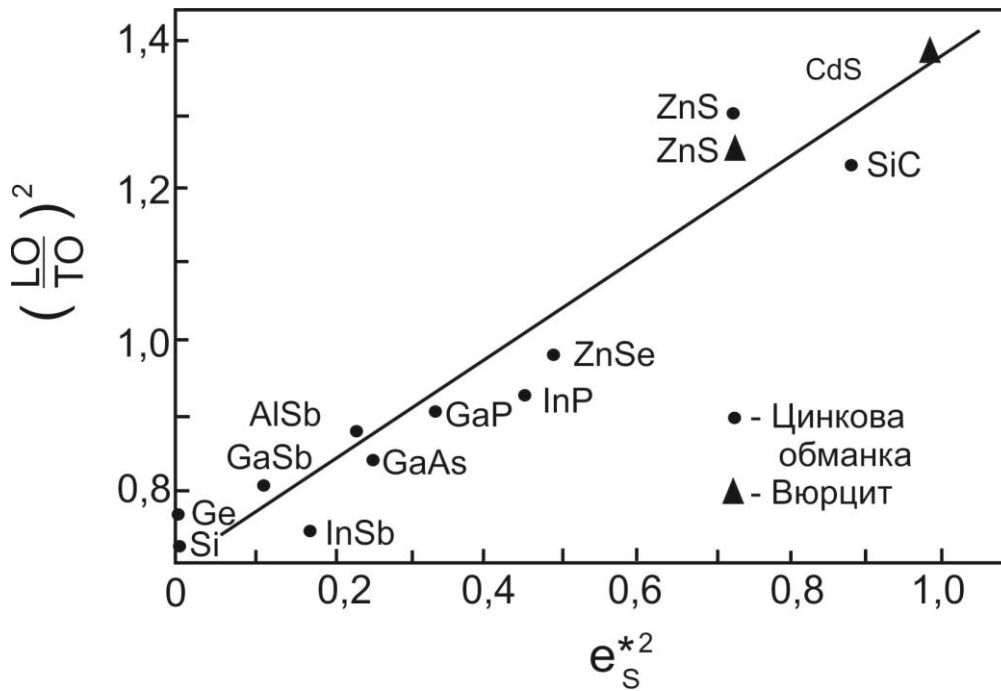


Рис. 9.3. Залежність відношення енергій поперечних ТО - і повздовжніх LO - оптичних фононів на краю зони Брілюена від ефективного іонного заряду e_s^{*2} [5].

На рис. 9.4 продемонстровано зміну фононних спектрів в залежності від ступеня іонності зв'язку в кристалічній ґратці, з якого видно трансформацію оптичних гілок, а також відносне зменшення різниці енергій повздовжньої і поперечної гілок у спектрі акустичних фононів.

Слід відзначити ще одне важливе співвідношення, яке пов'язує енергії фононних гілок. Воно полягає в тому, що квадрати енергій фононів з будь-яким хвильовим вектором в сумі становлять постійну величину. Вважаючи сили взаємодії атомів кубічної ґратки (з двома атомами в елементарній комірці) чисто кулонівськими і враховуючи сили відштовхування тільки між найближчими сусідами, можна отримали наступне співвідношення [6]:

$$\sum_{j=1}^6 \omega_j^2(\vec{k}) = \left(\frac{1}{M_+} + \frac{1}{M_-}\right) \frac{18r_0}{\chi} \quad (9.9)$$

де χ - стисливість, r_0 - відстань між найближчими сусідами, $h\omega_j(\vec{k})$ - енергія фонона з хвильовим вектором \vec{k} в j -ій гілці. Вираз (9.9), таким чином, пов'язує рівністю суму квадратів енергій оптичних

фононів у центрі зони Бріллюена з сумою квадратів енергій фононів у будь-якій точці зони:

$$2\text{TO}^2(\Gamma) + \text{LO}^2(\Gamma) = 2\text{TO}^2 + \text{LO}^2 + 2\text{TA}^2 + \text{LA}^2, \quad (9.10)$$

де множник 2 враховує виродження поперечних фононних гілок.

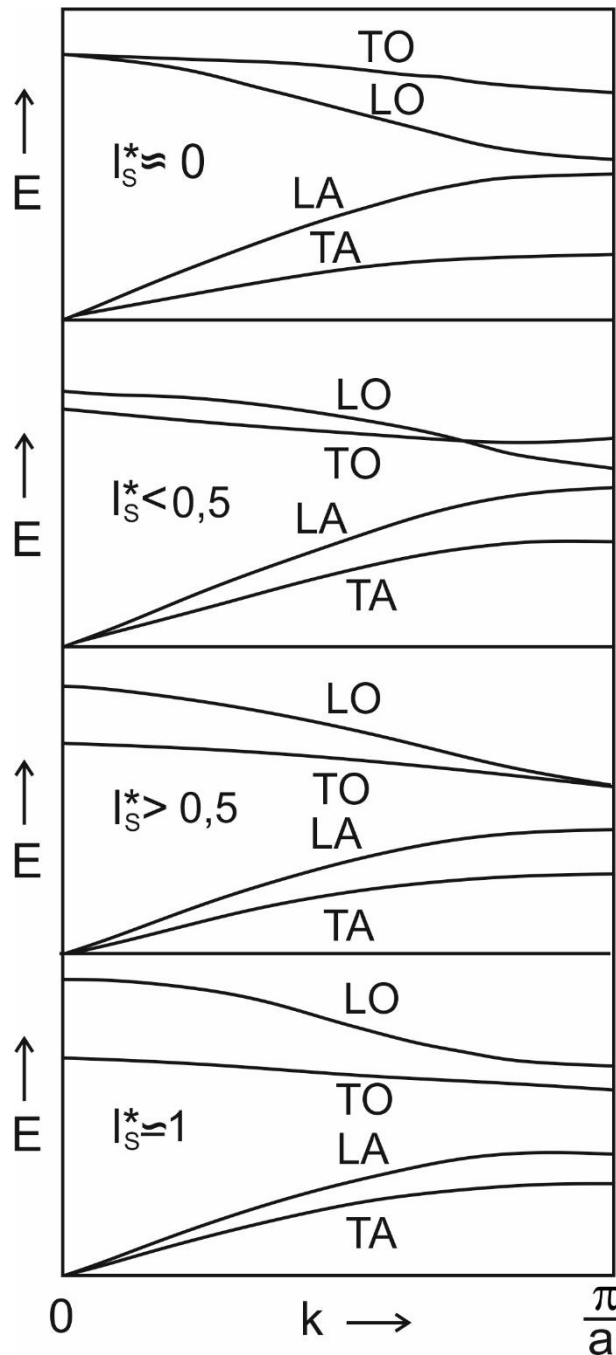


Рис. 9.4. Фононні спектри для різних значень ефективного іонного заряду [7].

Очевидно, що у випадку ковалентного зв'язку в гратці (іонний заряд $e_s^* = 0$) можна наближено допустити, що ліва частина рівності (9.10) містить один член, що дорівнює потрійному квадрату енергії оптичного фонона, оскільки в такому кристалі оптична гілка трьохкратно вироджена.

Акустичні фононні гілки для більшості кристалічних структур мають менші частоти порівняно з оптичними. Лише для германію, кремнію та інших напівпровідників IV групи $LO = LA$, оскільки для них в елементарну комірку входять два однакових атоми, тобто $\frac{M_+}{M_-} = 1$. При цьому, зі зростанням $\frac{M_+}{M_-}$ збільшується співвідношення LO^2/LA^2 .

Для кристалічних структур з відсутністю центру інверсії в напрямку низької симетрії двократно виродження поперечних фононних гілок знімається, і на краю зони Бріллюена замість чотирьох характеристичних енергій спостерігається шість значень (для двохатомної елементарної комірки). Слід зазначити, що все вище сказане справедливе для чистих кристалів. Якщо ж розглядати домішковий кристал, то фононні спектри зазнають змін.[8].

При взаємодії кванта світла з кристалічною граткою можливі, як впливає з законів збереження імпульсу та енергії, два механізми.

У випадку першого (однофононного) механізму кожний фотон, що потрапляє в кристал, створює один фонон, причому, оскільки імпульс фотона близький до нуля, то створюється фонон також з нульовим імпульсом. Цей фонон є оптичним (поперечним або повздовжним), оскільки енергія акустичного фонона при $\vec{k} = 0$ дорівнює нулю.

У випадку другого механізму кожний поглинутий фотон може привести до випромінювання або поглинання двох, трьох і більше як оптичних, так і акустичних фононів, сума імпульсів яких близька до нуля, а сума енергій дорівнює енергії фотона.

На завершення слід зазначити, що домішки і вільні носії заряду, якщо їх концентрація достатньо велика, істотно впливають на процеси взаємодії світла з кристалічною граткою.

9.2. Однофононний резонанс (смуга залишкових променів)

Для однофононного резонансу частотна залежність оптичних констант в області енергій фотонів поблизу $\Gamma(0)$ може бути розрахована в моделі одного (або декількох) елементарного осцилятора, оскільки оптична фононна гілка при $\vec{k}=0$ у найпростішому наближенні одновимірного ланцюжка, елементарна комірка якого містить два різнойменно заряджених іони, відповідає коливанням цих іонів точно в протифазі (акустичній гілці відповідають синфазні коливання сусідніх іонів).

Діелектрична поляризація кристала \mathbf{P} , електричний вектор \mathbf{E} світлової хвилі і приведені зміщення іонів (зміщення одного іона відносно іншого, помножене на корінь квадратний з густини (щільності) кристала) \mathbf{w} в макроскопічній теорії Борна-Куна [9] без урахування загасання і запізнювання пов'язані між собою феноменологічними рівняннями:

$$\ddot{\mathbf{w}} = b_{11}\mathbf{w} + b_{12}\mathbf{E}; \quad (9.11)$$

$$\mathbf{P} = b_{21}\mathbf{w} + b_{22}\mathbf{E}. \quad (9.12)$$

Перший доданок у правій частині рівняння руху (9.11) представляє собою локальну пружну повертаючу силу, другий - ефект кулонівської взаємодії з іншими зарядами. Перший доданок у правій частині рівняння для поляризації (9.12) пов'язаний з відносним зміщенням іонів, а другий - ефектом поляризації іонів. Коефіцієнти b_{11} , b_{12} , b_{21} , b_{22} є скалярами, що впливає з умови ізотропії. Лінійність рівнянь, подібно до закону Гука, є результатом нехтування членами порядку вище другого в потенціальних функціях.

Дисперсія діелектричної проникності $\epsilon(\omega)$ за формулами (9.11), (9.12) знаходиться за допомогою періодичних розв'язків $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp \epsilon(i\omega t)$, $\mathbf{w} = \mathbf{w}_0 \exp \epsilon(i\omega t)$, $\mathbf{P} = \mathbf{P}_0 \exp \epsilon(i\omega t)$.

Тоді рівняння (9.11) і (9.12) матимуть вид

$$-\omega^2\mathbf{w} = b_{11}\mathbf{w} + b_{12}\mathbf{E}, \quad (9.13a)$$

$$\mathbf{P} = b_{21}\mathbf{w} + b_{22}\mathbf{E}. \quad (9.13b)$$

Виключивши з цих рівнянь \mathbf{w} і враховуючи рівність $b_{12} = b_{21}$, для \mathbf{P} і \mathbf{E} можна написати співвідношення

$$\mathbf{P} = \left(b_{22} + \frac{b_{12}^2}{-b_{11} - \omega^2} \right) \mathbf{E}. \quad (9.14)$$

З формули (9.14) безпосередньо випливає, що

$$\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi b_{22} + \frac{4\pi b_{12}^2}{-b_{11} - \omega^2}, \quad (9.15)$$

оскільки за визначенням електростатичної індукції

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + \varepsilon_0^{-1} \mathbf{P} = \varepsilon(\omega) \mathbf{E}. \quad (9.16)$$

Щоб представити $\varepsilon(\omega)$ як функцію характеристичних параметрів кристала, необхідно скористатися мікроскопічною теорією коливань ґратки, з якої випливає, що

$$b_{11} = -\frac{\chi}{M_*} + \frac{4\pi}{3} (Ze)^2 \frac{NA}{M_*}, \quad b_{12} = b_{21} = Ze \left(\frac{N}{M_*} \right)^{1/2} A, \\ b_{22} = N(a_+ + a_-)A, \quad A = \left[1 - \frac{4\pi}{3} N(a_+ + a_-) \right]^{-1}, \quad (9.17)$$

де Ze - заряд іона; a_+ і a_- - атомні поляризуємості позитивних і негативних іонів; χ - параметр, що пов'язує зміщення іонів і силу їх взаємодії; N - концентрація іонних пар; M_* - їх приведена маса.

За фізичним змістом першого доданка правої частини рівняння (9.11) $b_{11} = -\omega_t^2$, причому ω_t - резонансна частота, яка дорівнює частоті поперечних оптичних коливань ґратки. За допомогою співвідношень Лоренц–Лорентца

$$\frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} = \frac{4\pi}{3} N(a_+ + a_-) \quad (9.18)$$

і Сіґеті

$$\frac{\varepsilon_s + 2}{\varepsilon_\infty + 2} = \frac{1}{3} \chi M_* r_0^2 N \omega_t^2 \quad (9.19)$$

коефіцієнти b_{12} і b_{22} записуються у вигляді

$$b_{12} = b_{21} = \omega_t \left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{4\pi} \right)^{1/2} = \left(\frac{\varepsilon_\infty(\omega_l^2 - \omega_t^2)}{4\pi} \right)^{1/2}, \quad (9.20a)$$

$$b_{22} = \frac{\varepsilon_\infty - 1}{4\pi}. \quad (9.20б)$$

Отже, формулу (9.15) для дисперсійної залежності $\varepsilon(\omega)$ можна представити таким чином:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\omega_t^2 - \omega^2} \omega_t^2 \quad (9.21)$$

або, якщо скористатися співвідношенням Ліддейна-Сакса-Теллера (9.6),

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \left(1 - \frac{\omega_l^2 - \omega_t^2}{\omega^2 - \omega_t^2} \right) \quad (9.22)$$

Ця формула показує, що зі зростанням частоти $\varepsilon(\omega)$ монотонно збільшується від ε_s при $\omega^2 \ll \omega_t^2$ до нескінченності при $\omega \rightarrow \omega_t$. З подальшим зростанням частоти значення $\varepsilon(\omega)$ стрибкоподібно змінюється від $+\infty$ до $-\infty$ і залишається від'ємною величиною до частоти ω_{max} , що задовільняє рівнянню

$$\varepsilon(\omega_{max}) = \varepsilon_\infty \left(1 - \frac{\omega_l^2 - \omega_t^2}{\omega_{max}^2 - \omega_t^2} \right) = 0, \quad (9.23)$$

тобто до частоти поздовжніх оптичних фононів ω_t .

Таким чином, в інтервалі частот $\omega_t - \omega_l$ показник заломлення $n(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)}$ є чисто уявною величиною, а коефіцієнт нормального відбивання $R = \left| \frac{n-1}{n+1} \right|^2$ складає 100%, тобто кристал у цій смузі частот повністю відбиває падаюче на нього світло.

При подальшому зростанні частоти в інтервалі від ω_t до ω_{min} коефіцієнт відбивання зменшується від 100% до нуля. Частота ω_{min} може бути отримана з рівняння

$$\varepsilon(\omega_{min}) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\omega_t^2 - \omega_{min}^2} \omega_t^2 = 1, \quad (9.24)$$

з якого випливає, що $\omega_{min}^2 = \omega_t^2 \frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_\infty - 1}$.

На рис. 9.5 наведено частотні залежності діелектричної проникності і коефіцієнта відбивання, розраховані за формулою (9.22) і формулою $R(\omega) \approx \left[\frac{n(\omega) - 1}{n(\omega) + 1} \right]^2$ для $\epsilon_s = 15$, $\epsilon_\infty = 12$, з яких виразно видно резонансний характер зміни $\epsilon(\omega)$ та $R(\omega)$ в області частот $\omega_t - \omega_l$.

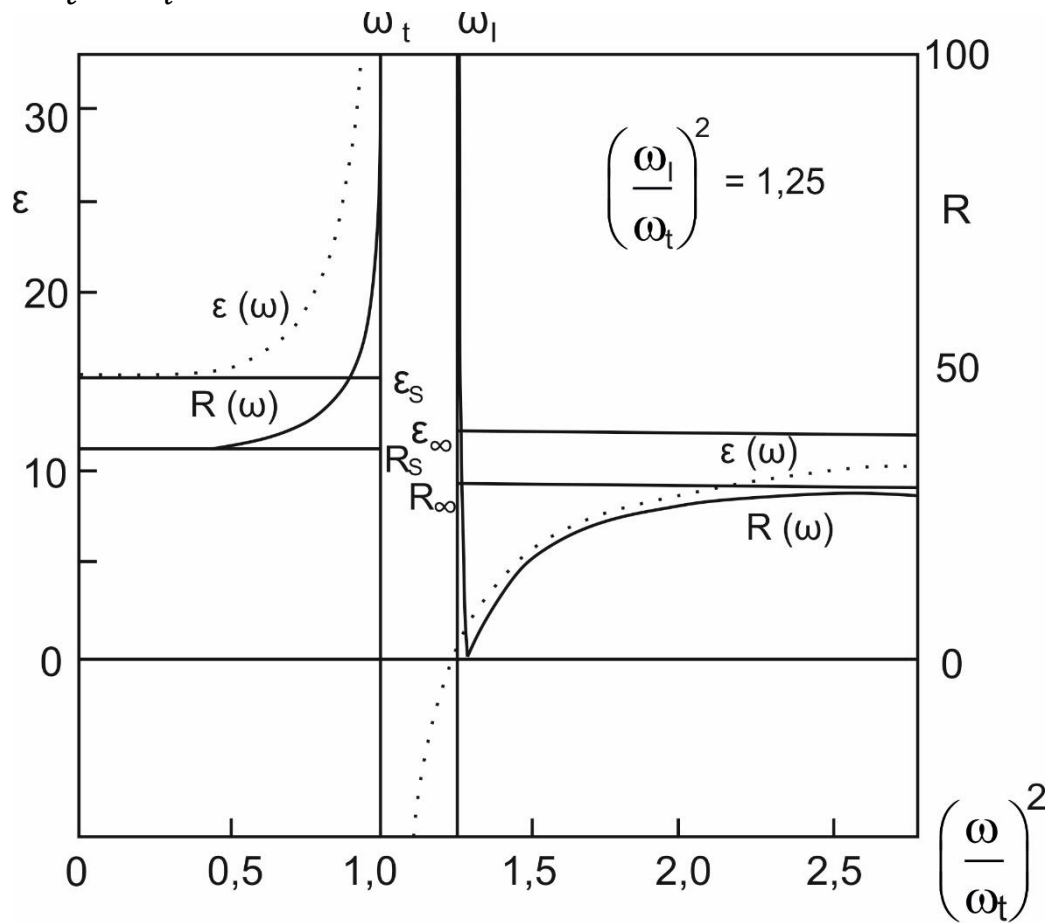


Рис. 9.5. Розраховані спектри відбивання $R(\omega)$ і діелектричної проникності $\epsilon(\omega)$ для одноосциляторної моделі без урахування загасання при $\epsilon_s = 15$, $\epsilon_\infty = 12$ [7].

Частоти оптичних коливань ґратки ω_t і ω_l , які відповідають хвильовому вектору $\vec{k} \rightarrow 0$, тобто частоти граничних або довгохвильових коливань, можуть бути розраховані з використанням формул (9.11) і (9.12) спільно з рівнянням електростатики

$$\operatorname{div}\mathbf{D} = \operatorname{div}(\mathbf{E} + \varepsilon_0^{-1}\mathbf{P}) = 0 \quad (9.25)$$

яке є рівнянням Пуассона для безвихрового електричного поля \mathbf{E} , створеного густиною заряду $-\operatorname{div}\mathbf{P}$. У свою чергу густина заряду викликана поляризацією, що задається рівнянням (9.12).

В атомних кристалах з ковалентним зв'язком в ґратці (алмаз, германій, кремній тощо) коефіцієнт $b_{12} = 0$, тому в макроскопічній теорії всі граничні (довгохвильові) коливання мають одну і ту ж частоту.

Для характеристики ступеня іонності в зв'язках кристалічної ґратки вводяться ефективні іонні заряди e_B^* , e_C^* і e_S^* . Перші два є макроскопічними параметрами, оскільки розраховуються з умови рівності нулю напруженості макроскопічного внутрішнього електричного поля (для e_B^*) або зсуву (для e_C^*). Ці дві величини пов'язані одна з одною та іншими параметрами кристала формулою Борна

$$e_C^* = \frac{e_B^*}{\varepsilon_\infty} = \omega_t \left(\frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{4\pi N} M_* \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (9.26)$$

Заряди e_B^* і e_C^* можуть бути названі поперечним і поздовжнім зарядами. Величина e_S^* (див. формулу (9.8)) вводиться при розгляді ефективного електричного поля, що діє на іон, тобто e_S^* є мікроскопічною характеристикою поляризації кристала.

При виведенні дисперсійного співвідношення (9.22) було знехтувано ефектом запізнювання, оскільки задача розв'язувалася електростатичним методом. Насправді ж електричне поле світлової хвилі поширюється не нескінченно швидко, а з кінцевою швидкістю світла, тому слід зняти умову відсутності вихорів ($\operatorname{rot}\mathbf{E}=0$), накладену раніше на вектор \mathbf{E} . Запізнення може бути враховано при розв'язку системи рівнянь, що включає, крім (9.11), (9.12), (9.25), ще й інші три рівняння Максвелла.

Слід зазначити, що у рівняннях (9.11) і (9.12) не було враховано загасання. Лінійність цих рівнянь є результатом нехтування усіма членами більш високого порядку в потенціальній функції. Фізично

це означає незалежність різних хвиль в ґратці. Насправді ж ці хвилі пов'язані одна з одною саме тими малими членами, які були відкинуті. Завдяки цьому зв'язку енергія кожної окремої гілки «дифундує» в численні інші коливання ґратки і зрештою проявляється у вигляді тепла [9]. Особливо істотний вплив такого спрощення в області частот $\omega_t - \omega_l$, де від'ємна величина діелектричної проникності, згідно рівняння (9.21), призводить до абсолютного відбивання ($R = 1$).

Коректне врахування малих членів дуже складне, і для більш правильного опису реальних спектрів відбивання і пропускання в смузї залишкових променів $(\omega_t - \omega_l)$ в рівняння руху (9.11) вводиться додатковий член - $\gamma\omega$, який визначає силу тертя, завжди направлену проти швидкості. Коефіцієнт γ має розмірність частоти. У цьому випадку частотна залежність $\varepsilon(\omega)$ замість (9.21) представляється формулою

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \left(1 + \frac{\omega_l^2 - \omega_t^2}{\omega_t^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \right) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega), \quad (9.27)$$

дійсна $\varepsilon_1(\omega)$ і уявна $\varepsilon_2(\omega)$ частини якої можуть бути записані у вигляді

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2(\omega) - k^2(\omega) = \varepsilon_\infty \left[1 - \frac{(\omega_l^2 - \omega_t^2)(\omega_t^2 - \omega^2)}{(\omega_t^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2} \right], \quad (9.28)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2n(\omega)k(\omega) = \varepsilon_\infty \frac{\gamma\omega(\omega_l^2 - \omega_t^2)}{(\omega_t^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2}. \quad (9.29)$$

На рис. 9.6,а наведено залежності $\varepsilon_1(\omega)$, $\varepsilon_2(\omega)$ для $\gamma = 0,05\omega_t$, а на рис.10.6.б – розраховані спектри відбивання $R(\omega)$ для трьох значень коефіцієнта загасання: 0,004; 0,02 і 0,05 ω_t . Видно, що при частоті $\omega = \omega_t$, функція $\varepsilon_1(\omega)$ не має розриву неперервності, як це спостерігалось без врахування загасання (рис. 9.5). Коефіцієнт відбивання в області $\omega_t - \omega_l$ менше 100% і плавно змінюється з частотою, причому максимум відбивання знаходиться на частоті

$$\omega_{\max} = \omega_t \left(1 + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{6\epsilon_\infty - 4}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (9.30)$$

яка не залежить від загасання для малих величин γ . Пропускання кристала має частотну залежність, близьку до $2n(\omega)k(\omega)$, тобто при частоті ω_{\max} пропускання мінімальне.

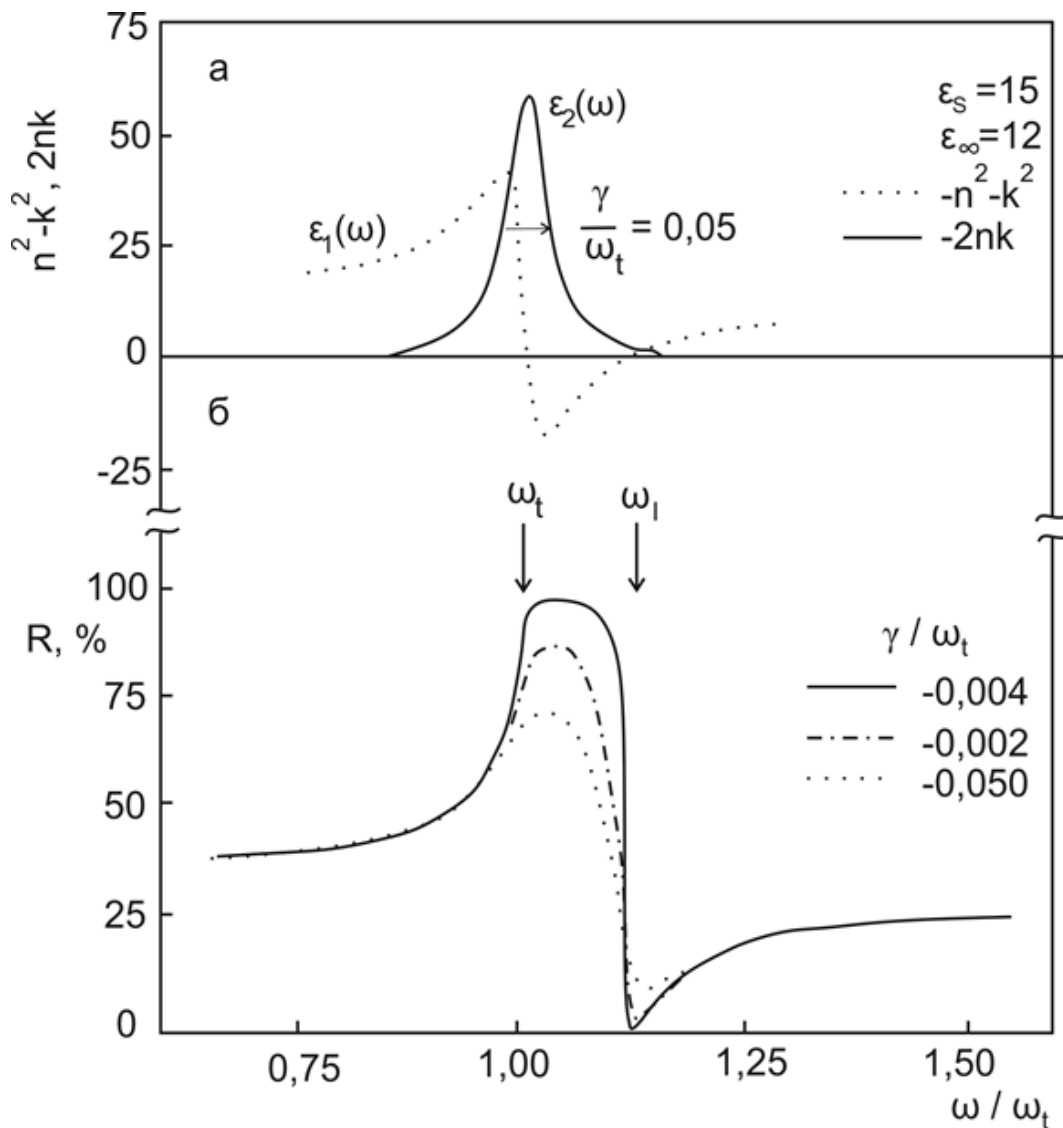


Рис. 9.6. Частотні залежності дійсної $\epsilon_1(\omega) = n^2 - k^2$ та уявної $\epsilon_2(\omega) = 2nk$ частин діелектричної проникності (а) і коефіцієнта відбивання R (б), розраховані в рамках одноосциляторної моделі [11].

Найпростіша дисперсійна формула (9.27) справедлива не для всіх бінарних напівпровідникових сполук, елементарна комірка яких містить два атоми. В роботі [10] для кращої узгодженості розрахункового та експериментального спектрів запропонував застосувати дисперсійне співвідношення у вигляді

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + f_0 \left(1 - \sum_{j=1}^n f_j \right) \omega_0^2 \left[\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_0 - \sum_{j=1}^n \frac{f_j \omega_j \omega_0}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_j} \right]^{-1} \quad (9.31)$$

в якому параметр загасання, що міститься у виразі $i\omega\gamma_0 - \sum_{j=1}^n \frac{f_j \omega_j \omega_0}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_j}$, залежить від частоти.

У формулі (9.31) f_0 , ω_0 , γ_0 - сила, резонансна частота і ширина резонансної лінії основного (головного) осцилятора, відповідно. Для $n = 1$ рівняння (9.31) дає максимум біля ω_1 з силою f_1 і шириною γ_1 . Головний максимум (9.31) буде зазвичай все ж біля ω_0 , але його ширина буде залежати від величини функції загасання при ω_0 .

У випадку твердих розчинів, складніших ніж бінарний, $\varepsilon(\omega)$ має не одну, а кілька резонансних особливостей, для кожної з яких можна ввести силу осцилятора

$$f_j = \frac{\varepsilon_{\infty}}{4\pi} \left(\frac{\omega_{lj}^2}{\omega_{tj}^2} - 1 \right). \quad (9.32)$$

Цей безрозмірний параметр по Лоренцу виражається через концентрацію іонних пар N_j та їх зведену масу M_j :

$$f_j = \frac{N_j e^2}{M_j \omega_{tj}^2}, \quad (9.33)$$

де e - заряд електрона. За Сігетті сила осцилятора f_j пов'язана з ефективним іонним зарядом формулою

$$f_i = \frac{N e_s^{*2}}{M \omega_{tj}^2} \left(\frac{\varepsilon_{\infty} + 2}{3} \right)^2 \quad (9.34)$$

Ефективний іонний заряд e_s^* характеризує ступінь іонності зв'язку.

Таким чином отримаємо дисперсійне співвідношення (9.27) для багатокomпонентних систем

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_j \frac{4\pi f_j \omega_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_j}, \quad (9.35)$$

де f_j , ω_j , і γ_j - сила, резонансна частота і згасання j -го осцилятора, відповідно.

Для $\varepsilon_1(\omega)$ і $\varepsilon_2(\omega)$ формули (9.28) і (9.29) у цьому випадку набувають вигляду

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 = \varepsilon_\infty + \sum_j 4\pi f_j \omega_j^2 \frac{\omega_j^2 - \omega^2}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2 \omega^2}, \quad (9.36)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2nk = \sum_j 4\pi f_j \omega_j^2 \frac{\gamma_j^2 \omega^2}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2 \omega^2}. \quad (9.37)$$

Фізичний зміст сили осцилятора f_j , наочно ілюструє формула

$$\varepsilon_s = \varepsilon_\infty + \sum_j 4\pi f_j, \quad (9.38)$$

яка для двохатомної комірки іонного кристала має простий вигляд $\varepsilon_s = \varepsilon_\infty + 4\pi f$. Отже, сила осцилятора пропорційна іонній поляризуємості, тоді як сума сил усіх ґраткових диполів-осциляторів дорівнює різниці електростатичної і високочастотної діелектричної проникності. Аналогічна ситуація спостерігається в області високих частот, де сума сил електронних переходів пропорційна різниці $\varepsilon_\infty - 1$.

До цього часу ми розглядали коливання іонних ґраток, елементарна комірка яких містить різні за знаком заряду іони. Тепер ознайомимося з коливаннями елементарних кристалів, в комірці яких знаходяться однакові атоми. У таких кристалах статичний дипольний момент дорівнює нулю. Однак, як впливає з теоретико-групового аналізу симетрії кристалів, коливання ґратки елементарних напівпровідників можуть привести до створення електричного дипольного моменту першого порядку, викликаного динамічним зарядом, який виникає у зв'язку з перерозподілом зарядів наведеними зміщеннями.

Необхідною і достатньою умовою виникнення смуги залишкових променів (однофононного поглинання) в елементарних кристалах є структура з числом атомів в елементарній комірці не

менше трьох ($s \geq 3$). Це впливає з того факту, що всі елементарні кристали з двома атомами в комірниці володіють операцією інверсії. З теоретико-групового аналізу випливає, що для ґраток з однотипними атомами, які володіють повною кубічною симетрією і однією смугою залишкових променів, максимальне число атомів в елементарній комірниці s_{max} не повинно перевищувати восьми. Для ґратки гексагональної симетрії $s_{max} = 6$, а для тетрагональної $s_{max} = 4$.

Для напівпровідникових сполук, елементарна комірка яких містить різні атоми однієї або різних груп періодичної системи, закони симетрії також дають правила відбору для утворення однієї або декількох смуг залишкових променів. Наприклад, якщо елементарна комірка кристала напівпровідникової сполуки містить s різних атомів, то мінімальне число смуг залишкових променів, дозволених законами симетрії, виявляється рівним $s-1$, тобто всі бінарні сполуки, що кристалізуються в кубічну ґратку, володіють однією смугою залишкових променів, а ті що кристалізуються в гексагональну – двома.

9.3. Плазмон - фононний резонанс

Вище були розглянуті спектри відбивання від сильно легованого напівпровідника (з великою концентрацією вільних носіїв) і від чистого кристала, коли внеском смуги залишкових променів (однофононного резонансу) або внеском плазмонів (повздовжніх коливань електронного газу щодо іонного кістяка ґратки) в дисперсію показника заломлення можна знехтувати.

Тепер розглянемо випадок, коли частота ω_p близька до ω_l , тобто вклади вільних носіїв і коливань ґратки у дисперсійне співвідношення одного порядку за величиною. Тоді, згідно роботи [9] при умові, що хвильовий вектор $\vec{k} \rightarrow 0$, отримаємо для діелектричної проникності взаємодіючої системи ЛО-фононів-плазмонів такий вираз

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \left[1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} + \frac{(\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_\infty}) - 1}{\omega_t^2 - \omega^2} \right], \quad (9.39)$$

в якому процесами загасання нехтується. При записі (9.39) враховано ту обставину, що в довгохвильовій границі для ізотропного кристала повздовжня і поперечна величини діелектричної проникності дорівнюють один одному, тобто $\varepsilon_l(0, \omega) = \varepsilon_t(0, \omega) = \varepsilon(0, \omega) \equiv \varepsilon(\omega)$, причому нуль в дужках означає $\vec{k} \rightarrow 0$.

Частоти, на яких спостерігаються особливості $\varepsilon(\omega)$, визначаються з рівняння

$$1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} + \frac{\Omega^2}{\omega_t^2 - \omega^2} = 0. \quad (9.40)$$

Згідно (9.40) частоти повздовжнього резонансу плазмон-ЛО-ЛО-фононних коливань визначаються як два корені рівняння

$$2\omega_\pm^2 = \omega_p^2 + \omega_l^2 \pm [(\omega_p^2 + \omega_l^2) - 4\omega_p^2\omega_l^2]^{\frac{1}{2}}, \quad (9.41)$$

в якому використано співвідношення $\Omega^2 = \omega_l^2 - \omega_p^2$.

На рис. 9.7 наведено залежності ω_\pm^2 від ω_p^2 , тобто від концентрації вільних носіїв. Для високочастотної гілки ω_+ внески в $P_l(\omega)$ від зміщень атомів і електронів синфазні, тоді як для низькочастотної гілки ω_- вони знаходяться у протифазі. При малих концентраціях носіїв, тобто при $\omega_p^2 < \omega_l^2$, високочастотна гілка ω_+ має в основному ЛО-фононний характер з $\omega_+^2 \approx \omega_l^2$, а низькочастотна гілка ω_- відповідає плазмовим коливанням, екранованим низькочастотною діелектричною проникністю ε_s , тобто $\omega_-^2 \approx \omega_p^2 \frac{\omega_t^2}{\omega_l^2} = \omega_p^2 \frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_s}$. В області високих концентрацій вільних носіїв, тобто при $\omega_p^2 \gg \omega_l^2$, високочастотна гілка ω_+ має в основному плазмонний характер і $\omega_+^2 \approx \omega_p^2$, а низькочастотна гілка ω_- відповідає ЛО-фононам, екранованим вільними носіями заряду так, що вектор поляризації дорівнює нулю і $\omega_-^2 \approx \omega_t^2$.

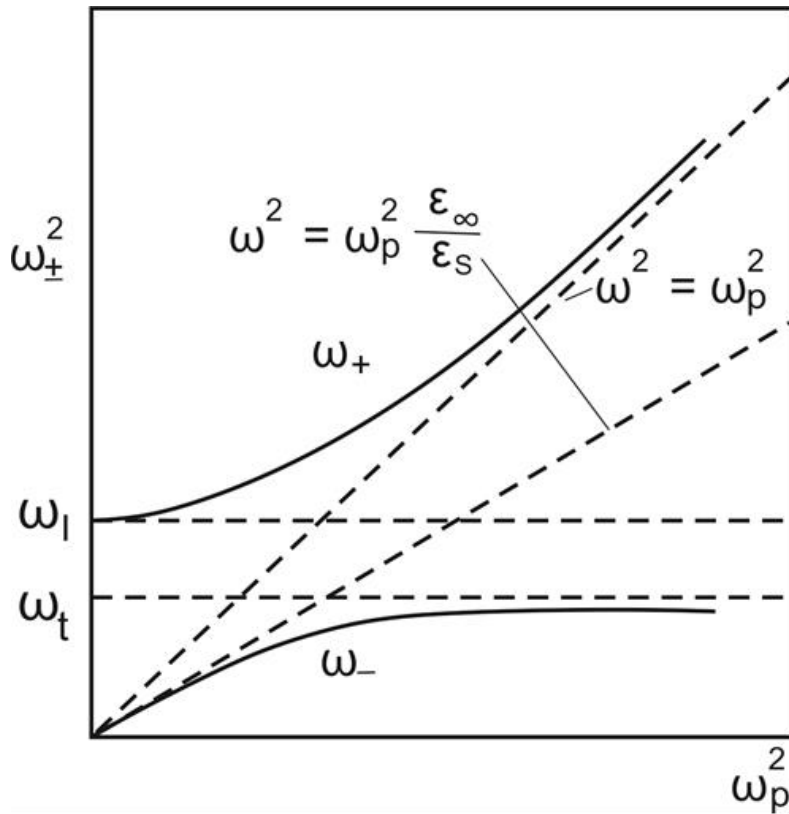


Рис. 9.7. Залежності квадрату частоти плазмон-фононного резонансу від концентрації вільних носіїв ($\omega_p^2 \sim n$) [12].

Слід зазначити, що для поляритонів, які включають взаємодію електромагнітних і ТО-фононних коливань, рівняння дисперсії може бути представлено у вигляді [12]

$$2\omega_{\pm}^2 = \frac{k^2 c^2}{\epsilon_s} + \omega_l^2 \pm \left[\left(\frac{k^2 c^2}{\epsilon_s} + \omega_l^2 \right)^2 - \frac{4k^2 c^2}{\epsilon_s} \omega_t^2 \right]^{1/2}. \quad (9.42)$$

Вважаючи $k^2 c^2 / \epsilon_s = \omega_0^2(k)$, де $\omega_0(\vec{k})$ є частотою електромагнітних (ЕМ) гілок у відсутності взаємодії з ТО-фононами, результуючий вираз для частоти зв'язаних ЕМ-ТО-фононних гілок ідентичний рівнянню (9.41) для зв'язаних гілок, якщо замінити ω_p^2 значенням ω_0^2 :

$$2\omega_{\pm}^2 = \omega_0^2 + \omega_l^2 \pm [(\omega_0^2 + \omega_l^2)^2 - 4\omega_0^2 \omega_t^2]^{1/2}. \quad (9.43)$$

Дотепер аналіз зв'язаних плазмон-фононних коливань проводився за умови нехтування процесами загасання. Проте в реальних кристалах слід враховувати загасання як плазмових, так і фононних коливань. Спочатку розглянемо вплив лише часу

релаксації τ плазмових коливань на характер зв'язаних плазмон – LO-фононних коливань у наближенні нескінченних хвиль (хвильовий вектор $\vec{k} \rightarrow 0$), для чого введемо параметр τ у вираз для діелектричної проникності, який набуває вигляду

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_{\infty}) \omega_t^2}{\omega_t^2 - \omega^2} - \frac{\omega_p^2 \varepsilon_{\infty}}{\omega (\omega + i\tau^{-1})}. \quad (9.44)$$

Частоти, що відповідають особливостям цього рівняння, можуть бути отримані з умови $\varepsilon(\omega) = 0$. Вони виявляються комплексними величинами і в явному вигляді представляються громіздкими співвідношеннями.

У загальному випадку можна врахувати загасання як плазмових, так і LO-фононних коливань шляхом введення в дисперсійне співвідношення часу життя для плазмонів τ і для фононів LO-типу γ^{-1} . Тоді рівняння (9.44) запишеться в вигляді [13]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_{\infty}) \omega_t^2}{\omega_t^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} - \frac{\omega_p^2 \varepsilon_{\infty}}{\omega(\omega + \frac{i}{\tau})} = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega), \quad (9.45)$$

звідки випливає, що дійсна частина діелектричної проникності дорівнює

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_{\infty}) \omega \gamma \omega_t^2}{(\omega_t^2 - \omega^2) + \omega^2 \gamma^2} - \frac{\omega_p^2 \varepsilon_{\infty} \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (9.46)$$

а уявна частина:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_{\infty}) \omega \gamma \omega_t^2}{(\omega_t^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2} + \frac{\omega_p^2 \varepsilon_{\infty} \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)}. \quad (9.47)$$

Слід зазначити, що взаємодію LO-фононів з плазмонами можна виявити не тільки при дослідженні спектрів оптичного відбивання в області смуги залишкових променів, але й за допомогою таких експериментальних методів як непружне розсіювання нейтронів та раманівське розсіювання світла (раман-ефект) [12].

Однак, найбільш чітко проявляється плазмон-фононна взаємодія у спектрах відбивання напівпровідникових кристалів, якщо виконується умова $\omega_p \approx \omega_l$. Коефіцієнт відбивання $R(\omega)$ при куті падіння, близькому до нормального, пов'язаний з діелектричною проникністю $\varepsilon(\omega)$ формулою

$$R(\omega) = \left[\frac{\frac{1}{\varepsilon^2(\omega)-1}}{\frac{1}{\varepsilon^2(\omega)+1}} \right]^2. \quad (9.48)$$

Тому спектр $R(\omega)$ може бути розрахований на всьому інтервалі частот, який нас цікавить, якщо в (9.48) замість $\varepsilon(\omega)$ підставити відповідне значення (див. формули (9.39), (9.44), (9.45)).

На рис. 9.8 наведено залежність коефіцієнта відбивання R від ω/ω_t , отримана за формулою (9.48), у яку замість $\varepsilon(\omega)$ підставлено співвідношення (9.44), яке враховує загасання плазмових коливань. При розрахунках спектрів використовувалися такі значення: $\varepsilon_s/\varepsilon_\infty = 1,1$; $\varepsilon_\infty = 18,0$; $\omega_p^2/\omega_l^2 = 0,96$. Штриховою лінією показано спектр $R(\omega)$ за відсутності загасань плазмових коливань ($\tau = \infty$), який має два різко виражених мінімуми з нульовим відбиванням.

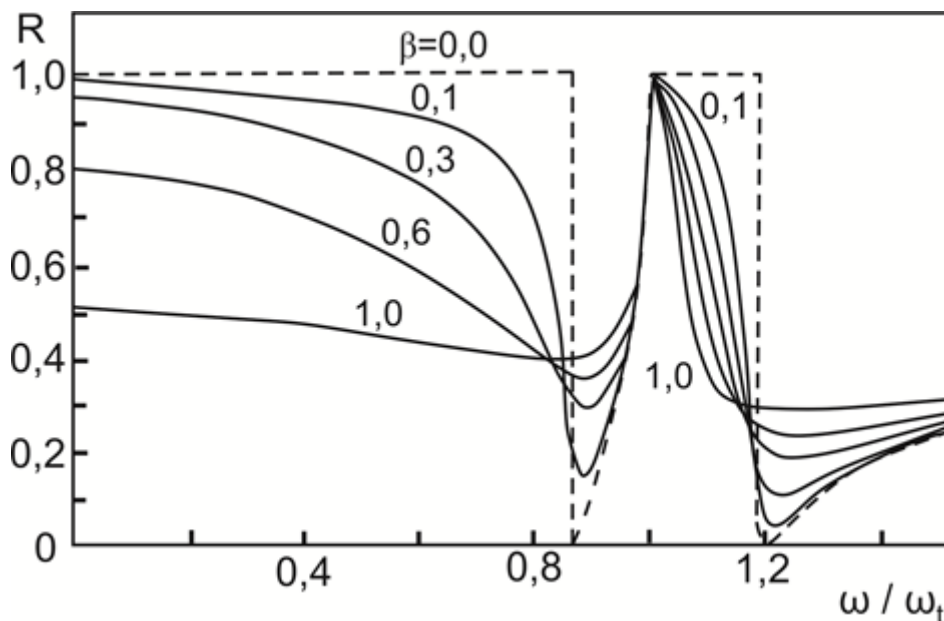


Рис. 9.8. Розрахункові спектри відбивання при плазмон-фононному резонансі для різних величин загасання плазмових коливань [14].

Положення мінімумів може бути розраховане за формулою [15]:

$$\omega_{min}^2 = \frac{\varepsilon_s[1+(\omega_p/\omega_l)^2]-1}{\frac{2(\varepsilon_\infty-1)}{\omega_t^2}} \pm \pm \frac{\{\varepsilon_s[1+(\omega_p/\omega_l)^2]-1\}^2 - 4(\omega_p/\omega_l)^2 \varepsilon_s(\varepsilon_\infty-1)}{2(\varepsilon_\infty-1)/\omega_t^2}. \quad (9.49)$$

Суцільні лінії на рис. 9.8 відображають спектри відбивання $R(\omega)$ при різних значеннях $\beta = \omega_l/\tau\omega_p^2$. Видно, що навіть малі величини параметра плазмового загасання β суттєво змінюють характер спектра $R(\omega)$. Особливо слід відзначити різке збільшення відбивання в мінімумах, причому низькочастотний мінімум змінюється швидше, ніж високочастотний. Зі зростанням загасання широка смуга відбивання звужується таким чином, що згладжується високочастотний край смуги і зміщується у довгохвильову область. Тобто смуга відбивання, яка чітко відділена від області металічного відбивання при нульовому плазмовому загасанні, перетворюється зі зростанням загасання у вузьку смугу з різким максимумом на частоті ω_t , коефіцієнт відбивання в якому дорівнює 100 %. Цей максимум є єдиною різко вираженою особливістю при значних величинах загасання.

У реальних кристалах при $\omega_p \approx \omega_l$ відбивання в максимумі (при $\omega \approx \omega_t$) не дорівнює 100%, що пов'язано з наявністю загасання граткових коливань. Розрахунок спектра $R(\omega)$ за допомогою $\varepsilon(\omega)$, отриманої за формулою (9.45), тобто з урахуванням загасання граткових осциляторів, дозволяє отримати величину R_{max} при ω_t , меншу за 100%. Отже, при підгонці розрахункових спектрів до експериментальних необхідно враховувати не тільки загасання плазмових, але й фононних коливань.

Розглянемо особливості плазмон-фононного резонансу у деяких напівпровідниках. Так, для германію та кремнію смуга залишкових променів відсутня, тому плазмон-ЛО-фононний резонанс спостерігати неможливо.

Найбільш детальні дослідження плазмон-ЛО-фононного резонансу були виконані за спектрами відбивання арсеніду галія в роботі [15] на трьох зразках, концентрація електронів в яких задовольняла умові $\omega_p \approx \omega_l$. На рис. 9.9 штриховою лінією показано експериментальний спектр відбивання в області 12,5-50 мкм для зразка n-GaAs при 78° К з концентрацією електронів $7,22 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Суцільна лінія представляє спектр $R(\omega)$, розрахований за формулою (9.45), в якій у ролі підгоночних параметрів використовувались γ і τ . На ділянках спектра, для якої пунктир відсутній, розрахунковий спектр точно співпадає з експериментальним. Частоти ω_+ і ω_- розраховувалися на основі рівняння (9.41), в якому не враховувалося загасання; частота ω_l визначалася за результатами аналізу смуги залишкових променів чистого кристала, а для розрахунку частоти ω_p використовувалися результати досліджень ефекту Фарадея (обертання площини поляризації світла під дією магнітного поля), за допомогою яких знаходилася ефективна маса електронів.

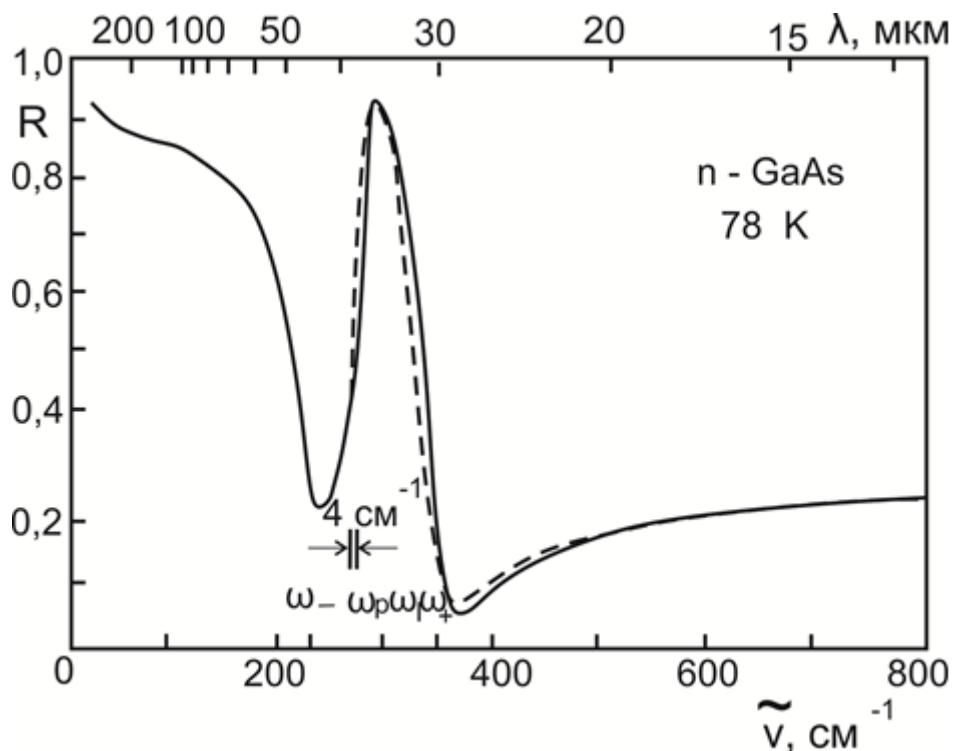


Рис. 9.9. Спектри відбивання при плазмон - фононному резонансі для арсеніду галію [15].

На першому етапі підгонки розрахункового спектру до експериментального досягалося співпадіння частот максимуму і двох мінімумів обох спектрів. Потім підбиралися сили осциляторів і параметри загасання. Зміни загасання в межах 10% не впливали на якість підгонки, зате зміни плазмової частоти всього лише на 1% приводили до помітних зміщень високочастотного мінімуму.

Два різких спади відбивання зі зростанням частоти звичайно спостерігалися поблизу ω_p і ω_l , тоді як різкий максимум спостерігався завжди поблизу ω_t . Не дивлячись на те, що частоти ω_+ і ω_- розраховувалися за формулою (9.41), тобто без врахування загасання, їх значення добре узгоджувалися для всіх досліджуваних зразків з положеннями мінімумів у спектрі відбивання, навіть при розходженні ω_p і ω_l на 27%. Для всіх зразків були визначені (з точністю не вище 10%) часи релаксації τ , які виявилися незалежними від рівня легування, що, очевидно, пояснюється суттєвою компенсацією домішок. За результатами підгонки спектрів були отримані також ефективні маси електронів, які добре узгоджувалися з визначеними за результатами досліджень ефекту Фарадея.

В арсеніді галія плазмон–ЛО-фононний резонанс було виявлено також у спектрах раманівського розсіювання. У фосфіді галію з концентрацією електронів $0,85 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ спектр відбивання добре узгоджувався з розрахунковою кривою на рис. 9.8 при $\beta=1$, причому коефіцієнт відбивання в максимумі при ω_t був менший за 100% через вплив ЛО-фононних загасань. В $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Sb}$ за результатами аналізу спектрів відбивання [16] в області плазмон–ЛО-фононного резонансу були визначені ефективні маси електронів і дірок, а також виявлено їх збільшення із зростанням концентрації Ga.

В роботі [17] на основі досліджень непружного розсіювання нейтронів встановлено значне зменшення частоти ЛО-фононів при малих значеннях хвильового вектора, що пояснюється впливом вільних носіїв. Плазмон–ЛО-фононний резонанс безпосередньо на основі спектрів оптичного відбивання не досліджувався.

На даний час в літературі є відомості про результати досліджень взаємодії плазмонів з LO-фононами в HgTe [18], GaS [19]. Аналіз спектрів відбивання в HgTe представляє особливий інтерес, оскільки цей матеріал має нульову заборонену зону.

9.4. Багатофононне поглинання світла

Взаємодія фотона одночасно з декількома фононами значно менш вірогідна, ніж однофононний резонанс. Тому багатофононне поглинання тим слабше, чим більша кількість фононів бере участь у процесі взаємодії кванта випромінювання з кристалічною ґраткою. Однак, це слабке (по відношенню до смуги залишкових променів) поглинання представляє значну цінність, оскільки спектр багатофононного поглинання містить достатньо чіткі смуги, які дозволяють з більшою точністю визначати енергію фононів в різних точках зони Бріллюена, тобто вивчати закон дисперсії фононного спектра.

При взаємодії кванта світла з декількома фононами можливі різні незалежні процеси. В одному з них поглинання фотона приводить до одночасного випромінювання декількох фононів. В іншому процесі поглинання одного фотона супроводжується випромінюванням одного чи декількох фононів з одночасним поглинанням інших фононів. Наприклад, для двохфононного поглинання світла можливі два незалежні процеси. У першому поглинання фотона супроводжується одночасним випромінюванням двох фононів, а в другому – випромінюванням одного і одночасно поглинанням другого фонона.

При багатофононному поглинанні кванта світла кристалом повинні виконуватися закони збереження енергії

$$h\omega = \sum_j^m \pm h \omega(k_j) \quad (9.50)$$

та імпульсу

$$k = \sum_j^m \pm k_j + gG, \quad (9.51)$$

де \mathbf{k} – хвильовий вектор фотона, \mathbf{k}_j – хвильовий вектор фонона з енергією $h\omega(k_j)$, \mathbf{G} – вектор зворотної ґратки, g – ціле число ($g=0$ при $m=1, 2$; $g=\pm 1, 0$ при $m=3$). Знак плюс відповідає емісії (випромінюванню) фонона, знак мінус – поглинанню фонона в процесі взаємодії фотона з кристалом, тобто при емісії число фононів (коливань ґратки) збільшується, а при поглинанні фонона у процесі взаємодії кванта світла з кристалічною ґраткою число фононів (коливань ґратки) зменшується.

Таким чином, при однофононному резонансі поглинання кванта світла можливе лише з випромінюванням фонона і закон збереження енергії має вигляд $h\omega = h\omega(\vec{k}_1)$. Однак, згідно закону збереження імпульсу випромінений фонон повинен відповідати центру зони Бріллюена (точці Γ), оскільки імпульс фотона малий у порівнянні з розмірами зони Бріллюена. Дійсно, для інфрачервоних променів з довжиною хвилі $\lambda=10$ мкм хвильовий вектор відповідного кванта світла дорівнює $|\vec{k}| = \frac{2\pi n}{\lambda} \approx 10^3 \text{ см}^{-1}$, тоді як хвильовий вектор фонона на краю зони Бріллюена $|\vec{k}_{max}| = \frac{\pi}{a} \approx 10^8 \text{ см}^{-1}$ (a – стала кристалічної ґратки, n – показник заломлення кристала).

При двофононному поглинанні світла енергія двох випромінених фононів в сумі повинна дорівнювати енергії фотона $h\omega(\vec{k}_1) + h\omega(\vec{k}_2) = h\omega$, а хвильові вектори цих фононів повинні бути рівними по величині і протилежні за знаком, оскільки хвильовим вектором фотона можна знехтувати ($\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k} \approx 0$ і $\vec{k}_1 \approx \vec{k}_2$). Якщо при цьому один фонон випромінюється, а інший поглинається, то різниця їх енергій повинна бути рівною енергії поглинутого фотона $h\omega(\vec{k}_1) - h\omega(\vec{k}_2) = h\omega$, а хвильові числа цих фононів повинні бути рівними як за величиною, так і за знаком ($\vec{k}_1 - \vec{k}_2 = \vec{k} \approx 0$ і $\vec{k}_1 \approx \vec{k}_2$).

Аналогічні вирази можна записати й для трьохфононного процесу з урахуванням того, що при цьому можливі три незалежні процеси поглинання одного фотона: по-перше, з одночасним випромінюванням трьох фононів; по-друге, з випромінюванням

двох і поглинанням третього фонона; по-третє, з випромінюванням одного і поглинанням двох фононів.

Відповідно до закону збереження енергії спектр поглинання світла ґраткою може бути дуже складним, оскільки для кристала, елементарна комірка якого містить s атомів, спостерігається $3s$ фононних гілок у достатньо широкому інтервалі енергій в хвильовому просторі. Однак, не всі коливання дають рівноцінний внесок у процес взаємодії з фотоном. Домінуючу роль відіграють області фононних гілок, для яких густина станів на одиничний інтервал хвильового вектора максимальна. Ці області або точки називаються критичними точками дисперсійної кривої. Для них нахил кривої дисперсії $E(\vec{k})$ дорівнює нулю, тобто $\nabla_{\vec{k}} E = 0$ в одному чи декількох кристалографічних напрямках.

Отже, з великої кількості коливань кристала $\hbar\omega(\vec{k}_j)$ переважний внесок будуть давати лише деякі, які відповідають особливим точкам фононного спектра, тобто два фонони в центрі зони Бріллюена (ТО (Γ) і LO (Γ)) і по чотири фонони (LO, ТО, LA, TA) у різних напрямках зони. Число останніх може досягти шести, якщо врахувати зняття виродження для поперечних гілок, а може й зменшитися до трьох у випадку виродження повздовжніх гілок оптичних і акустичних фононів. З усіх можливих напрямків число периферійних фононів обмежується виділенням напрямків вищої симетрії кристала, яке приводить до того, що лише дві-три групи по чотири (шість чи три) фононів виявляються такими, що визначають взаємодію фотона з коливаннями ґратки.

Для ґратки типу цинкової обманки фононний спектр, наведений на рис. 9.2 для арсеніду галія, має більш складний вигляд по двох причинах. По-перше, через наявність іонної складової в кристалічних зв'язках ($e_s^* > 0$) знімається виродження повздовжньої та поперечної оптичних гілок в точці Γ , тобто $TO(\Gamma) < LO(\Gamma)$, а також виродження повздовжніх акустичної і оптичної гілок в точках X і W, тобто $LA(X) < LO(X)$ і $LA(W) < LO(W)$. По-друге, через відсутність центра інверсії знімається виродження по поляризації поперечних акустичної і оптичної гілок у напрямках більш низької

симетрії. Так, у точці W всі шість фононних гілок характеризуються різними енергіями $TA_1(W)$, $TA_2(W)$, $LA(W)$, $LO(W)$, $TO_1(W)$ і $TO_2(W)$.

Для ґратки кам'яної солі через велику величину ефективного іонного заряду ($e_s^* \approx 1$) фононний спектр має суттєві особливості. По-перше, у центрі зони Бріллюена (точка Γ) повздовжня оптична гілка значно піднята над поперечною гілкою $[(LO/TO)^2 = \epsilon_s/\epsilon_\infty]$. Це приводить до того, що гілка LO розташовується вище гілки TO у всіх напрямках вищої симетрії. По-друге, через те, що кожний іон у ґратці являє собою центр інверсії, особливі точки, які відповідають $\nabla_k E = 0$, у деяких напрямках ($[100]$ і $[110]$) розташовані не тільки на краях зони Бріллюена, але й у середині неї (поблизу точок Δ і Σ). По-третє, у напрямках більш низької симетрії (напрямок $[110]$) знімається виродження поперечних гілок акустичних і оптичних фононів.

Нарешті, останнє і вирішальне обмеження на кількість фононів, які беруть участь в поглинанні світла, накладається правилами відбору, які з декількох десятків фононів, що залишилися, обирають лише деякі, які задовольняють законам перетворень просторово-групової симетрії для конкретної кристалічної структури.

Для гомополярних напівпровідникових кристалів з ґраткою типу алмазу в роботі [20] теоретично показано, що, не дивлячись на неможливість взаємодії одного фотона і одного фонона через відсутність статичного дипольного моменту для цієї структури, можлива взаємодія фотона одночасно з двома (і більше) фононами. При цьому один з фононів індукує зміну ефективного заряду, який зміщується під дією другого фонона і створює електричний дипольний момент, який забезпечує взаємодію з світлом. Цей результат аналогічний врахуванню ангармонічності в коливаннях ґратки.

З квантово-механічної точки зору цей процес може бути представлений як перехід електрона під дією кванта світла з валентної зони у віртуальний стан, розміщений у зоні провідності, з

наступним миттєвим поверненням у валентну зону і двофоновною емісією (чи емісією одного і поглинанням іншого фонона).

Більш детальний теоретико-груповий аналіз дозволив встановити [21], що найголовніші особливі точки фононного спектра ґратки типу алмаза, які визначають взаємодію зі світлом, розташовані у центрі зони Бріллюена (точка Γ) і на її краях по осях вищої симетрії (точки X, L і W). У таблиці 9.1 наведені дозволені правилами відбору для ґратки типу алмаза комбінації двох фононів, які мають можливість одночасної взаємодії з поглинутим квантом світла.

Таблиця 9.1. Правила відбору для двофоновних процесів поглинання світла ґратками типу алмазу, цинкової обманки та кам'яної солі (1 – точка зони Бріллюена, 2 – комбінація фононів) [22]

Алмаз		Цинкова обманка						Кам'яна сіль	
1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Γ	Немає	Γ	2 LO	L	2TO	W	TO ₁ +LO	Γ	Немає
X	TO+L		LO+TO		TO+LO		TO ₂ +LO	X	Немає
	TO+LA		2 TO		TO+LA		TO ₁ +LA		
	TA+L				TO+TA		TO ₂ +LA	L	TO+LO
L	TO+LO	X	2 TO		2LO		LO+LA		TO+TA
	TO+TA				LO+LA		LO+TA ₁		LA+LO
	LA+LO		TO+LO		LO+TA		LO+TA ₂		LA+TA
	LA+TA		TO+LA		2LA		LA+TA ₁	W	L+TO
			TO+TA		LA+TA		LA+TA ₂		L+TA
W	L+TO		LO+LA		2TA				TO+TA
	L+TA		LO+TA						
	TO+TA		LA+TA						
			2TA						

Як впливає з табл. 9.1, двофоновні обертони (2O(Γ), 2TO(X) тощо) у ґратці типу алмаза заборонені. Вони можуть приводити лише до квадрупольного (значно більш слабкого) поглинання. Загальне число двофоновних комбінацій, побудованих з

одинадцятьох фононів різних гілок спектра, дорівнює десяти. Найбільш цікавою особливістю трьохфононних процесів є можливість при поглинанні кванта світла одночасного випромінювання трьох однакових фононів: $3L(X)$ (в ґратці алмаза $LO(X) = LA(X) = L(X)$) або $3TA(X)$. Число комбінацій з трьох фононів досягає шестидесяти; за інтенсивністю поглинання вони поділяються на синглети, дублети, триплети і т. д. Число синглетів дорівнює десяти, дублетів – п'ятнадцяти, триплетів – двадцяти дев'яти.

У ґратці цинкової обманки (для напівпровідникових сполук A_3B_5) відсутній центр інверсії, тому правила відбору відрізняються від правил відбору для структури типу алмаза (табл. 9.1), хоча особливі точки фононного спектра розміщені в тих же точках зони Бріллюена (точки Γ , X , L і W на рис. 9.2). Оскільки структура цинкової обманки ІЧ-активна для однофононного резонансу, то правилами відбору дозволені двохофононні обертони: п'ять синглетів – $2O(\Gamma)$, $2TO(X)$, $2TA(X)$, $2LO(L)$, $2LA(L)$ і два дублети – $2TO(L)$, $2TA(L)$. Число комбінацій з двох різних фононів дорівнює тринадцяти. Для трьохфононних спектрів дозволені три обертони: $3O(\Gamma)$, $3TO(X)$, $3TA(X)$, та біля сотні комбінацій з трьох різних фононів, причому лише сімнадцять з них є синглетами.

Оптична активність кристалів з ґраткою типу цинкової обманки в інфрачервоній області дещо змінює квантово-механічне трактування механізму двохофононного (чи багатофононного) поглинання, згідно якого у результаті сильної взаємодії одного кванта світла з коливаннями ґратки збуджується один поперечний оптичний фонон, який потім розсіюється на два фонони під дією ангармонічних членів третього порядку у кристалічному потенціалі.

У кристалах з ґраткою типу кам'яної солі (наприклад, напівпровідникові матеріали групи A_4B_6 – халькогеніди олова) двохофононні смуги менш складні у порівнянні з ґратками алмазу та цинкової обманки, а тому їх важче інтерпретувати за двома причинами. По-перше, смуга залишкових променів у лужно-галоїдних кристалах ширша, ніж в ґратці цинкової обманки (тоді як

для алмазної ґратки смуги залишкових променів взагалі немає). Тому багатофонові процеси маскуються сильним однофоновим резонансом. По-друге, правила відбору для дипольних процесів для ґратки кам'яної солі більш жорсткі, ніж для ґраток алмазу і цинкової обманки. В елементарній комірці ґратки кам'яної солі міститься один атом кожного типу. Дві підґратки, утворені двома типами атомів, мають гранецентровану кубічну симетрію, а кристал в цілому має ту ж групу симетрії, що й гранецентрована кубічна ґратка. Фоновий спектр у будь-якому напрямку зони Бріллюена має шість гілок.

З таблиці 9.1 видно, що найбільш характерною особливістю правил відбору є виключення всіх обертонів з числа ІЧ-активних, тобто заборонено електродипольне поглинання світла з одночасним випромінюванням чи поглинанням будь-яких двох однакових фоновів $2\Gamma_{15}(O)$, $2\Gamma_{15}(A)$, $2X'_4(LO)$ тощо, $2L'_2(LO)$ тощо, $2W_1$ тощо, і т.д. (табл. 9.1). Ця обставина пов'язана з інверсійною симетрією ґратки кам'яної солі. Для ґратки типу цинкової обманки інверсійної симетрії для кожного атома немає, тому правила відбору для двофонових ІЧ активних процесів менш жорсткі.

На відміну від однофонових резонансів величина багатофонових поглинань дуже чутлива до температури кристала, якщо поглинання фотона супроводжується поглинанням одного з комбінації фоновів. Дійсно, оскільки величина, пропорційна густині фоновів, $n(\vec{k}_j)$ є функцією температури

$$n(k_j) = \left\{ 1 - \exp \left[\frac{h\omega(k_j)}{kT} \right] \right\}^{-1}, \quad (9.52)$$

то зі зменшенням температури, при умові, що $kT < h\omega(\vec{k}_j)$, $n(\vec{k}_j)$ експоненціально спадає, а поглинання світла, яке супроводжується поглинанням фоновів, різко зменшується в області низьких температур.

ЛІТЕРАТУРА

1. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела, Физматгиз, 1962.
2. Ансельм А.И. Введение в теорию полупроводников. Физматгиз, 1962.
3. Dalling G., Woods A. Thermal neutron scattering. New York, 1965.
4. Кухарский А. А. Влияние затухания на плазменно-фононные спектры твердых тел, ФТТ 14, 1744 (1972).
5. Оптические свойства полупроводников A_3B_5 под ред. Р.Уиллардсона и А. Бира. Мир, 1970.
6. Rosenstock H.B. Application to forces in diamond structures, Phys. Rev., 129,1959, 1963.
7. Уханов Ю.И. Оптические свойства полупроводников. «Наука», 1977.
8. Марадудин А., Дефекты и колебательный спектр кристаллов, «Мир», 1968.
9. Борн М., Кунь Х. Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, 1958.
10. Barker A. S. Dielectric dispersion and phonon line shape in gallium phosphide. Phys. Rev., 165, 917, 1968.
11. Маделунг О. Физика полупроводниковых соединений III и V групп. Мир, 1967.
12. Burstein E. Dinamical processes in solid state optics, Tokyo, 1967.
13. Varga B.B. Coupling of plasmons to polar phonons in degenerated semiconductors, Phys. Rev. 137A, 1896, 1965.
14. Singwi K.S., Tosi V.P. Interaction of Plasmons and Optical Photons in Degenerate Semiconductors, Phys. Rev. 147,658, 1966.
15. Olson C.G., Lynch D.W. Longitudinal – optical – phonon – plasmon coupling in GaAs, Phys/ Rev/, 177, 1231, 1969.

16. Гасанлы Н.М., Субашиев В.К. Взаимодействие плазмонов и оптических фононов в $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Sb}$, ФТТ 13, 155 (1971).
17. Cowley R., Dolling G. Conduction electrons and optical modes of ionic crystals. Phys. Rev. Lett., 14, 549, 1965.
18. Иванов-Омский В.И. и др. Фонон-плазмонное взаимодействие и межзонные переходы в теллуриде ртути, ФТП 4, 417, 1970.
19. Bell R.J. et al, Longitudinal optical phonon-plasmon coupling in GaS, J. Appl. Phys., 39, 48, 1968.
20. Lax M., Burstein E. Infrared Lattice Absorption in Ionic and Homopolar Crystals, Phys. Rev. 97, 39, 1955.
21. Birman J.L. Theory of infrared and Raman processes in crystals: selection rules in diamond and zincblende. Phys. Rev., 131, 1489, 1963
22. Johnson F.A. Lattice Bands in Diamond and Zinc Blende Crystals. Progress in Semiconductors, 9, 179, 1965.

ЧАСТИНА 2. НЕКРИСТАЛІЧНІ МАТЕРІАЛИ

РОЗДІЛ 10. НЕКРИСТАЛІЧНИЙ СТАН РЕЧОВИНИ

Некristалічні тверді тіла вже досить давно є об'єктом уваги фізиків, які працюють в області як фундаментальних досліджень, так і прикладних розробок. Такі системи характеризуються, з одного боку, відсутністю далекого порядку, тобто чіткої періодичності розташування атомів у мікрооб'ємі, з іншого – наявністю ближнього порядку, тобто упорядкованим розподілом координат найближчих сусідів для будь-якого атома.

Структура, хімічні та термодинамічні особливості некristалічних матеріалів виявляються більш складними для опису в порівнянні з кристалічним і рідким станами. Внаслідок цього, для багатьох завдань, присвячених опису властивостей некristалічних твердих тіл, на даний момент не отримані однозначні рішення. Відомо, що більшість макровластивостей твердого тіла обумовлені енергетичним спектром електронів. Найбільш докладно електронні процеси в некristалічних системах описані в [1,2]. У прикладному аспекті некristалічні тверді тіла викликають інтерес з точки зору створення матеріалів з наперед заданими властивостями.

По-перше, це оптичні скла, інтерес до яких особливо зріс з появою волоконно-оптичних систем зв'язку.

По-друге, аморфні металеві сплави знайшли застосування в якості матеріалів сердечників магнітних головок, матеріалів магнітомеханічних датчиків, регульованих ліній затримки та ін.

По-третє, аморфні напівпровідники – це фотоприймачі, відносно дешеві сонячні батареї, чутливі шари для ксерографії.

Практичний інтерес зумовлює необхідність отримання нових некristалічних матеріалів, а для отримання потрібних макровластивостей необхідно вивчення зв'язку: склад – умови отримання – структура – властивість. Над вирішенням цієї проблеми і працюють сьогодні вчені, що спеціалізуються в галузі фізики

твердого тіла і фізико-хімічного матеріалознавства.

10.1. Природа аморфного стану.

Аморфний стан – одна з форм існування твердих тіл. Аморфні речовини – це речовини в твердому стані, будова яких обумовлює ізотропію фізичних властивостей і відсутність точки плавлення (перехід з твердого стану в рідкий відбувається поступово).

Серед інших видів твердих тіл аморфні речовини відрізняються тим, що вони отримуються при переохолодженні рідини в умовах, коли кристалізація не встигає здійснитися до переходу речовини в твердий стан. В аморфному, стані рухливість частинок, що складають рідину стає настільки малою, що швидкість кристалізаційних процесів прагне до нуля, і речовина зберігається в твердому аморфному стані як завгодно довгий час. Можна сформулювати наступне визначення: речовиною в аморфному стані називається тверда некристалічна речовина, що утворюється в результаті охолодження рідини зі швидкістю, достатньою для запобігання кристалізації під час охолодження. З цього випливає цілий ряд особливостей останньої. Структура аморфної речовини повинна бути дуже близькою до структури рідини, з якої отримано цю речовину. Структура рідини при аморфізації як би заморожується, коли складові частинки речовини при низьких температурах втрачають свою рухливість і речовина стає твердою, – подальша зміна її структури неможлива. Відомо, що при кристалізації рідини структура речовини змінюється кардинальним чином. Отже, в речовинах, що легко кристалізуються, при температурі кристалізації стрибком змінюються і всі без винятку властивості речовини. При охолодженні речовини, здатної переходити в аморфний стан, всі її властивості змінюються з температурою плавно, без яких би то не було стрибків. Так само, як і рідини, всі аморфні речовини, в яких відсутні одновісні і двовісні напруги, є ізотропними.

10.2. Склоподібний стан. Особливості та характерні ознаки склоподібного стану речовини

Особливим видом стану твердих речовин з аморфною будовою є склоподібний стан.

Склоподібний стан – аморфний стан речовини, що формується при затвердінні переохолодженого розплаву. Зворотність переходу зі склоподібного стану в розплав і з розплаву в склоподібний стан (склування) є особливістю, яка відрізняє склоподібний стан від інших аморфних станів. Поступове зростання в'язкості розплаву перешкоджає кристалізації речовини, тобто переходу до термодинамічно більш стійкого кристалічного стану з меншою вільною енергією. Процес склування характеризується температурним інтервалом.

Склоподібний стан – твердий аморфний метастабільний стан речовини, в якому немає вираженої кристалічної решітки, умовні елементи кристалізації спостерігаються лише в дуже малих кластерах (в так званому «середньому порядку»). Цей стан є аморфним різновидом твердого агрегатного стану речовини, відмінною рисою якого є неупорядковане розташування частинок в просторі.

Склоподібний стан відрізняється від кристалічного тим, що в структурі склоподібних речовин відсутній далекий порядок – характерна для кристалів суворе повторюваність одного і того ж елемента структури в усіх напрямках. Структуру склоподібних речовин відрізняє наявність ближнього порядку, тобто існування окремих упорядкованих груп, розмір яких лише трохи перевищує розмір елементарної комірки. Через відсутність впорядкованої ґратки структура склоподібних речовин в середньому однорідна у всьому об'ємі речовини, що є причиною їх ізотропності, тобто однаковості їх властивостей в будь-якому напрямку.

Склоподібний стан, в порівнянні з кристалічним, є термодинамічно нестійкою формою стану речовини, тобто метастабільною. Цей стан має більший запас внутрішньої енергії,

ніж кристалічний, в якому частина енергії витрачається на побудову кристалічної решітки. Тому підвищення рухливості частинок при нагріванні викликає його кристалізацію. Процес переходу з рідкого стану в склоподібний і навпаки не супроводжується істотною зміною в характері просторового розташування частинок, і різкого стрибкоподібної зміни властивостей при цьому не відбувається.

Можна сформулювати наступні відмітні ознаки склоподібного стану:

- 1) аморфність – відсутність в структурі далекого порядку;
- 2) спосіб отримання – з розплаву шляхом його переохолодження;
- 3) механічні властивості, характерні для твердих тіл, обумовлені високими значеннями в'язкості;
- 4) зворотність процесу переходу розплав – скло.

Всім склоподібним речовинам притаманні такі загальні властивості:

1. Метастабільність і нерівноважність, тобто наявність надлишкового запасу внутрішньої енергії в порівнянні з кристалічним станом. Скло отримують переохолодженням розплаву, і воно знаходяться в метастабільному стані. Однак такий стан може зберігатися невизначено довго

2. Ізотропність властивостей, тобто незалежність їх від напрямку вимірювання. Властивості скла однакові у всіх напрямках, що обумовлено відсутністю спрямованої орієнтації частинок. Анізотропія може виникнути в результаті впливу зовнішніх факторів.

3. Відсутність визначеної температури плавлення. Стекла не мають певної температури плавлення, а володіють деяким температурним інтервалом розм'якшення. Поступово розм'якшуючись при нагріванні, склоподібні речовини переходять у рідкий стан, а при охолодженні знову в твердий. При цьому із зміною температури відбувається монотонна і безперервна зміна всіх властивостей скла.

4. Температурний інтервал склування. При цьому оцінюють температуру T_c – температуру склування – температуру переходу з м'якого стану в твердий, в'язкість скла при цьому переході становить $\mu = 10^{12}$ Па·с, і T_p – температуру переходу з м'якого стану в розплавлений, в'язкість такого скла $\mu = 10^6 - 10^7$ Па·с.

У склоподібному стані можуть перебувати прості речовини (вуглець, фосфор миш'як, сірка, селен), оксиди (наприклад, бору, кремнію, фосфору), нітрати, халькогеніди, багато органічних полімерів.

10.3. Невпорядкованість структури як визначальна особливість аморфних речовин. Особливості структури аморфних речовин.

Загальне поняття неупорядкованої системи – досить широке і може включати різні аспекти неупорядкованості. З точки зору впливу на оптичні властивості твердотільних матеріалів основне значення мають два види неупорядкованості, які зручно позначати термінами «дискретна неупорядкованість» і «континуальна (безперервна) неупорядкованість», запропонованими в [3].

Дискретна неупорядкованість обумовлюється наявністю в структурі матеріалу домішкових атомів або іонів, а також точкових власних дефектів в досить високих концентраціях. Для неорганічних склоподібних речовин, що становлять основу всього класу оптичних стекол, даний вид неупорядкованості має підпорядковане значення і на ній зупинятися не будемо.

Навпаки, континуальна неупорядкованість, що виявляється в безперервних малих варіаціях параметрів мікроструктури матеріалу по мірі віддалення від будь-якої точки, прийнятої за початок відліку, відіграє визначальну роль у формуванні специфічних особливостей оптики і спектроскопії аморфних (склоподібних) матеріалів.

Визнання цієї визначальної ролі є наріжним каменем для базової гіпотези будови скла – гіпотези безперервної неупорядкованої сітки [4]. Необхідно докладно зупинитися на тих

рисах, які є принципово важливими для розуміння специфіки оптичних та спектроскопічних властивостей стекел.

В рамках гіпотези безперервної неупорядкованої сітки структура твердого тіла аналізується за допомогою трьох різних просторових масштабів, які отримали найменування ближнього, середнього і далекого порядків. Тут слово «порядок» не означає обов'язкової наявності впорядкованості структури (та чи інша ступінь впорядкованості може бути як присутньою, так відсутньою) і має скоріше сенс шкали відстаней. В ідеальних кристалічних решітках повна упорядкованість, природно, має місце на всіх трьох шкалах. У стеклах ситуація складніша і вимагає особливого розгляду.

Шкала ближнього порядку охоплює область простору, в яку вкладається найпростіша структурна одиниця матеріалу, пов'язана з такою ж сусідній одиницею. Як правило, ця шкала відповідає відстаням близько 3 - 5 ангстрем від деякого атома, довільно обраного в якості точки початку відліку.

Речовина в склоподібному стані являє собою твердотільну систему атомів і атомних груп, переважно з ковалентним зв'язком між ними.

Для вивчення структури аморфних матеріалів застосовуються дифракційні методи, засновані на вивченні спектрів нейтронного, рентгенівського, електронного розсіювання, які дозволяють визначити упорядкованість в розташуванні сусідніх атомів. З порівняння таких спектрів можна зробити висновок, що структура скла аналогічна структурі рідин. Це підтверджується також тим, що деякі фізичні властивості аморфних тіл, наприклад електропровідність, теплоємність та ін., близькі за своїм чисельним значенням до властивостей рідких розплавів. Далекий структурний порядок і періодичність в розташуванні атомів відсутні як в рідині, так і в аморфній структурі. Є більш або менш добре визначений близький порядок на відстані найближчих сусідніх атомів, але кореляції між атомами за їх близьким розташуванням швидко згасають з збільшенням відстані від вибраного атома.

Отже, на підставі численних даних можна говорити, що в аморфному стані існує тільки близький порядок в розташуванні атомів у просторі.

У багатьох випадках пік інтенсивності в спектрах рентгенівського розсіювання в стеклах значно вищий аналогічного піку, отриманого для рідкого стану. Ці відмінності свідчать про те, що найближчий порядок в стеклах має більш високу ступінь упорядкованості.

Вважають, що відмінність структурних станів стекол та їх рідинних аналогів обумовлено, з одного боку, відмінностями в інтенсивності теплових коливань атомів, а з іншого боку, – більшою впорядкованістю в твердих аморфних сплавах порівняно з рідинами.

Насамкінець слід зазначити, що при переході з рідкого в склоподібний стан щільність упаковки атомів значно не змінюється. Слід також зазначити, що атоми упаковані досить щільно і щільність скла менше щільності кристалічних аналогів на 1-2%.

10.4. Вплив неупорядкованості структури на оптичні властивості некристалічних матеріалів

Викладене в попередньому параграфі дає лише загальну схему структури скла, на яку потім накладаються різні мікроскопічні флуктуації, типові для склоподібного стану. Однак саме ця загальна схема, а не флуктуації чи інші частковості, визначає принципові відмінності оптичних і спектроскопічних властивостей стекол.

По-перше, континуальна неупорядкованість структури скла забезпечує повну ізотропність всіх властивостей і відповідно оптичну однорідність стекол, позбавлених технологічних дефектів.

По-друге, континуальна неупорядкованість структури скла означає випадковий характер електричного і силового поля, що діє на кожний електронний або коливальний осцилятор.

Для електронних збуджень, локалізованих на об'єктах атомних розмірів (іонах домішок і активаторів або на власних точкових дефектах) це приводить до добре відомого ефекту так званого

неоднорідного уширення спектральних ліній через випадковий розподіл частот відповідних оптичних збуджень, що зумовлений випадковим характером згаданих полів [5].

Для коливальних збуджень картина більш складна, однак і в цьому випадку в результаті виникає уширення спектральних смуг за рахунок випадкового розподілу частот коливань.

Досить довгий час ці ефекти не знаходили адекватного відображення в рівняннях для комплексної діелектричної проникності. В якості першого найпростішого кроку використовувалося представлення контура смуги поглинання за допомогою густини ймовірності нормального (гаусового) розподілу:

$$\rho(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right], \quad (10.1)$$

де μ - центр розподіл; σ - середньоквадратичне відхилення.

Величина σ^2 називається також дисперсією розподілу.

Графік функції $\rho(x)$ має вигляд максимуму з більш широкою вершиною і крутішими крилами, що видається більш зручним для опису розширених смуг (рис.10.1).

Ґрунтуючись на рівнянні (10.1), гаусівський контур смуги в спектрі коефіцієнта поглинання записується у вигляді:

$$\rho(\omega) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\omega-\omega_0)^2}{2\sigma^2}\right], \quad (10.2)$$

де роль змінної грає поточна частота ω , положення центру смуги ω_0 займає місце центру розподілу, а середньоквадратичне відхилення σ визначає половину напівширини смуги. Однак таке перепозначення параметрів носить чисто формальний характер; крім того, така важлива характеристика оптичного збудження, як коефіцієнт загасання γ , що визначає час життя збудженого стану, взагалі не бере участь у рівнянні (10.2).

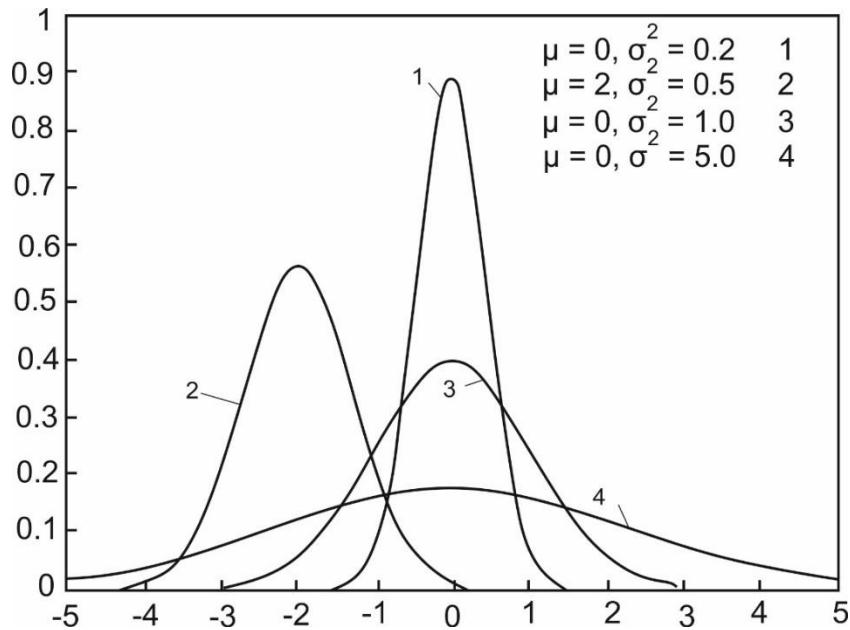


Рис. 10.1. Розподіл Гауса при різних значеннях дисперсії розподілу σ^2

Тому рівняння (10.2) слід вважати чисто емпіричним. В якості певного виправдання нехтування участю коефіцієнта загасання у виразі для контуру лінії часто вказується припущення, що $\sigma \gg \gamma$. Тим не менш, стандартні методи розкладання складного оптичного спектру на компоненти, які використовують гаусівський контур цих компонент, до цього часу використовуються досить широко.

10.5. Відмінність аморфного і склоподібного стану

Часто терміни "аморфний стан" і "склоподібний стан" розуміють як синоніми. Дійсно, ці терміни дуже близькі, але поняття "аморфний стан" є більш загальним. Можна сказати, що будь-який склоподібний стан є аморфним, але не будь-який аморфний стан є скло.

Головна особливість, що відрізняє склоподібний стан від інших аморфних станів – це те, що у скла існує зворотний перехід зі склоподібного стану в розплав і з розплаву в склоподібний стан. Ця властивість характерна тільки для скла. У інших типів аморфних станів при нагріванні відбувається перехід речовини спочатку в

кристалічний стан і лише при підвищенні температури до температури плавлення – в рідкий стан. У склоутворюючих розплавах поступове зростання в'язкості розплаву перешкоджає кристалізації речовини, тобто переходу в термодинамічно більш стійкий стан з меншою вільною енергією. Процес склування характеризується температурним інтервалом – ΔT – інтервалом склування.

Є ряд фізичних властивостей, характерних тільки для стекол. Практично всі стекла характеризуються слабкою люмінесценцією. Місцеві механічні напруги і неоднорідність структури обумовлюють подвійне променезаломлення. Речовини в склоподібному стані, як правило, є діамагнітними; додавання в них окислів рідкоземельних металів робить їх парамагнітними.

На відміну від склоподібного стану, речовина, що знаходиться, наприклад, в металевому аморфному стані, не має зворотного переходу в аморфний стан – розплав. При нагріванні речовини в такому стані відбувається перехід його спочатку в кристалічний стан і тільки потім – в рідкий стан, а при охолодженні розплаву необхідно створення строго визначених умов, щоб речовина не перейшла в кристалічний стан. Речовина в аморфному металевому стані не володіє люмінесценцією, і більшість з речовин, що знаходяться в такому стані, є або феромагнітними, або антиферомагнітними.

Проте, термін "скло" часто вживається як загальна назва аморфної речовини. Так, для позначення аморфного металевого стану вживається термін "металеве скло". Тому в подальших наших міркуваннях ми будемо вживати терміни "аморфний стан" і "склоподібний стан" як синоніми, незважаючи на наявні невеликі відмінності між цими поняттями.

10.6. Аморфні напівпровідники та їх структурні моделі

Аморфні напівпровідникові матеріали – це твердотільні системи з переважно ковалентним хімічним зв'язком, для яких характерна наявність ближнього порядку (скоординованого

розташування найближчих сусідів) при відсутності далекого порядку, тобто трансляційної симетрії на макрорівні.

Для аморфних напівпровідників, як і для кристалічних, характерна наявність забороненої зони (0,01 – 3,5 eV), тобто області енергетичного спектру електронів, де густина станів обертається в нуль (за винятком наявності локалізованих станів).

Активне вивчення аморфних напівпровідникових матеріалів почалося після другої світової війни. Першою системою, що викликала значний інтерес дослідників і практиків, був аморфний селен, який посів чільне місце спочатку як матеріал для фотодатчиків, а потім в ксерографії. Пізніше стали вивчатися і застосовуватися так звані халькогенідні стекла – сполуки атомів 2-ї, 3-ї і 4-ї груп системи елементів з халькогенами – елементами 6-ї групи (S, Se, Te), а останнім часом головним напрямком фундаментальних і прикладних досліджень стало вивчення аморфного кремнію, який знайшов застосування у виробництві елементів для сонячних батарей, вартість яких істотно нижче, ніж при використанні монокристалічного кремнію (хоча останній має більший коефіцієнт корисної дії).

Практичне застосування отримали також аморфні металосиліцидні резистивні сплави. Аморфний германій використовується сьогодні лише в дослідницьких цілях.

Для з'ясування поняття "аморфний" необхідно зрозуміти різницю між близьким і далеким порядками в твердому тілі. Близький просторовий порядок в області до першого і другого сусідніх атомів мають всі тверді і рідкі матеріали. Періодичний атомний порядок в кристалі називається далеким, якщо він поширюється на 10-100 атомних відстаней, як наприклад, в дрібнокристалічних матеріалах. Аморфними або склоподібними називають тверді тіла, що не мають далекого порядку. Атоми такого матеріалу розташовуються в неперервній, хаотичній просторовій сітці (випадковій структурній сітці).

Виявилося, що незважаючи на хаос, з яким зазвичай асоціюється структура неупорядкованих матеріалів, для стекел і

аморфних тіл різної природи (напівпровідникових, діелектричних, металевих) є універсальний просторовий масштаб ~ 1 нм — параметр порядку, який може відігравати для теорії настільки ж важливу роль, як елементарна комірка для кристалів. Безпорядок в неупорядкованих тілах не абсолютний — властива кристалам періодичність в розташуванні атомів зберігається в межах декількох координаційних сфер, а далі якимось чином порушується. Характер порушення порядку дозволяє відрізнити скла від аморфних тіл по виду функції кореляції структури. Неоднорідності, про які йде мова – це фрагменти, з яких повністю побудовані аморфні тіла і скла. У цьому сенсі їх можна вважати аналогами елементарної комірки кристалів.

Просторова неоднорідність неупорядкованих тіл з характерним масштабом ~ 1 нм призводить до появи універсальних характерних особливостей в коливних властивостях, змінює механізм релаксації електронного збудження, що визначає специфіку перенесення зарядів.

На прикладі аморфних напівпровідників видно, що далекий порядок здійснює не дуже сильний вплив на власне напівпровідникові властивості: матеріал зберігає свої властивості до тих пір, поки залишається стабільним його ближній порядок. Всі аморфні і склоподібні напівпровідники характеризуються наявністю ближнього і відсутністю далекого порядку. Експерименти показують, що різкі зміни напівпровідникових властивостей відсутні при переході матеріалу з кристалічного в аморфний стан; загальний вигляд його електричних і оптичних характеристик при цьому зберігається.

Існує досить велика кількість аморфних матеріалів, які проявляють типово напівпровідникові властивості: експоненціальне зростання провідності з температурою, фотопровідність, існування краю оптичного поглинання, можливості легування. Тому важливо зрозуміти, яким чином, руйнуючи періодичний далекий порядок кристала, можна зберегти при цьому необхідні зв'язки між окремими атомами твердого тіла, тобто в межах ближнього порядку.

Для чотирьохвалентних атомів можна показати, що відомі монокристали представляють не єдиний розв'язок цієї задачі (рис. 10.2). При зміні кутів між зв'язками на кілька градусів, обертанні атома навколо осі зв'язку і невеликих (на кілька відсотків) статистичних відхилень атомної відстані далекий порядок руйнується повністю.

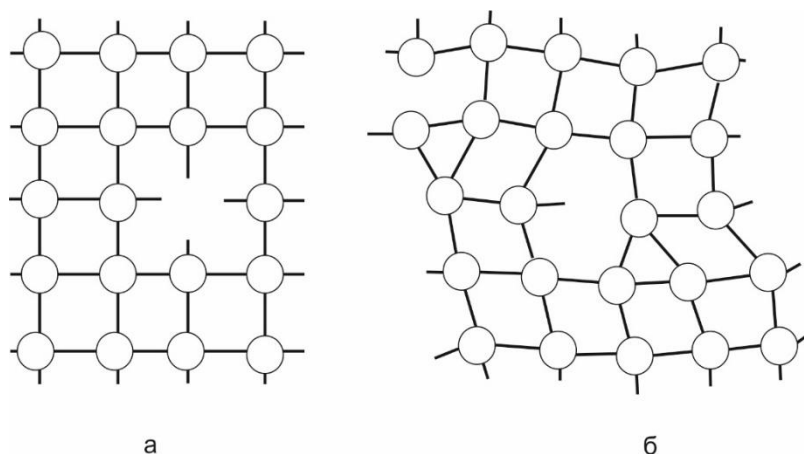


Рис. 10.2. Двовимірні схеми вільних валентних зв'язків в дефектах [7]:

а - обірвані валентні зв'язки поблизу вакансії в упорядкованій структурі; б - насичені і вільні валентні зв'язки в неупорядкованій структурі

Ідеально аморфною називають структуру, в якій всі зв'язки кожного атома повністю насичені. Будь-яке відхилення від ідеального ближнього порядку, що характеризується насиченням всіх хімічних зв'язків, є дефектом. Тип дефектів і їх кількість відіграють визначальну роль в описі напівпровідникових властивостей аморфних напівпровідників.

У центрі дефекту в аморфному напівпровіднику знаходиться одиничний вільний валентний, або так званий, обірваний зв'язок. У внутрішньому об'ємі кристалічних матеріалів такий вид дефектів не стабільний: структурний порядок кристала вимагає, щоб роз'єднані атоми не утворювали інших зв'язків. Кількість же ненасичених зв'язків при цьому завжди парна. В аморфних матеріалах за відсутності далекого порядку також можливий структурний

безпорядок поблизу атома. Однак тут роз'єднані атоми можуть утворювати нові зв'язки, внаслідок чого залишаються поодинокі вільні зв'язки.

Неспарені електрони одиничних вільних валентних зв'язків можна виявити за допомогою електронного парамагнітного резонансу (ЕПР). Цим методом встановлено, що в аморфних кремнії і германії основним видом дефектів є обірвані зв'язки щільністю 10^{19} см^{-1} .

Для з'ясування зв'язку між цими уявленнями про структуру і оптичними та електричними властивостями аморфних напівпровідників, що має практичне значення, побудована модель, аналогічна до зонної моделі для кристалічних напівпровідників.

10.7. Отримання аморфних напівпровідників

Отримання напівпровідників в аморфному стані визначається фізико-хімічними властивостями матеріалів і характером фазового переходу рідина – тверде тіло. У разі, коли координаційні числа в розплаві і твердому тілі однакові, можливо отримання аморфної речовини як швидким охолодженням розплаву (заморожування структури рідини), так і осадженням шарів з неконденсованого стану на холодну підкладку, коли фіксується деякий статистичний (газовий) розподіл атомів. Природно, в залежності від температури підкладки можуть відбуватися більш або менш ефективні процеси перерозподілу і впорядкування в зростаючому шарі. В системах, де координаційні числа в розплаві і твердому тілі різні, термодинамічно неможливо отримати аморфну фазу при швидкому охолодженні. Так, в рідкому стані германій і кремній мають координаційні числа 6 і є металами, тоді як в твердій фазі їх координаційні числа дорівнюють 4 (тетраедрична координація) і час перебудови ближнього порядку виявляється достатнім для побудови деякого далекого порядку – отримуються кристалічні (полікристалічні) зразки. Тобто, на відміну від халькогенідів, оксидних стекел і металевих стекел, аморфні "алмазоподібні" напівпровідники не є

стеклами і можуть бути отримані лише з неконденсованого стану. Останні повідомлення про лазерну аморфізацію кремнію не суперечать цій концепції, оскільки в описаному процесі відбувається миттєве випаровування і осадження декількох моношарів кремнію на холодну підкладку, що аналогічно процесу напилення.

Аморфні і склоподібні напівпровідники за складом і структурою поділяються на халькогенідні, оксидні, тетраедричні і органічні. Інші матеріали, наприклад, аморфні напівпровідники V групи (миш'як, фосфор) або аморфний арсенід галію за своїми властивостями знаходяться між основними класами. Найбільш докладно вивчені халькогенідні склоподібні (ХСП) та елементарні тетраедричні напівпровідники.

З оксидних напівпровідників найбільше застосування знайшли оксиди індію та олова, а також цинку, оскільки ці матеріали йдуть на виготовлення прозорих електродів електрооптичних елементів.

Елементарні тетраедричні напівпровідники (аморфні германій Ge і кремній Si, а також аморфний карбід кремнію SiC) отримують двома шляхами:

1) найчастіше іонним розпиленням в різних атмосферах, що містять водень;

2) дисоціацією газів, що містять водень (зокрема, SiH₄ або GeH₄) у високочастотному розряді.

Найбільш популярними в плані практичного застосування сьогодні є плівки аморфних кремнію і карбиду кремнію, леговані воднем. Плівки α-SiC:H отримують високочастотним плазмовим розкладанням з суміші газів: моносилану SiH і метану CH₄ з добавками PH₅ і BH₃. Продукти розкладання газової суміші осаджуються на підкладку з регульованою температурою. Шари α-Si:H отримують методом іонно-променевого розпилення кластерів. Сутність методу полягає в електронно-променевому випаровуванні кластерів, що містять 10² – 10⁴ атомів кремнію від джерела, нагрітого до 2200°C. Далі кластери конденсуються через сопло і іонізуються. Прискорені електростатично заряджені кластери бомбардують підкладку. Процес відбувається в атмосфері

газоподібного водню, що перебуває при низькому тиску. При цьому зв'язки Si-H утворюються безпосередньо на поверхні росту шару.

Для отримання тонких плівок аморфних напівпровідників IV групи зазвичай використовують метод осадження в тліючому розряді (в плазмі низького тиску). Аморфні германій і кремній в чистому вигляді не знаходять практичного застосування через велику кількість обірваних зв'язків та пір. Цей недолік долається гідрогенізацією аморфного матеріалу. При осадженні плівки в газовій суміші повинен бути присутнім водень (або інший матеріал), який дозволяє уникнути утворення пір і наситити велику частину обірваних зв'язків. Гідрогенізовані матеріали можна легувати, як звичайні кристалічні напівпровідники. Елементарні тетраедричні напівпровідники, зокрема аморфний Si, вдається ефективно легувати атомами P і V.

Поширений метод отримання плівок гідрогенізованого аморфного кремнію – це високочастотне іонно-плазмове розпилення вихідного кремнію в атмосфері суміші аргону і водню. Даний метод застосовується для створення аморфних шарів в інтегральній кремнієвій технології. Цей метод більш безпечний у порівнянні з розкладанням моносилану, однак отримані плівки характеризуються великою концентрацією локалізованих станів у забороненій зоні, що призводить до погіршення електричних та оптичних властивостей.

Халькогенідні склоподібні напівпровідники (ХСП) отримують в основному або охолодженням розплаву, або випаровуванням у вакуумі. До них відносяться Se і Te, а також дво- і багатокомпонентні склоподібні сплави халькогенідів (сульфідів, селенідів і телуридів) різних металів (наприклад, As-S-Se, As-Ge-Se-Te, As-Sb-S-Se, Ge-S-Se, Ge-Pb-S).

Цікавою для дослідників і практиків аморфною системою є металосиліцидні сплави, що отримуються методом конденсації на відносно холодну підкладку (до 600 К) у вакуумі, за допомогою термічного (вибухового) випаровування, або магнетронним розпиленням. Плівки, одержувані таким чином на основі силіцидів перехідних металів, характеризуються широким діапазоном

номіналів електроопору, екстремально низьким (до 10 Ом/К) температурним коефіцієнтом опору, високою стабільністю і хорошими частотними характеристиками, що до останнього часу робило їх незамінними в НВЧ техніці.

Металосиліцидні сполуки допускають значне відхилення від стехіометрії в бік збільшення металевого компонента, що дозволяє істотно варіювати питомий поверхневий опір шарів. Крім того, дисиліцид хрому і сплави на його основі мають температурний перехід метал - напівпровідник, подібний описаному раніше Н. Моттом і Е. Девісом [1]. Питанням стабільності таких шарів є перехід аморфний - кристалічний шар, який відбувається, як правило, при температурі близько 400 К. Однак у випадку великих електричних навантажень можливий локальний розігрів невеликих областей, який призводить до кристалізації і незворотної зміни електричних характеристик.

ЛІТЕРАТУРА

1. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982.
2. Аморфные полупроводники / Под ред. М. Бродски. М.: Мир, 1982.
3. Закис Ю.Р. Дефекты в стеклообразном состоянии вещества. Рига: Зинатне, 1984.
4. Glass'89. Survey Papers XVth Internat. Congress on Glass. Leningrad: Nauka, 1988.
5. Ефимов А.М. Оптические свойства материалов и механизмы их формирования. – СПб: ГУ ИТМО, 2008.
6. Маделунг О. Физика твердого тела. Локализованные состояния. – М.: Наука, 1985.
7. Амосова Л.П., Комолов В.Л. Полупроводниковые и жидкокристаллические устройства для систем оптической обработки информации. – СПб: НИУ ИТМО, 2014.

РОЗДІЛ 11. ЕНЕРГЕТИЧНА СТРУКТУРА НЕКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

11.1. Електронні стани в некристалічних твердих матеріалах

Реалізація тих чи інших структур аморфних твердих тіл і стекол обумовлена загальними термодинамічними принципами рівноваги і стійкості системи (коли система прагне до мінімуму вільної енергії) і кінетичними факторами. Останні відповідальні в основному за процеси утворення скла. Структура скла визначається взаємодією електронів на зовнішніх орбіталях атомів, що беруть участь в утворенні даної речовини. При цьому значна частина енергії взаємодії витрачається на створення областей ближнього порядку, структура яких дуже близька до окремих фрагментів кристалічної структури. Хаотичне з'єднання областей ближнього порядку, яке певною мірою зближує некристалічні тверді тіла з ізотропними рідинами і газами, вносить незначний внесок в загальний енергетичний баланс системи. Тому цілком логічно при теоретичному описі хімічних зв'язків в склоподібному стані виходити з моделей кристалічних твердих тіл. Основою опису колективної взаємодії в конденсованих системах є зонна модель електронної структури.

Якщо уявити собі тіло, що складається з N_A атомів, що знаходяться на дуже великій відстані один від одного, то система по відношенню до кожного електронного терму буде N_A -кратно виродженою. При зближенні атомів виродження рівнів знімається і виникає зонна електронна структура незалежно від того, утворюється кристалічна решітка чи ні.

Опис електронних станів в кристалічних твердих тілах в рамках зонної моделі дозволяє пояснити існування квазівільних електронів в металах і існування забороненої зони між валентною зоною і зоною провідності в ізоляторах і напівпровідниках. Утворення делокалізованих електронних станів, відповідно до даної теорії,

пов'язане з трансляційною інваріантністю решітки, тобто з періодичним розташуванням елементарних комірок i , отже, наявністю далекого порядку. У наближенні Блоха хвильова функція, що описує рух електрона в періодичному полі кристалічної решітки, являє собою лінійну комбінацію N_A однотипних хвильових функцій електронів, локалізованих на кристалографічно еквівалентних атомах. В результаті обмінної взаємодії виникає зона з N_A енергетичних рівнів, які можуть бути заповнені парами електронів. Густина ймовірності, яка характеризується даною хвильовою функцією, однакова в кожній комірці кристалічної решітки. Таким чином, цей підхід заздалегідь передбачає делокалізацію електронів. З урахуванням симетрії кристалічної решітки і властивостей симетрії атомних функцій, зі спектру дискретних енергетичних рівнів атома отримується електронна структура у вигляді дозволених і заборонених енергетичних зон. У наближенні Бріллюена зонна структура виникає із умови бреггівського розсіювання електронних блохівських хвиль на сімействі кристалографічних площин.

В аморфних твердих тілах і стеклах внаслідок відсутності кристалографічної періодичності не існує набору площин кристалічної решітки. Стекла не дають бреггівських відбивань. Тому може виникнути питання, чи правильно використовувати концепцію зонної моделі в якості основи для інтерпретації електронних станів в некристалічних твердих тілах. Однак відомо, що стекла близькі по ряду властивостей відповідним кристалічним сполукам; наприклад, вони оптично прозорі в певному інтервалі довжин хвиль (оксидні стекла – у видимій частині спектру, халькогенідні - в ІЧ-області). Халькогенідні стекла проявляють напівпровідникові властивості, а в аморфних металах навіть у відсутності далекого порядку зберігається металева провідність. Враховуючи, що відмінність між кристалічним і аморфним станами в енергетичному відношенні відносно невелика, наведені факти навряд чи можуть бути пояснені, якщо не взяти до уваги можливість застосування основних положень

зонної моделі для опису неупорядкового поєднання областей ближнього порядку.

Але як в такому випадку можна уявити собі зв'язок між розподілом енергії та просторовою структурою в системі, з одного боку, і неперіодичною будовою – з іншого? Яким чином ближній порядок впливає на структуру зон? Безперечно, що високий ступінь розупорядкування в аморфних твердих тілах і стеклах повинен призводити до значної концентрації локалізованих електронних станів. У зв'язку з цим виникає питання про критерії локалізації електронів і про те, яким чином можна описати перехід з делокалізованих у локалізовані електронні стани.

У зв'язку з прагненням застосувати дану теорію для інтерпретації структури і властивостей некристалічних твердих тіл зонна модель має зазнати певні уточнення у порівнянні з первісним варіантом. Межі застосування зонної моделі до кристалічних твердих тіл на даний час цілком визначилися. Постановка питання про критерії локалізації електронів пов'язана із спостережуваним переходом від металів до ізоляторів.

11.2. Основні положення зонної моделі

Зонна модель виникла в результаті застосування методу молекулярних орбіталей (МО) для опису гігантської молекули кристала. Було вивчено рух електрона в строго періодичному полі всіх N_A атомів. При цьому вважалося, що роль всіх інших електронів зводиться виключно до екранування полів атомного остова. В основу зонної моделі покладено два основних постулати [1]:

1) в рамках адіабатичного наближення не враховується спільний рух атомних ядер;

2) при зближенні електронів нехтується міжелектронною взаємодією.

Хвильова функція Блоха отримується лінійною комбінацією однакових атомних функцій:

$$\varphi(r) = \frac{1}{\sqrt{N_A}} u(r) e^{ikr} \quad (11.1)$$

або в одновимірному випадку

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sqrt{N_A}} u(x) e^{ikx} \quad (11.2)$$

Хвильова функція являє собою плоску хвилю, амплітуда якої модулюється періодичним потенціалом кристалічної решітки $u(r)$ або $u(x)$. Для хвильового вектора k з умови періодичності кристалічної решітки в області значень $x = \pm a_0 N_A / 2$ отримуємо

$$k = \left(\frac{2\pi}{a_0}\right) \left(\frac{n}{N_A}\right) \quad (n=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm N_A) \quad (11.3)$$

$$-\frac{\pi}{a_0} < k < \frac{\pi}{a_0}$$

де a_0 - постійна решітки.

З розв'язку рівняння Шредінгера в рамках теорії збурень для одновимірного випадку впливає вираз для енергії

$$E = E_{At} + C + J \cos k a_0 \quad (11.4)$$

де E_{At} - енергія незбуреного атомного терма, C - енергетичний внесок кулонівського притягання електрона в полі атомного остова.

У відповідності з наведеними (рівняння (11.3)) межами значень (хвильового вектора k всі енергетичні рівні зосереджені в енергетичній зоні поблизу $E_{At} + C$ (ширина зони $2J$) (рис. 11.1). Ширина зони тим більша, чим більше перекривання хвильових функцій, чим менший ефективний заряд ядра Z_{ef} і чим менша відстань a_0 . Для $k = 0$ і $\pm \pi/a_0$ на границі зони виникають відбиті хвильові функції. Вони відповідають стоячим плоским електронним хвилям. Всього є N_A станів, які можуть заповнюватися парами електронів у відповідності зі статистикою Фермі. Густина станів $N(E)$ за визначенням - це кількість заповнених електронних станів, що припадають на одиницю об'єму і одиницю енергії. На краях зон $N(E)$ максимальна, в середині зони - мінімальна (рис. 11.1). Це особливість

одновимірної ґратки, в тривимірній решітці картина зворотна. На краях зони густина станів в ідеальному кристалі круто спадає до нуля.

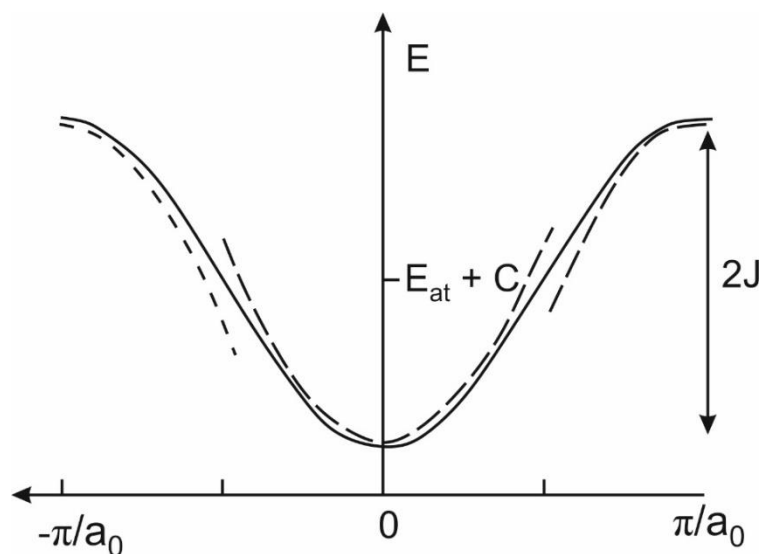


Рис. 11.1. Функція $E(k)$ енергетичної зони делокалізованих електронних станів у відповідності з рівнянням (11.4). Відхилення від параболи обумовлено впливом періодичного поля кристалічної решітки на вільний електронний газ [1]

Щоб поняття класичної теорії електронного газу можна було б поширити далі, необхідно прийняти наступне наближення. Залежність $E(k)$ (рис. 11.1) апроксимують рівнянням параболи, що цілком справедливо на краях зони. Згідно моделі потенційної ями Зоммерфельда, кінетичну енергію вільного електронного газу з урахуванням хвильової природи електронів і граничної умови $2a_0 = n_z \lambda$ (n_z - число пробігів) можна представити в наступному вигляді:

$$E = \frac{\hbar^2 n^2}{8ma_0^2} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad (11.5)$$

а для кривизни кривої $E(k)$ маємо:

$$\frac{d^2 E}{dk^2} = \frac{\hbar^2}{m_e} \quad (11.6)$$

Об'єднуючи це рівняння з виразом (11.4) при $k = 0$, маємо:

$$1/m_{eff} = Ja_0^2/h^2 \quad (11.7)$$

Звідси впливає вираз для рухливості

$$\mu = \left(\frac{e}{m_{eff}}\right) \left(\frac{l}{v}\right) = eJa_0^2 l/h^2 v \quad (11.8)$$

Маса електрона на краях зони залежить від параметра J , який визначає ширину зони. Тому масу електрона краще замінити деякою ефективною масою. Велика ширина зони обумовлює значну кривизну на краях зони і, отже, невеликі ефективні маси електронів. Точно так само рухливість μ залежить не тільки від довжини середнього вільного пробігу l і швидкості v , але й від ширини зони.

З моделі тривимірної потенційної ями Зоммерфельда можна вельми просто вивести наступний вираз для залежності густини стану $N(E)$:

$$N(E) = (\pi/4)(8m_e/h^2)^{3/2} E^{1/2} \quad (11.9)$$

Таким чином, в рамках прийнятого наближення (m_e можна замінити на m_{eff} , яку прийнято вважати такою, що практично не залежить від енергії) густина станів усередині зон кристалічних твердих тіл змінюється пропорційно кореню квадратному з енергії.

Заповнення того чи іншого стану визначається принципом Паулі і відбувається у відповідності з функцією розподілу Фермі-Дірака $P(E) = \{\exp[(E - E_f)/kT] + 1\}^{-1}$. Таким чином, для концентрації n електронів в одиниці об'єму металів та їх швидкості v_F в області рівня Фермі отримуємо вирази

$$n = \int_0^{E_f} P(E)N(E)dE = \frac{\pi}{2} \left(\frac{8m_{eff}}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^{E_f} \frac{E^{1/2}dE}{\exp\left[\frac{E-E_f}{kT}\right]+1} = \frac{\pi}{3} \left(\frac{8m_{eff}E}{h^2}\right)^{3/2} \quad (11.10)$$

$$v_F = \left(\frac{h}{m_{eff}}\right)(3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}; \quad v_F \approx 10^8 \frac{cm}{c} \quad (11.11)$$

Точно так само може бути обчислений інтеграл у виразі (11.10) у разі напівпровідників та ізоляторів. Однак через існування забороненої зони в таких матеріалах при не дуже високих температурах зайнятою виявляється лише невелика частина станів вище границі зони провідності E_c . Відповідно лише невелика частина станів нижче границі валентної зони виявляється незаповненою. Так що критерій виродження статистики Фермі не виконується: оскільки різниця $E - E_F$ - велика, доданком $+1$ в знаменнику виразу можна знехтувати. Це означає, що для розрахунків можна використовувати статистику Больцмана. Якщо додатково ввести в якості точки відліку для кінетичної енергії електронів в зоні провідності енергію границі зони провідності E_c і замінити E на різницю $E - E_c$, то отримуємо рівняння

$$n = \frac{\pi}{2} \left(\frac{8m_{eff}}{h^2}\right)^{3/2} \int_{E_c}^{\infty} (E - E_c)^{\frac{1}{2}} \exp[-(E - E_f)/kT] dE \quad (11.12)$$

$$n = 2(2\pi m_{eff} kT / h^2)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_c - E_f}{kT}\right) = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_f}{kT}\right) \quad (11.13)$$

Аналогічне рівняння можна записати для концентрації незаповнених електронних станів (дірок) p біля верхньої границі валентної зони з потенційною енергією E_v :

$$p = 2(2\pi m_{eff} kT / h^2)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_f - E_v}{kT}\right) = N_v \exp\left(-\frac{E_f - E_v}{kT}\right) \quad (11.14)$$

Тут N_c і N_v - ефективна густина станів поблизу границі відповідних зон. Приймаючи, що кривизна дисперсійної кривої $E(k)$ (ширина зон) поблизу границь валентної зони і зони провідності майже однакова, можна знайти, що ефективні маси електронів і дірок приблизно рівні.

З умови $n = p$ (власний напівпровідник) випливає, що $E_c - E_F = E_F - E_v$, і тоді $E_F = (E_c + E_v)/2$, тобто рівень Фермі знаходиться точно посередині між валентною зоною і зоною провідності, тобто:

$$n = p(n_A N_V / 2)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{E_c - E_v}{2kT}\right) \quad (11.15)$$

Цей же вираз можна отримати, застосовуючи закон дійсних мас до процесу утворення пар електронів і дірок у відповідності зі схемою, зображеною на рис. 11.2.

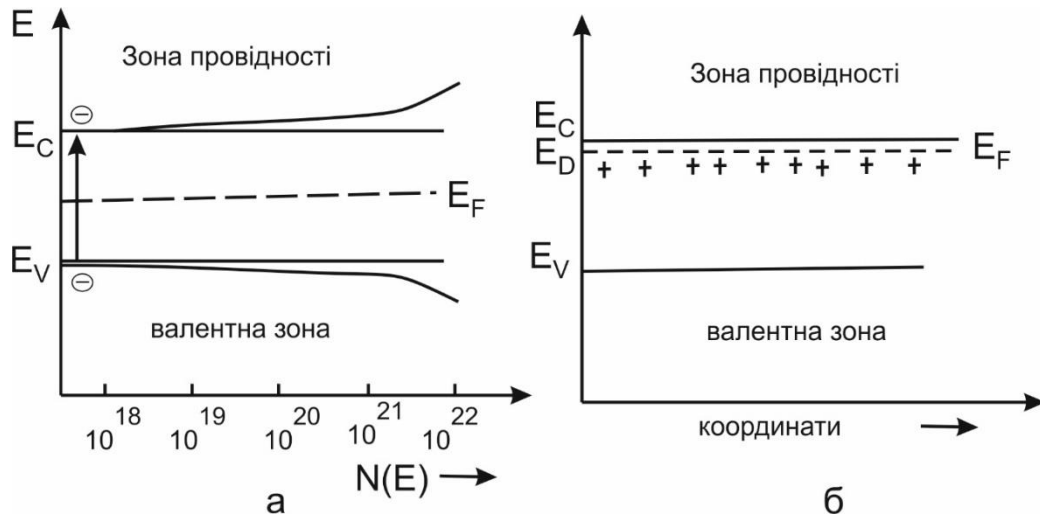


Рис. 11.2. Залежність густини стану $N(E)$ в області валентної зони і зони провідності для власного напівпровідника (а) [1]. Для наочності наведені енергетичні стани для напівпровідника n – типу (б)

В результаті рівноваги між n –електронами і p –дірками, яка встановлюється через заборонену зону шириною $(E_c - E_v) = RT \ln K$ виникають N_v зайняті і N_c незайнятих станів:

$$np = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_c - E_v}{kT}\right) \quad (11.16)$$

Прирівнюючи швидкість утворення електронів та дірок g до швидкості рекомбінації $w = r \cdot n \cdot p$ електронів і дірок, отримуємо той самий результат, оскільки $n \cdot p = \frac{g}{r} = \text{const}$.

Розупорядкування в реальних кристалах приводить до того, що всередині забороненої зони нижче E_c і вище E_v з'являється певна густина локалізованих електронних станів, які володіють донорними і акцепторними властивостями. До аналогічних наслідків приводить

введення відповідних легуючих домішок. Як показано на рис. 11.2, б, у випадку існування n_D донорних центрів рівень Фермі при достатній кількості донорних станів знаходиться посередині між E_C і E_D :

$$n = \left(\frac{n_D N_C}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{E_C - E_D}{2kT}\right) \quad (11.17)$$

Для утворення дірок у валентній зоні при заповненні акцепторних рівнів за аналогією з (11.17) маємо:

$$p = (n_A N_V / 12)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{E_A - E_V}{2kT}\right) \quad (11.18)$$

Лише в разі практично повного видалення донорів або при введенні акцепторів (створення домішкових центрів) рівень Фермі знову зсувається в напрямку до середини забороненої зони.

11.3. Зонна модель некристалічних твердих тіл

Особливості аморфних і склоподібних напівпровідників пов'язані з особливостями енергетичного спектра електронів.

Енергетичний спектр електронних станів аморфних напівпровідників подібний до зонної структури кристалічних. Перенесення основних положень теорії на аморфні тверді тіла і скла обґрунтований відповідно до експериментальних фактів, розвитком якісних уявлень про характер переходу від делокалізованих електронних станів в енергетичних зонах до локалізованих станів на краях зон і виникненні дефектних центрів в забороненій зоні.

За певних умов утворення зонної структури порушується вже в кристалічній решітці. На думку авторів [2-5] в умовах існуючого в стеклах і аморфних твердих тілах ближнього порядку також можливе виникнення енергетичних зон. Зовнішні, валентні електрони утворюють систему насичених ковалентних зв'язків між найближчими сусідніми атомами. Однак наявність розупорядкованості (відсутність далекого порядку або трансляційної симетрії) викликає ряд специфічних особливостей. В областях пониженої густини станів (мала ступінь перекривання),

наприклад на границях зон, відбувається перехід до локалізованих станів

Внаслідок порушення далекого порядку різкий перехід між дозволеними і забороненими рівнями, характерний для кристалічних матеріалів, стає поступовим, з розмитими границями [6]. Можуть відбуватися локальні зсуви границь, які утворюють деяку густину станів всередині забороненої зони. Тому в некристалічних твердих тілах енергетичний спектр характеризується наявністю так званих «хвостів» локалізованих станів, які проникають у заборонену зону. При цьому говорять про «хвости» густини станів енергетичних зон. Більшість локальних дефектів призводять до появи всередині забороненої зони дозволених рівнів електронних станів часто з досить високою густиною. Внаслідок цього густина станів електронів і дірок тільки зменшується між зоною провідності і валентною зоною, але не обертається в нуль, як у кристалічних напівпровідниках (рис. 11.3).

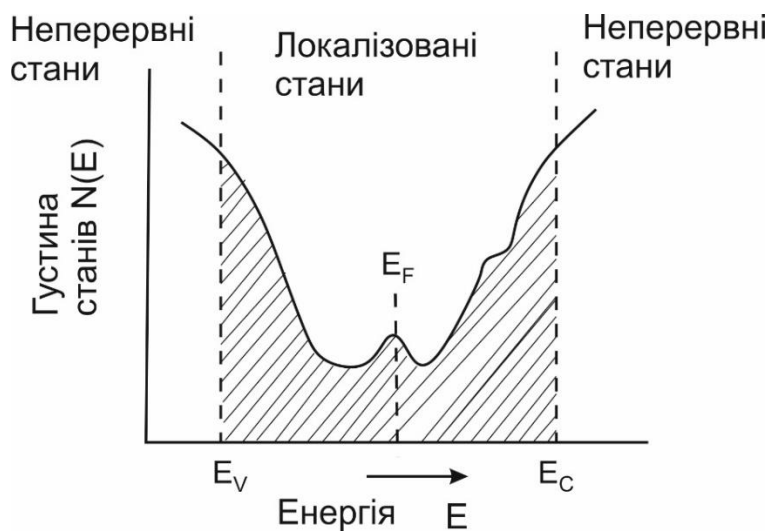


Рис. 11.3. Типовий розподіл густини станів $N(E)$ електронів за енергіями [6]

Границі між делокалізованими і локалізованими електронними станами позначені символами E_c і E_v . У разі заповнення станів вище E_c при абсолютному нулі слід очікувати деякого рівня провідності.

Навпаки, при заповненні станів нижче E_c речовина є ізолятором. Ці ж міркування відносяться до рівня E_v .

Неперервна густина станів аж до рівня Фермі, зайнятих електронами, повинна приводити до металевої провідності. Проте, аморфні напівпровідники ведуть себе як речовини з різко окресленою забороненою зоною.

Найважливіша проблема полягає в тому, щоб привести у відповідність виявлені електричні та оптичні властивості аморфних напівпровідників і існуючі фізичні моделі.

Найбільш вдале вирішення цієї задачі запропоновано П. Андерсоном. Він теоретично показав, що при наявності структурного безпорядку власна функція електронів поряд з просторово неперервним розв'язком має і так звані локалізовані розв'язки (локалізовані стани). Залежно від виду структурного безпорядку і густини можливих станів можна визначити різку енергетичну границю, вище якої електрони вільно рухаються (неперервний розв'язок) а нижче якої (при $T = 0$ К) вони нерухомі, тобто локалізовані.

Аналогічно для дірок. Виходить різко обмежена енергетична зона. На відміну від зонної моделі кристалів ці зони поведуться як зони рухливості носіїв заряду, розділені розривом в рухливості, а не в густині станів (рис. 11.4). В області енергій E_c і E_v рухливість μ змінюється стрибкоподібно

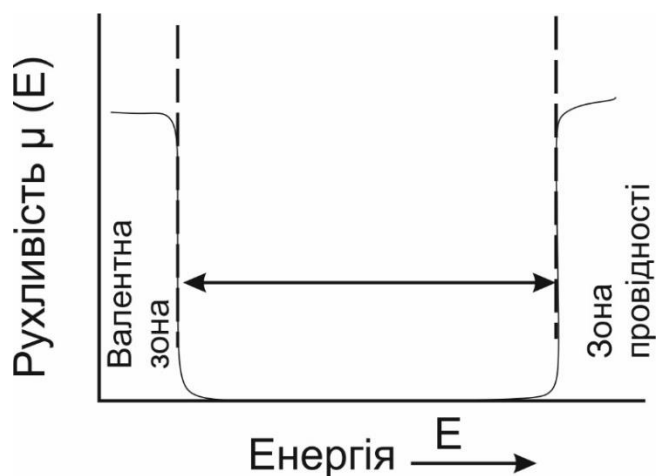


Рис. 11.4. Залежність рухливості носіїв заряду від енергії [6]

Таким чином, особливості аморфних і склоподібних напівпровідників пов'язані з особливостями енергетичного спектра електронів. Наявність енергетичних областей з високою і низькою густиною електронних станів - наслідок ближнього порядку. Тому говорити про зонну структуру некристалічних речовин можна лише умовно. На рис. 11.5 показані загальноприйняті моделі зонної структури аморфних напівпровідників. Розупорядкованість структури призводить до появи додаткових дозволених електронних станів, густина яких $g(E)$ спадає вглиб забороненої зони, утворюючи "хвости" густини станів (рис. 11.5, а).

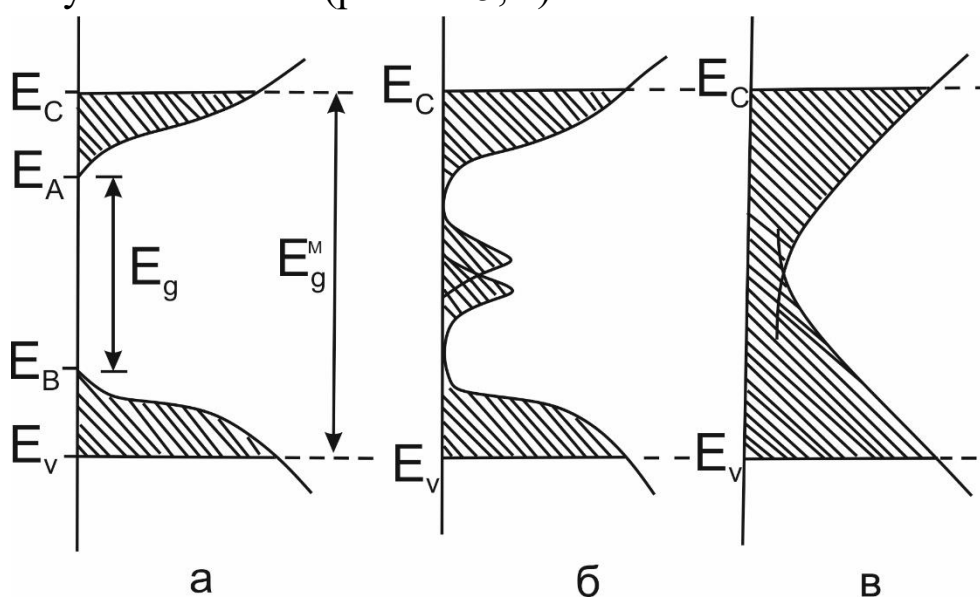


Рис. 11.5. Види зонної структури аморфних напівпровідників [6].
Області локалізованих станів заштриховані. E_A, E_B - границі областей з високою густиною станів; E_g^M - заборонена зона по рухливості

Електронні стани в "хвостах" поділяються на локалізовані і делокалізовані (струмопровідні). Різкі границі між цими станами називаються краями рухливості (E_C і E_V , рис. 11.5), відстань між ними називається забороненою зоною (або щілиною) по рухливості.

Максимуми $g(E)$, обумовлені дефектами структури, можуть виникати всередині щілини і перекриватися один з одним, як і самі "хвости" (рис. 11.5 б, в).

Відповідно до цього виділяють три механізми провідності, які переважають в різних температурних інтервалах (рис. 11.6).

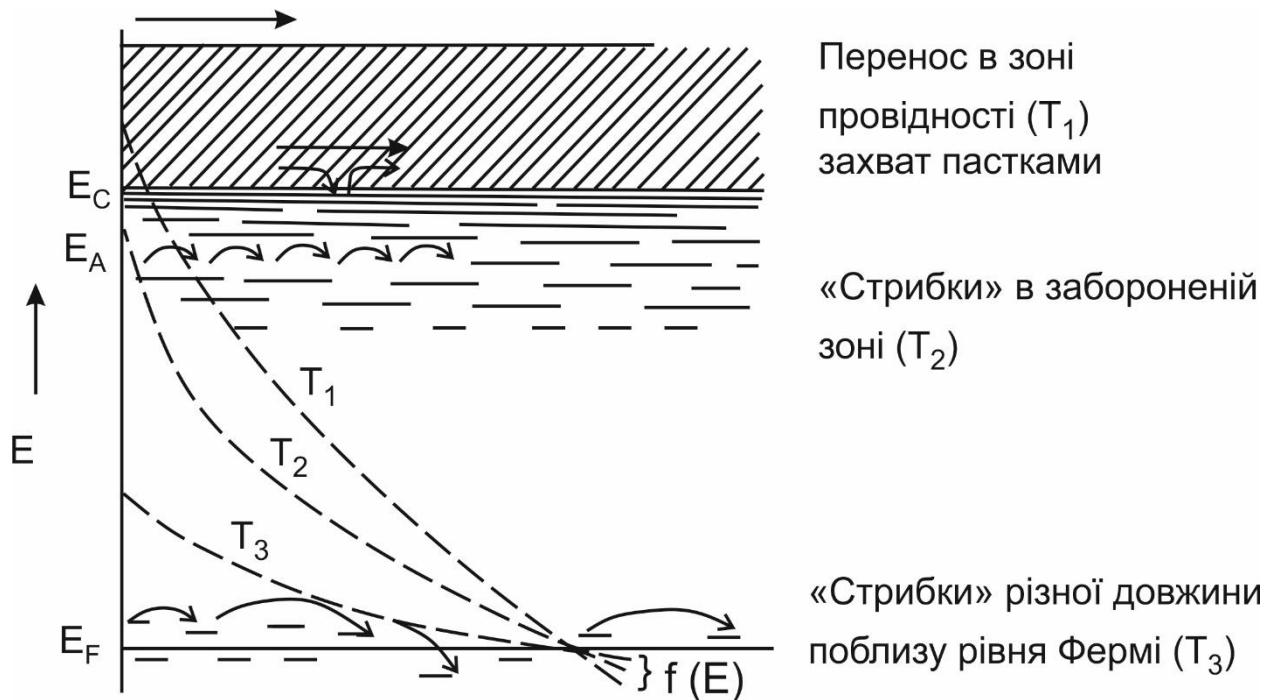


Рис. 11.6. Механізми фотопровідності [6].

Механізми T_1 і T_2 більш характерні для халькогенідних склоподібних напівпровідників (ХСН), випадок T_3 - для елементарних тетраедричних аморфних напівпровідників

1. При високих температурах основним механізмом є термостимульована провідність. Для появи струму носії заряду повинні подолати існуючий розрив у рухливості за рахунок теплового збудження, завдяки чому і виникає цей тип провідності. Аналогічно до кристалів взаємозв'язок між провідністю σ й температурою T в аморфних напівпровідниках виражається залежністю

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[-\frac{(E_C - E_F)}{kT} \right] = \sigma_0 \exp \left(-\frac{\Delta E}{kT} \right) \quad (11.19)$$

де E_F ,- енергія Фермі, $\sigma_0 = 10^3 \dots 10^4 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$.

У разі електронної провідності ΔE являє собою різницю енергій нижнього краю зони провідності і рівня Фермі.

У разі діркової провідності ΔE - різниця енергії рівня Фермі і верхньої границі валентної зони.

Ця модель пояснює існування краю оптичного поглинання і спад фотопровідності при опроміненні фотонами з енергією менше ширини забороненої зони. Оптично збуджені переходи між локалізованими станами через їх просторову роз'єднаність малоймовірні.

Більша, ніж в кристалах, кількість дефектів і локалізованих станів всередині забороненої зони має суттєвий вплив на переміщення носіїв заряду в аморфних напівпровідниках. Електрони можуть опускатися із зони провідності на рівні локалізованих станів і утримуватися там деякий час. Рухливість в інтервалах між такими зупинками сильно зменшується в залежності від кількості і глибини залягання таких пасток. Усереднену на деякій ділянці рухливість називають дрейфовою на відміну від мікроскопічної рухливості в незбудженому стані в зоні провідності.

2. Якщо температури носія заряду недостатньо, щоб піднятися в зону провідності, то реалізується стрибковий механізм провідності. Відповідно до просторової і енергетичної відстані між окремими пастками термічно активовані носії заряду тунелюють від однієї пастки до іншої.

Стрибковий перенос носіїв заряду, збуджених в локалізовані стани поблизу границь рухливості, описується формулою

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[-\frac{(E_A - E_F + W)}{kT} \right], \quad (11.20)$$

де W – енергія активації стрибка, $\sigma_0 \leq 10 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

При такому механізмі переносу заряду провідність збільшується зі зростанням температури і густини пасток (центрів захоплення). В кристалічних напівпровідниках аналогічний процес називають провідністю по дефектам.

3. Третій можливий механізм переносу заряду полягає в стрибках змінної довжини по локалізованим станам поблизу рівня Фермі. При відносно низьких температурах зайнятими виявляються

тільки ці стани, і стрибок носія заряду відбувається не в сусідній стан, а в сусідній з мінімально можливою різницею енергії. Для провідності при такому механізмі Н. Мотт встановив співвідношення, назване його ім'ям:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right]. \quad (11.21)$$

При низьких температурах для багатьох аморфних напівпровідників виявлена саме така температурна залежність провідності.

Відмітною рисою аморфних напівпровідників є мала дрейфова рухливість – на 4-9 порядків менша, ніж в кристалічних. Наслідком цього є на порядки менша провідність аморфних напівпровідників в порівнянні з кристалічними.

Механізми 1 і 2 більш характерні для халькогенідних склоподібних напівпровідників (ХСН), випадок 3 - для елементарних тетраедричних аморфних напівпровідників. Стрибковий механізм перенесення носіїв проявляється в слабкій залежності провідності на змінному струмі від температури; залежності від частоти $\omega_\infty = \omega^{0,8}$; в протилежних знаках термоерс і ефекту Холла.

Рухливість носіїв заряду мала ($10^{-5} \dots 10^{-8} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) і залежить від напруженості електричного поля і товщини зразка, що пов'язують або з багаторазовим захопленням носіїв на локалізовані стани, розподілені за певним законом, або із стрибковим переносом.

Для більшості ХСН енергія активації практично не залежить від природи і концентрації домішок (домішкові атоми проявляють максимальну валентність, віддаючи всі свої валентні електрони на утворення ковалентних зв'язків з основними атомами). Однак домішки перехідних металів (Ni, Mo, W, Fe) викликають появу домішкової провідності (різке зростання σ). Передбачається, що її створюють d-електрони, які можуть не брати участь в утворенні ковалентних зв'язків.

У ХСН електронні стану в забороненій зоні є поляронами малого радіусу. Заповнення такого стану електроном

супроводжується зсувом сусідніх атомів решітки, що приводить до відмінності значень ширини забороненої зони, отриманих з вимірювань міжзонного поглинання світла і енергії активації провідності.

Таким чином, відповідно до наведеного різноманіття видів зонної структури в аморфних напівпровідниках є більше механізмів провідності, які розрізняються температурними залежностями. Це і обумовлює підвищений інтерес до таких сполук останнім часом, так як вони дозволяють отримати напівпровідники з властивостями набагато більш придатними для практичного застосування, ніж звичайні кристалічні напівпровідники.

11.4. Власне розупорядкування і заряджені дефектні центри в некристалічних системах

За властивостями халькогенідні склоподібні напівпровідники дещо відрізняються від аморфних Ge і Si, що пояснюється іншим характером їхньої електронної структури в порівнянні з напівпровідниками тетраедричної будови.

По перше, халькогеніди мають 6 зовнішніх електронів, отже вони двовалентні. Атоми двовалентних халькогенідів утворюють один з одним ланцюги і кільця і ван-дер-ваальсовими силами пов'язані слабо. Такий характер зв'язків обумовлює схильність речовин до склування. Структура основного представника ХСН - аморфного селену – складається зі сплетених між собою молекулярних ланцюжків різної довжини, що містять також кільцеві фрагменти. Додавання тривалентних елементів, наприклад, миш'яку, призводить до утворення поперечних зв'язків між молекулярними ланцюгами і підвищенню стабільності матеріалу. Безструктурність матеріалу визначає також характер вбудовування легуючих домішок. Атоми з різним числом зв'язків при загальному безпорядку в структурі з'єднуються з іншими атомами аж до повного насичення. Тому легувати халькогенідні напівпровідники в звичайному сенсі неможливо.

Другою характерною особливістю атомних оболонок халькогенів є наявність чотирьох електронів, які беруть участі в утворенні зв'язків. Зазвичай ці електрони утворюють пари з протилежними спінами. У таких електронних парах можливий обмін електронами всередині електронної оболонки, що призводить до зміни валентності атома. Було виявлено, що такого роду локальні зміни валентності виявляють себе як електронні дефекти. Подібні дефекти не є аналогом окремим обірваним зв'язкам з мінімальною енергією в напівпровідниках тетраедричної будови, оскільки тут має місце перенесення електрона від одного вільного валентного зв'язку (D^0) до сусідньої, так що один дефект набуває позитивного заряду (D^+), а інший – негативного (D^-) (рис.11.7).

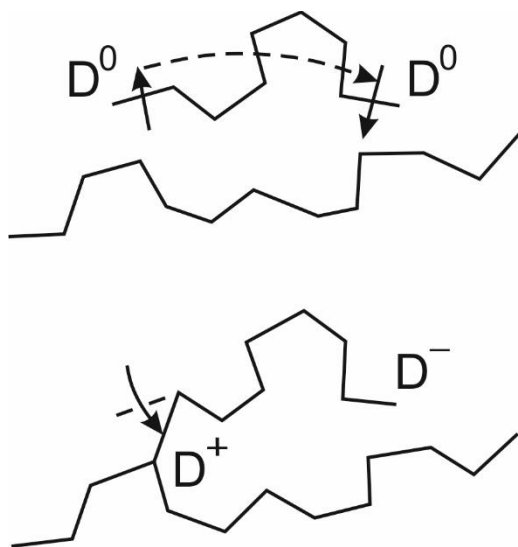


Рис. 11.7. Дефекти в халькогенідах [6] .

Ілюстрація переходу електрона з кінця одного ланцюжка на інший, що створює два заряджених дефекти. Реакція екзотермічна. Дефект D^+ утворює атом, координований з трьома сусідами.

Цей процес записується по аналогії з екзотермічною хімічною реакцією, рівновагу якої зміщено праворуч: $2D^0 \rightarrow D^+ + D^-$. Поява енергії, необхідної для виникнення (всупереч кулонівському відштовхуванню електронів) дефекту D^- , пов'язана з локальною перебудовою решітки. В цьому випадку можна говорити про

від'ємну ефективну кореляційну енергію дефекту, що містить два електрони. Вважають, що решітка деформується поблизу дефекту D^+ , при цьому через одного відсутнього електрона виявляється зруйнованою одна електронна пара і атом селену (або сірки) в своєму оточенні стає тривалентним.

Така модель заряджених вільних зв'язків в ХСН дозволяє зрозуміти характерні властивості матеріалів цієї групи. Заряджені дефекти D^+ з недостатнім електроном і D^- з двома електронами протилежних спінів дозволяють пояснити, чому халькогеніди не дають ніякого сигналу електронно-парамагнітного резонансу, тоді як іншими методами виявляється велика кількість дефектів.

У процесі переносу заряду D^+ поводитья як пастка електронів, - а D^- - як пастка дірок. Така модель пояснює ще одну властивість халькогенідів - значну рухливість дірок у порівнянні з рухливістю електронів. Процес захоплення електрона $e + D^+ \rightarrow D^0 \rightarrow D^- + h$ приводить до утворення більш глибокого рівня D^0 , ніж зворотний процес захоплення дірки. Таким чином, мала дрейфова рухливість електронів може бути викликана не повільним рухом в зоні провідності (мікроскопічна рухливість), а їх ефективним захопленням пастками, які утворюють глибокі енергетичні рівні.

Інший тип дефектів, можливий в халькогенідних стеклах, пов'язаний з «неправильними зв'язками», а не з «неправильною координацією». Це має сенс, якщо припустити відхилення від ідеальної стехіометрії з повним упорядкуванням. В цьому випадку атоми одного (надлишкового) елемента сполуки виявляються пов'язані між собою. Звідси впливає нестабільність сполук з переважанням компоненти з більшою валентністю (миш'яку).

ЛИТЕРАТУРА

1. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М.: Мир, 1986.
2. Mott N. F., *Advan. Phys.*, 16, 49 (1967).
3. Mott N. F., *Phil. Mag.*, 19, 835 (1969).
4. Mott N. A., Allgair R. S., *Physica Status Solidi*, 21, 44.4 (1967).
5. Cohen M.H., *J. Non-Cryst Solids*, 4, 391 (1970).
6. Амосова Л.П., Комолов В.Л. Полупроводниковые и жидкокристаллические устройства для систем оптической обработки информации. – СПб: НИУ ИТМО, 2014.

РОЗДІЛ 12. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НЕКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

12.1. Поглинання світла в некристалічних твердих тілах

Явища взаємодії речовини з електромагнітним випромінюванням надають основну інформацію про характер зв'язків між атомами і структурними групами в некристалічних твердих тілах.

Широке практичне застосування некристалічних матеріалів обумовлене головним чином їх прозорістю у видимій області спектру і порівнянно легким отриманням оптичних середовищ з заданими показниками заломлення і його дисперсії.

Область оптичного пропускання, так зване оптичне вікно, з довгохвильового боку обмежене поглинанням, пов'язаним з комбінованими і складними коливаннями (багатофононне поглинання) в групах ближнього порядку. При подальшому збільшенні довжини хвилі починається неперервний спектр фононного поглинання, обумовлений неупорядкованістю структури скла (відсутність далекого порядку).

В області коротких довжин хвиль вікно прозорості обмежене поглинанням при переходах електронів із валентної зони в зону провідності. Ця короткохвильова границя пропускання називається крайом поглинання і відповідає оптичній ширині забороненої зони.

При переході від традиційних оксидних стекол до халькогенідних, оптичне вікно зсувається в сторону інфрачервоної області спектру (рис. 12.1 і 12.2), відповідно зменшується ширина забороненої зони і збільшується електропровідність. Ці зміни пов'язані із збільшенням атомних мас і зменшенням силових констант. В дійсності оптичні вікна вужче, ніж зображені на рис. 12.2, внаслідок наявності багатофононного поглинання і розмиття краю поглинання в стеклах порівнянню з кристалами.

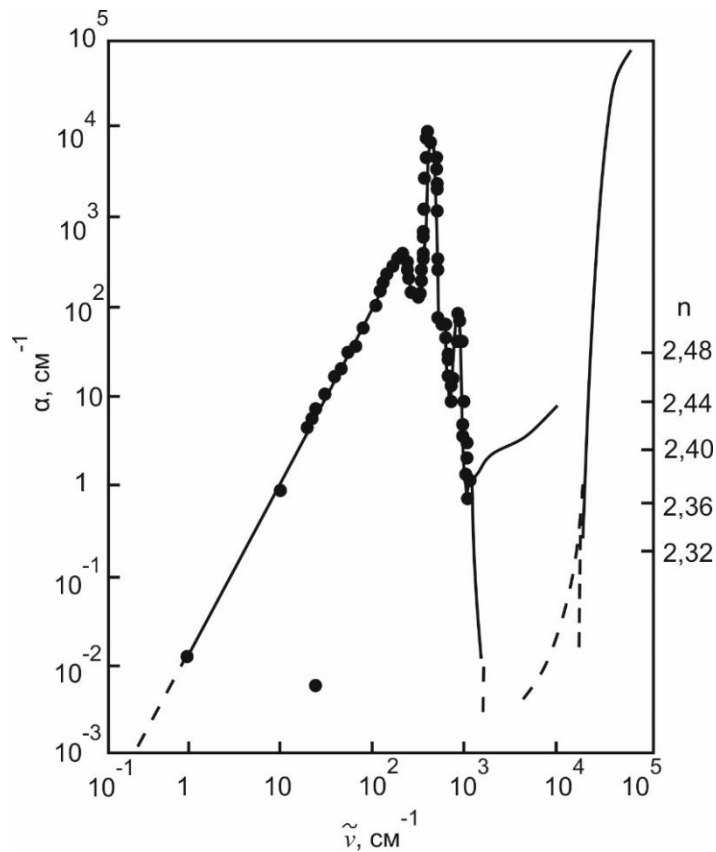


Рис. 12.1. Залежність коефіцієнта поглинання α і показника заломлення n скла As_2S_3 від хвильового числа [1]

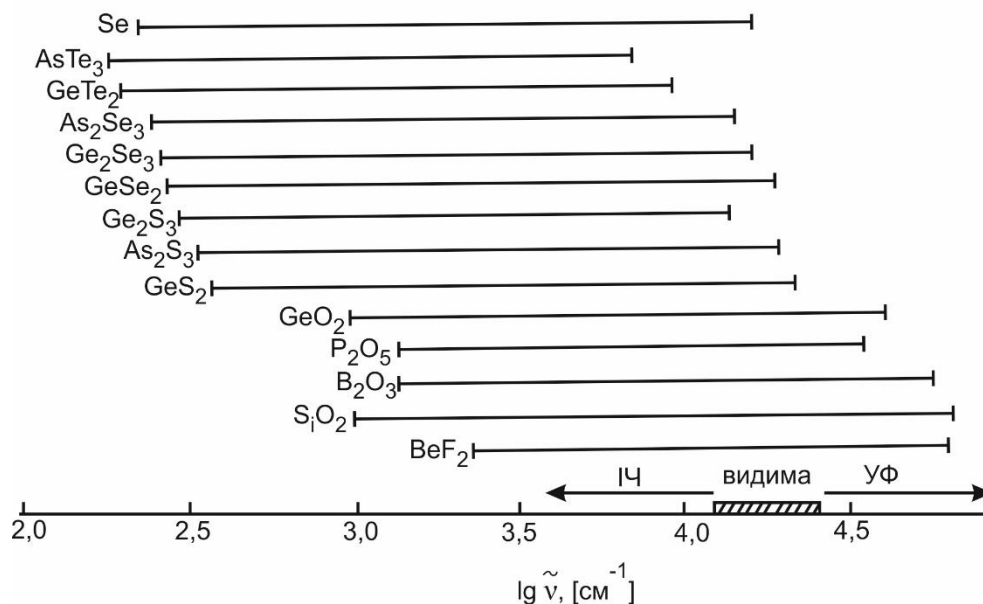


Рис 12.2. Вікна прозорості для типових стекол [2].
Короткохвильова границя вікна визначається значенням $\alpha = 10^4 \text{ см}^{-1}$,
довгохвильова – смугою у власному коливному спектрі з
найбільшим значенням $\tilde{\nu}$ (наприклад, смуга, що відповідає
антисиметричним валентним коливанням)

На рис.12.3 показана типова для ХСН спектральна залежність коефіцієнта поглинання в області краю поглинання [3].

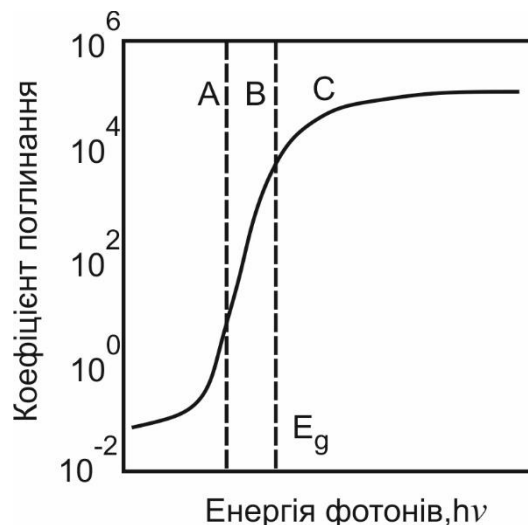


Рис 12.3. Спектральна залежність коефіцієнта поглинання для аморфних напівпровідників [3]

Край оптичного поглинання в аморфних напівпровідниках включає в себе область міжзонних переходів (С), експоненціальну частину (В) та ділянку (А), яка пов'язана із поглинанням на різних структурних неоднорідностях. Через відсутність далекого порядку в халькогенідних стеклах їх смуга поглинання відрізняється від смуги для кристалічних матеріалів.

12.2. Поглинання і пропускання

Для визначення коефіцієнта поглинання α необхідно виділити ту частину падаючого на зразок електромагнітного випромінювання I_0 , яка дійсно поглинається у речовині, тобто визначити величину $\bar{I} = I_0 - I_R$, де I_R — інтенсивність відбитого світла. В наближенні нормального падіння променю у випадку багатократного відбивання маємо [4, 5]

$$R = r + \frac{(1-r)^2 r \cdot e^{-2\alpha d}}{1+r^2 \cdot e^{-2\alpha d}} \quad (12.1)$$

$$T = \frac{(1-r)^2 e^{-\alpha d}}{1-r^2 e^{-2\alpha d}} \quad (12.2)$$

$$A = (1-r) \frac{1-e^{-\alpha d}}{1-re^{-\alpha d}} \quad (12.3)$$

де

$$r = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (12.4)$$

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} = 4\pi k \tilde{\nu} \quad (12.5)$$

Тут $R = \frac{I_R}{I_0}$ — відбивання, $A = \frac{I_A}{I_0}$ — поглинання, d — товщина зразка, α — коефіцієнт поглинання, r — коефіцієнт відбивання при однократному відбиванні і k — постійна поглинання, $\tilde{\nu}$ — хвильове число. Величина k практично не впливає на r , якщо $k \leq 0,1$ тобто при $\alpha\lambda \leq 1$ або $\alpha \leq \tilde{\nu}$. Для дуже малих величин α (наприклад, $\alpha \leq 10^{-2} \text{ см}^{-1}$) з рівнянь (12.1) и (12.2) отримуємо вирази для відбивання R і пропускання $T = \frac{I_T}{I_0}$:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (12.6)$$

$$T = \frac{2n}{n^2+1} \equiv T_0 \quad (12.7)$$

що відповідає $A = 0$. Якщо $\alpha d > 1$, то з рівняння (13.2) маємо $R = r$, тобто вклад, пов'язаний з багатократним відбиванням, зникає внаслідок сильного поглинання світла в об'ємі зразка. З виразу

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (12.8)$$

можна розрахувати α , якщо виміряти пропускання T і відбивання $R = r$ або останню величину оцінити за виразом (12.4) при відомому показнику заломлення n (величиною k можна нехтувати для $\lambda < 10 \text{ мкм}$ і $\alpha < 10^3 \text{ см}^{-1}$). Оскільки $\exp(-2\alpha d)$ набагато менша, ніж $\exp(-\alpha d)$, то вираз (12.8) можна наближено представити у вигляді

$$T = (1-R)^2 e^{-\alpha d} \quad (12.9)$$

Якщо коефіцієнт відбивання невідомий, то для визначення коефіцієнта поглинання з даних по пропусканню можна скористатися виразом

$$T = T_0 \exp(-\alpha d) \quad (12.10)$$

попередньо визначивши T_0 в спектральній області дуже малих α .

Описаним способом можна визначати коефіцієнт поглинання $\alpha \geq 10^{-3} \text{ см}^{-1}$, але якщо при вимірюваннях виключити відбивання, то вдається знизити границю визначення α до 10^{-5} см^{-1} [6]. Відповідні методи: лазерна калориметрія [7], фотоакустична калориметрія [8] або інтерференційна калориметрія [9] базуються на безпосередньому вимірюванні світлової енергії, що поглинається в зразку. В роботі [10] дається огляд різних методів вимірювання поглинання і відбивання.

Стекла с високою прозорістю застосовуються в світловодах (оптичних хвильоводах), в зв'язку з цим постійний інтерес викликають питання їхньої очистки і оптичного контролю [11–13]. Якість стекол для хвильоводів характеризують величиною оптичних втрат, які вимірюються в дБ/км. Децибел визначається виразом

$$10 \lg \left(\frac{I_0}{I} \right) = 4,34 \alpha d \equiv 1 \text{ дБ} \quad (12.11)$$

При цьому втрати 1 дБ/км відповідають значенню $\alpha = 2,3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$. Зазвичай хвильоводи працюють у видимій області спектра, але в літературі є відомості і про хвильоводи для ІЧ-області [13].

Верхня границя визначення коефіцієнта поглинання з даних по пропусканню звичайно відповідає $\alpha = 10^2 \text{ см}^{-1}$. В цьому випадку для реєстрації пропускання, що дорівнює 1 % T_0 , необхідні зразки товщиною 0,1 мм, в той час як для вимірювання $\alpha = 10^4 \text{ см}^{-1}$ потрібна товщина зразка ~ 1 мкм. Для області $\alpha > 10^2 \text{ см}^{-1}$ необхідно або вимірювати кутову залежність коефіцієнта відбивання з наступною

обробкою результатів за рівнянням Френеля, або, припускаючи нормальне падіння променя, проводити аналіз спектрів відбивання за Крамерсом—Кронігом [14, 15]. При цьому шляхом розділення рівняння Френеля на дійсну та уявну частини отримуємо вирази для n і k :

$$n = \frac{1-R}{1+R-2\sqrt{R\cos\theta}}; \quad k = \frac{-2\sqrt{R\sin\theta}}{1+R-2\sqrt{R\sin\theta}} \quad (12.12)$$

де

$$\theta = \frac{\nu_1}{\pi} \int_0^\infty \frac{\ln R(\nu) - \ln R(\nu_i)}{\nu_i^2 - \nu^2} d\nu \quad (12.13)$$

Експериментальні дані зазвичай представляють у формі дисперсії коефіцієнта поглинання і показника заломлення. Можна також побудувати залежність $\varepsilon'' = 2nk$ и $\varepsilon' = n^2 - k^2$ від довжини хвилі λ , хвильового числа $\tilde{\nu}$ або частоти ν . Зв'язок цих величин з характеристиками високочастотної провідності дається виразом:

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{2nk}{n^2 - k^2} = \frac{\alpha\lambda}{2\pi n} \quad (12.14)$$

де $\operatorname{tg}\delta$ – тангенс кута діелектричних втрат

Враховуючи, що питома електропровідність $\sigma(\omega)$ визначається через дійсну ε' та уявну ε'' частини діелектричної проникності як

$$\sigma(\omega) = \varepsilon_0 \omega \varepsilon'' = \varepsilon_0 \varepsilon' \omega \operatorname{tg}\delta = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon'}{\tau} \quad (12.15)$$

Отримуємо

$$\sigma(\omega) = \frac{\varepsilon_0}{2\pi} \omega n \alpha \lambda = \varepsilon_0 s n \alpha \quad (12.16)$$

де s — швидкість світла в вакуумі.

Залежність $n\alpha$ від хвильового числа в далекій ПЧ – області спектра відповідає частотній залежності провідності в НВЧ – діапазоні [16].

12.3. Багатофононне поглинання

В зв'язку з широким використанням стекел в якості оптичних середовищ інтенсивно вивчалось їх остаточне поглинання, пов'язане з комбінованими (змішаними) коливаннями в довгохвильовій області спектра (наприклад, [17, 18]). Що стосується халькогенідних стекел, то вони представляють інтерес не тільки як матеріали для хвилеводів в ІЧ-області спектра, але і для фокусування потужних лазерних імпульсів, зокрема CO_2 -лазера з довжиною хвилі 10,6 мкм (940 cm^{-1}).

На рис. 12.4 приведений типовий для халькогенідних стекел спектр багатофононного поглинання, в якому спостерігаються різні сполучення частоти валентних коливань ($\nu_A = 345 \text{ cm}^{-1}$ для As_2S_3 і $\nu_A = 240 \text{ cm}^{-1}$ для As_2Se_3) з частотою коливань мостикового зв'язку ($\nu_B = 485 \text{ cm}^{-1}$ для $\text{As} - \text{S} - \text{As}$ і $\nu'_B = 340 \text{ cm}^{-1}$ для $\text{As} - \text{Se} - \text{As}$).

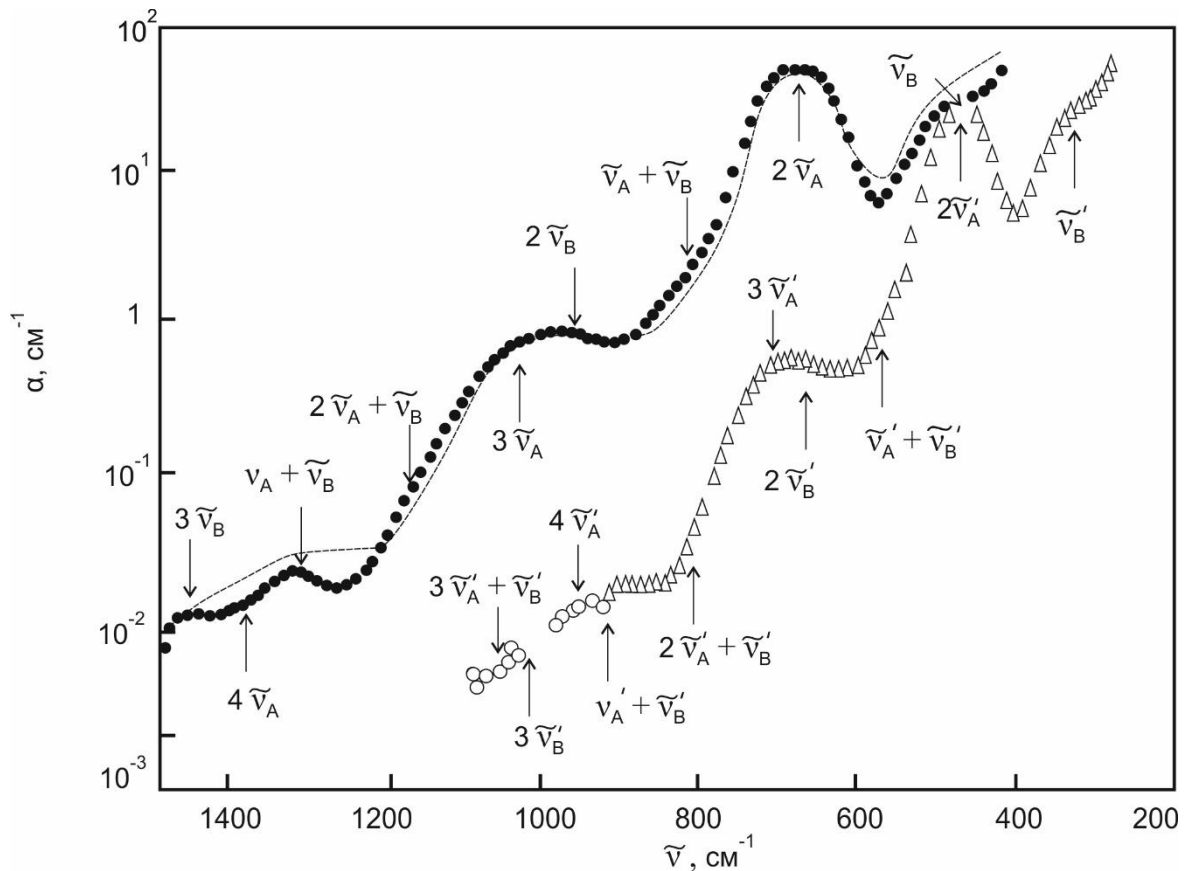


Рис. 12.4. Коефіцієнт поглинання в області основних і змішаних коливань для склоподібних As_2S_3 та As_2Se_3 [7]

При співставленні наведених спектрів чітко виявляється ізоструктурність стекол As_2S_3 і As_2Se_3 . Внаслідок наявності широкого спектра багатофононного поглинання у випадку As_2Se_3 значення α достатньо велике (10^{-2}см^{-1}) навіть при частотах 1500см^{-1} , хоча основні коливання, що викликають цей спектр, розташовані в значно більш довгохвильовій області ($200\text{—}500 \text{см}^{-1}$).

Спектр багатофононного поглинання в стеклах проявляється значно сильніше, ніж в кристалах, оскільки внаслідок неупорядкованості знімаються деякі заборони в правилах відбору. Окрім того, слід мати на увазі, що при збільшенні поляризованості (наприклад, при переході від оксидних стекол до халькогенідних) ангармонічність коливань зростає, що також призводить до зростання імовірності комбінаційних коливань і коливань вищих гармонік.

При вивченні спектрів багатофононного поглинання в стеклах необхідно ретельне очищення від домішок, які дають смуги поглинання в тій самій області спектра; це відноситься не тільки до вихідних матеріалів, але і до забезпечення таких умов синтезу, які б виключали можливість взаємодії речовини з киснем повітря і вологістю.

12.4. Вплив домішок на пропускання стекол. Очистка стекол

Прозорість оксидних стекол з оптичними вікнами у видимій та ІЧ – області спектру знижується у присутності домішки води, що входить в сітку скла у вигляді гідроксильних груп. Відповідні смуги валентних коливань водневих зв'язків ОН-групи розташовані в інтервалі $3700\text{—}3000 \text{см}^{-1}$

В халькогенідних стеклах прозорість знижують, в основному, оксидні домішки, які викликають появу оксидних смуг в області багатофононного поглинання, причому таким чином, що при наближенні до оптичного вікна коефіцієнт поглинання сильно

зростає. Поглинання за рахунок кисневих домішок в області 8-12 мкм обмежує використання цих стекол в системах реєстрації теплового випромінювання.

Вплив кисневих домішок на коливальний спектр стекол As_2Se_3 і $GeAs_2Se_3$ досліджували в роботах [19] і [20]. При цьому виявилось, що введення в шихту всього 0,005 мас. % GeO_2 викликає сильне падіння пропускання на довжині хвилі 10,6 мкм (943 см^{-1}) за рахунок інтенсивного поглинання в смугах $As - O$ (650 см^{-1}) і GeO (780 і 1260 см^{-1}). При великих інтенсивностях випромінювання CO_2 -лазера це може привести до перегріву і руйнуванню оптичного середовища.

Для очищення халькогенідних стекол від кисневих домішок можна застосовувати дистиляцію в потоці водню [21, 22]. При цьому для того, щоб виключити попадання в скло іонів тугоплавких оксидів внаслідок взаємодії з матеріалом ампули (кварцеве скло) додають невеликі кількості вуглецю або графітизують внутрішні стінки ампули [23, 24]. Можна також в якості геттерів кисню додавати Al або Zn, тобто метали з великою теплою утворення оксидів [19, 25]. Слід зазначити, однак, що ці способи часто приводять до появи смуг поглинання в інших областях спектру (наприклад, смуги, що відповідає коливанням зв'язку халькоген-водень) або ж прозорість падає внаслідок розсіювання на дрібнодисперсних частинках вуглецю. Треба також мати на увазі, що для отримання максимального пропускання необхідне тривале і трудомістке очищення початкових матеріалів і тривалий відпал заздалегідь очищеної ампули з кварцевого скла у високому вакуумі. Окрім того, зважування і завантаження компонентів в ампулу повинні проводитися в інертній атмосфері, оскільки навіть короткочасний контакт з киснем повітря приводить до окислення поверхні, перш за все за рахунок окислення миш'яку.

12.5. Характерні особливості фундаментальної оптичної смуги некристалічних твердих тіл. Спектр електронного поглинання

Як відомо, при достатньо значній частоті електромагнітного випромінювання, діючого на напівпровідник, можливі переходи електронів між валентною зоною і зоною провідності. Експерименти з дослідження дрейфової рухливості і фотопровідності, наочно показують виникнення при опроміненні квазівільних носіїв, що підтверджує застосовність зонних уявлень і до некристалічних речовин.

Структура зон Бріллюена в кристалах відповідає існуванню областей з мінімальною відстанню між вільними і зайнятими зонними станами. Відповідні переходи відповідають крайовому поглинанню, яке першим проявляється в спектрі міжзонних переходів.

Розрізняють прямі і непрямі переходи. Перші відбуваються із збереженням хвильового вектора k ; деякі з них можуть бути заборонені вимогами симетрії. В непрямих переходах хвильовий вектор змінюється від 0 до $\pi/2$, або зворотно. Закон збереження імпульсу потребує, щоб в таких переходах брав участь хоча б один фонон, в результаті чого імовірність непрямих переходів менше імовірності прямих.

В некристалічних твердих тілах правила відбору при оптичних переходах менш жорсткі, ніж в кристалах, завдяки малим довжинам вільного пробігу носіїв і, як наслідок, невизначеності вектора k . Але це твердження стає проблематичним для переходів з енергією, вище $(E_c - E_v)$, тобто для міжзонних переходів. З іншого боку, висока густина станів в зонах для некристалічних твердих тіл дає підстави очікувати і тут достатньо високих коефіцієнтів поглинання, сумірних з такими для кристалів, хоча у відповідних спектрах повинні проявлятися відмінності в електронній структурі аморфної і кристалічної форм речовини.

Внаслідок великих значень коефіцієнта поглинання в області міжзонних переходів вимірювання проводять на відбивання, визначаючи спектральну залежність коефіцієнта відбивання R . Далі, за допомогою співвідношень (12.12) отримують дисперсію показника заломлення n і постійну поглинання k . Із рис. 12.5, де приведені отримані таким способом спектральні залежності $\varepsilon'' = 2nk$ для аморфних Si і Ge і їх кристалічних аналогів, видно, що явно виражені в кристалах подвійні максимуми не проявляються в спектрах аморфних форм.

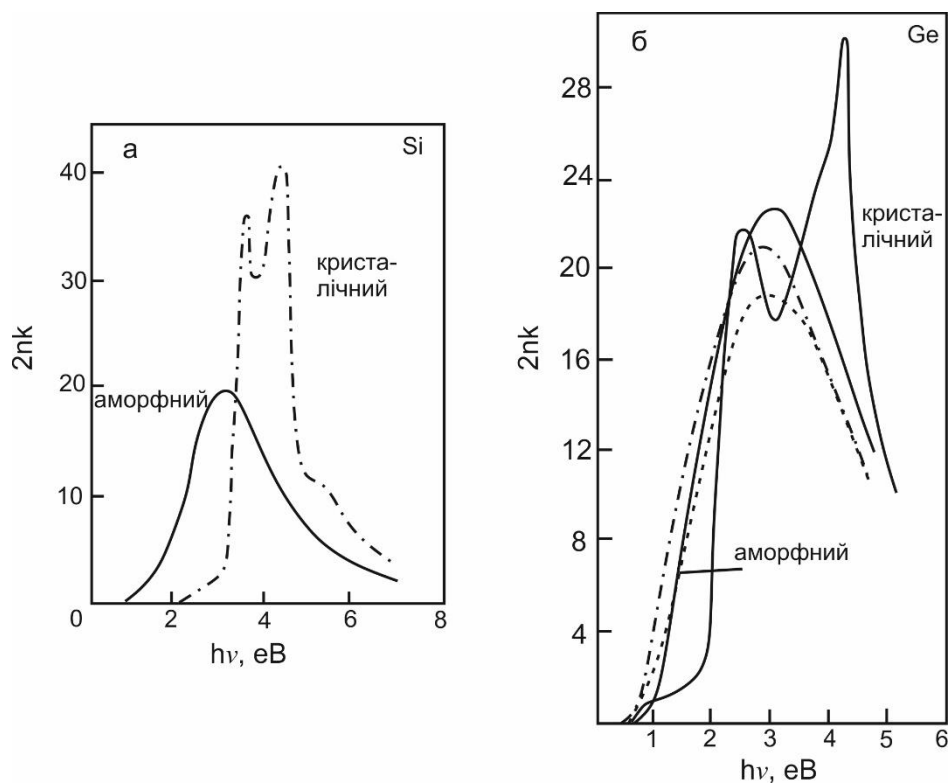


Рис. 12.5. Спектри електронного поглинання аморфного і кристалічного Si (а) та аморфного і кристалічного Ge (б) [26,27]

Потрібно зазначити, що в області першого кристалічного максимуму в аморфних германії і кремнії спостерігаються порівнянні за величиною піки поглинання, другий же кристалічний пік сильно послаблений. Цей експериментальний результат можна пояснити тим, що більш низькочастотний пік в спектрі кристала відповідає переходам в напрямку $[111]$, який, очевидно, відтворюється і у аморфному стані, а переходи в напрямку $[100]$,

який відповідає високочастотному кристалічному піку, не має аналогів в аморфному стані. Така трактовка підтверджується особливостями структури Si і Ge.

На рис. 12.6 зображені спектри для аморфної і кристалічної форм селену і миш'яку. З них видно, що в даному випадку інтенсивність довгохвильової частини спектру сильно послаблена, а сам спектр розмитий. Але в той же час для спектра аморфного Se (рис.12.6,а) повторюється основна особливість кристалічного спектру, а саме розділення валентної зони на дві складові; такий же результат виникає із фотоемісійних вимірювань [28].

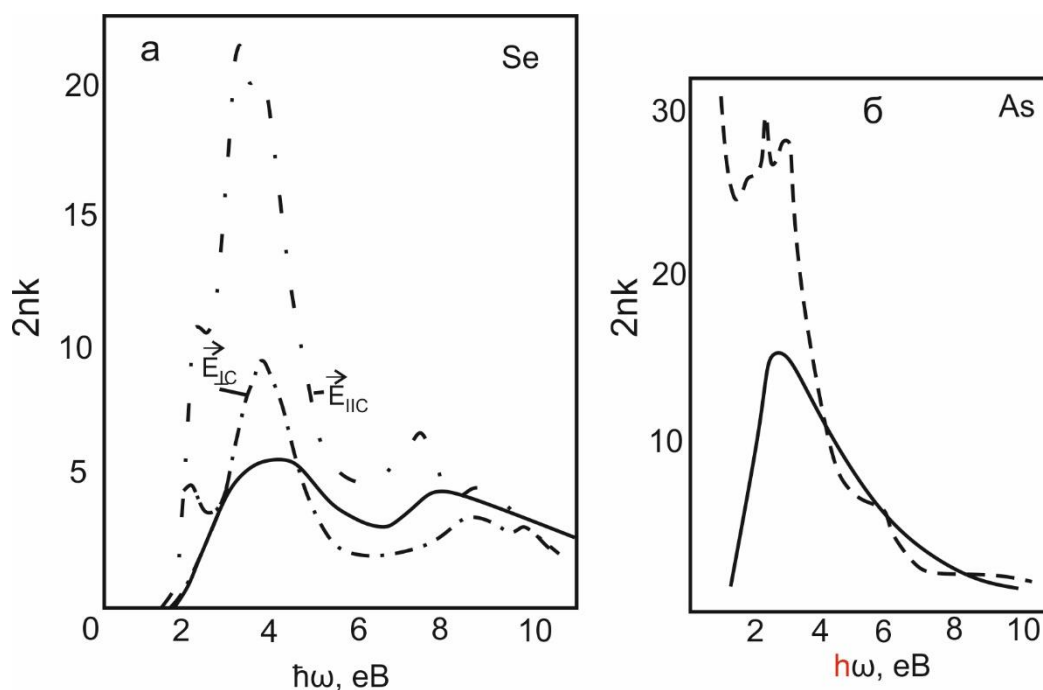


Рис. 12.6. Спектр електронного поглинання кристалічного і склоподібного селену (а) [29] і аморфного миш'яку (б) [30]

Відсутність в спектрі аморфного селену смуги 2 еВ узгоджується з розрахунками зонної структури, згідно з якими ця смуга в кристалічному селені зв'язується із взаємодією між ланцюжками оскільки було показано що в стеклах ця взаємодія сильно послаблена. Очевидно, в склоподібному селені паралельно з послабленням міжланцюгової взаємодії посилюються зв'язки всередині ланцюжків, що призводить до зміщення всього спектру в

короткохвильову область. Аналогічну картину можна спостерігати при порівнянні спектрів кристалічного і аморфного телуру. Відмічені вище особливості проявляються тут ще яскравіше [29, 31]. Для аморфного миш'яку послаблення взаємодії між шарами порівняно з кристалом, призводить не тільки до зміщення спектру в короткохвильову область (рис. 12.6, б) але і до втрати металевої провідності.

На рис.12.7 наведено спектри електронного поглинання кристалічного і склоподібного As_2Se_3 [32]. З рис. 12.7,а випливає хороше узгодження між спектрами кристалічної і аморфної форм As_2Se_3 , якщо не звертати уваги на відмінності в їх інтенсивності. Це ж саме справедливо і для As_2S_3 . Рис. 12.7,б показує, наскільки доброю може бути узгодженість електронної структури зон в кристалічній і аморфній формах однієї і тієї ж речовини.

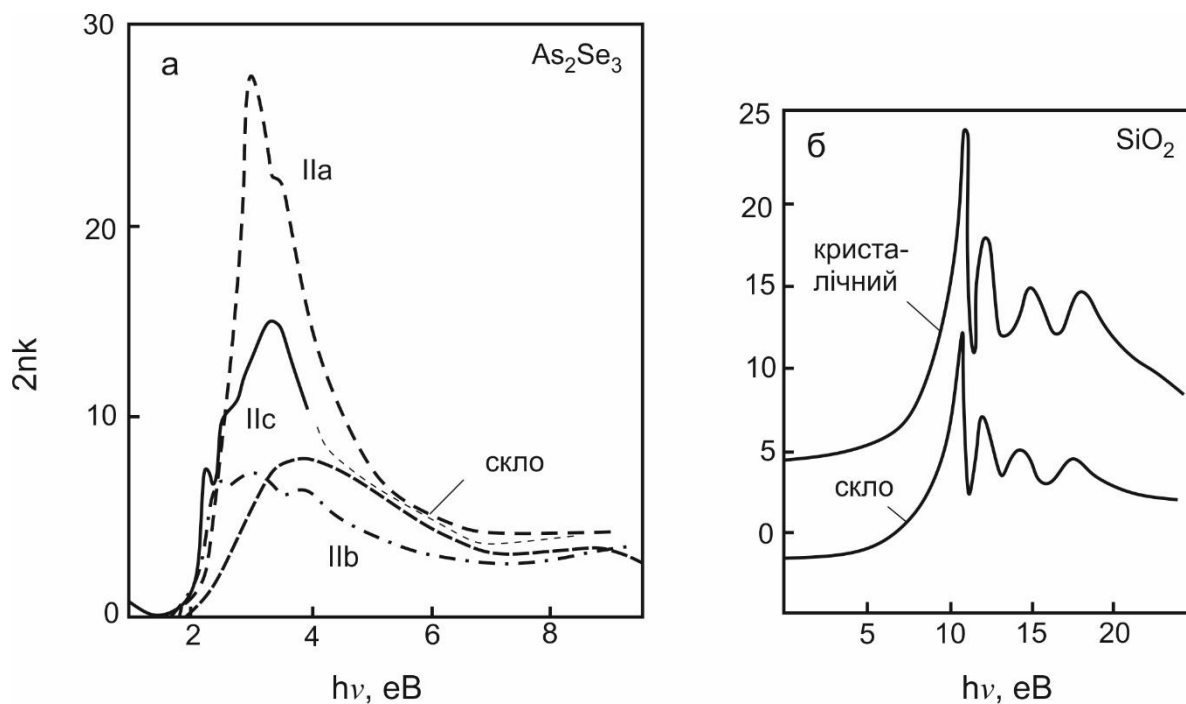


Рис. 12.7. Спектри електронного поглинання кристалічного і склоподібного As_2Se_3 (а) і SiO_2 (б) [32]

12.6. Край поглинання

Перш ніж обговорювати структуру краю оптичного поглинання в аморфних напівпровідниках, нагадаємо коротко відомості про край поглинання в кристалічних напівпровідників.

Переходи електронів, що обумовлюють фундаментальне поглинання, поділяються на дві великі групи - прямі і непрямі. В обох випадках поглинання фотона супроводжується переходом електрона з валентної зони в зону провідності. Однак непрямі переходи супроводжуються взаємодією з коливаннями решітки. Тому хвильовий вектор електрона при оптичному переході може змінюватися на величину квазіімпульсу фонона (якщо знехтувати імпульсом світлового кванта).

Якщо не враховувати взаємодію електрона з діркою і утворення екситона, то залежність коефіцієнта поглинання α від енергії фотона визначається структурою енергетичного спектру зон, що відносяться до початкового і кінцевого станів.

Для простих зон з квадратичним законом дисперсії є наступні залежності.

Для прямих переходів

$$\alpha n_0 \hbar\omega \sim (\hbar\omega - E_0)^n, \quad (12.17)$$

де $n = 1/2$ для дозволених переходів і $n = 3/2$ - для заборонених, E_0 - ширина забороненої зони, n_0 - показник заломлення. Ці типи переходів схематично показані на рис. 12.8, а. Структура краю поглинання не залежить від температури (за винятком температурної залежності E_0).

Для непрямих переходів

$$\alpha n_0 \hbar\omega \sim \frac{(\hbar\omega - E_0 + \hbar\nu_{\text{фон}})^n}{\exp\left[\frac{\hbar\nu_{\text{фон}}}{kT}\right] - 1} + \frac{(\hbar\omega - E_0 - \hbar\nu_{\text{фон}})^n}{1 - \exp[-\hbar\nu_{\text{фон}}/kT]} \quad (12.18)$$

Два доданків у правій частині описують переходи, пов'язані відповідно з поглинанням і випромінюванням фонона. Вони мають відмінні коефіцієнти, що залежать від температури. Для дозволених переходів $n = 2$, а для заборонених $n = 3$ (рис. 12.8, б). В кожному такому випадку можуть виникати багатофононні процеси, які призводять до появи додаткових доданків у правій частині виразу (12.18).

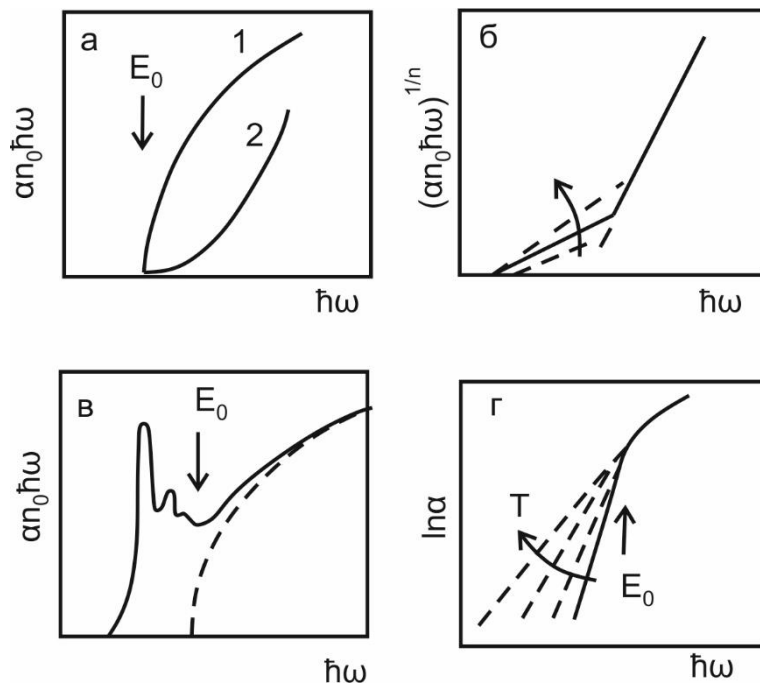


Рис. 12.8. Схематичне зображення різних форм краю поглинання в кристалічних напівпровідниках [33].

- а: 1 - прямий дозволений перехід, 2 - прямий заборонений перехід;
 б - непрямої перехід: $n = 2$ - дозволений, $n = 3$ - заборонений;
 в - прямий дозволений перехід з утворенням екситона;
 г - експоненціальний край Урбаха

В кристалічному напівпровіднику можуть мати місце, взагалі кажучи, як прямі, так і непрямої переходи. Однак у тих матеріалах, в яких мінімальній ширині забороненої зони відповідає прямий перехід, непрямої переходи не спостерігаються, оскільки з ними пов'язаний набагато менший коефіцієнт поглинання. Виняток становить особливий випадок вертикальних переходів, в яких беруть участь фонони з дуже малим хвильовим вектором.

Якщо електронно-дірковою взаємодією не можна знехтувати, то відбувається модифікація всіх згаданих типів переходів. При наявності взаємодії має місце утворення зв'язаних станів електрона і дірки, тобто екситонів, і край поглинання зсувається в червоний бік.

Для прямих дозволених переходів екситонне поглинання характеризується водневоподібним спектром, розташованим в області енергій, менших границі суцільного спектру E_0 . Густина станів у суцільному спектрі також зазнає змін.

Для прямих заборонених переходів відсутня екситонна лінія з $n = 1$. Границя суцільного спектру відповідає коефіцієнту поглинання, що дорівнює нулю.

Для непрямих переходів (як дозволених, так і заборонених) електронно-діркова взаємодія не приводить до появи ліній поглинання. Переходи в екситонні стани проявляються лише в зміні закону зростання коефіцієнта поглинання поблизу краю. Утворення екситонних станів обумовлює виникнення додаткових членів, аналогічних наявним в правій частині (12.18); при цьому для дозволених переходів $n = 1/2$, а для заборонених $n = 3/2$. Переходи в суцільний спектр електронно-діркової пари описуються членами з $n = 3/2$ і $n = 5/2$ для дозволених і заборонених переходів відповідно.

В кристалічних напівпровідниках спостерігалася більшість перерахованих вище типів переходів. Їх детальне дослідження дозволило отримати значну інформацію про структуру електронного спектру поблизу екстремумів зон.

Що стосується некристалічних твердих тіл, то на спектрах, наведених на рис. 12.5 – 12.7, край поглинання не проявляється, оскільки відповідні вимірювання відповідають дуже високим значенням коефіцієнту поглинання (так, при $n \approx 2.5$, $2nk = 1$ і $\lambda = 0.63$ мкм або 2 еВ отримуємо $\alpha = 2 \times 10^4$ см⁻¹). Спеціальні вимірювання оптичного поглинання при $\alpha < 10^4$ см⁻¹ дають інформацію про густину станів в хвостах зон.

Внаслідок того, що в аморфних напівпровідниках подвоєна величина енергії активації провідності приблизно відповідає частотам, що відповідають $\alpha = 10^4$ см⁻¹, в роботі [34] запропоновано

визначати оптичну ширину забороненої зони по цьому значенню α . Такі величини $E_{\text{опт}}$ добре корегують з результатами вимірювання фотопровідності. Як і слід було очікувати, ніякого розриву в спектрі поглинання при $\alpha = 10^4 \text{ см}^{-1}$ не спостерігається.

12.7. Правило Урбах і температурна залежність краю поглинання.

В кристалічних напівпровідниках з прямими дозволеними переходами коефіцієнт поглинання різко спадає на краю фундаментального поглинання, змінючись на кілька порядків при зменшенні енергії на кілька десятих електронвольта.

В стеклах, а також в лужногалоїдних кристалах, CdS і тригональному селені спостерігалася інша форма краю оптичного поглинання. В області $\alpha < 10^4 \text{ см}^{-1}$ коефіцієнт поглинання зменшується дуже повільно: зменшення до $\alpha = 1 \dots 0,1 \text{ см}^{-1}$ розтягується на декілька електронвольт, причому коефіцієнт поглинання в цій області експоненціально зменшується із зменшенням енергії фотона.

Якщо у випадку прямих дозволених переходів коефіцієнт поглинання зростає на декілька порядків при зміні енергії фотона на кілька десятих електронвольт поблизу краю поглинання, то в разі експоненціального краю спостерігається поступове зростання коефіцієнта поглинання, яке може сягати навіть на декілька електронвольт.

Експоненціальне зменшення коефіцієнта поглинання із зменшенням частоти в області краю поглинання вперше спостерігав Урбах на лужногалоїдних кристалах [28]. Його можна описати емпіричним виразом:

$$\alpha = B \exp\left[\frac{Y'(\hbar\omega - E_0)}{kT}\right] \quad (12.19)$$

де коефіцієнт B відповідає коефіцієнту поглинання при $\hbar\omega = E_0$, Y' - деяка константа, а T збігається з абсолютною температурою, доки температура вища деякої характерної величини T_0 ($\sim 100\text{K}$);

коли температура нижча, ніж T_0 , то величина, що входить в (12.19), збігається з T_0 .

Таким чином, край поглинання не залежить від температури в області низьких температур, а при високих температурах він стає більш розмазаним (рис. 12.8, г). Край фундаментального поглинання більшості аморфних напівпровідників підлягає експоненціальному закону, тобто $\ln \alpha \sim \hbar \omega$. Така поведінка краю поглинання отримала назву краю Урбаха.

Природно спробувати пов'язати таку поведінку з поступовою зміною густини станів на границях і в хвостах зон для некристалічних напівпровідників.

На рис. 12.9 показані криві поглинання для декількох аморфних напівпровідників при кімнатній температурі.

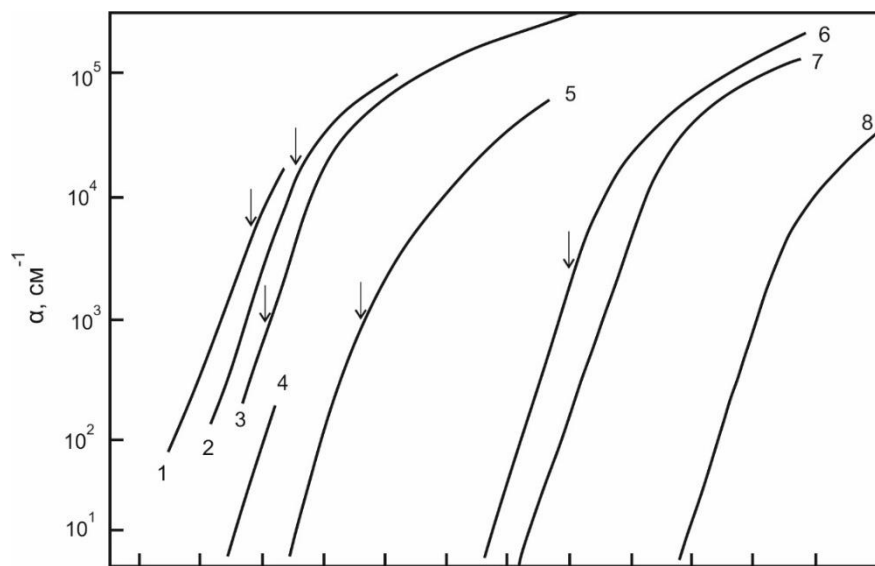


Рис. 12.9. Експоненціальна форма кривої поглинання в аморфних напівпровідниках при кімнатній температурі [33].

Стрілками позначені значення енергії $2E$ для тих матеріалів, у яких температурна залежність електропровідності описується виразом

$$\sigma = C \exp\left(-\frac{E}{kT}\right).$$

Криві 1-8 відповідають наступним матеріалам:

- 1 – GeTe; 2 – Te; 3 – As_2Te_3 ; 4 – CdGeAs_2 ; 5 – $\text{Ge}_{16}\text{As}_{35}\text{Te}_{28}\text{S}_{21}$; 6 – As_2Se_3 ; 7 – Se; 8 – As_2S_3 .

У деяких матеріалів експоненціальна поведінка спостерігається при $\alpha \leq 10^2 \text{ см}^{-1}$, тоді як у інших аж до $\alpha \sim 10^4 \text{ см}^{-1}$.

На рис 12.10 у відповідних координатах наведено залежності для As_2S_3 і кварцового скла. При цьому виявляється, що $E_{\text{опт}}$, визначене за виразом (12.18), відповідає $\alpha = 0.1$ і 1 см^{-1} .

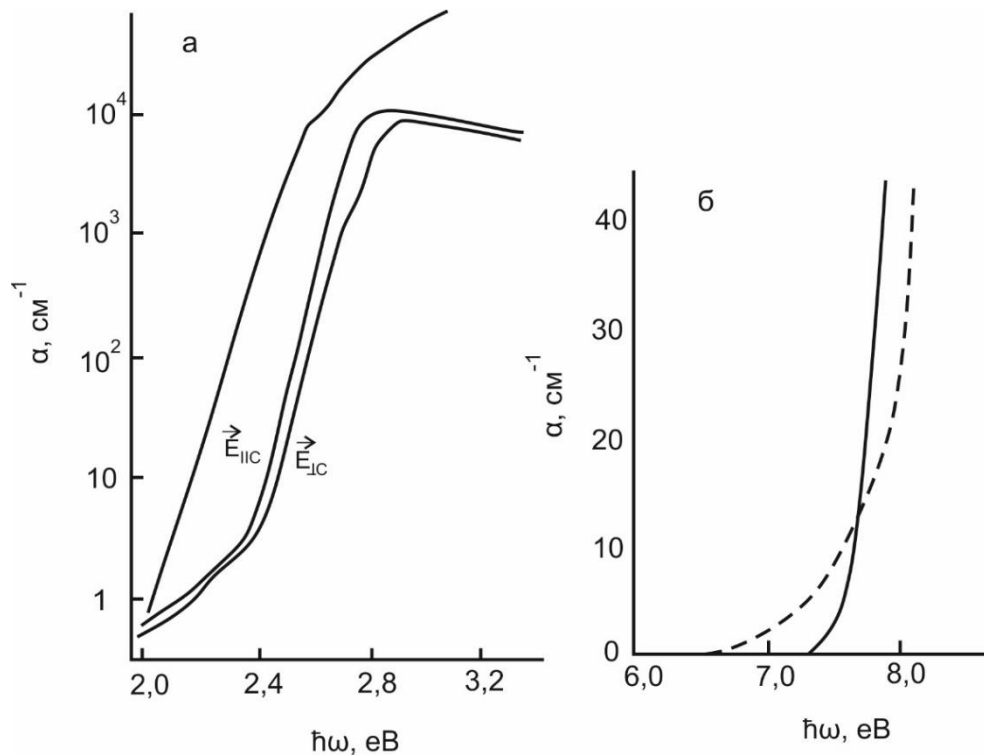


Рис. 12.10. Край поглинання кристалічного і склоподібного As_2S_3 в координатах, які відповідають правилу Урбаха (рівняння (12.19)) (а) і край поглинання двох різних типів кварцового скла (б) [2].

Поглинання в області малих α .

Як правило на експериментальних залежностях $\ln \alpha$ від $\hbar \omega$ при $\alpha < 1 \text{ см}^{-1}$ з'являється злом, який відповідає переходу до прямої з меншою крутизною:

$$\alpha = C \exp(\hbar \omega / E_t), \quad \text{де } E_t > kT / \gamma' \quad (12.20)$$

На рис. 12.11 можна побачити такі зломи для скла As_2S_3 при різних температурах. Зменшення нахилу має свідчити про поступове зменшення густини станів в хвостах зон.

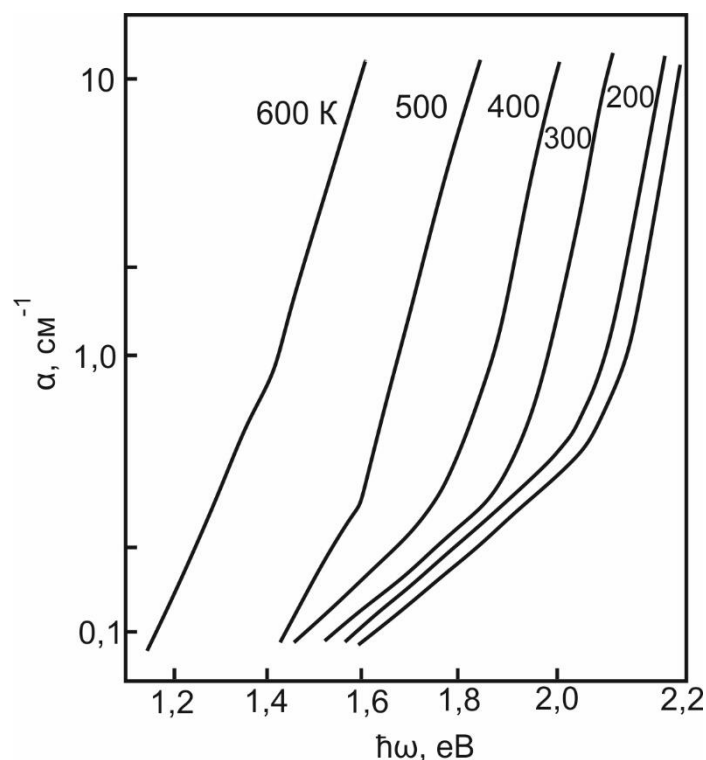


Рис. 12.11. Температурна залежність краю поглинання склоподібного As_2S_3 в області малих коефіцієнтів поглинання [35]

З іншого боку, було показано, що в особливо чистих і оптично однорідних зразках перехід до «пласкої» ділянки відбувається при набагато менших значеннях α .

Експоненціальний край поглинання в аморфних напівпровідниках можна пояснити переходами між локалізованими станами в «хвостах» зон, густина яких експоненціально спадає з енергією [36, 37]. Але головним аргументом проти такого пояснення є той факт, що нахил кривої залежності $\ln \alpha$ від енергії фотона виявляється одним і тим же у великій кількості різноманітних матеріалів. Уявляється мало ймовірним, щоб «хвости» станів були одними і тими ж у всіх цих випадках. Тому вважається, що внесок у поглинання, пов'язаний з «хвостами» густини станів в аморфних напівпровідниках, становить лише малу частину спостережуваного поглинання.

Теорія уширення екситонної лінії електричним полем, запропонована в роботі [38] (викладена нижче), здається досить привабливою для пояснення краю, показаного на рис. 12.9,

зважаючи на велику ймовірність появи сильних внутрішніх електричних полів в аморфному напівпровіднику і завдяки тому, що ця модель дає жорстко експоненційну залежність поглинання.

Однак необхідно звернути увагу на наступні питання.

а) Чи існують екситони в аморфних напівпровідниках?

б) Які причини появи внутрішніх електричних полів?

в) Якщо поле випадкове і його величина змінюється в просторі, то чи буде середнє значення відповідати деякому однорідному електричному полю?

На запитання «а» неможливо дати обґрунтовану позитивну відповідь. Однак очевидно, що кулонівське поле $\frac{e^2}{\mu r^2}$ діє між електроном і діркою так само, як і в кристалі, і повинно призводити до появи зв'язаних станів. Крім того, діелектрична проникність більшості халькогенідних стекол є невисокою, і якщо тільки ефективна маса носія не дуже мала, енергія зв'язку буде досить великою. Але навіть у відсутності електричного поля існує сильне розсіювання екситонів, внаслідок чого не зберігається квазіімпульс, а тому не слід і очікувати гострих ліній поглинання.

Щодо джерела внутрішніх електричних полів в аморфних напівпровідниках (пункт «б»), то перш за все слід згадати про поздовжні оптичні фонони аналогічно тому, як було зроблено в роботі [39] для кристалічних матеріалів. Таким джерелом можуть бути статичні просторові флуктуації потенціалу, що виникають завдяки змінам густини або відсутності дальнього порядку, або, нарешті, заряджені дефектні центри. Не маючи конкретні дані про параметри цих флуктуацій, досить важко розрахувати величину створюваних ними випадкових електричних полів.

У відношенні пункту «в» слід зазначити, що загальні розрахунки являють складну задачу [40-42]. Зазначимо, що були отримані експериментальні докази експоненціального розмиття краю поглинання, яке виникає в кристалах завдяки електричним полями заряджених домішок [43].

Будь-яка модель, що покликана пояснити експоненціальний край поглинання в аморфних напівпровідниках, повинна пояснити також температурний ефект. Експериментально спостерігалось що при температурі нижче кімнатної відбувається незначна зміна нахилу логарифмічної залежності поглинання. Знак цієї зміни відповідає правилу Урбаха, однак, цілком можливо, що він пов'язаний просто з температурною залежністю ширини забороненої зони. На невеликому числі матеріалів спостерігалось, що при температурах вище кімнатної, нахил зменшується із зростанням температури. Однак, перш ніж температурна залежність стане відповідати правилу Урбаха, напівпровідник перейде в рідкий стан. Таким чином, для аморфних напівпровідників температура T_0 виявляється значно вищою, ніж для кристалічних речовин, що підпорядковуються правилу Урбаха.

Якщо справедлива модель екситонної лінії, яка уширюється електричним полем, то для пояснення температурного ефекту слід взяти до уваги температурну залежність діелектричної проникності. Кубічна залежність, запропонована в роботі [38], ймовірно, є дуже сильною, оскільки напруженість поля F , очевидно, пропорційна $\frac{1}{\mu}$.

12.8. Моделі правила Урбаха

Не існує єдиного загальноприйнятого пояснення краю Урбаха кристалічних матеріалів. Це тим більш прикро, що в більшості аморфних напівпровідників край поглинання підпорядковується правилу Урбаха. Стислий огляд теоретичних уявлень був даний в роботі [44]. Наведемо стисле зведення існуючих моделей.

➤ Зв'язаний екситон, що взаємодіє з коливаннями ґратки.

У роботах [45, 46] було показано, що гауссова форма ліній екситонного поглинання сильно спотворюється при врахуванні квадратичних членів взаємодії з фононами. Довгохвильове крило ліній при цьому перетворюється з гауссова в експоненціальне. Ця теорія добре описує експоненціальні «хвости», які особливо чітко

спостерігаються в лужногалоїдних кристалах. Найбільшою трудностю є пояснення того, яким чином квадратичні члени перевищують лінійні члени взаємодії з фононами.

➤ **Уширення краю поглинання електричним полем.**

При наявності електричного поля поглинання, пов'язане з прямими дозволеними переходами між зонами з параболічним законом дисперсії, зазнає зміни, яке показано на рис. 12.12.

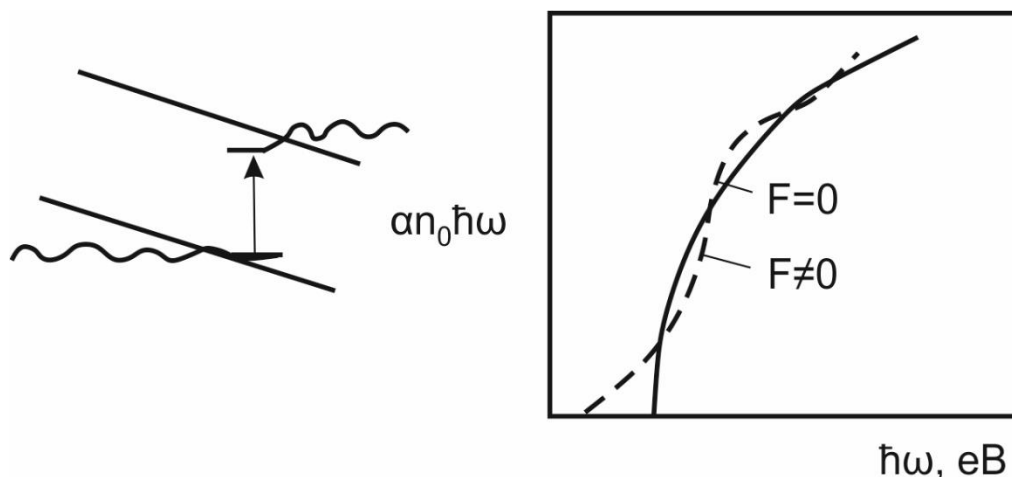


Рис. 12.12. Схематичне зображення ефекта Франца – Келдиша та вплив цього ефекту на форму краю поглинання при прямому дозволеному переході [33].

Коли енергія фотона менша, ніж край у відсутності електричного поля, то виникає майже експоненціальний «хвіст» поглинання, а при енергіях вище краю коефіцієнт поглинання осцилює. «Червоний зсув» становить ефект Франца - Келдиша. Він пов'язаний з кінцевою ймовірністю тунелювання блохівських станів в заборонену зону. Природно, що якщо залучити цей ефект для пояснення закону Урбаха, то виникає питання про походження електричного поля. В принципі воно може бути обумовлено зарядженими домішками [40]. Однак будь-яка модель повинна пояснювати температурну залежність краю поглинання. В роботі [39] здійснена спроба описати її, постулюючи, що електричне поле виникає завдяки коливанням атомів в кристалі. В іонних кристалах цей ефект пов'язують з оптичними фононами; в ковалентних

матеріалах слід враховувати зміни в електронних оболонках. Величина ефекту залежить від константи електрон-фононої взаємодії, яка є значною в таких кристалах, як п'єзоелектрик CdS або тригональний селен.

➤ **Уширення екситонної лінії електричним полем.**

В роботі [38] розглянуто задачу про поглинання при прямому екситонному переході в однорідному електричному полі. Теоретичне вивчення форми лінії показало, що на відміну від звичайного ефекту Франца - Келдиша форма хвоста поглинання є точно експоненційною. Тому згадані автори припустили, що закон Урбаха пояснюється уширенням ліній екситонного поглинання електричним полем. Результати розрахунків показані на рис.12.13,а.

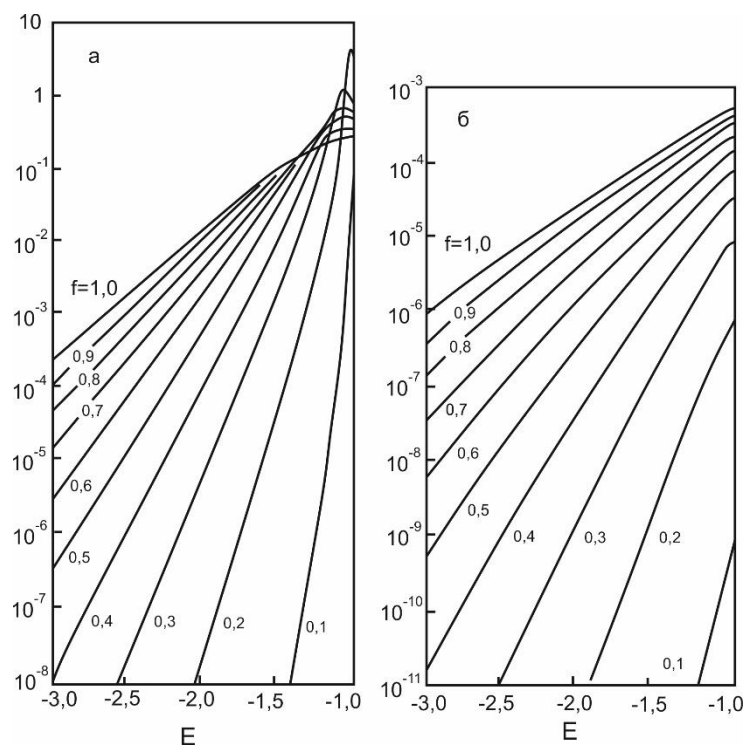


Рис. 12.13. Результати теорії оптичного поглинання, викладеної в роботі [38] при наявності електричного поля:
 а – при врахуванні екситонних ефектів;
 б – без врахування екситонних ефектів

Параметр f пропорційний напруженості електричного поля і являє собою відношення падіння електростатичного потенціалу на

відстанні, що дорівнює радіусу екситона, до енергії зв'язку екситона. Борівський, радіус основного стану екситону a і константа Рідберга R мають вигляд

$$a = \frac{h^2 \mu}{m^* e^2}, \quad R = \frac{e^2}{2\mu a} = \frac{m^* e^4}{2\mu^2 h^2}, \quad (12.21)$$

де m^* - зведена маса електронно-діркової пари.

Таким чином,

$$f = \frac{F|e|a}{R} = 3,89 \cdot 10^{-10} \left(\frac{m}{m^*}\right)^2 \mu^3 F, \quad (12.22)$$

де m - маса вільного електрона; поле F вимірюється в $V \cdot cm$.

При $m^* = m$ і $\mu = 6$ лінія з $f = 0,6$ відповідає полю $\sim 7 \cdot 10^6 V \times cm^{-1}$. Цікаво, що класичний критерій прямої іонізації екситона електричним полем ($F_c = \frac{\mu R^2}{4e^3}$) відповідає $f = 0,125$. Як можна бачити з кривих, помітний екситонний пік ще існує в полях, майже на порядок більших за це значення. Вплив електронно-діркової взаємодії на форму кривої поглинання можна встановити, порівнюючи криві на рис. 12.13, б.

Останні відповідають звичайному ефекту Франца - Келдиша без урахування кулонівської взаємодії.

$$\mu = \alpha_0 \exp \left[C (h\omega - E_0)^{\frac{3}{2}} \right]. \quad (12.23)$$

Якщо модель, розглянута в роботі [38], дійсно дає правильне пояснення закону Урбаха, то слід з'ясувати причину виникнення внутрішніх електричних полів і пояснити температурну залежність краю. До цього питання ми повернемося пізніше.

Край фундаментального поглинання в більшості аморфних напівпровідників підпорядковується експоненціальному закону, тобто $\ln \alpha \sim h\omega$. Однак при дослідженні тонких плівок виникають експериментальні труднощі, пов'язані з вимірюванням малих значень коефіцієнта поглинання. Тому перевірка експоненціального закону для аморфних напівпровідників становить складну задачу. Надійна перевірка можлива тільки для таких аморфних

напівпровідників, які можуть бути отримані у вигляді масивних стекол шляхом загартування розплаву, хоча, звичайно, тонкі плівки цих матеріалів використовуються при вимірюванні великих значень коефіцієнта поглинання α .

12.9. Оптична ширина забороненої зони.

Оскільки невідома природа експоненціального розмиття краю поглинання в аморфних напівпровідниках, виникає питання про те, як визначити **оптичну ширину** забороненої зони. У кристалічних напівпровідниках, що підкоряються правилу Урбаха, край фундаментального поглинання зазвичай визначається по положенню фокальної (фокусної) точки сімейства спектральних кривих, виміряних при різних температурах. Якщо вважати, що величина E_0 , що входить в (12.19), лінійно залежить від температури, тобто $E_0 = E_0(0) - \beta T$, то коефіцієнт поглинання запишеться у вигляді

$$A = B \exp\left\{\frac{\gamma' [h\omega - E_0(0) + \beta T]}{kT}\right\}. \quad (12.24)$$

Таким чином, значення коефіцієнта поглинання при $h\omega = E_0(0)$ не залежить від температури і є фокальною точкою сімейства. Наприклад, в тригональному селені цій точці відповідає коефіцієнт поглинання $\alpha = 10^5 \text{ см}^{-1}$ [47]. В аморфних напівпровідниках правило Урбаха зазвичай не виконується і таку процедуру застосувати не можна. В наступному розділі ми покажемо, яким чином можна екстраполювати спектральну залежність коефіцієнта поглинання з області енергії, що вище експоненціальної ділянки та отримати ширину забороненої зони. Ця енергія часто виявляється близькою до «коліна» спектральної кривої поглинання, тобто до того значення енергії, при якому $\ln \alpha$ перестає бути лінійною функцією $h\omega$. Однак цей спосіб є досить грубим. Отримана таким чином ширина оптичної щілини виявляється меншою, ніж ширина щілини рухливості.

Як зазначено в роботі [48], у великому числі аморфних напівпровідників щілина рухливості відповідає значенню коефіцієнта поглинання близько 10^4 см^{-1} . Щілина рухливості визначалася як подвоєна енергія активації електропровідності (або подвоєний нахил залежності $\ln \sigma$ від $1/kT$), тобто вважалося, що провідність є власною. Крім того, слід ввести поправку в енергію активації, що отримується по нахилу кривої $\ln \sigma$ як функції $1/kT$, яка виникає завдяки залежності щілини рухливості від температури. Потім по спектральній кривій поглинання при кімнатній температурі можна встановити, якому значенню коефіцієнта поглинання відповідає поріг рухливості. При врахуванні зазначеної поправки поріг рухливості відповідає коефіцієнту поглинання порядку 10^3 см^{-1} .

Вище згадувалося, що в аморфному германію, як і в аморфному кремнії, спостерігається дуже різкий край поглинання, і тому тут не виникає проблеми визначення оптичної ширини щілини. Можна поставити запитання, чому в цих випадках не виникає уширення лінії екситонного поглинання випадковим електричним полем. Можна вказати дві причини.

По-перше, екситони мають малу енергію зв'язку внаслідок великої діелектричної проникності.

По-друге амплітуда випадкових полів може бути малою, оскільки поздовжні оптичні фонони в матеріалах типу Ge і Si не володіють дипольним моментом [49].

Згідно [50] в області $\alpha \geq 10^4 \text{ см}^{-1}$ оптичне поглинання обумовлене переходами електронів з делокалізованих станів в валентній зоні ($E \leq E_V$) в делокалізовані стани в зоні провідності ($E \geq E_C$). В наближенні параболічної залежності густини станів від енергії отримуємо частотну залежність коефіцієнта поглинання наступного виду:

$$\alpha(\omega) = \frac{A[\hbar\omega - (E_C - E_V)]^2}{\hbar\omega} \quad (12.25)$$

де A — деяка стала [50].

В роботі [33], приймаючи лінійну залежність густини станів в хвостах зон від енергії, отримали для переходів із локалізованих станів в хвості валентної зони в делокалізовані стани в зоні провідності ($E \geq E_C$) або із делокалізованих станів в валентній зоні ($E \leq E_V$) в локалізовані стани в хвості зони провідності рівняння, аналогічні (13.25):

$$\alpha(\omega) = \frac{\alpha_0 [h\omega - (E_A - E_V)]^2}{h\omega \Delta E_{lok}} \quad (12.26)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{\alpha_0 [h\omega - (E_C - E_B)]^2}{h\omega \Delta E_{lok}}$$

де $\Delta E_{lok} = E_C - E_A = E_B - E_V$ Можливість переходу електронів між хвостами зон поки не враховувалася.

Наведена на рис. 12.14 експериментальна залежність характерна для некристалічних твердих тіл, а також для кристалічних напівпровідників з непрямыми переходами.

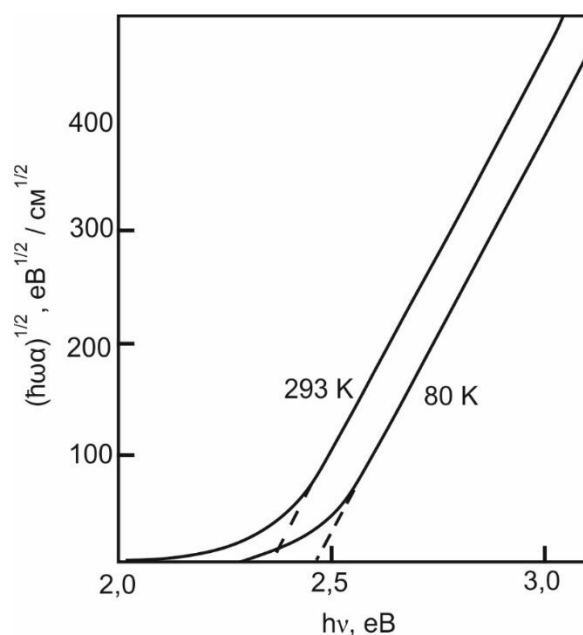


Рис. 12.14. Край поглинання склоподібного As_2S_3 при 293 і 90 К [51]

До величини $[\alpha(\omega)h\omega]^{\frac{1}{2}} = 60 eV^{\frac{1}{2}}cm^{-\frac{1}{2}}$ вона описується рівняннями (13.25) або (13.26). Екстраполяцію лінійної ділянки кривої до перетину з віссю абсцис ($\hbar\omega = E_C - E_V$), як це показано на

рис. 12.14, часто використовують для оцінки оптичної ширини забороненої зони. Величини $E_{\text{опт}}$, визначені таким способом, як правило, на 0,1- 0,2 еВ менші визначених за способом, наведеним в роботі [45].

З рис. 12.14 видно, що положення краю поглинання залежить від температури. Із температурно-частотних залежностей α можна з використанням виразу (12.19) визначити γ' а з її допомогою $E_{\text{опт}}$. Отримана таким чином оптична ширина забороненої зони для As_2Se_3 лінійно залежить від температури аж до температури розплаву (рис. 12.15).

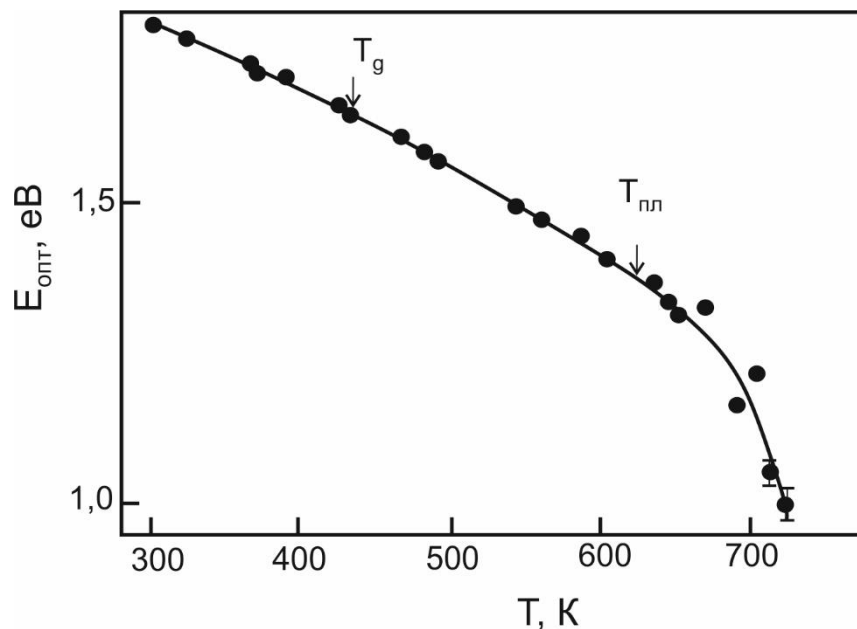


Рис. 12.15. Температурна залежність оптичної ширини забороненої зони $E_{\text{опт}}$ для склоподібного і рідкого As_2Se_3 [52]

Припускаючи, що $E_{\text{опт}} = E_{\text{опт}}(0) - \gamma T$ із виразу (12.19) отримуємо

$$\ln \alpha = \ln B + \frac{\gamma' \gamma}{k} + \frac{\gamma' [h\omega - E_{\text{опт}}(0)]}{kT} \quad (12.27)$$

тобто на частоті, що відповідає $h\omega = E_{\text{опт}}(0)$, коефіцієнт поглинання не залежить від температури. Слід, однак, зазначити, що визначати таким чином ширину забороненої зони в загальному випадку некоректно, оскільки температурна залежність, яка відповідає рівнянню (12.19), спостерігається не завжди.

На рис. 12.16 показана кореляція між усередненою молярною енергією зв'язку для типових склоутворюючих сполук, визначеною із ентальпії атомізації і оптичною шириною забороненої зони. Наявність спільної кореляції для стекел різноманітної будови вказують на загальні закони формування їхньої зонної структури.

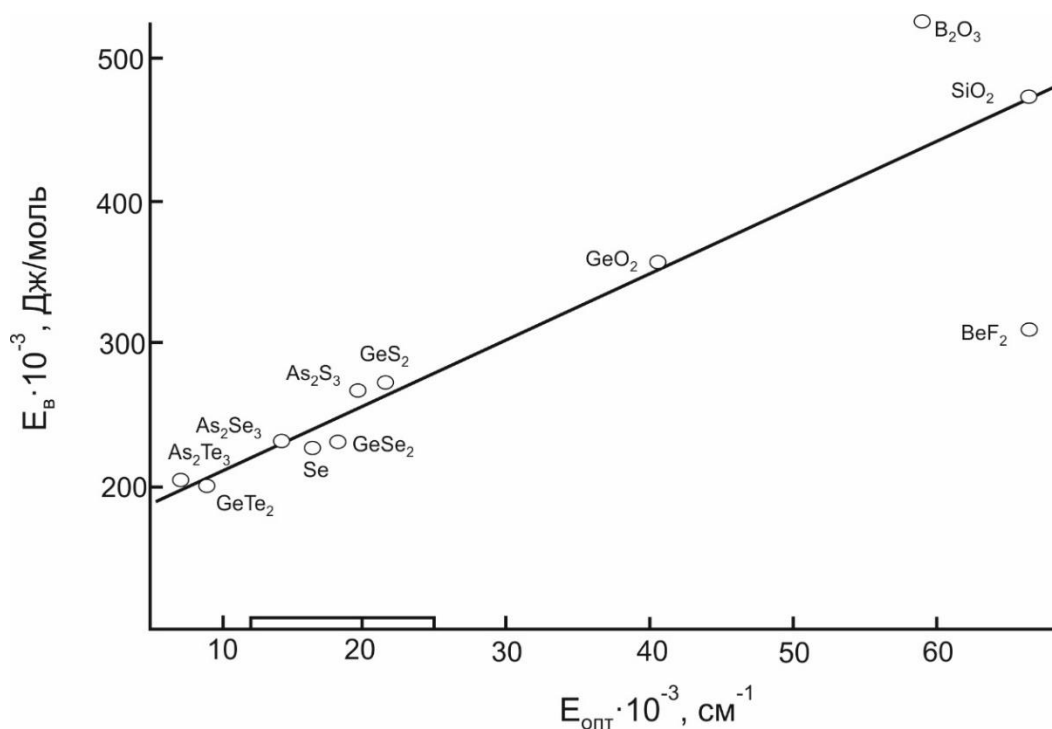


Рис. 12.16. Кореляція між середньою енергією хімічних зв'язків та шириною оптичної зони ($\alpha = 10^4 \text{ см}^{-1}$) для склоутворюючих сполук [2]

Дійсно, у всіх оксидних і халькогенідних стеклах валентна зона утворена станами електронів неподілених пар, а повністю насичені зв'язкові стани розташовані набагато глибше. Відхилення від загальної залежності для B_2O_3 можна пояснити наявністю вільної p_z -орбіталі, за допомогою якої відбувається перехід з переносом заряду між кисневими лігандами і центральним атомом B^{III} , внаслідок чого ширина зони виявляється менша очікуваної. Відхилення для BeF_2 впливає з очевидної різниці між електронною структурою атомів кисню і халькогенів – з одного боку, і атомів галогенів – з іншого.

12.10. Поглинання при високих енергіях фотона

При енергіях, вище краю фундаментального поглинання як кристалічні, так і аморфні напівпровідники сильно поглинають світло. Аж до енергій 20 еВ вимірювання зазвичай виконуються за допомогою ультрафіолетового дифракційного рефлектометра. Оптичні константи знаходять потім за вимірюваною відбиваючою здатністю за допомогою співвідношення Крамерса - Кроніга.

В кристалічних напівпровідниках міжзонне поглинання в цій області енергій характеризується послідовністю піків, які пов'язані зі структурою густини станів зони провідності і валентної зони. Для прикладу на рис. 12.17 пунктирною лінією показаний експериментальний спектр поглинання кристалічного германію при енергіях, вище фундаментального краю (при 0,7 еВ).

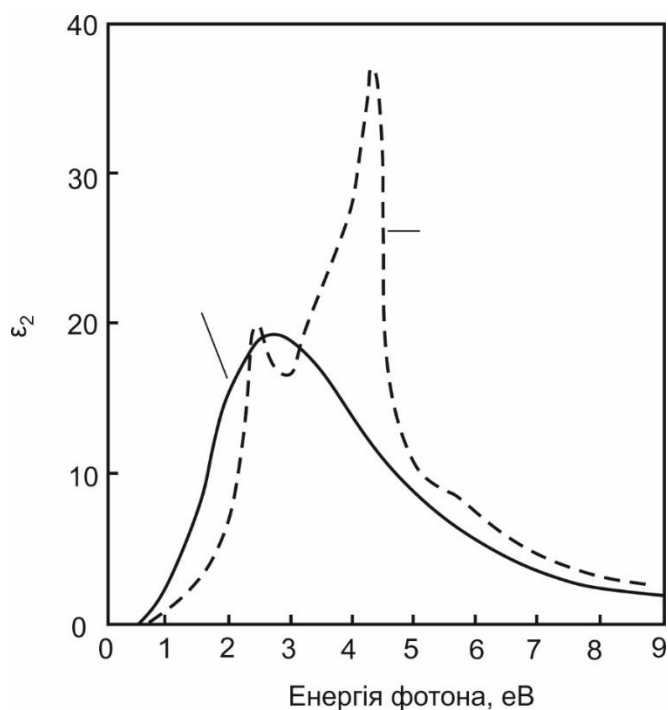


Рис. 12.17. Спектральна залежність уявної частини діелектричної проникності ϵ_2 , визначеної за допомогою співвідношення Крамерса-Кроніга за експериментальною кривою відбивання аморфного германію (суцільна лінія) та кристалічного (пунктирна лінія) [53].

Тут наведена уявна частина діелектричної проникливості, пов'язана з коефіцієнтом поглинання, $\varepsilon_2 = n_0 c \alpha / \omega$. Вважається, що піки обумовлені головним чином переходами, які відзначені стрілками на рис. 12.18,а, де наведена теоретично розрахована зонна структура кристалічного германію по двох головних напрямках в зоні Бріллюена.

Підкреслимо, що цю ідентифікацію не можна вважати безумовно доведеною; зокрема, на даний час вважають, що великий пік при енергії 4,5 еВ не пов'язаний тільки з переходом $X_4 \rightarrow X_1$. Очевидно, за цей пік відповідає більша широка область зони Бріллюена.

Однак корисно привести основні уявлення, що використовуються при інтерпретації спектрів оптичного поглинання в кристалах в цій області енергій фотона:

а) головний внесок у поглинання вносять вертикальні переходи (без зміни квазіімпульса електрона) у критичних точках зони Бріллюена. Критичні точки k -простору розташовані там, де зона провідності і валентна зона паралельні одна одній. У цих точках приєднана (або оптична) густина станів максимальна;

б) приєднана густина станів не є єдиним визначальним параметром. Деякі переходи заборонені вимогами симетрії, інші можуть бути підсилені або подавлені за рахунок зміни матричного елемента, який може бути досить складною функцією енергії. Так, наприклад, вважають, що згаданий вище перехід в германії при енергії 4,5 еВ підсилюється за рахунок процесів перекиду [54].

Таким чином, густина станів, що визначається з оптичних вимірювань, може сильно відрізнятись від дійсної густини станів, які отримуються інтегруванням по всіх різних смугах в зоні Бріллюена, що перекриваються (рис. 12.17).

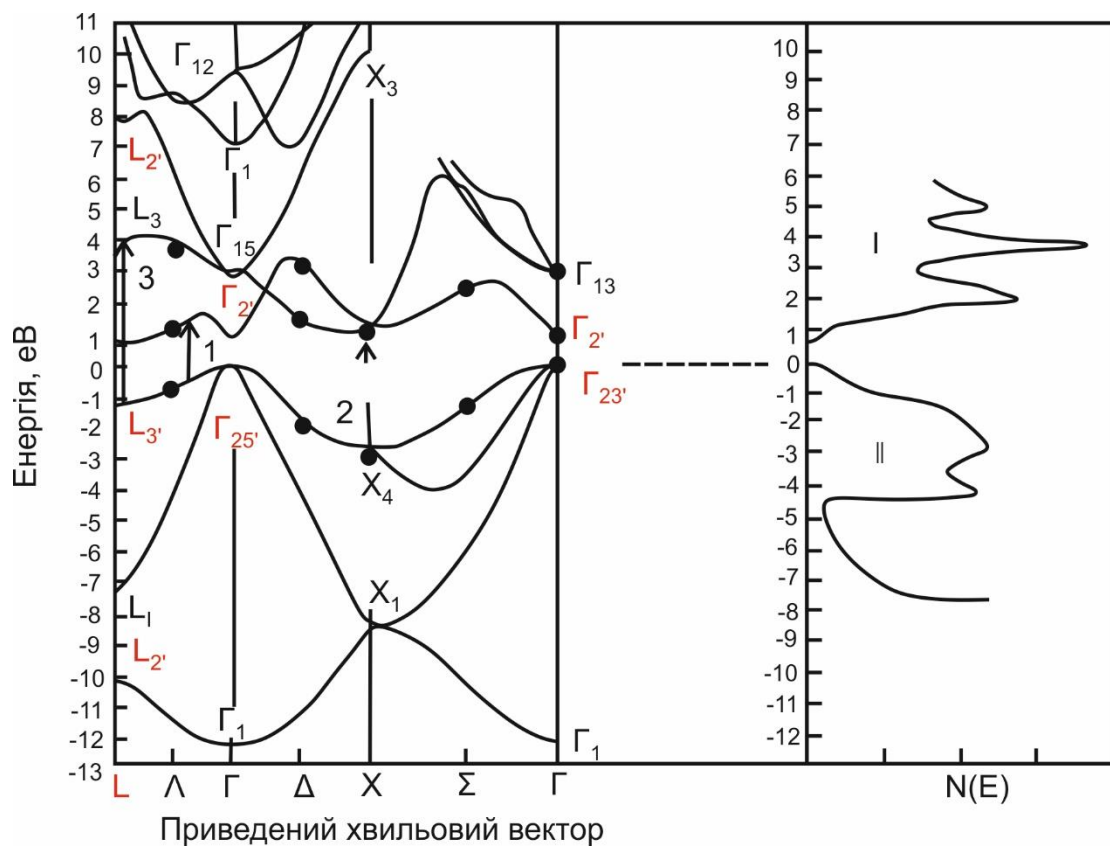


Рис. 12.18. Електронна зонна структура кристалічного германію [8]. Стрілками показані основні міжзонні переходи, які дають вклад в спектр ε_2 на рис. 12.17. Справа наведені густини станів в зоні провідності (I) і валентній зоні (II).

Структура спектрів поглинання аморфних напівпровідників виявляється набагато більш простою. На рис. 12.17. суцільною кривою показаний експериментальний спектр поглинання аморфного германію. В інших матеріалах спектри поглинання в аморфній фазі також виявляються значно більш гладкими, ніж в кристалічній, хоча найбільш великомасштабні особливості зберігаються.

Існують два підходи до інтерпретації спектрів поглинання аморфних напівпровідників. Обидва вони важливі в світлі майбутнього розвитку теорії аморфних напівпровідників.

У першому випадку передбачається брати за основу зонну структуру кристалічного напівпровідника, вводячи в теорію необхідні модифікації, які враховують властивості аморфного середовища.

Мається на увазі обчислення спектральної залежності ϵ_2 з використанням зонного спектра кристала при відмові від закону збереження квазіімпульса, якщо вважати, що електрон може перейти з будь-якого стану валентної зони в будь-який стан зони провідності.

Такий розрахунок був виконаний в роботі [55] для аморфного германію. Результат показаний на фіг. 12.19,а штрих-пунктирною кривою.

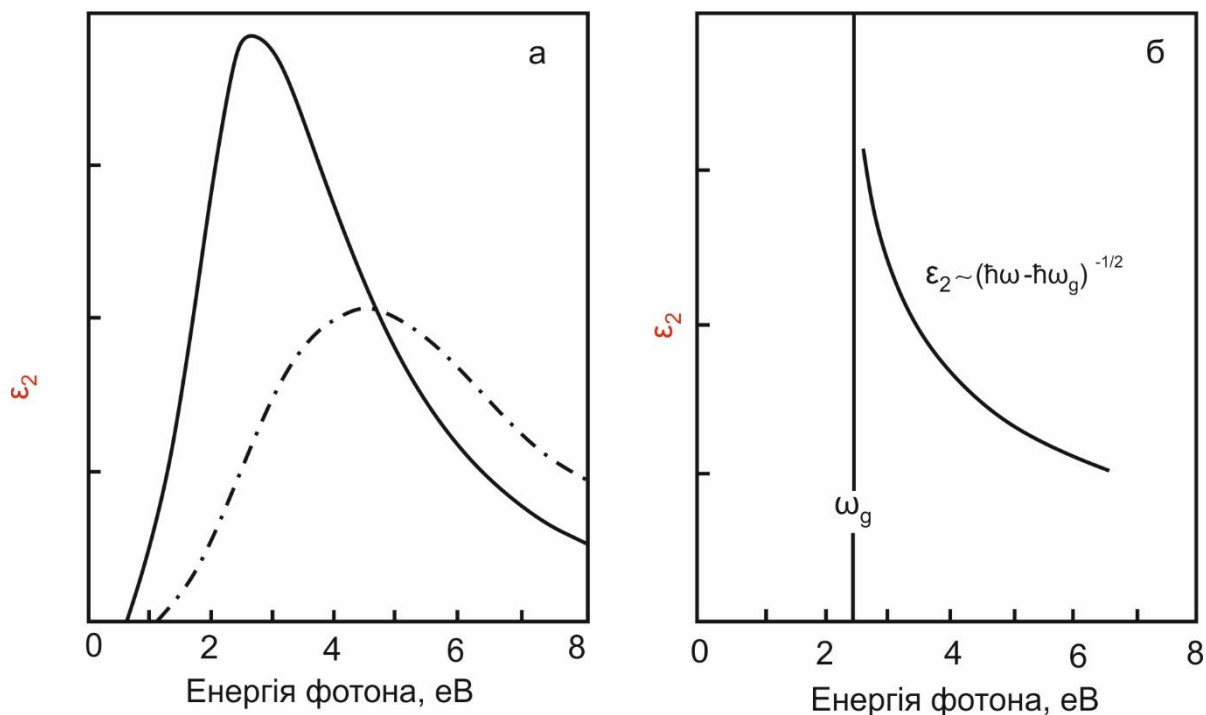


Рис. 12.19. а – уявна частина діелектричної проникності ϵ_2 [56] .

Суцільна крива – експериментально визначене значення ϵ_2 для аморфного германію. Штрих-пунктирна крива – значення ϵ_2 , розраховані для кристалічного германію при непрямих переходах, припускаючи сталість оптичного матричного елемента.

б – залежність ϵ_2 від енергії фотона в моделі Пенна.

Видно, що положення максимуму цієї кривої сильно відрізняється від експериментального. Наступне уточнення можна зробити, якщо використати замість відстані між найближчими сусідами в кристалічному напівпровіднику істинну відстань, яка

існує в аморфній речовині, і яка визначається за рентгенівськими вимірюваннями або за вимірюваннями густини.

Використовуючи уточнену відстань, можна внести відповідну зміну в розрахунок густини станів. У випадку германію це призводить до незначного зсуву піка в бік менших енергій, навіть якщо припустити 10%-ву зміну довжини зв'язку між атомами германію, яка відповідає різниці густин рідкої і кристалічної фаз германію. Нарешті, ще одне уточнення полягає у врахуванні впливу на густину станів змін в більш високих координаційних числах, які мають місце при переході від кристалічної фази до рідкої.

Другий підхід до опису спектрів поглинання аморфних напівпровідників був розвинутий в роботі [56], де також досліджувалося оптичне поглинання в германію. В цій моделі розглядається енергетична щілина, пов'язана з тетраедричним оточенням. Причому вважається, що в аморфній фазі вона (енергетична щілина) має такий же вигляд, як і в кристалічній. Передбачається, що відсутність далекого порядку призводить до ізотропності енергетичного спектра $E(k)$. Щілина шириною близько 2,5 еВ розташована на краю сферичної зони. По суті це модель Пенна [57], в якій поглинання має вигляд, показаний на рис. 13.19, б. Філіпс вводить лоренцеве уширення і показує, що шляхом відповідного інтегрування можна отримати спектр аморфного германію, близький до експериментального.

У роботі [58] був отриманий спектр поглинання селену при дуже високих енергіях (50-70 еВ), пов'язаний із збудженням електронів з вузької, глибоко лежачої смуги d-рівнів в зону провідності (рис. 12.20). В межах експериментальних похибок спектри поглинання кристалічної та аморфної фаз збігаються. Був виконаний теоретичний розрахунок спектра поглинання, в якому використовувалася густина станів, обчислена для кристала. Отримані результати добре узгоджуються з експериментальною кривою поглинання. Звідси випливає (по крайній мірі, для селену), що повна ширина зони провідності майже не змінюється при переході із кристалічного стану в аморфний.

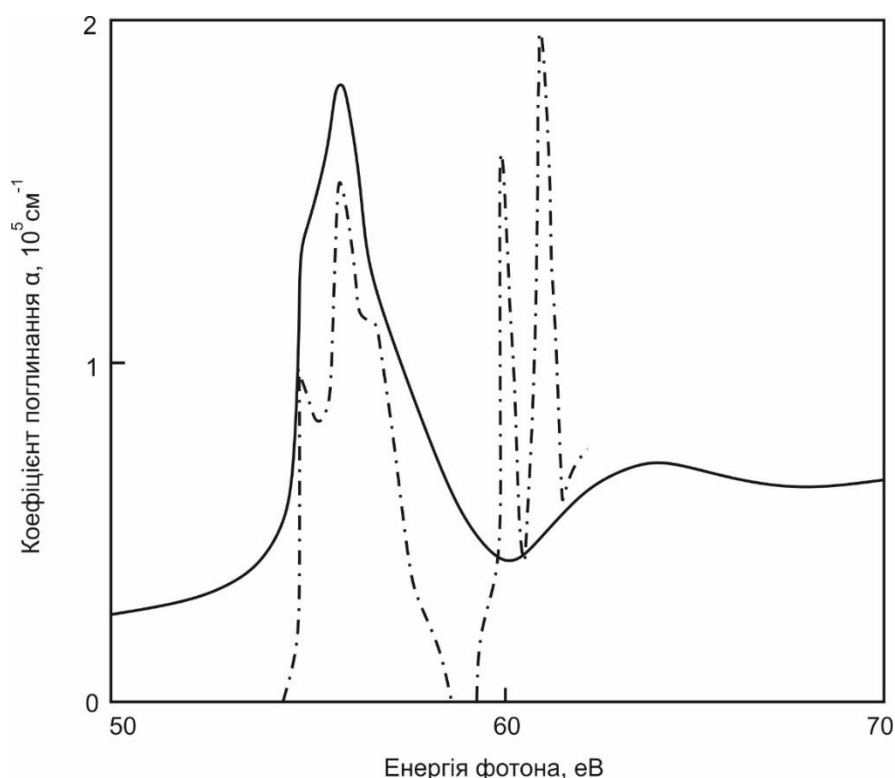


Рис. 12.20. Оптичне поглинання аморфного селена, яке досліджено за допомогою синхротронного випромінювання [58].

Суцільна крива – результат експеримента, штрих-пунктирна – розрахункові дані.

12.11. Модуляційні експерименти

Чутливість і роздільна здатність оптичних методів значно зростають при використанні модуляційної техніки. Цими методами були досліджені деякі аморфні напівпровідники [59–61]. В модуляційній техніці здійснюється періодичне збурення будь – якого зовнішнього параметра (електричного поля, температури, деформації) і при цьому спостерігається зміна оптичних властивостей на тій же частоті (або в деяких випадках на подвоєній). Метод електровідбивання для кристалічних напівпровідників дозволяє спостерігати тонку структуру, яка не

може бути доступна статичними методами. Повний огляд цієї експериментальної техніки є в роботі [62].

12.12. Внутрішньозонне поглинання

На фіг. 12.21 наведена крива поглинання поблизу фундаментального краю аморфного As_2Se_3 , отримана в роботі [63].

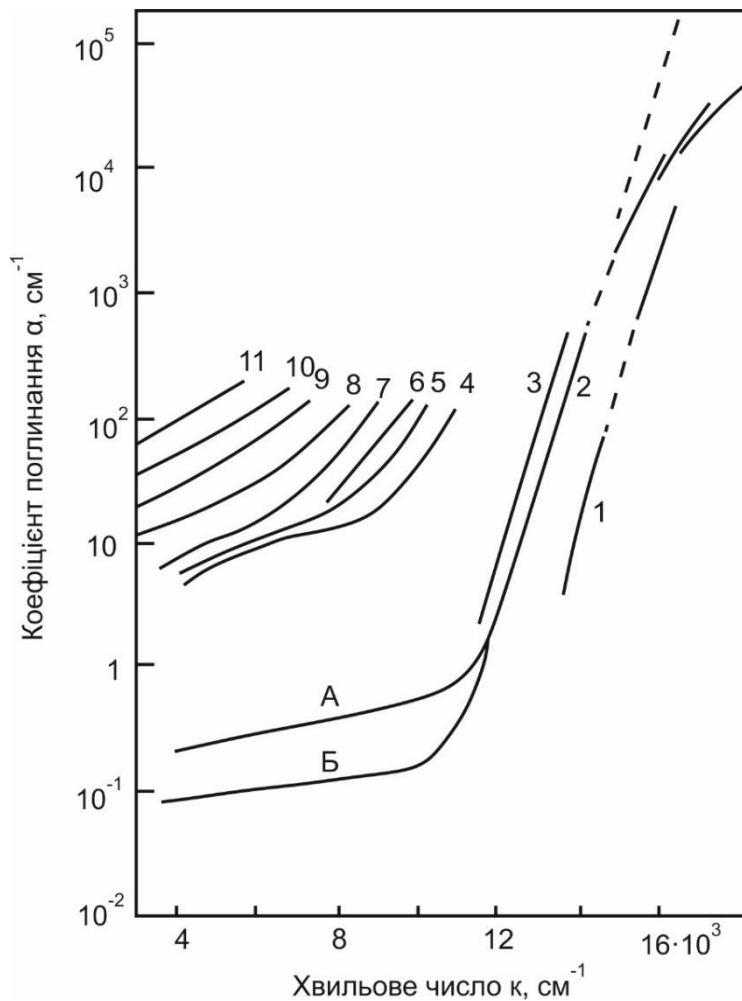


Рис. 12.21. Температурна залежність оптичного поглинання в рідкому і кристалічному As_2Se_3 .

Криві 1 – 3 відповідають тонким плівкам склоподібного напівпровідника при різних температурах t , °C [63].

1 – при – 196; 2 – 124; 3 – 80. При більш високих температурах скло стає рідким; 4 – 288; 5 – 349; 6 – 386; 7 – 438; 8 – 478; 9 – 524; 10 – 554; 11 – 597.

У твердому склоутворюючому стані (криві 1-3) коефіцієнт поглинання підлягає спектральному правилу Урбаха, і при підвищенні температури залежність логарифма коефіцієнта поглинання від хвильового числа зазнає паралельного зсуву. Коефіцієнт поглинання при значенні близько 10^{-1} см^{-1} визначається, очевидно, залишковими неоднорідностями, і його значення залежить від способу приготування зразка. У рідкому стані (криві 4-11) сильне поглинання виникає при значно меншій енергії фотона і з підвищенням температури відбувається розширення і зсув області краю фундаментального поглинання у відповідності з правилом Урбаха.

Було, однак, знайдено, що при заданій енергії фотона (0,5 еВ, що відповідає 4000 см^{-1}) величина α є пропорційною електропровідності на постійному струмі принаймні при температурах вище 450°C (рис. 12.22). Таким чином, ймовірно, що в цих умовах спостерігається поглинання на вільних носіях.

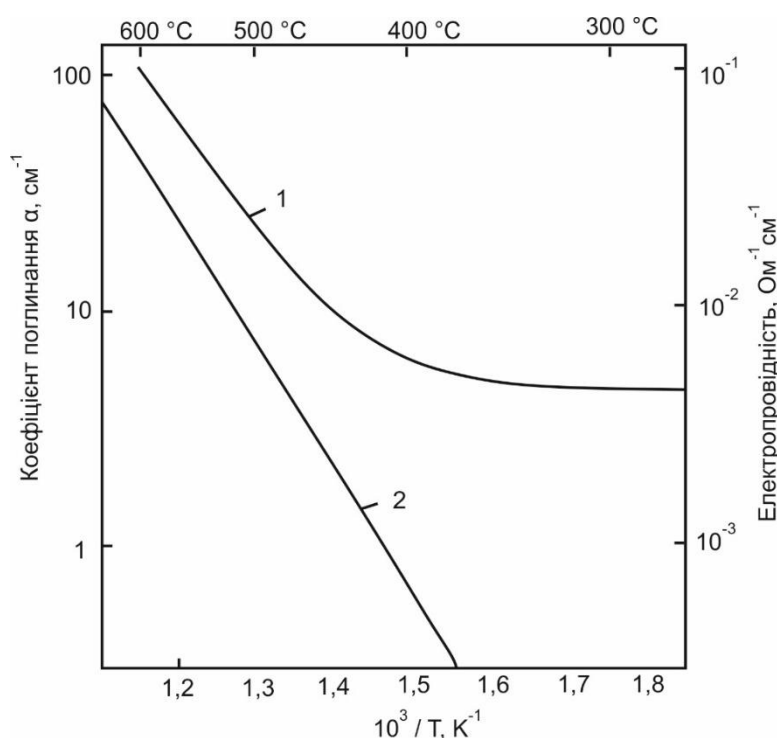


Рис. 12.22. Коефіцієнт поглинання світла з хвильовим числом $40\,000 \text{ см}^{-1}$ (1) і залежність електропровідності від оберненої температури для рідкого As_2Se_3 (2) [63]

Поглинання на вільних носіях в кристалічних напівпровідниках зазвичай спостерігається тоді, коли значення енергії є меншим, ніж край фундаментального поглинання. При заданій температурі воно зростає із зменшенням енергії фотона, так що $\alpha \sim \lambda^2$; в справедливості цього твердження легко переконатися, виходячи з формули Друде для електропровідності на змінному струмі

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma(0)}{1+\omega^2\tau^2}, \quad \alpha(\omega) = \frac{4\pi}{n_0 c} \sigma(\omega), \quad (12.28)$$

де n_0 – показник заломлення.

При використанні цієї формули в задачі про поглинання світла на вільних носіях в напівпровідниках передбачається, що існує час релаксації τ носіїв по імпульсу. Як було зазначено раніше, формула Друде несправедлива для тих аморфних напівпровідників, в яких значення τ дуже малі.

Ми припускаємо, що зростання коефіцієнта поглинання із збільшенням енергії фотона, показане на рис. 12.21, відбувається завдяки збільшенню густини кінцевих станів. Тоді

$$\sigma(\omega) = \frac{2\pi^3 e^2 \hbar^3 \alpha}{m^2} \int_E^\infty N(E - \hbar\omega) N(E) [f(E - \hbar\omega) - f(E)] \frac{dE}{\hbar\omega}. \quad (12.29)$$

Оскільки $f(E) = \exp\left[-\frac{(E-E_F)}{kT}\right]$ і $N(E) = N(E_C) \frac{(E-E_A)}{\Delta E}$, то максимальне значення функції $f(E)N(E)$ досягається при $E = E_A + kT$.

Таким чином

$$\sigma(\omega) = \frac{2\pi^3 e^2 \hbar^3 \alpha}{n^2} \left[\frac{N(E_C)}{\Delta E} \right]^2 \frac{kT(kT+h\omega)}{h\omega} \int_{E_A}^\infty [f(E - h\omega) - f(E)] dE \quad (12.30)$$

Ця формула при $h\omega > kT$ набуває вигляду

$$\sigma(\omega) = \sigma_0 \left(\frac{kT}{\Delta E}\right)^2 \exp\left[-\frac{(E_A - E_F)}{kT}\right] \exp\left(\frac{h\omega}{kT}\right) \quad (12.31)$$

де

$$\sigma_0 = \frac{2\pi^3 e^2 \hbar^3 \alpha}{m^2} [N(E_C)]^2 \quad (12.32)$$

З виразу (12.31) випливає, що коефіцієнт поглинання є пропорційним електропровідності на постійному струмі і експоненціально зростає із збільшенням енергії фотона. Припущення, зроблені при виведенні цієї формули, полягають у тому, що густина станів є лінійною функцією енергії і що матричний елемент переходу з локалізованого стану на дні зони в поширені стани, розташовані в зоні при великих енергіях, не залежить від енергії, а його значення визначається за формулою (12.28). Подібний вираз для α було отримано в роботі [64].

Аналогічні властивості спостерігалися в твердих стеклах складу $As_2(Se,Te)_3$. У всіх випадках провідність на частоті близько $7 \cdot 10^{14} \text{с}^{-1}$ виявилася приблизно в 20 разів більша, ніж електропровідність на постійному струмі. В роботі [65] були отримані подібні результати для системи $Tl_2SeAs_2Te_3$.

12.13. Фононне поглинання

Узагальнення результатів, що стосуються впливу неупорядкованості речовини на його коливний спектр, представляє складну задачу, оскільки кількість досліджень оптичних властивостей аморфних напівпровідників в інфрачервоній області спектру мала. Але можна відзначити наступні особливості:

а) у речовинах, побудованих з молекул, не відбувається суттєвих якісних змін спектра поглинання, коли матеріал переходить з кристалічного стану в аморфний. В аморфному селені спектр поглинання майже у всіх деталях співпадає зі спектром моноклінного селену, оскільки він пов'язаний з коливними модами молекул Se_8 .

б) В As_2Se_3 і аналогічних халькогенідних сплавах при переході в аморфний стан зберігаються основні особливості коливного спектру, але зникає тонка структура (рис. 12.23).

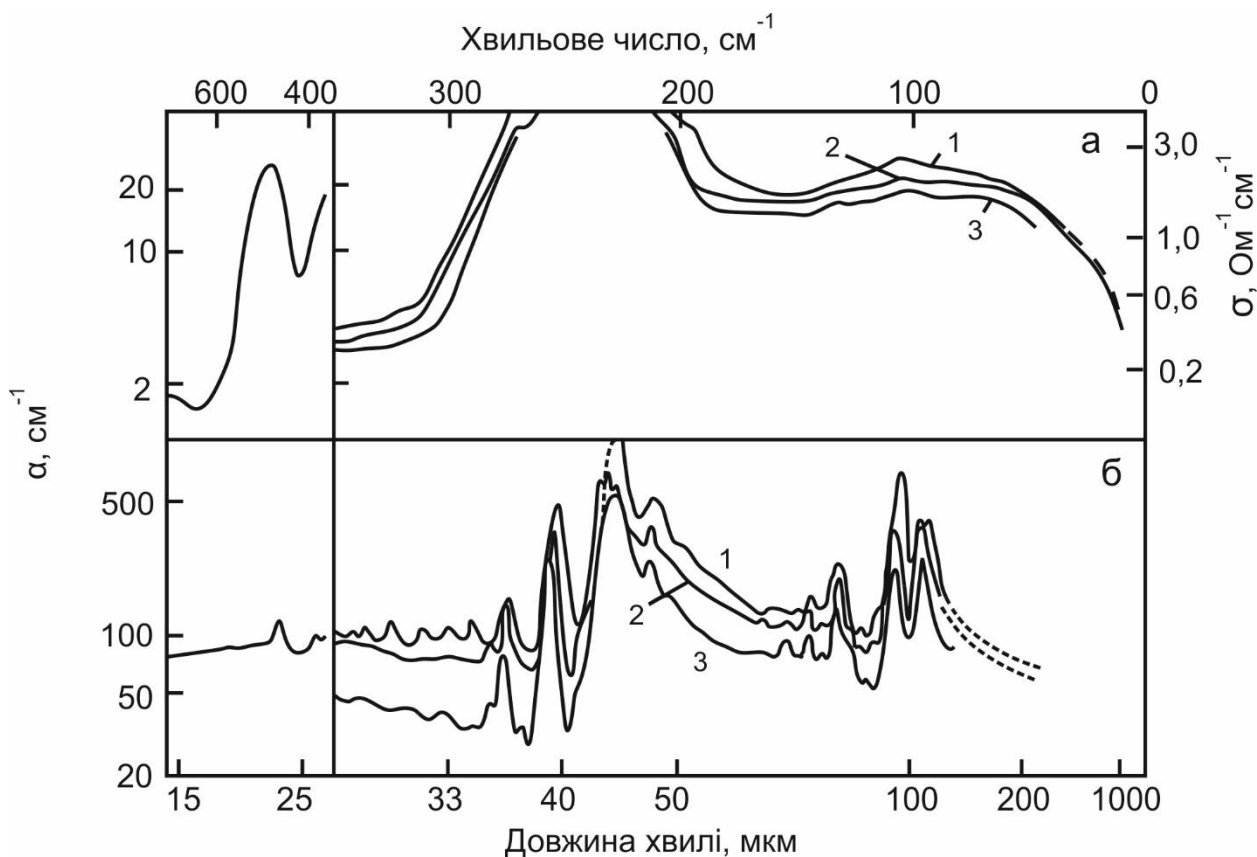


Рис. 12.23. Коливні спектри аморфного (а) і кристалічного (б) As_2Se_3 при різних температурах [66].
1 — при 290 К; 2 – при 90 К; 3 – при 10 К.

в) В $CdGeAs_2$, а також в інших матеріалах із переважно ковалентним зв'язком, в аморфній фазі відсутні коливні смуги, характерні для кристала. Це обумовлено уширенням внаслідок статистичного розкиду частот осциляторів.

Дослідження раманівських спектрів селену також показує, що молекулярні коливання зберігаються незмінними при переході у неупорядкований стан. В германію та кремнію також спостерігається значна подібність раманівських спектрів кристалічної і аморфної фаз.

Спектри поглинання аморфного SiO_2 і аналогічних йому стекол в далекій інфрачервоній області вивчалися в роботах [67-70] були розраховані коливні спектри ряду неупорядкованих структур і було показано важливу роль локальних коливань.

12.14. Фотолюмінесценція некристалічних твердих тіл

Дефектні центри в некристалічних твердих тілах набагато сильніше проявляються в спектрах фотолюмінесценції, ніж в розглянутих вище спектрах поглинання. Фотолюмінесценція спостерігається при опроміненні світлом з області краю поглинання. Причому максимум спектра збудження відповідає $\alpha \sim 100 \text{ см}^{-1}$. Поява максимуму пов'язана, ймовірно, з малими глибинами проникнення збуджуючого випромінювання при великих коефіцієнтах поглинання. Характерно, що сам спектр випромінювання розташований при набагато менших частотах - при енергіях, що відповідають приблизно половині оптичної ширини забороненої зони, тобто має місце сильний стоксовий зсув.

Така фотолюмінесценція характерна для аморфних напівпровідників з від'ємною кореляційною енергією. Вона не спостерігається в $a\text{-Si}$ і $a\text{-Ge}$. В той же час в шарах $a\text{-Si:H}$, отриманих розкладом сілану в тліючому розряді, тобто в умовах, коли оборвані зв'язки кремнію «залікуються» воднем, можна спостерігати подібну з описаною вище смугу люмінесценції.

На рис. 12.24 наведені типові спектри фотолюмінесценції на прикладі Se та As_2Se_3 .

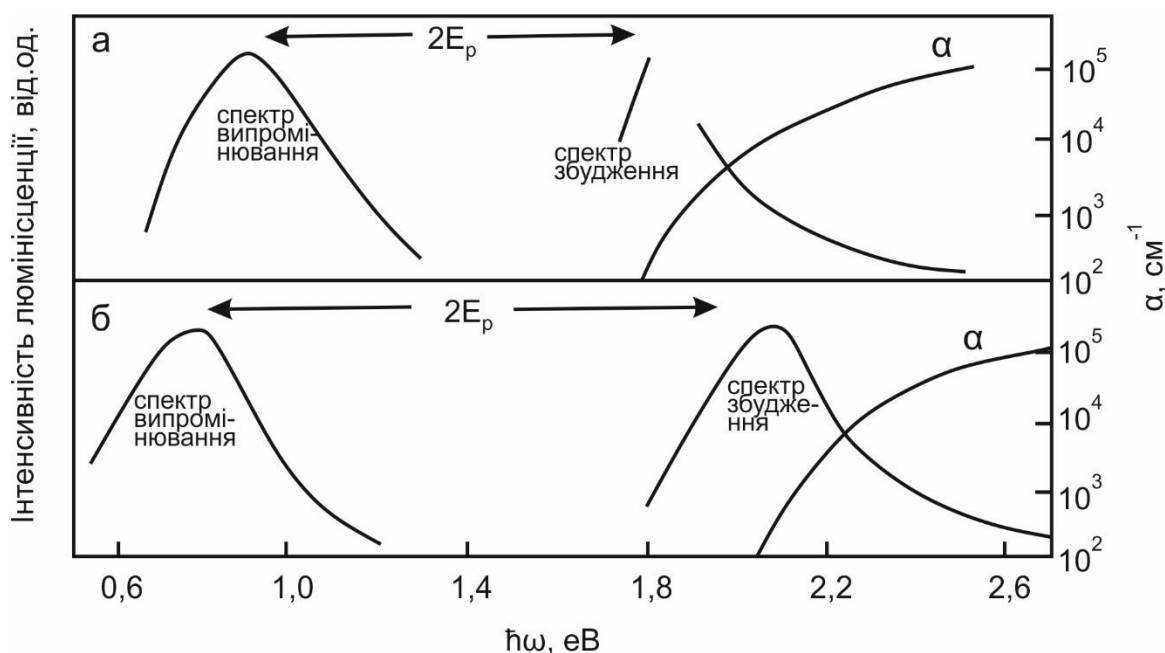


Рис. 12.24. Спектр фотолюмінесценції, спектр збудження фотолюмінесценції і коефіцієнт поглинання α для склоподібних As_2Se_3 (а) і Se (б) [2]

12.15. П'єзооптичний ефект (фотопружність)

Відмітною особливістю склоподібного стану є те, що тверді стекла, подібно рідинам, є ізотропними. З іншого боку, внаслідок відмінностей в пружних постійних стеклах в залежності від напрямку поширення пружних хвиль відносно напрямку зміщення частинок, слід очікувати, що під дією механічних сил оптична ізотропія буде порушуватись. Дійсно, в роботі [26] повідомлялось про виникнення двопроменезаломлення в орієнтованому розплаві $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$.

Як відомо, залежність характеристик поширення світла в середовищі (ізотропному чи анізотропному) від напрямку описується індикатрисою. На рис. 12.25 представлена індикатриса для початково оптично ізотропного середовища, в якому під дією одновісного стиску чи розтягування сферична симетрія змінюється на обертальний еліпсоїд. В результаті появи оптичної вісі світловий промінь, падаючий перпендикулярно напрямку зовнішньої

механічної сили, розділяється на два променя: звичайний і незвичайний, причому останній коливається в площині, перпендикулярно напрямку сили. В цьому випадку при повороті аналізатора періодично з'являються ділянки з більшим чи меншим пропусканням.

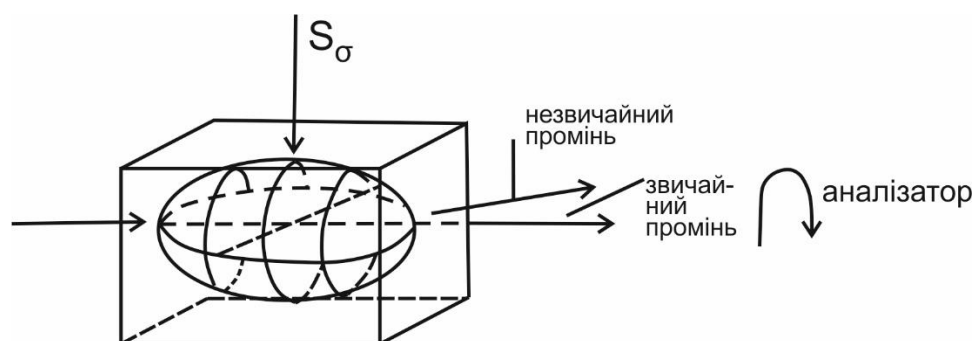


Рис. 12.25. Індикатриса ізо­тропного оптичного середовища, що знаходиться під зовнішньою механічною напругою

Різниця ходу променів виражається через різницю показників заломлення в напрямку, паралельному і перпендикулярному оптичній вісі, і пов'язана з величиною деформуючої на­пруги наступним чином:

$$\begin{aligned} \Delta n_{\parallel} &= n_{\parallel} - n = c_1 S_{\sigma} \\ \Delta n_{\perp} &= n_{\perp} - n = c_2 S_{\sigma} \\ n_{\parallel} - n_{\perp} &= (c_1 - c_2) S_{\sigma} = B S_{\sigma} \end{aligned} \quad (12.33)$$

де c_1 і c_2 - пружнооптичні коефіцієнти, а B – пружнооптична стала, яка вимірюється в ТПа^{-1} ($1\text{ТПа}^{-1} = 0,981 \frac{\text{см}^2}{\text{кгс}} = 1$ брюстер). Оскільки B визначається як різниця $(c_1 - c_2)$, то навіть при значенні $B \approx 0$, коефіцієнти c_1 і c_2 , а отже, Δn_{\parallel} і Δn_{\perp} можуть приймати великі значення.

В стеклах з тривимірною структурою одновісна деформація завжди призводить до більшого зростання оптичної густини в напрямку стиску. З цього випливає $n_{\parallel} > n_{\perp}$, тобто $B > 0$.

В стеклах з двовимірною чи одновимірною структурою цей ефект значно компенсується за рахунок відповідної орієнтації

структурних груп ближнього порядку, що призводить до $n_{\parallel} < n_{\perp}$, тобто $B < 0$.

Зменшення B при збільшенні поляризованості атомів, що утворюють скло, можна пояснити тим, що при зменшенні енергії зв'язку пружна деформація сильніше позначається на зміні кутів, ніж на зміні відстані. Це призводить до найбільшої зміни оптичної густини в напрямку, перпендикулярному до осі деформації.

У відповідності з цими уявленнями силікатні стекла з високим ступенем ув'язаності структури мають великі додатні значення B .

Дані по фотопружності кристалів підтверджують розглянуту вище структурну інтерпретацію явища. Як видно із табл. 12.1 в кубічних кристалах Si і Ge, так само як і в стеклах з трьохвимірною структурою, величина B - додатня.

Таблиця 12.1. Фотопружність склоподібних і кристалічних речовин [2]

Скло	$B, \text{ТПа}^{-1}$	Δn	Кристал	$B, \text{ТПа}^{-1}$	Δn
GeS_2	+22,1	$+2,2 \cdot 10^{-5}$	Si	+11,8	$1,2 \cdot 10^{-5}$
Ge_2S_2	+22,0	$+2,1 \cdot 10^{-5}$	Ge	+24,5	$2,4 \cdot 10^{-5}$
Ge_2S_3	+8,5	$+0,9 \cdot 10^{-5}$	ZnS		+0,02
SiO_2	+3,5	$+0,35 \cdot 10^{-5}$	CdS		+0,03
Полістирол	+6,7		Триг. Se		+1,04
As_2S_3	-7,8	$-0,8 \cdot 10^{-5}$	MoS_2		-2,3
As_2Se_3	-39,4	$-3,9 \cdot 10^{-5}$	Графіт		-0,5
Se	-30,4	$-3,0 \cdot 10^{-5}$	FeCO_2		-0,24
$(\text{Ge}_2\text{Se}_3) - (\text{Sb}_2\text{S}_3)_2$	0	0	CaCO_3		-0,17

CdS і тригональний селен є анізотропними кристалами і ефект Δn на три порядки вищий, ніж у попередньому випадку, хоча величина B ще додатня.

В кристалах із шароватою структурою, в яких анізотропія ще сильніша, з'являються від'ємні значення V .

12.16. Фотоіндуковані структурні перетворення в стеклах

Електронне збудження стекол, як нерівноважених систем з високою концентрацією заморожених дефектів, може призвести до протікання в них фотохімічних реакцій, які, в свою чергу, можуть викликати, незворотні чи зворотні зміни структури і властивостей. До ефектів такого роду відноситься соляризація – потемніння скла при інтенсивному сонячному засвіченні.

Фотохромні стекла з різноманітними властивостями отримують шляхом введення домішок галогенідів срібла, міді чи кадмію, молібдату чи вольфраму срібла. Практичний інтерес представляють:

по-перше, стекла, які швидко темніють, але потім швидко відновлюють свою прозорість (світлозахисні пластини та окуляри, модулятори світла),

по-друге, фотохромні стекла для оптичного запису інформації.

На параметри таких стекол (квантовий вихід, контрастність, стала часу, яка відповідає збільшенню або зменшенню пропускання в два рази) можна ефективно впливати зміною складу скла або наданням йому певної структури шляхом, наприклад, спрямованого виділення мікрофаз. Поліхромні стекла дозволяють отримувати видиме зображення розподілу температур в досліджуваному об'єкті [71].

В результаті фотохімічних реакцій можуть з'являтися субмікроскопічні виділення металів (наприклад, срібла), які служать центрами кристалізації. Гетерогенні мікрообласті, які утворюються, швидше розчиняються у травнику, ніж неопромінені ділянки скла. Таким чином отримують фотоформи з високою роздільною здатністю.

В халькогенідних стеклах фотоіндукована зміна властивостей відбувається і без фотохромних домішок. Це пов'язано, очевидно, з

тим фактом, що порівняно мала енергія хімічних зв'язків в таких стеклах полегшує протікання фотохімічних реакцій і фотоструктурних перетворень.

Це відноситься, зокрема, і до фотокристалізації: в халькогенідних стеклах з меншою, ніж в оксидних, енергією активації кристалізації фотокристалізація відбувається навіть без додаткового нагріву.

12.17. Фотоіндуковані зміни краю поглинання і показника заломлення в халькогенідних стеклах

В експериментах, пов'язаних з опроміненням халькогенідних стекол інтенсивним світлом з області краю поглинання, слід звертати увагу на можливість процесів окислення та гідролізу [71, 72]. Відповідні дослідження зазвичай виконуються у високому вакуумі на плівках товщиною декілька мікрметрів, які отримують термічним випаровуванням в вакуумі чи катодним розпиленням і попередньо відпалюють при температурах поблизу T_g .

При опроміненні халькогенідних плівок спостерігається зсув в довгохвильову область, причому тим більший, чим нижча температура, при якій здійснюється опромінення [32,72 – 74]. Для As_2S_3 при 14 К була досягнена величина зсуву - 0,2 еВ. Ефект фотопотемніння є зворотним. На рис. 12.26 показано зворотні фотоструктурні перетворення в плівках As_2S_3 . Як видно з рис. 12.26,а відпал при температурах близько T_g призводить до відновлення вихідного спектру поглинання. Зворотність фотоструктурних перетворень підтверджується дослідженнями методом рентгенівської дифракції (рис. 12.26,б).

Зсув краю поглинання супроводжується зміною показника заломлення, що представляє інтерес для голографічного запису і зберігання інформації [75]. Слід зазначити, що фотопотемніння в As_2S_3 , супроводжується також зворотним збільшенням об'єму приблизно на 0,4%, причому в плівках As_4Se_5Ge , навпаки,

спостерігається зменшення об'єму при опроміненні, приблизно на 0,2% [78].

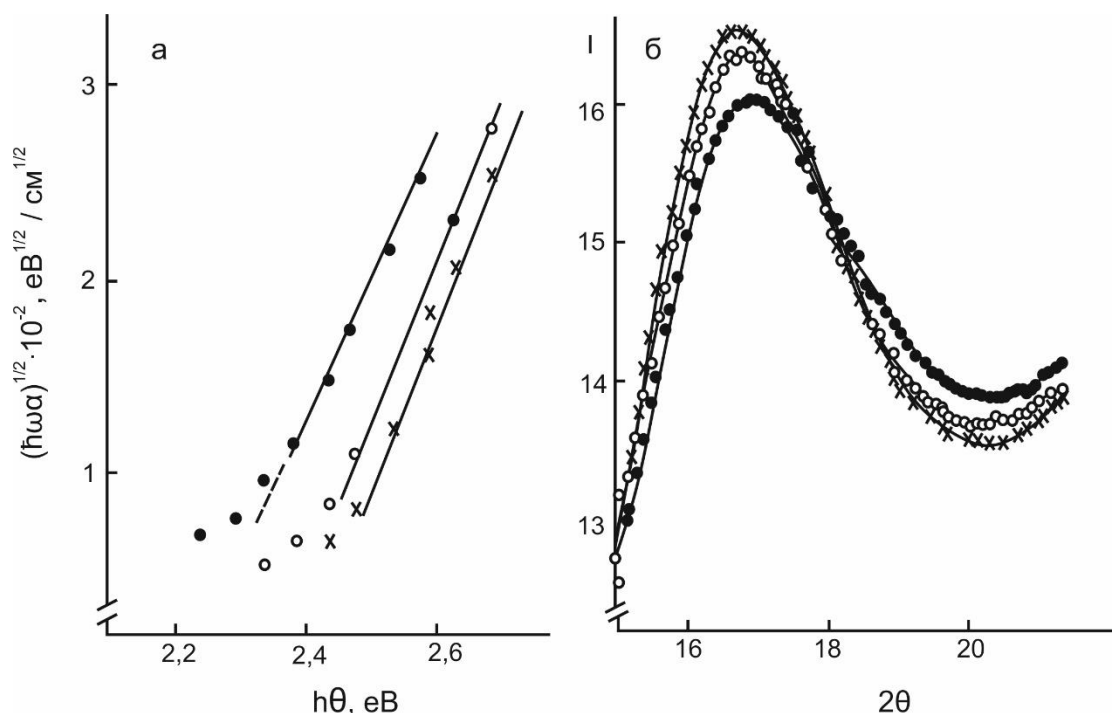


Рис. 12.26. Зворотні фотоструктурні перетворення в плівках As_2S_3 [76].

а – зсув краю поглинання; б – крива рентгенівської дифракції

Ефект потемніння не слід плутати з фотонаведеним поглинанням. Останнє спостерігається тільки при тривалому опроміненні при 14 К, характеризується збільшення поглинання між смугою люмінесценції і краєм поглинання, і пов'язано, очевидно, з нерівноважним заповненням дефектних станів в середині щілини рухливості.

12.18. Фотокристалізація

Можна очікувати, що аморфні шари, які кристалізуються при нагріві близько температури скловання, здатні кристалізуватися при дії світла за рахунок локального нагріву, тобто в результаті безвипромінювальної дисипації енергії. Що стосується теплової дії

світла то встановлено, що після дії короткого імпульсу світла з крутим заднім фронтом на попередньо закристалізовану евтектику GeTe/Te матеріал може перейти в склоподібний стан.

Встановлено, що швидкість кристалізації визначається концентрацією носіїв заряду. Докази того, що електронний вклад виявляється суттєвим при кристалізації наведені в роботах [77–79].

Фотокристалізацію можна провести в умовах, коли розмір кристалічних мікрообластей забезпечує густину запису 500 ліній на міліметр. Відмінність цих областей за коефіцієнтом поглинання і показником заломлення від склоподібної матриці забезпечує оптичний запис інформації, яку зтирають за допомогою лазерних імпульсів відповідної довжини хвилі і інтенсивності з достатньо крупним заднім фронтом. Описаний принцип запису і зтирання інформації був запатентований [24, 80].

ЛИТЕРАТУРА

1. Таус J., Mater. Res. Bull., 5, 721 (1970).
2. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М.: Мир, 1986.
3. Аморфные полупроводники / Под ред. М. Бродски. – М.: Мир, 1982.
4. Bergmann L., Schaffer Cl., Lehrbuch der Experimentalphysik, Bd. III, Optik, Atomphysik, 1. Teil, Wellenoptik, W. De Gruyter (ed.), Berlin, 1962.
5. Vasko A., Infrnred Radiation, ILIFFH Books ltd., London, SNTI.-Publishers of Technical literature, Prague, 1968.
6. Heitmann W., Appl. Optics, 15, 256 (1976); 14, 3047 (1975).
7. Pinnow D. A., Rich T. C., Appl. Optics, 12, 984 (1973).
8. Rosencwaig A., Opt. Comm., 7, 305 (1973); Phys. Today, 28, 23 (1975).
9. Skolnik L., Hordvik A., Kahan A., Appl. Phys. Lett., 23, 477 (1973).
10. Hordvik A., Appl. Optics, 16, 2827 (1977).
11. Neuroth N., Silikat Journal (1978), Heft 6, Schott-Sonderdruck.
12. Conradi L, Kapron F. P., Dymant J. C., IEEE Trans. Electron Devices, 25, 180 (1978).
13. Zembutsu S., Fukunishi S, Appl. Optics, 17, 1953 (1978); 18, 393 (1979).
14. Moss T.S. Optical Properties of Semiconductors, Butterworth Public Ltd., 1959
15. Kortüm G., Reflexionsspektroskopie, Grundlagen, Methoden, Anwendungen, Springer-Verlag, Berlin, 1969.
16. Strom U., Taylor P. C., Phys. Rev., B 16, 5512 (1977).
17. Treacy D., Taylor P. C, Optical Properties of Highly Transparent Solids, S. S. Mitra, B. Bendow (eds.), Plenum Publ. Corp., 1975, p. 261.

18. Hass M., Bendow B., *Appl. Optics*, 16, 2882 (1977).
19. Moynihan C.T., Macedo P.B., Maklad M. S., Mohr R. K., Howard R. E., *J. Non-Cryst. Solids*, 17, 369 (1975).
20. Ma D. S., Danielson P. S., Moynihan C.T., *J. Non-Cryst. Solids*, 37, 181 (1980).
21. Savage J. A., Nielsen S., *Infrared Phys.*, 5, 195 (1965).
22. Kettlewell B. R., Kinsman B. E., Wilson A. R., Pitt A. M., Webber P. J., *J. Mater. Sci.*, 12, 451 (1977).
23. Данилов А. В., Мюллер Р. Л., *Ж. прикл. химии*, 1962, т. 35, с. 2012.
24. Ovshinsky S. R., патент ГДР 85100 (1969).
25. Hilton A. R., *J. Non-Cryst. Solids*, 2, 28 (1970).
26. Pohl K. D., Bruckner R., *Phys. Chem. Glass.*, 23, 23 (1982).
27. Smith G. P., *Glass Technol.*, 20, 149 (1979).
28. Shevchik N. J., Cardona M., Tegeda J., *Phys. Rev, B* 8, 2833 (1973).
29. Stuke J., *J. Non-Cryst. Solids*, 4, 1 (1977).
30. Feltz A., Scirrmeister F., Kahnt H., *J. Non-Cryst. Solids*, 35, 36, 865 (1980).
31. Tuihisi S., Roberts G. G., Keezer R. C., Drews R. E., *Phys. Rev.*, 177, 1043 (1969).
32. Perrin J., Solomon I., *J. Non-Cryst. Solids*, 37, 407 (1980).
33. Мотт Н., Дэвис Э. *Электронные процессы в некристаллических материалах.* – М.: Мир, 1974.
34. Stuke J., *Journ; non-cryst. Solids*, 4, 1 (1970).
35. Tauc J., Menth A., *J, Non-Crvst. Solids*, 8-10, 569 (1972).
36. Lanyon H, P. D., *Phys. Rev.*, 130, 134 (1963).

37. Тауц Я., Оптические свойства полупроводников, изд-во «Мир», 1967.
38. Dow J. D., Redfield D., Phys. Rev., B1, 3358 (1970).
39. Dexter D. L., Phys. Rev. Lett., 19, 1383 (1967).
40. Redfield D., Phys. Rev., 130, 916 (1963).
41. Bonch-Bruевич V. L., Phys. Stał Solidi, 42, 35 (1970).
42. Lukes T., Somaratna K. T. S., Journ. non-cryst. Solids, 4, 452 (1970).
43. Афронович М. А., Редфильд Д., Труды 9-й Международной конференции по физике полупроводников, Москва, изд-во «Наука», 1968, с. 98.
44. Hopfield J. J., Comments Solid St. Phys., 1, 16 (1968).
45. Toyozawa Y., Journ. phys. Soc. Japan, 17, 986 (1962).
46. Toyozawa Y., Tech. Rep. Inst. Solid St. Phys. (Univ. Tokyo), A, no. 119 (1964).
47. Roberts G. G., Tutihasi S., Keezer R. C., Phys. Rev., 166, 637 (1968).
48. Stuke J., Journ; non-cryst. Solids, 4, 1 (1970).
49. Tauc J., Mater. Res. Bull., 5, 721 (1970).
50. Tauc J. Optical Properties of Solids North-Holland, Amsterdam, 1970.
51. Kosek F., Tauc J., Czech. J. Phys., B 20, 94 (1970).
52. Feinleib J., De Deufville J., Moss S. C., Ovshinsky S. R., Appl. Phys. Lett., 18, 254 (1971).
53. Spicer W. E., Donovan T. M., Journ. non-cryst. Solids, 2, 66 (1970).
54. Phillips J. C., Solid St. Phys., 18, 56 (1966).
55. Herman F. van Dyke J. P., Phys. Rev. Lett., 21, 1575 (1968).

56. Phillips J. C., Proceedings of the 10th international coherence on the physics of semiconductors, Cambridge, Massachusetts (eds. S. P. Keller, J. C. Hensel, and F. Stern). United States Atomic Energy Commission, 1970, p. 22.

57. Penn D. R., Phys.Rev.,128,468, 1967.

58. 122. Banyai L., Physique des semiconducteurs (ed. M. Hulin), Paris, 1964, p. 417

59. Cordana M., Gudat W., Sonntag B., Yu P. Y., Proceedings of the 10th International conference on the physics of semiconductors, Cambridge, Massachusetts (ods. S. P. Koller, J. C. Honsel and F. Stern). United States Atomic Energy Commission, 1970, p. 209.

60. Коломиец Б. Т., Мазец Т. Ф., Эфендиев Ш. М., Андриеш А. М., Journ. non-cryst. Solids, 4, 45 (1970).

61. Weiser G., Stuke J., Phys. Stat. Solidi, 35, 747 (1960).

62. Кардона, Модуляционная спектроскопия, - М.:Мир, 1972

63. Edmond J. T., Br. Journ. Appl. Phys., 17, 979 (1966).

64. Hindley N. K., Journ. non-cryst. Solids, 5, 17, 31 (1970).

65. Bishop S. G., Taylor P. C., Mitchell D. L., Slack L., Journ. non-cryst. Solids, 5, 351 (1971).

66. Austtn I. G., Garbett E. S., Phil. Mag., 23, 17 (1971). 132.

67. Stolen R.H. Phesics and Chemistry of Glasses, 11,83 (1970)

68. Wong P. T. T., Whalley E., Disc. Farad. Soc., № 50, 94 (1971).

69. Bell R. J., Bird N. F., Dean P., Journ. Phys. C: Solid St. Phys., 1, 299, 1968.

70. Bell R. J., Dean P., Disc. Farad. Soc., № 50, 55 (1970).

71. Berkes J. S., Short J. M., Johnson K. J., Proc. 5th Int. Conf. Amorph. Liquid Semicond., Garmisch-Partenkirchen 1973, Taylor-Francis, London, 1974, p. 117.

72. Berkes J. S., Ing S. W., Hillegas W. J., J. Appl. Phys., 42, 4908 (1971).
73. Tanaka K., Appl. Phys. Lett., 26, 243 (1975).
74. Tanaka K., in: Fundamental Physics of Amorphous Semiconductors, F. Yonezawa (ed.), Springer-Verlag, 1981.
75. Keneman S. A., Appl. Phys. Lett., 19, 207 (1971).
76. Tanaka K., AIP Conf. Proc., № 31, 148 (1976).
77. Feinleib J., De Deufville J., Moss S. C., Ovshinsky S. R., Appl. Phys. Lett., 18, 254 (1971).
78. Ovshinsky S. R., Fritzsche H., Metallurg. Transact., 2, 641 (1971) IEEE Transact. Electron. Devices, 20, 91 (1973).
79. Ovshinsky S. R., Klose P. H., J. Non-Cryst. Solids, 8—10, 892 (1972).
80. Leiga A. G., J. Appl. Phys., 39, 2149 (1968); J. Opt. Soc., Am., 58, 880, 1441 (1968).