

Министерство образования и науки, молодежи и спорта Украины  
Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

В. К. Милославский, Л. А. Агеев

## **СПЕКТРОСКОПИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА**

Учебное пособие  
для студентов старших курсов,  
аспирантов и научных работников

Харьков – 2013

УДК 535.34  
ББК  
М 60

**Рецензенты:**

**Малюкин Ю. В.** – доктор физико-математических наук, профессор, заместитель директора по науке института скантационных материалов НАН Украины.

**Шульга С. Н.** – доктор физико-математических наук, профессор, декан радиофизического факультета Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина.

*Утверждено к печати решением Ученого совета  
Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина  
(Протокол № 3 от 24.02.2012 г.)*

**Милославский В.К.**

М 60 Спектроскопия твердого тела: учебное пособие для студентов старших курсов, аспирантов и научных работников / В. К. Милославский, Л. А. Агеев. – Х.: ХНУ В.Н. Каразина, 2013. – 276 с.

ISBN 978-966-623-760-9

В учебном пособии изложены основные положения теории оптических спектров твердых тел и экспериментальные методы их исследования. Показаны трудности в анализе спектров поглощения кристаллов и их преодоление. Для классификации спектров и правил отбора при оптических переходах привлечена теория групп и их неприводимых представлений. В пособии приведены иллюстративный материал, демонстрирующий спектры наиболее изученных металлов, полупроводников и диэлектриков и приведен их анализ. Введены также главы, посвященные современным исследованиям спектров наноструктур и двух- и одномерных кристаллов.

Главы пособия сопровождаются вопросами и заданиями для самостоятельной работы студентов.

Пособие предназначено для студентов старших курсов физических факультетов университетов, аспирантов и научных работников заданного профиля.

**УДК 535.34  
ББК**

ISBN 978-966-623-760-9

© Харьковский национальный университет  
имени В. Н. Каразина, 2013

© Милославский В. К., Агеев Л. А., 2013

© Будник О. В., макет обложки, 2013

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	6
I. СТРУКТУРА И СИЛЫ СВЯЗИ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ.....	7
1.1. Структура твердых тел.....	7
1.2. Силы связи в твердых телах.....	8
Литература к главе I.....	14
II. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СПЕКТРЫ МЕТАЛЛОВ .....	16
2.1. Оптические спектры металлов и теория Друде.....	16
2.2. Твердотельная плазма в металлах.....	21
2.3. Поверхностные плазменные волны .....	24
2.4. Колебания плазмы в малых металлических частицах и их оптическое проявление .....	30
2.5. Методы измерения оптических констант.....	35
Вопросы и задания к главе II.....	41
Литература к главе II .....	41
III. КОЛЕБАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ И ИХ СОБСТВЕННЫЕ ЧАСТОТЫ.....	44
3.1. Колебания периодических линейных цепочек.....	44
3.2. Колебания сложной кристаллической решетки.....	49
Вопросы и задания к главе III.....	56
Литература к главе III.....	56
IV. ТЕОРИЯ ГРУПП И СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ.....	57
4.1. Основы абстрактной теории групп.....	57
4.1.1. Введение. Определение группы .....	57
4.1.2. Классы самосопряженных элементов.....	58
4.1.3. Разбиение группы по подгруппе в левые и правые классы .....	59
4.1.4. Изоморфные и гомоморфные группы .....	60
4.2. Представления конечных групп .....	61
4.2.1. Понятие о представлении групп. Базис представлений.....	61
4.2.2. Переход к новому базису. Преобразование подобия.....	62
4.2.3. Приводимые и неприводимые представления группы.....	63
4.2.4. Основные свойства неприводимых представлений .....	64
4.2.5. Характеристики представления группы .....	64
4.3. Симметрия кристаллов и соответствующие им группы .....	67
4.3.1. Пространственная группа симметрии .....	67
4.4. Неприводимые представления пространственных групп.....	71
4.4.1. Группа трансляции и её неприводимые представления.....	71
4.4.2. Первая зона Бриллюэна и её построение.....	74
4.4.3. Неприводимые представления пространственной группы.....	76
4.4.4. Группа волнового вектора и её неприводимые представления.....	77
4.4.5. Нормальные координаты и теорема Вигнера.....	79
4.5. Теоретико-групповой анализ колебаний кристаллов и молекул .....	81

4.5.1. <i>Общий подход. Анализ колебаний молекул</i> .....	81
4.5.2. <i>Анализ колебаний кристаллов. Метод обобщенных координат</i> .....	83
<i>Вопросы и задания к главе IV</i> .....	89
<i>Литература к главе IV</i> .....	89
<b>V. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СВЕТА С КОЛЕБАНИЯМИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ</b> .....	91
5.1. Введение .....	91
5.1.1. <i>Спектры поглощения и условия их возникновения</i> .....	91
5.1.2. <i>Спектры комбинационного рассеяния света. Правила отбора</i> .....	94
5.2. Однофононные спектры отражения и КРС первого порядка .....	97
5.2.1. <i>Основные уравнения возбуждения фундаментальных колебаний</i> .....	97
5.2.2. <i>Понятие о поляритонах колеблющейся решетки</i> .....	98
5.2.3. <i>Форма фундаментальных полос отражения. Теория и эксперимент. Влияние ангармоничности колебаний на форму полос</i> .....	101
5.2.4. <i>Комбинационное рассеяние света. Эксперимент и понятие о внешних и внутренних колебаниях</i> .....	105
5.3 Инфракрасные спектры, связанные с колебаниями высшего порядка .....	108
5.3.1. <i>Основные положения. Поляризация высшего порядка</i> .....	108
5.3.2. <i>Двух- и трехфононное поглощение. Эксперимент и его обсуждение</i> .....	111
<i>Вопросы и задания к главе V</i> .....	114
<i>Литература к главе V</i> .....	114
<b>VI. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР ЭЛЕКТРОНОВ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ</b> ..	115
6.1. <i>Общий подход к нахождению энергетического спектра</i> .....	115
6.2. <i>Адиабатическое приближение</i> .....	116
6.3. <i>Одноэлектронное приближение</i> .....	117
6.4. <i>Метод Хартри – Фока</i> .....	118
6.5. <i>Учет симметрии кристаллов в одноэлектронном уравнении Шредингера</i> .....	120
6.6. <i>Электронный спектр металлов. Квантовая теория Зоммерфельда</i> .....	121
6.7. <i>Электронный спектр в приближении почти свободных электронов</i> .....	124
6.8. <i>Электронный спектр в полупроводниках и диэлектриках</i> .....	130
6.9. <i>Скорость и ускорение электронов в кристаллах. Понятие об эффективной массе электронов</i> .....	132
6.10. <i><math>\vec{k}\vec{r}</math> - метод расчета уровней энергии в полупроводниках</i> .....	138
6.11. <i>Метод сильной связи</i> .....	141
6.12. <i>Плотность состояний в разрешенных зонах и заполнение зон электронами</i> .....	149
6.13. <i>Спинорбитальное взаимодействие и двойная группа симметрии</i> .....	153
<i>Вопросы и задания к главе VI</i> .....	158
<i>Литература к главе VI</i> .....	159

<b>VII. ЭЛЕКТРОННЫЙ СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ И ДИЭЛЕКТРИКАХ И ВЛИЯНИЕ НА СПЕКТР ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ.....</b>	<b>160</b>
7.1. Междузонное поглощение света.....	160
7.2. Влияние давления и температуры на электронные спектры в кристаллах.....	170
7.3. Влияние однородного электрического поля на электронный спектр полупроводников.....	174
7.4. Влияние магнитного поля на электронный спектр полупроводников и магнитооптические эффекты.....	180
7.5. Электронный спектр и оптические свойства графена и графита.....	192
Вопросы и задания к главе VII.....	203
Литература к главе VII.....	204
<b>VIII. ЭКСИТОНЫ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ И ДИЭЛЕКТРИКАХ.....</b>	<b>207</b>
8.1. Общие соображения.....	207
8.2. Экситоны Френкеля.....	208
8.3. Давыдовское расщепление.....	212
8.4. Экситоны Ваннье – Мотта.....	215
8.5. Экситоны в полупроводниках.....	219
8.6. Теория Эллиотта экситонных спектров поглощения.....	223
8.7. Экситоны в щелочно галоидных кристаллах.....	227
8.8. Экситоны в анизотропных кристаллах.....	228
8.9. Влияние внешних воздействий на экситоны в полупроводниках и диэлектриках.....	234
Вопросы и задания к главе VIII.....	242
Литература к главе VIII.....	243
<b>IX. ЭЛЕКТРОННЫЙ СПЕКТР ПРИМЕСЕЙ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ.....</b>	<b>246</b>
9.1. Общие замечания.....	246
9.2. Доноры и акцепторы в полупроводниках и их электронный спектр.....	246
9.3. Электрические и оптические свойства полупроводников с мелкими примесями.....	252
9.4. F- центры в щелочно-галоидных кристаллах и их спектры.....	260
9.5. Спектры ионов переходных металлов и редкоземельных элементов в диэлектриках.....	264
Вопросы и задания к главе IX.....	271
Литература к главе IX.....	272

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В учебном пособии представлено содержание курса лекций по спектроскопии кристаллов, прочитанных студентам 4 и 5 курсов на кафедре физической оптики и, по некоторым разделам, всем студентам магистрам физического факультета ХНУ им. В. Н. Каразина. Для усвоения этого курса требуется знание студентами основ кристаллографии, электродинамики сплошных сред и квантовой механики, а также основ атомной и молекулярной спектроскопии. Соответствующие этим разделам физики, общие и специальные лекции читаются на факультете и кафедре.

Необходимость издания этого курса диктуется целым рядом причин. Во-первых, многие учебники по оптическим свойствам и спектроскопии твердого тела были написаны и изданы во второй половине двадцатого века и не содержат сведений по теории и экспериментальным достижениям последнего времени. Во-вторых, ряд учебников и учебных пособий посвящены отдельным аспектам твердотельной спектроскопии: либо оптическим спектрам, связанным с динамикой кристаллической решетки, либо электронным спектрам. Современные учебные пособия и монографии по спектрам твердых тел появляются за рубежом, но до сих пор не переведены на русский или украинский языки. В-третьих, спектры твердых тел дают большую информацию об уровнях энергии электронов и о собственных частотах колебаний кристаллов. Эта информация необходима при разработке и конструировании новых приборов в микро- и оптоэлектронике. Обзор современной литературы по полупроводниковой и лазерной технологии указывает на широкое использование твердых тел при создании микропроцессоров, интегральных схем, лазеров и светодиодов. Без знания физических, в том числе оптических и электрических свойств твердых тел, создать новые приборы на их основе не представляется возможным.

Из-за ограниченного числа часов, отведенных на чтение курсов, не все аспекты спектроскопии твердых тел изложены в пособии. Так как лекции читаются студентам, специализирующимся на экспериментальной оптике и спектроскопии, в пособии опущено изложение многих теоретических методов расчета электронных зон, и из них излагаются только важнейшие. С другой стороны, большое внимание уделено различным методам экспериментального исследования спектров и теории групп, необходимой для их интерпретации. Не изложена также спектроскопия аморфных тел, диэлектриков и полупроводников, формирующихся на атомах переходных и редкоземельных элементов. С другой стороны, в пособии обсуждается спектроскопия твердотельных нанокomпозитов, одномерных и двухмерных кристаллов, интерес к которым возник в последнее время.

Авторы выражают признательность своим коллегам по факультету и кафедре за обсуждение пособия и критические замечания. Мы также благодарим ст. научного сотр., канд. физ.-мат. наук Юнакову О. Н. и канд. физ.-мат. наук Коваленко Е. Н. За большую помощь, оказанную ими при оформлении текста учебного пособия.

# I. СТРУКТУРА И СИЛЫ СВЯЗИ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

## 1.1. Структура твердых тел

По определению *твердое тело* – «агрегатное состояние вещества, характеризующееся стабильностью формы (при нормальных условиях) и характером теплового движения атомов, которые совершают малые колебания около положения равновесия» [1].

Твердые тела по своей структуре можно разделить на *кристаллы*, *аморфные* и *поликристаллические тела*. Наиболее совершенными по структуре являются кристаллы. Аморфные тела структурно близки к жидкостям, т. е. имеют ближний порядок в расположении атомов с нарушением дальнего порядка. Но в отличие от жидкостей, аморфные твердые тела подчиняются указанному выше определению и механические свойства аморфных твердых тел (стекол) близки к механическим свойствам кристаллов. Поликристаллические тела состоят из отдельных кристаллитов, имеющих различную ориентацию их кристаллографических осей в пространстве. В связи с этим поликристаллы имеют большее количество дефектов по сравнению с кристаллами; число дефектов увеличивается по мере уменьшения размеров кристаллитов. При нанометровом размере кристаллитов многие физические свойства поликристаллов близки к свойствам аморфных твердых тел.

Из-за высокого структурного совершенства кристаллов их физические свойства изучены наиболее полно. Для идеального кристалла характерна периодичность в расположении атомов. Кристалл может быть построен с помощью элементарной ячейки, представляющей собой в общем случае наименьший по объему косоугольный параллелепипед, построенный на базисных векторах  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  (рис. 1.1). Базисные вектора направлены вдоль ребер параллелепипеда и их длина равна длине ребер.

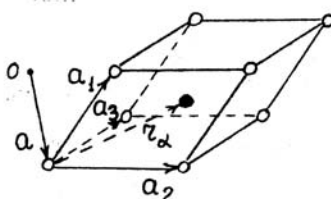


Рис. 1.1

Различают *простые* и *сложные кристаллические решетки*. Простая решетка состоит из одинаковых атомов, расположенных в вершинах параллелепипеда; на элементарную ячейку приходится один атом и все

атомы эквивалентны, т. е. имеют одинаковое положение относительно соседних атомов. Элементарная ячейка сложной решетки состоит из двух и более неэквивалентных атомов, принадлежащих либо одному, либо различным элементам таблицы Д. Менделеева.

Вся кристаллическая решетка может быть построена путем сдвига ячейки, относительно точки  $o$ , на вектор решетки

$$\vec{a} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3, \quad (1.1.1)$$

где  $n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ . Положение неэквивалентных атомов внутри ячейки задается вектором

$$\vec{r}_\alpha = \alpha_1 \vec{a}_1 + \alpha_2 \vec{a}_2 + \alpha_3 \vec{a}_3, \quad (1.1.2)$$

где числа  $\alpha_i \leq 1$  и, по крайней мере одно из них дробное или иррациональное число.

## 1.2. Силы связи в твердых телах

Между атомами в решетке возникают силы притяжения и отталкивания, определяющие взаимное положение атомов и длину межатомной связи, т. е. пространственную структуру кристалла и его элементарной ячейки. При уравнивании сил межатомной связи потенциальная энергия кристалла достигает минимального значения и определяет наиболее устойчивое расположение атомов в решетке. Следует сказать, что в аморфном состоянии вещества минимум потенциальной энергии выше, чем в кристалле. Другими словами, аморфное состояние метастабильно, неустойчиво и в принципе аморфное твердое тело может превратиться в кристалл из-за так называемого расстеклования. Однако этот процесс настолько затруднителен, что определяет сохранение аморфного состояния, во многих случаях, практически неограниченно долго. К основным силам связи в твердых телах относятся *ионные, ковалентные и вандерваальсовы силы притяжения*. Отмечаются также *водородные силы связи* в твердых телах, содержащих атомы водорода и молекулы воды.

Типичными примерами твердых тел с преобладанием ионной связи являются щелочногалоидные кристаллы. Появление ионной связи в кристаллах можно пояснить на примере молекулы NaCl. При превращении атомов Na и Cl в ионы затрачивается энергия  $\Delta E = I - E$ , где  $I$  – потенциал ионизации Na ( $I = 5,3 \text{ эВ}$ ) и  $E$  – энергия сродства электрона к атому Cl ( $E = 3,7 \text{ эВ}$ ). Но при образовании ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  между ними возникает кулоновское взаимодействие с потенциальной энергией

$$V(r) = -\frac{e^2}{r}. \quad (1.2.1)$$

При межатомном интервале в молекуле NaCl  $r_0 = 2,75 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ ,  $V(r_0) = -5,5 \text{ эВ}$  и потенциальная энергия кулоновских сил превосходит энергию  $\Delta E = 1,6 \text{ эВ}$ , т. е. в молекуле NaCl образуется ионная связь. Сходная кулоновская связь имеет место также в кристалле NaCl. Устойчивое расстояние  $r_0$  между ионами в кристалле определяется минимумом потенциальной энергии сил притяжения и отталкивания [2, 3]:

$$V(r_0) = -\frac{\alpha_M \cdot e^2}{r_0} + M \cdot \varphi_{+-}(r_0), \quad (1.2.2)$$

где  $\alpha_M$  – постоянная Маделунга, учитывающая кулоновское взаимодействие заданного иона со всеми остальными в решетке (для решеток типа NaCl  $\alpha_M = 1,71$ );  $M$  – координационное число (число ближайших ионов к заданному,  $M = 6$  для NaCl);  $\varphi_{+-}(r_0)$  – потенциальная энергия сил отталкивания, определяемая перекрытием электронных оболочек двух соседних ионов. Величина  $\varphi_{+-}(r_0)$  находится эмпирически

$$\varphi_{+-}(r_0) = \frac{A}{r_0^m} \quad \text{или} \quad \varphi_{+-}(r_0) = B \cdot e^{-C \cdot r_0}, \quad (1.2.3)$$

где  $m = 10$ ; константы  $A$ ,  $B$ ,  $C$  – оцениваются на основе опытных данных.

Вандерваальсовы и ковалентные силы связи возникают между нейтральными атомами и для их объяснения привлекается квантовая механика. Представление о вандерваальсовом взаимодействии появляется в классической физике при учете сил притяжения между молекулами, обладающими постоянными дипольными моментами  $\vec{d}_i$  (рис. 1.2).

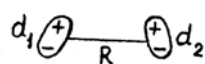


Рис. 1.2

Потенциальная энергия этих сил

$$V(R) = -\frac{3\left(\vec{d}_1 \cdot \vec{S}\right) \cdot \left(\vec{d}_2 \cdot \vec{S}\right) - \left(\vec{d}_1 \cdot \vec{d}_2\right)}{R^3}, \quad (1.2.4)$$

где  $\vec{S} = \frac{\vec{R}}{R}$ ,  $R$  – расстояние между молекулами. Казалось бы, между нейтральными атомами или молекулами вандерваальсовы силы связи должны отсутствовать. Однако, Ф.Лондон показал с помощью квантовой механики существование сходных сил связи. Он обратил внимание на то, что в заданный момент времени между нейтральными атомами (рис. 1.3) существует дипольное взаимодействие и, используя второе приближение

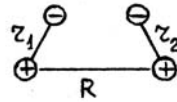


Рис.1.3

квантовой теории возмущения с учетом оператора  $\hat{V}(R)$  (ф. 1.2.4), показал существование сил связи, потенциальная энергия которых равна

$$V(R) = -\frac{W_0}{R^6}, \quad (1.2.5)$$

где константа  $W_0$  оценивается с помощью известных волновых функций собственных значений энергии взаимодействующих атомов в их основном и возбужденном состояниях. Для многоэлектронных атомов величина  $W_0$  находится с помощью полуэмпирической формулы [4]

$$W_0 = \alpha_1 \alpha_2 \cdot \frac{I_1 \cdot I_2}{I_1 + I_2}, \quad (1.2.6)$$

где  $\alpha_i$  – поляризуемости атомов и  $I_i$  – их потенциалы ионизации.

Дипольное взаимодействие существует также между ионами в ионных кристаллах, в связи с чем возникает вопрос о соотношении кулоновских и вандерваальсовых (дисперсионных) сил. Оценки показывают, что при  $r = r_0$  в ионных кристаллах потенциальная энергия кулоновских сил около нескольких эВ, в то время как для дисперсионных сил  $V(r_0)$  около 0,1эВ, т. е. вандерваальсовым взаимодействием в ионных кристаллах можно пренебречь.

Дисперсионные силы связи особенно проявляются в кристаллах инертных газов и в молекулярных кристаллах, элементарная ячейка в которых формируется молекулами. Для указанных кристаллов характерны низкие точки плавления и высокая пластичность.

Примерами молекулярных кристаллов являются кристаллы двухатомных молекул  $O_2$ ,  $I_2$  и многих органических молекул,  $C_6H_6$  и др. Внутри молекул преобладают ионно-ковалентные силы связи, а между

молекулами – дисперсионные силы. Если интервал между молекулами в кристалле существенно больше межатомного расстояния внутри молекулы, потенциал сил притяжения между ними определяется формулой (1.2.5). Слабый характер дисперсионных сил сказывается на спектрах молекулярных кристаллов и их малом отличии от спектров изолированных молекул [5, 6]. Низкотемпературные электронные спектры в них имеют линейчатый характер и испытывают небольшой сдвиг и расщепление относительно спектров изолированных молекул. Электронные возбуждения в молекулярных кристаллах называются *экситонами Френкеля* или *экситонами малого радиуса*.

В кристаллах, состоящих из одинаковых атомов, существуют также большие по величине силы притяжения – так называемые *ковалентные силы*. Примерами таких кристаллов являются алмаз, кристаллы кремния и германия. Для этих кристаллов характерны высокие температуры плавления и сублимации, высокая твердость.

Существование ковалентных сил также находит объяснение в квантовой механике. Впервые концепция ковалентных сил связи была предложена В. Гайтлером и Ф. Лондоном для объяснения высокой энергии диссоциации молекулы  $H_2$  ( $E_d = 4,74 \text{ эВ}$ ). Ими представлен точный расчет уровней энергии молекулы водорода в основном состоянии с помощью стационарного уравнения Шредингера с оператором Гамильтона  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(R)$ , где  $\hat{H}_0$  – оператор, учитывающий кулоновскую связь электронов с ядрами при  $R = \infty$ , и

$$\hat{V}(R) = -\frac{e^2}{r_{1b}} - \frac{e^2}{r_{2a}} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (1.2.7)$$

– дополнительный оператор, учитывающий потенциальную энергию связи электронов с «чужими» ядрами и между собой при конечных значениях  $R$  (рис. 1.4).

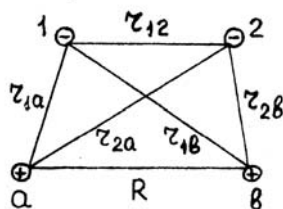


Рис. 1.4

При расчете уровней энергии они использовали принцип неразличимости электронов, симметрию их волновых функций к операциям перестановки (показано, что волновая функция двух электронов может быть сим-

метричной и антисимметричной при перестановке), а также учли спины электронов и принцип Паули. На основании последнего полная волновая функция электронов должна быть антисимметричной.

Подробно теория В. Гайтлера и Ф. Лондона изложена в [7]. В итоге авторами показано, что энергия двух невзаимодействующих атомов  $2E_0$  при их сближении расщепляется на два уровня, один из которых, соответствующий триплетному состоянию ( $\uparrow\uparrow$ ), возрастает с уменьшением  $R$ , а второй уровень (синглетное ( $\uparrow\downarrow$ ) состояние) снижается при  $R \rightarrow 0$  (рис.1.5).

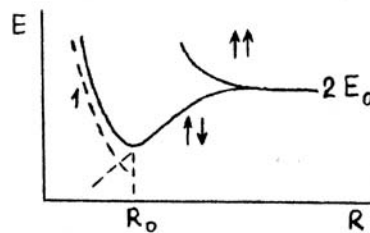


Рис.1.5. Пунктир (1) – потенциальная энергия отталкивания между протонами ( $\frac{e^2}{R}$ ); сплошная кривая – суммарная зависимость  $E(R)$

При учете потенциала кулоновских сил отталкивания между протонами энергия нижнего уровня приобретает минимум при  $R_0 = 0,087 \text{ нм}$  и рассчитанное значение энергии диссоциации  $E_d = 2E_0 - E_{\min}$  оказалось равным 3,14 эВ. Несмотря на некоторое расхождение с экспериментом ( $R_0 = 0,074 \text{ нм}$ ;  $E_d = 4,75 \text{ эВ}$ ) В. Гайтлер и Ф. Лондон впервые доказали существование квантовых сил связи в молекулах. Более точные расчеты  $R_0$  и  $E_d$  в молекуле  $\text{H}_2$  представлены в [8].

Американский химик Л. Полинг обобщил теорию ковалентной связи на взаимодействие атомов с несколькими валентными электронами на внешней оболочке.

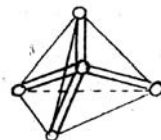


Рис.1.6

Поясним подход Полинга на примере твердых тел с кристаллической решеткой типа алмаза (C, Si, Ge,  $\alpha$ -Sn). Указанные элементы формируют решетку, в которой каждый атом имеет 4 ближайших соседа, расположенных по вершинам правильного тетраэдра (рис. 1.6). Свободные атомы

имеют 4 валентных электрона на внешней оболочке  $ns^2np^6$ ;  $s$  – и  $p$  – атомные орбитали задают различное распределение электронной плотности в пространстве. Л. Полинг предположил [9], что при образовании ковалентной связи в кристалле один из  $s$  – электронов переходит на  $p$  – оболочку и линейная комбинация одной  $s$  – и трех  $p$  – орбиталей образует гибридные волновые функции, так называемые  $sp^3$  – орбитали. Перекрывание четырех  $sp^3$  – орбиталей наименьшее при углах между их осями  $109^\circ 28'$ . Четыре  $sp^3$  – орбитали формируют направленную, двухэлектронную, ковалентную связь с  $sp^3$  – орбиталями соседних атомов в тетраэдре и углы между связями равны  $109^\circ 28'$ .

При сравнении ионных и ковалентных сил связи видно их различие. Ковалентные силы притяжения направленные, насыщающиеся (в связи участвуют два электрона) и короткодействующие, в то время как в ионных кристаллах силы связи менее направлены, дальнедействующие и не насыщающиеся. Направленность ковалентных сил определяет меньшие координационные числа  $M$  ( $M = 4$  в решетках типа алмаза) по сравнению с  $M = 6$  и  $8$  в ионных кристаллах типа NaCl и CsCl.

Ковалентные силы существуют также в кристаллах, состоящих из различных атомов. Рассмотрим в качестве примера кристаллы бинарных соединений, формирующихся из элементов на горизонтальной оси таблицы Менделеева, проходящей через атом Ge: GaAs, ZnSe, CuBr. Эти соединения имеют кристаллическую решетку типа цинковой обманки с характерной тетраэдрической связью, такой же как в решетках типа алмаза. Но для образования  $sp^3$  – орбиталей в таких кристаллах необходим переход, например в ZnSe двух  $p$  – электронов от атома Se к атому Zn. Переход приводит к отрицательному заряду на атоме Zn и положительному на атоме Se. Разделение зарядов способствует сдвигу  $sp^3$  – орбиталей к атомам Se. В итоге, минимум потенциальной энергии достигается при возникновении эффективного положительного заряда на атоме Zn и отрицательного на атоме Se. Образуется смешанная ионно-ковалентная связь [2,10]. Доля ионности в связи увеличивается с ростом различия числа валентных электронов взаимодействующих атомов. Так в III – V соединениях доля ионности около 0,25, в II – VI кристаллах (ZnSe) около 0,5 и I – VII около 0,8. Доля ионности оказывает существенное влияние на электронные и колебательные оптические спектры кристаллов. С ростом ионной связи увеличивается в указанной последовательности ширина запрещенной зоны, усиливаются колебательные спектры поглощения в ИК-области.

Существуют также слоистые кристаллы, в которых наряду с ионно-ковалентной связью внутри слоя проявляется межслоевая вандерваальсова

связь. Примерами таких кристаллов являются графит,  $MoS_2$ ,  $PbI_2$  и др. В отличие от алмаза ковалентные связи в графите формируются  $sp^2$  – орбиталями в одной плоскости, в то время как связь между плоскостями слабая. Различие между связями приводит к анизотропии решетки графита и его физических свойств. Параметры элементарной ячейки графита  $a = 0,246 \text{ нм}$ ,  $c = 0,671 \text{ нм}$ . Сильная анизотропия слоистых кристаллов проявляется также в их оптических и электрических свойствах, что следует учитывать при исследовании их спектров и электропроводности.

В заключение остановимся на межатомной связи в металлах. Высокая электропроводность металлов, как известно, объясняется на основе модели свободных электронов (модель Друде-Лоренца), по которой электроны в металлах ведут себя как газ невзаимодействующих частиц, погруженных в остов положительных ионов. В целом металлы нейтральны. Силы сцепления в металлах определяются в основном кулоновским взаимодействием между положительно заряженными ионами и коллективным облаком свободных электронов. Теоретический расчет потенциальной энергии сил притяжения и отталкивания вызывает большие трудности из-за необходимости решения многоэлектронной задачи, отказа от простой модели Друде-Лоренца, не учитывающей фермионную природу электронов проводимости, и с необходимостью учета межэлектронного взаимодействия. В связи с этим, для оценки потенциальной энергии металлов и ее зависимости от межатомного расстояния  $R$  прибегают к полуэмпирическим формулам типа [4]

$$V(R) = -\frac{a}{R} + \frac{b_1}{R^2} + \frac{b_2}{R^3} + b_3, \quad (1.2.8)$$

где первое слагаемое учитывает потенциальную энергию кулоновских сил притяжения, последующие – энергию сил отталкивания. Константы  $a$ ,  $b_{1,2,3}$  находятся на основании опытных данных для конкретных металлов при известных значениях  $R$ .

### **Литература к главе I**

1. Физическая энциклопедия: [в 5 т.]. – Т.5 / под. ред. А. М. Прохорова – М.: Изд. БРЭ, 1998. – С.44.
2. Блейкмор Дж. Физика твердого тела./ Дж. Блейкмор. –М.: Мир, 1988. – 608 с.
3. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела./ Ч. Киттель –М.: Наука, 1978. – 790 с.
4. Физическая энциклопедия: [в 5 т.]. – Т.3 / под. ред. А.М. Прохорова – М.: Изд. БРЭ, 1992. – С. 79.

5. Давыдов А. С. Теория твердого тела. / А. С. Давыдов. – М.: Наука, 1978. – 639 с.
6. Давыдов А. С. Теория молекулярных экситонов./ А. С. Давыдов. – М.: Наука, 1968. – 296 с.
7. Блохинцев Д. И. Основы квантовой механики./ Д. И. Блохинцев. – М.: Наука, 1976. – 664 с.
8. Коулсон Ч. Валентность. / Ч. Коулсон. – М.: Мир, 1965. – 426 с.
9. Поулинг Л. Природа химической связи./ Л. Поулинг. – М.-Л.: Химическ. литература, 1947. 438 с.
10. Займан Дж. Принципы теории твердого тела./ Дж. Займан. – М.: Наука, 1974. – 415 с.

## II. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СПЕКТРЫ МЕТАЛЛОВ

### 2.1. Оптические спектры металлов и теория Друде

Для металлов характерна высокая отражательная способность. Даже тонкий металлический слой, толщиной около  $100\text{нм}$ , обладает высоким, близким к 100 %, коэффициентом отражения в широком спектральном диапазоне. На рис. 2.1 приведен спектр отражения серебра, из которого видно, что Ag имеет высокое значение  $R$  в видимой области ( $R=98,5\%$ ). Однако, в УФ области спектра при  $\lambda = 315\text{нм}$  наблюдается глубокий минимум и  $R_{\min} = 5,5\%$ . При меньших  $\lambda$  коэффициент отражения возрастает и достигает 29 % при  $220\text{нм}$ . Высокая отражательная способность Ag наблюдается во всем ИК диапазоне. Сходные спектры отражения наблюдаются и для других металлов.

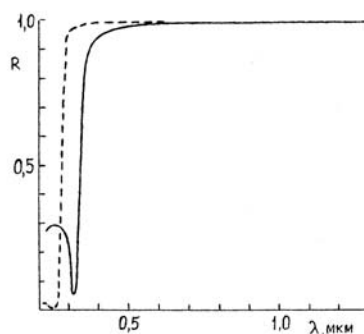


Рис.2.1. Спектр отражения Ag: сплошная – эксперимент, пунктир – расчет по (2.1.14) при  $\omega_p \approx 1,35 \cdot 10^{16} \text{с}^{-1}$ ,  $\epsilon_b \approx 4$ , и (2.1.15)

Немецкий ученый П. Друде первый построил теорию оптических спектров металлов и установил связь между ними и электропроводностью металлов. При построении теории Друде опирался на модель Х. Лоренца, по которой высокая проводимость металлов определяется газом не взаимодействующих между собой частиц, по современным представлениям – свободными электронами [1].

Под действием электромагнитного поля световой волны свободные электроны испытывают смещение и ускорение, но ускорению электронов препятствует их рассеяние из-за межэлектронных столкновительных процессов. Таким образом, уравнение описывающее вынужденное движение электронов под действием внешних и внутренних сил имеет вид [2]:

$$m \ddot{\vec{X}} = e \vec{E} + \frac{e}{C} [\vec{V} \vec{H}] + \vec{F}_{cm}, \quad (2.1.1)$$

здесь  $\vec{E}$  и  $\vec{H}$  – электрическое и магнитное поля световой волны;  $\vec{V} = \dot{\vec{X}}$  – дрейфовая скорость электронов;  $\vec{F}_{cm}$  – сила, препятствующая смещению электронов и пропорциональная  $\vec{V}$ :

$$\vec{F}_{cm} = -\gamma \cdot \vec{V}. \quad (2.1.2)$$

Второе слагаемое в (2.1.1) – это сила Лоренца. Для немагнитных металлов  $|\vec{E}| \approx |\vec{H}|$  и так как  $V \ll C$ , то силой Лоренца в (2.1.1) можно пренебречь. Силу Лоренца следует учитывать при исследовании оптических свойств металлов под действием статического магнитного поля. С учетом сказанного, уравнение (2.1.1) упрощается:

$$m \ddot{X} + \gamma \dot{X} = e \cdot E, \quad (2.1.3)$$

где  $e$  и  $m$  – заряд и масса электрона. Решение уравнения (2.1.3) состоит из общего решения однородного уравнения ( $E = 0$ ) и частного решения неоднородного уравнения ( $E \neq 0$ ). Решение однородного уравнения будем искать в виде  $X = X_0 \cdot \exp(i\omega \cdot t)$ . Подстановка в (2.1.3) при  $E = 0$  приводит к алгебраическому уравнению

$$(-m\omega^2 + i\gamma\omega) \cdot X = 0; \quad (2.1.4)$$

отсюда следует, что при любых  $X$

$$\omega = \frac{i\gamma}{m} = i\nu \text{ и } X = X_0 \cdot e^{-\nu t} \quad (2.1.5)$$

Величина  $\nu$  имеет смысл частоты рассеяния электронов и для металлов, как будет показано,  $\nu \approx 10^{12} \div 10^{14} \text{ c}^{-1}$ . Отсюда время затухания смещения  $\tau = \nu^{-1} = 10^{-12} \div 10^{-14} \text{ c}$  и при  $t > \tau$  решением (2.1.5) можно пренебречь.

Частное решение уравнения (2.1.3) описывает вынужденное колебание электрона под действием электрического поля световой волны. Будем считать, что поле линейно поляризовано и монохроматическое с круговой частотой  $\omega$ . Представим поле в комплексном виде:  $E = E_0 \cdot \exp(i\omega \cdot t)$ . Решение (2.1.3) также будем искать в виде гармонического колебания с частотой  $\omega$ . Введем также дипольный момент электрона  $p = e \cdot X$ . В итоге, после подстановки в (2.1.3), имеем:

$$p = \frac{e^2}{m} \cdot \frac{E}{(-\omega^2 + i\nu\omega)} = \alpha \cdot E. \quad (2.1.6)$$

Линейная связь между дипольным моментом и полем определяется комплексной поляризуемостью  $\alpha$ , зависящей от частоты  $\omega$ . Комплексность

$\alpha$  приводит к запаздыванию по фазе дипольного момента относительно поля  $\vec{E}$ .

На опыте определяются макроскопические величины: коэффициент отражения  $R$ , оптические константы  $n$  и  $\kappa$ . В связи с этим от дипольного момента одного электрона следует перейти к дипольному моменту единицы объема металла – к поляризации  $P$ :

$$P = n \cdot p = n \cdot \alpha \cdot E, \quad (2.1.7)$$

где  $n$  – концентрация электронов, а безразмерная величина  $\chi = n \cdot \alpha$  называется *диэлектрической восприимчивостью*. Как следует из электродинамики [3], диэлектрическая восприимчивость связана с диэлектрической проницаемостью соотношением:

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\chi, \quad (2.1.8)$$

которая, в свою очередь, комплексна ( $\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2$ ) и для поглощающих сред связана с оптическими константами, показателем преломления  $n$  и поглощения  $\kappa$ :

$$\varepsilon_1 = n^2 - \kappa^2 \quad \text{и} \quad \varepsilon_2 = 2n\kappa. \quad (2.1.9)$$

После подстановки (2.1.6), (2.1.7) в (2.1.8) находим  $\varepsilon$ :

$$\varepsilon = 1 + \frac{\omega_p^2}{-\omega^2 + i\nu\omega}, \quad (2.1.10)$$

где  $\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi \cdot n \cdot e^2}{m}}$ .

Формула (2.1.10) требует уточнения, т. к. она выведена в предположении о вкладе в  $\varepsilon$  только свободных электронов и не учитывает возможные оптические переходы на положительных ионах, образующих остов металлического кристалла. Другими словами, в (2.1.10) не учтена ионная составляющая восприимчивости  $\chi_{ион}$ .

Поясним возможность вклада в  $\chi_{i\bar{i}}$  оптических переходов в кристаллах Ag и Rb. Оба атома принадлежат к первому столбцу периодической системы элементов и имеют следующую конфигурацию валентных электронов: Ag -  $4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1$ ; Rb -  $4s^2 4p^6 5s^1$ . При конденсации атомов в металл в свободные электроны превращаются  $5s^1$  электроны (один электрон на атом, что следует из данных опыта). В кристаллах внешние  $4p^6 4d^{10}$  электроны в Ag и  $4p^6$  электроны в Rb образуют энергетические зоны и оптические переходы из  $4d$ -зоны в Ag или  $4p$ -зоны в Rb в частично заполненную свободными электронами  $5s$ -зону приводят к дополнительным полосам поглощения, обладающими некоторой минимальной пороговой

частотой  $\omega_{\text{пор}}$ . При  $\omega > \omega_{\text{пор}}$   $\chi_{\text{ион}}$  – комплексная величина, но при  $\omega < \omega_{\text{пор}}$  на основании теории дисперсии  $\chi_{\text{ион}} > 0$  и является действительной величиной. Таким образом, в правой части (2.1.10) единицу следует заменить на  $\varepsilon_b = 1 + 4\pi \cdot \chi_{\text{ион}}$  – так называемую диэлектрическую проницаемость "связанных" (bound) электронов.

Пороговые частоты в щелочных металлах лежат в далекой УФ-области, в Ag – в ближней УФ-области, а у благородных металлов Cu и Au – даже в видимом диапазоне. Таким образом, при  $\omega < \omega_{\text{пор}}$  и указанной замене, действительная и мнимая части  $\varepsilon$  приобретают вид:

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_b(\omega) - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \nu^2}, \quad \varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \cdot \nu}{\omega(\omega^2 + \nu^2)}. \quad (2.1.11 \text{ а,б})$$

Для сравнения формул Друде с экспериментом нужно знать  $\omega_p$ ,  $\nu$  и  $\varepsilon_b(\omega)$ . Величина  $\omega_p$  вычисляется в предположении, что каждый атом в металле поставляет один  $5s$ - электрон. Отсюда для Ag  $n = 5,72 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$  и  $\omega_p = 1,35 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$ . Для оценки  $\nu$  воспользуемся формулой (2.1.11,б) и связью между  $\varepsilon_2$  и высокочастотной удельной проводимостью [3]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi}{\omega} \sigma(\omega). \quad (2.1.12)$$

Из формулы (2.1.11,б) следует, что при  $\omega \rightarrow 0$  получаем статическую проводимость  $\sigma(0)$ :

$$\sigma(0) = \frac{n \cdot e^2}{m \cdot \nu}. \quad (2.1.13)$$

Величина  $\sigma(0)$  зависит от температуры кристалла. При комнатной температуре  $\sigma(0) = 5,6 \cdot 10^{17} \text{ с}^{-1}$ , отсюда  $\nu = 2,5 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ . В интервале  $\omega$ , охватывающем ближнюю ИК-область и видимую область спектра  $\nu^2$  на 4 порядка меньше  $\omega^2$  и формулы (2.1.11,а,б) упрощаются:

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_b(\omega) - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad \varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \cdot \nu}{\omega^3}. \quad (2.1.14, \text{а,б})$$

Оценка  $\varepsilon_b(\omega)$  представляет собой самостоятельную и сложную задачу [4,5]. Для щелочных металлов при  $\omega \ll \omega_{\text{пор}}$   $\varepsilon_b$  близка к единице, но для Ag  $\varepsilon_b(\omega)$  обладает существенной дисперсией в видимой и ближней УФ-области [4]. Для простоты расчета  $R(\omega)$  и сравнения с экспериментом (рис.2.1) мы воспользуемся низкочастотным значением  $\varepsilon_b = 4$ . Для расчета  $R(\omega)$  воспользуемся формулами Френеля, формулами (2.1.9) и (2.1.14,а,б). При нормальном падении света на металл в вакууме или на воздухе:

$$R(\omega) = \frac{[n(\omega)-1]^2 + \kappa^2(\omega)}{[n(\omega)+1]^2 + \kappa^2(\omega)}. \quad (2.1.15)$$

Из формулы (2.1.14,а) следует, что  $\varepsilon_1 = 0$  при

$$\omega'_p = \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_b}}. \quad (2.1.16)$$

Это так называемая *плазменная частота*. Физический смысл этого названия будет дан ниже. Из (2.1.14,б) также следует :

$$\varepsilon_2(\omega'_p) = \varepsilon_b^{3/2} \cdot \frac{\nu}{\omega_p}. \quad (2.1.17)$$

Используя величины  $\omega_p$ ,  $\nu$  и  $\varepsilon_b$  находим  $\varepsilon_2(\omega'_p) = 1,48 \cdot 10^{-2}$ ,  $n = \kappa = 0,086$  и  $R(\omega'_p) = 0,71$ . При уменьшении  $\omega$   $R(\omega)$  приближается к единице, но при увеличении  $\omega$  относительно  $\omega'_p$   $n \gg \kappa$  и величина  $R(\omega)$  резко падает, достигает минимума при  $\varepsilon_1(\omega) = 1$  и затем возрастает до 0,11.

Сопоставление рассчитанной зависимости  $R(\omega)$  с экспериментом свидетельствует о хорошей выполнимости теории Друде в видимой и ближней ИК-области (рис.2.1, расчет – пунктир). В пределах ошибок опыта  $R(\omega)$  близок к 99 %. Теория Друде объясняет также резкий спад  $R(\omega)$  с ростом  $\omega$  при  $\omega > \omega'_p$  и появление минимума  $R(\omega)$  при  $\varepsilon_1 = 1$ . Однако, в УФ-области спектра видно расхождение между расчетом и экспериментом. Эксперимент показывает резкое падение  $R(\omega)$  при  $\lambda = 0,35 \text{ мкм}$  и минимум  $R$  при  $\lambda = 0,315 \text{ мкм}$ , в то время как расчет дает падение  $R$  при  $\lambda = 0,29 \text{ мкм}$  и минимум при  $0,25 \text{ мкм}$ . Отметим также, что в эксперименте наблюдается существенный рост  $R$  при  $\lambda < 0,315 \text{ мкм}$  – до 0,3 при  $\lambda = 0,26 \text{ мкм}$ , что находится в противоречии с расчетом.

Для объяснения этого расхождения мы должны отказаться от независимости  $\varepsilon_b$  от  $\omega$  и предположить существование пороговой частоты  $\omega_{nop}$  для междузонных переходов в ближней УФ-области (по различным оценкам  $\omega_{nop} = 5,94 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ , т. е.  $\lambda_{nop} = 0,318 \text{ мкм}$ ). При  $\omega \rightarrow \omega_{nop}$  со стороны низких частот сильно возрастает  $\varepsilon_b(\omega)$  из-за нормальной дисперсии. Подробный анализ показывает [4], что при  $\omega_{nop}$   $\varepsilon_b = 6,5$  (вместо 4),  $\varepsilon_1 = 1,4$  и расчет с учетом дисперсии  $\varepsilon_b(\omega)$  дает  $R = 2,8\%$  при  $\lambda = 0,315 \text{ мкм}$  в согласии с данными опыта.

Для металлов *Au* и *Cu*, имеющих также заполненную оболочку  $nd^{10}$ , пороговые частоты ниже, чем у серебра, что определяет высокий коэффициент отражения этих металлов в красной области спектра и его снижение из-за междузонных переходов в сине-зеленом участке видимой области. Этим объясняется окраска золота и меди.

В отличие от благородных металлов ионы щелочных металлов имеют замкнутые оболочки атомов инертных газов [5], и междузонные переходы в них совершаются из узких  $np$ -зон в частично заполненную  $(n+1)s$  – зону, что определяет значительный рост пороговой частоты  $\omega_{\text{пор}}$ , повидимому расположенной в области вакуумного ультрафиолета ( $\lambda < 200\text{нм}$ ). При  $\omega \ll \omega_{\text{пор}}$  спектр высокого отражения щелочных металлов, связанный со свободными электронами, простирается в ближнюю УФ-область, величина  $\varepsilon_b$  значительно снижается.

Из сказанного следует, что в щелочных металлах можно пренебречь дисперсией  $\varepsilon_b$  и в первом приближении положить  $\varepsilon_b = 1$  при  $\lambda > 200\text{нм}$  в формуле (2.1.14,а) [1, 2], для расчета  $R(\omega)$ . Так как в щелочных металлах каждый атом поставляет один свободный электрон, величина  $\omega_p$  в них равна  $(9,1; 6,6; 6,0; 5,3) \cdot 10^{15} \text{с}^{-1}$  для  $Na, K, Rb, Cs$  соответственно, а из данных по электропроводности  $\nu = (3,1; 2,4; 3,55; 4,8) \cdot 10^{13} \text{с}^{-1}$  [1]. Из (2.1.14,а) следует, что  $\varepsilon_1 = 0$  при длинах волн  $\lambda_p = 0,21; 0,285; 0,314; 0,355 \text{мкм}$  и, так как  $\varepsilon_2 = 10^{-2}$  при  $\lambda_p$ , при  $\lambda \leq \lambda_p$   $n \gg \kappa$  и щелочные металлы становятся частично прозрачными в ближнем УФ-диапазоне.

Впервые прозрачность щелочных металлов в УФ-области обнаружил Р. Вуд [6]. Так как щелочные металлы легко окисляются на воздухе, Р. Вуд помещал кусочек металла на дно кварцевой колбы, содержащей кварцевое окно. После вакуумной откачки колбы, кусочек нагревался до испарения и на охлажденное до температуры жидкого азота окно осаждался тонкий, непрозрачный и хорошо отражающий в видимой области слой металла. Измерения показали, что в УФ-области слои становятся прозрачными и их прозрачность увеличивается с ростом атомного номера металла. Оказалось, что металлический слой  $Cs$  становится прозрачным при  $\lambda < 0,44\text{мкм}$ . Вуд также использовал тонкие слои  $Rb$  и  $Cs$  в качестве фильтра для фотографирования пейзажей в ультрафиолетовых лучах, и тонкие слои  $Ag$  в качестве узкополосного фильтра при  $\lambda = 0,315\text{мкм}$ . Более поздние измерения оптических констант щелочных металлов, проведенные с помощью вакуумной техники, подтвердили хорошее согласие частотных зависимостей  $\varepsilon_1(\omega)$  и  $\varepsilon_2(\omega)$  с теорией Друде [7].

## 2.2. Твердотельная плазма в металлах

*Под плазмой подразумевается* агрегатное состояние вещества, состоящее из положительных ионов и свободных электронов. Наиболее полно изучена газовая плазма, которая по определению «частично или полностью ионизированный газ, в котором плотности положительных и отрицательных

зарядов практически одинаковы» [8], т. е. в целом газовая плазма нейтральна. Для создания газовой плазмы требуется его ионизация, которая возникает при действии высоких температур или внешних электрических или световых полей. Газовая плазма хорошо изучена и получила большое практическое применение.

Так как металлы содержат свободные электроны, как и электроны в газовой плазме, они представляют собой твердотельную плазму. Имеется существенное различие между газовой плазмой и плазмой в металлах. Во-первых, плазма в металлах термодинамически равновесна, так как образуется самопроизвольно без приложения внешних полей. Во-вторых – это плотная плазма, так как концентрация свободных электронов в ней на три или более порядков выше, чем в газовой плазме. В третьих – это холодная плазма, существующая при сколь угодно низких температурах. Следует подчеркнуть, что в твердотельной, как и в газовой плазме, обязательно существование подвижных носителей тока (электронов или дырок). Поэтому ионные кристаллы не обладают свойствами плазмы [9].

В металлической плазме возможно возникновение собственных колебаний, в отличие от вынужденных, предсказываемых теорией Друде. Допустим, что в силу каких-либо причин при движении электронов возникает коллективное разделение зарядов в направлении оси  $X$ . Допустим, что при  $X < X_0$  концентрация электронов увеличивается и становится равной  $n = n_0 + n_1$  ( $n_0$  – равновесная концентрация электронов) рис. 2.2. При этом в точках  $X > X_0$  образуется положительный заряд из-за сдвига электронов в сторону меньших  $X$ . Если смещение электронов захватывает несколько постоянных решетки, то в металле сформируется макроскопический заряд, плотность которого  $\rho = e \cdot n_1$ . Разделение зарядов приводит к появлению внутреннего электрического поля с напряженностью  $E$ , вычисляемой с помощью уравнения Пуассона

$$\frac{dE}{dX} = \frac{4\pi \cdot e \cdot n_1}{\varepsilon_b}, \quad (2.2.1)$$

где  $\varepsilon_b$  – диэлектрическая проницаемость «связанных» электронов.

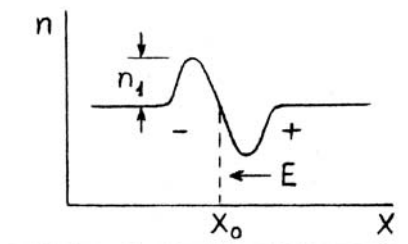


Рис. 2.2

Из (2.2.1) видно, что напряженность поля максимальна при  $X = X_0$ . Поле вызывает дрейфовый ток электронов, плотность которого

$$j = e \cdot n \cdot V, \quad (2.2.2)$$

где  $n = n_0 + n_1$  и при  $n_1 \ll n_0$ ,  $n \approx n_0$ ,  $V$  – дрейфовая скорость электронов. С другой стороны, электроны под действием поля ускоряются и

$$\frac{dV}{dt} = \frac{e}{m} \cdot E, \quad (2.2.3)$$

Для вычисления собственных частот колебаний плазмы воспользуемся уравнением непрерывности:

$$\frac{\partial j}{\partial X} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0, \quad (2.2.4)$$

которое при учете (2.2.2) приобретает вид

$$n_0 \frac{\partial V}{\partial X} + \frac{\partial n_1}{\partial t} = 0. \quad (2.2.5)$$

После дифференцирования (2.2.5) по времени и последовательной подстановки формул (2.1.16) и (2.2.1) приходим к однородному дифференциальному уравнению для нахождения  $n_1$ :

$$\frac{\partial^2 n_1}{\partial t^2} + \frac{4\pi \cdot e^2 \cdot n_0}{m \cdot \varepsilon_b} \cdot n_1 = 0. \quad (2.2.6)$$

Решение этого уравнения при начальном условии  $n_1(0)$  имеет вид  $n_1(t) = n_1(0) \cdot e^{i\omega t}$ . После подстановки в (2.2.6) получаем собственную частоту колебания плазмы в металле:

$$\omega_p' = \sqrt{\frac{4\pi \cdot n_0 \cdot e^2}{m \cdot \varepsilon_b}} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_b}}. \quad (2.2.7)$$

Эту же частоту мы получили из теории Друде, полагая в формуле (2.1.14,a)  $\varepsilon_1 = 0$ .

В конденсированной среде, к которой относится металлический кристалл, локальное колебание с частотой  $\omega_p'$  неустойчиво и распространяется по кристаллу в виде гармонической волны с электрическим полем:

$$\vec{E} = \vec{A} \cdot \exp \left[ i \left( \omega_p' \cdot t - \vec{q} \cdot \vec{r} \right) \right], \quad (2.2.8)$$

где  $\vec{q}$  – волновой вектор волны,  $\vec{q} = \frac{\omega_p'}{C} \cdot n \cdot \vec{s}$ ,  $n$  – показатель преломления при  $\omega_p'$ ,  $\vec{s}$  – единичный вектор, перпендикулярный к фазовому фронту волны. Волна затухает на длине пробега электронов  $l$  в металлах и для металлов с высокой проводимостью  $l \gg a$ ,  $a$  – постоянная решетки.

Так как плазменная волна связана со смещением электронов, она, также как в газах, является продольной ( $\vec{E} \parallel \vec{q}$ ) и не может быть возбуждена поперечной световой волной ( $\vec{E} \perp \vec{q}$ ). Колебания плазмы в металлах возбуждаются монохроматическим пучком электронов из-за неупругого рассеяния падающих электронов на электронах металла при их прохождении через металлические фольги. Эксперименты по облучению тонких фольг Al подтвердили это утверждение. Обнаружено, что при энергии  $W_0$  входящего в фольгу электронного пучка выходные пучки приобретают энергию  $W_n = W_0 - n \cdot \hbar \omega_p'$ , где потери энергии при  $n = 1, 2, \dots$  связаны с возбуждением в Al плазменных волн (плазмонов). Найденная величина  $\hbar \omega_p' = 15 \text{ эВ}$  хорошо согласуется с расчетной величиной  $\hbar \omega_p$  в предположении, что каждый атом Al поставляет в металл 3 электрона.

Однако, плазменные колебания можно возбудить в металлах, если изменить способ их облучения светом или использовать мельчайшие металлические частицы.

### 2.3. Поверхностные плазменные волны

Поверхностные волны возникают на границе раздела двух сред с различными  $\varepsilon$  (рис. 2.3). Наиболее локализованная поверхностная волна соответствует случаю, когда ее амплитуда максимальна на границе и экспоненциально затухает по обе стороны от границы. Существование этих волн предсказывается решением уравнений Максвелла и поэтому их называют также *поверхностными электромагнитными волнами* (ПЭВ) или *поверхностными поляритами* [10]. ПЭВ были обнаружены в металлах при специальных способах их возбуждения.

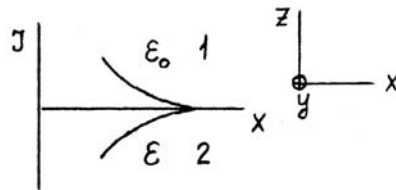


Рис. 2.3. Распределение интенсивности  $I(z)$  ПЭВ ;  
1 - диэлектрик ; 2 - металл

При решении задачи о ПЭВ целесообразно разделить волну на две: поперечную ТМ- и поперечную ТЕ- волны. Для поперечной ТМ-волны магнитное поле  $\vec{H}$  имеет компоненты  $(0, H_y, 0)$  в заданной системе коор-

динат (рис. 2.3), электрическое поле  $\vec{E} \perp \vec{H}$  имеет компоненты  $E_x$  и  $E_z \neq 0$ .

Для поперечной ТЕ-волны  $\vec{E}(0, E_y, 0)$ ,  $H_y = 0$ , но  $H_x$  и  $H_z \neq 0$ .

Рассмотрим возможность распространения ТМ-волны вдоль оси X. Для решения задачи выпишем уравнения Максвелла:

$$\text{rot } \vec{H} - \frac{1}{C} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \frac{4\pi}{C} \cdot \vec{j}, \quad (2.3.1, a)$$

$$\text{rot } \vec{E} + \frac{1}{C} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0, \quad (2.3.1, b)$$

$$\text{div } \vec{D} = 4\pi\rho, \quad (2.3.1, c)$$

$$\text{div } \vec{B} = 0. \quad (2.3.1, d)$$

Здесь  $\vec{D}$  и  $\vec{B}$  – вектора электрической и магнитной индукции; для немагнитных металлов положим  $\vec{B} = \vec{H}$ ;  $\vec{j} = \sigma \cdot \vec{E}$  – плотность высокочастотного тока; будем считать, что среды нейтральны ( $\rho = 0$ ) и изотропны, т. е.  $\varepsilon$  и  $\sigma$  – скаляры; в металле (среда 2)  $\varepsilon$  – комплексная величина и  $\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2 = \varepsilon_1 - i\frac{4\pi}{\omega} \cdot \sigma$ . Среда 1 прозрачна с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_0$ . Решение уравнений (2.3.1) будем искать в виде

$$H_{1y} = H_{01y} \exp[i(\omega t - k_x x) - \alpha_1 z], \quad \vec{E}_1 = \left( E_{01x} \vec{i} + E_{01z} \vec{k} \right) \exp[i(\omega t - k_x x) - \alpha_1 z]; \quad (2.3.2, a)$$

$$H_{2y} = H_{02y} \exp[i(\omega t - k_x x) + \alpha_2 z], \quad \vec{E}_2 = \left( E_{02x} \vec{i} + E_{02z} \vec{k} \right) \exp[i(\omega t - k_x x) + \alpha_2 z]; \quad (2.3.2, b)$$

в первой и второй среде соответственно. Здесь  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  - коэффициенты затухания ПЭВ; единичные вектора  $\vec{i} // x$  и  $\vec{k} // z$ . Подстановка  $\vec{E}_1$  и  $\vec{E}_2$  в (2.3.1, c) дает связь между компонентами  $E_{1,2z}$  и  $E_{1,2x}$  :

$$E_{1z} = -\frac{ik_x}{\alpha_1} \cdot E_{1x} \quad \text{и} \quad E_{2z} = \frac{ik_x}{\alpha_2} \cdot E_{2x}. \quad (2.3.3)$$

Подставим также  $\vec{E}$  и  $\vec{H}$  в уравнение (2.3.1, a). В этом случае мы получаем связь между компонентами полей для двух сред

$$H_{1y} = \frac{i\omega\varepsilon_0}{\alpha_1} \cdot E_{1x} \quad \text{и} \quad H_{2y} = -\frac{i\omega\varepsilon}{\alpha_2} \cdot E_{2x}. \quad (2.3.4)$$

Далее, исключив магнитное поле из первых двух уравнений, получаем волновое уравнение :

$$\Delta \vec{E} - \frac{\varepsilon'}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0, \quad (2.3.5)$$

где  $\varepsilon' = \varepsilon_0$  для первой среды и  $\varepsilon' = \varepsilon$  для второй среды. После дифференцирования по времени общий множитель  $e^{i\omega t}$  можно опустить и перейти к уравнению Гельмгольца, в котором поле  $\vec{E}$  зависит от координат :

$$\Delta \vec{E} + \frac{\varepsilon' \omega^2}{c^2} \vec{E} = 0. \quad (2.3.6)$$

Решение (2.3.6) для  $E_x$  будем искать в виде

$$E_{1x} = C \cdot \exp(-ik_x x - \alpha_1 z) \quad \text{и} \quad E_{2x} = D \cdot \exp(-ik_x x + \alpha_2 z). \quad (2.3.7)$$

Из граничных условий для тангенциальных компонент электрического и магнитного полей ( $E_{2x} = E_{1x}$  и  $H_{2y} = H_{1y}$ ), с учетом их связи по формуле (2.3.4), получим

$$\left( \frac{\varepsilon_0}{\alpha_1} + \frac{\varepsilon}{\alpha_2} \right) \cdot C = 0 \quad \text{и} \quad C = D. \quad (2.3.8)$$

Нетривиальное решение для поля  $E$  имеет место при  $C \neq 0$ . Отсюда следует, что между  $\varepsilon$  и  $\varepsilon_0$  должно выполняться соотношение

$$\varepsilon = -\varepsilon_0 \frac{\alpha_2}{\alpha_1}. \quad (2.3.9)$$

Из (2.3.9) вытекает важный вывод: так как  $\alpha_1$  и  $\alpha_2 > 0$ , то ПЭВ существует, если  $\varepsilon$  и  $\varepsilon_0$  противоположны по знаку. Это условие реализуется для реальной части  $\varepsilon$  металлов при частотах  $\omega < \omega_p'$  и при малых  $\varepsilon_2$  ( $\varepsilon_2 \ll |\varepsilon_1|$ ). Подстановка  $E_{1x}$  и  $E_{2x}$  в уравнение (2.3.6) дает:

$$\left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \cdot E_{1,2x} + \frac{\varepsilon' \omega^2}{c^2} \cdot E_{1,2x} = 0. \quad (2.3.10)$$

После дифференцирования имеем  $k_x^2 - \alpha_1^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_0$  и  $k_x^2 - \alpha_2^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon$  и, исключив  $\alpha_2$  и  $\alpha_1$  с помощью (2.3.8), находим волновой вектор ПЭВ:

$$k_x = \frac{\omega}{c} \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{\varepsilon_0 + \varepsilon}}. \quad (2.3.11)$$

Это так называемое *дисперсионное уравнение*, с помощью которого устанавливается зависимость собственной частоты ПЭВ от постоянной распространения  $k_x$  при заданных  $\varepsilon$  и  $\varepsilon_0$ .

Аналогичная процедура расчета для ТЕ-волны приводит, с учетом граничных условий  $E_{2y} = E_{1y}$  и  $H_{2x} = H_{1x}$ , к коэффициентам  $C = D$  и  $(\alpha_1 + \alpha_2) \cdot C = 0$ . Отсюда следует, что  $C = D = 0$  и поперечная ТЕ-волна на поверхности металл-диэлектрик не существует.

Из формулы (2.3.11) вытекают следующие выводы. 1. Так как в металле  $\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2$ , то волновой вектор  $k_x$  приобретает мнимую часть, определяющую затухание ПЭВ тем большее, чем больше  $\varepsilon_2$ . Отсюда следует, что длина свободного пробега ПЭВ будет наибольшей в высокопроводящих металлах. 2. Действительная часть  $k_x \neq 0$  при  $|\varepsilon| > \varepsilon_0$  и ТМ-волна будет возбуждаться при  $\varepsilon_1 < 0$  и  $\omega \ll \omega'_p$ . Наиболее благоприятная область частот для металлов приходится на ближний ИК-диапазон, где  $\varepsilon_2 \ll |\varepsilon_1|$  и  $\varepsilon_1 < 0$ . 3. Для расчета зависимости  $\omega$  от  $k_x$  следует учесть дисперсию  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_b - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad \text{и} \quad \varepsilon_2 = \frac{\omega_p^2 \nu}{\omega^3}. \quad (2.3.12)$$

Если в (2.3.11) пренебречь  $\varepsilon_2(\omega)$ , то закон дисперсии  $\omega(k_x)$ , с учетом (2.3.12), легко вычисляется. Результат вычислений (рис. 2.4) показывает, что с ростом  $k_x$  собственная ПЭВ насыщается и достигает предельного значения

$$\omega_{\text{пред}} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_b + \varepsilon_0}}. \quad (2.3.13)$$

Из (2.3.13) следует, что предельная частота ПЭВ меньше собственной частоты для объемных плазмонов  $\omega'_p = \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_b}}$ .

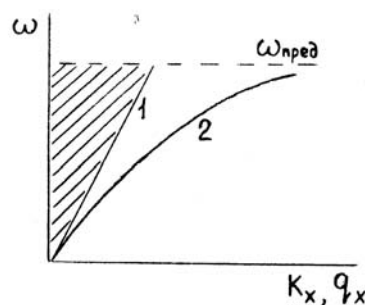


Рис. 2.4. 1 - световая прямая  $\omega = \frac{c}{q_x}$ ; 2 -  $\omega(k_x)$  по (2.3.11) и (2.3.12)

На первый взгляд ТМ-волна должна взаимодействовать со световым полем, т. к. она имеет поперечную составляющую  $E_z$ , перпендикулярную магнитному полю  $H_y$ , и  $E_z \perp k_x$ . Однако, для возбуждения волны, кроме выполнения условия резонанса  $\omega = \omega_{\text{ПЭВ}}$ , требуется выполнение закона

сохранения волнового вектора  $q_x = k_x$ , где  $\vec{q}$  – волновой вектор падающей волны. Из рис. 2.4 видно, что это условие не выполняется: при заданном значении частоты  $\omega$   $q_x < k_x$ , т. е. ПЭВ волна является *нерадикационной* и не может возбуждаться падающей волной и не может излучаться. Однако найдены оптические методы ввода и вывода ТМ-волны в металл и из металла.

Один из методов, использующий призмы, основан на явлении нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Пусть Р-поляризованная волна из среды с  $n_0 = \sqrt{\epsilon_0}$  проникает в призму с показателем преломления  $n > n_0$  и отражается от ее нижней грани под углом  $\theta > \theta_{\text{пред}} = \arcsin\left(\frac{n_0}{n}\right)$ , где  $\theta_{\text{пред}}$  – предельный угол ПВО (рис.2.5).

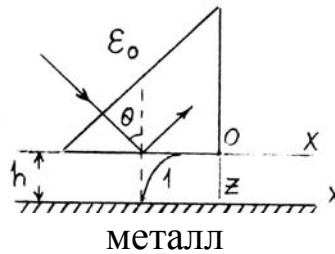


Рис. 2.5. Кривая (1) – это экспонента  $E_x = E_{0x} \cdot \exp\left(-\frac{z}{d_p}\right)$

Из волновой теории света следует, что часть падающей волны проникает в менее плотную среду и экспоненциально затухает в ней по оси Z по закону  $E_x = E_{0x} \cdot \exp\left(-\frac{z}{d_p}\right)$ , где глубина проникновения волны  $d_p$  равна [11] :

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{n^2 \sin^2 \theta - n_0^2}}. \quad (2.3.13)$$

Допустим, что призма отстоит от поверхности металла на расстоянии  $h < d_p$ . При этом затухающий хвост волны достигает поверхности металла и падающая на нижнюю грань призмы волна будет частично поглощаться в металле. Отметим также, что компонента отраженной волны и ее затухающий хвост распространяются вдоль оси X с волновым вектором  $q_x = \frac{\omega}{c} \cdot n \sin \theta$ , большим чем  $q_x = \frac{\omega}{c} \cdot n_0$ . Подбором  $n$  и угла  $\theta$  можно удовлетворить условию фазового синхронизма:

$$\frac{\omega}{c} \cdot n \sin \theta = k_x(\omega), \quad (2.3.14)$$

где правая часть уравнения вычисляется по формуле (2.3.11). Таким образом достигается оптический ввод ПЭВ в металл. Вывод ПЭВ также осуществляется призмой, расположенной на расстоянии  $L < l$ , где  $l$  – длина свободного пробега ТМ-волны в металле.

Второй способ ввода ПЭВ основан на применении дифракционной решетки, нанесенной на поверхность металла. Падающая Р-поляризованная волна с компонентой  $q_x = \frac{\omega}{c} \cdot n_0 \sin \theta$  испытывает на решетке дифракцию и X-компонента дифрагированной волны подчиняется уравнению:

$$q'_x = q_x \pm K, \quad (2.3.15)$$

где  $K = \frac{2\pi}{d}$  – величина волнового вектора решетки,  $d$  – период решетки. При малых  $d$ , знаке «+» и при определенном угле  $\theta$  выполняется условие фазового синхронизма  $q'_x = k_x$  и решетка вводит ТМ-волну. Для ее ввода целесообразно применять решетки с асимметричным профилем штрихов, позволяющих уменьшить дифракцию на воздух при знаке «-» в формуле (2.3.15). Кроме того, длина  $\Delta X$  решетки должна быть меньше  $l$ , т. к. решетка искажает поверхность металла и, следовательно, закон дисперсии  $\omega(k_x)$ . Использование двух решеток, расположенных на расстоянии  $L < l$ , позволяет ввести и вывести ТМ-волну.

Оба изложенных способа оптического возбуждения ПЭВ успешно применялись на опыте [10, гл. 3 и 6] для изучения состояния поверхности металлов по измеренной длине пробега  $l$  при затухании ТМ-волны. Состояние поверхности и ее шероховатость зависят от способа выращивания металлов и обработки их поверхности. Как показали опыты, наибольшая длина пробега ( $l \approx 1 \text{ мм}$ ) получена на поверхности благородных металлов в ближней ИК-области. Изучение поверхностного состояния других металлов затруднительно из-за их окисления на воздухе, в результате которого на поверхности формируется диэлектрическая пленка. Пленка приводит к более сложному закону дисперсии для ТМ-волны и при определенной ее толщине – даже к появлению поверхностной ТЕ-волны. В настоящее время появился новый способ изучения поверхности твердых тел – *атомная силовая микроскопия* (АСМ). Сочетание АСМ с изучением ПЭВ позволяет исследовать более тонкие детали профиля поверхности металлов и полупроводников.

ПЭВ одновременно сопровождается колебанием плазмы на поверхности металлов из-за коллективного колебания свободных электронов. Таким образом – это смешанная волна, несущая колебание электромагнитного поля и плазмы. Отсюда появляется термин «*поверхностный поляритон*».

## 2.4. Колебания плазмы в малых металлических частицах и их оптическое проявление

Известно, что световая волна, падающая на малые прозрачные или поглощающие частицы произвольного размера и формы, частично поглощается и рассеивается в них из-за эффектов преломления и дифракции.

Впервые строгая теория дифракции на металлической частице была предложена немецким физиком Г. Ми. Он рассмотрел дифракцию плоской монохроматической поляризованной волны, падающей на металлическую сферу произвольного радиуса  $a$  и обладающую диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon$ . При решении задачи предполагалось, что световая волна падает на частицу из прозрачной и изотропной среды с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_0$ . Задача была решена с помощью уравнений Максвелла с записью полей  $\vec{E}$  и  $\vec{H}$  в сферической системе координат  $(r, \vartheta, \varphi)$  с использованием граничных условий для полей на границе сферы. Распределение напряженностей полей  $\vec{E}$  и  $\vec{H}$  внутри и вне сферы найдено в виде бесконечных рядов, слагаемые в которых определяются функциями Рикатти-Бесселя, зависящими от безразмерного параметра  $\xi = \frac{2\pi a}{\lambda} \cdot n'$ , где  $n' = n^*/n_0$ ,  $n^*$  – комплексный показатель преломления металла ( $n^* = n - i\kappa$ ),  $n_0 = \sqrt{\varepsilon_0}$ . Полное изложение теории Ми приведено в книгах [12-14].

С помощью теории Ми можно вычислить индикатрисы рассеяния, т. е. зависимость интенсивности рассеяния  $I$  от полярного  $\varphi$  и меридионального  $\vartheta$  углов. Следует отметить, что для малых частиц ( $a \ll \lambda$  и  $|\xi| \ll 1$ ) индикатрисы рассеяния совпадают с пространственным распределением дипольного излучения ( $I \propto \sin^2 \vartheta$ ). Формулы Ми позволяют вычислить оптические спектры ансамбля малых частиц, вид которых зависит от  $\varepsilon$  металла и радиуса сферы  $a$ .

Для измерения оптических спектров применяется следующая установка (рис. 2.6).

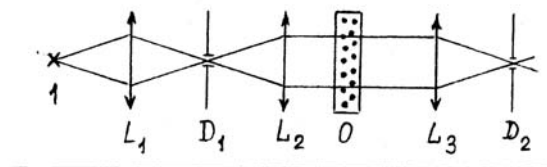


Рис. 2.6. 1 – источник с непрерывным спектром излучения;  
 $L_{1,2,3}$  – линзы;  $D_1$  – диафрагма;  $O$  – образец с рассеивающими частицами;  
 $D_2$  – входная щель спектрометра

С помощью этой схемы определяется так называемый коэффициент экстинкции  $K_{ext}$ , подчиняющийся закону Бугера  $I = I_0 \cdot \exp(-K_{ext} \cdot l)$  [14], где  $I_0$  и  $I$  – интенсивности падающей и прошедшей через образец толщиной  $l$  волн. В свою очередь,  $K_{ext}$  состоит из двух слагаемых ( $K_{ext} = K_{abs} + K_{sca}$ ), где первое слагаемое связано с поглощением частиц, второе – с их рассеянием (scattering). При концентрации частиц в ансамбле  $N_0$   $K_{ext} = N_0 C_{ext}$ , где  $C_{ext}$  – эффективный поперечник экстинкции одной частицы и

$$C_{ext} = C_{abs} + C_{sca}. \quad (2.4.1)$$

Обе величины рассчитываются по формулам Ми, приведенным в [13, 14]. Результаты расчета для сферических частиц золота приведены на рис. 2.7 из которого наглядно видно, что при  $a = 20 \text{ нм}$   $C_{abs} \gg C_{sca}$ , но при большом радиусе частиц ( $a = 100 \text{ нм}$ ) в  $C_{ext}$  преобладает эффективный поперечник рассеяния. Формулы Ми значительно упрощаются при  $a \ll \lambda$  (для видимого диапазона  $a$  порядка нанометров) и формулы для  $C_{abs}$  и  $C_{sca}$  приобретают наиболее простой вид [13]:

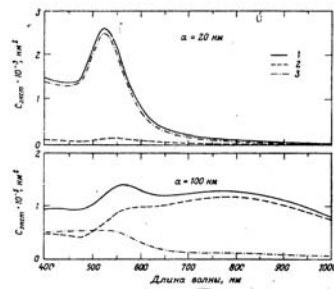


Рис. 2.7. Рассчитанные экстинкция (1), рассеяние (2) и поглощение (3) для изолированных сфер золота

$$C_{abs} = 4\pi k a^3 \text{Im} \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0}, \quad C_{sca} = \frac{8\pi}{3} k^4 a^6 \left| \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0} \right|^2, \quad (2.4.2 \text{ a,b})$$

где  $k = \frac{\omega}{c} n_0$ . Видно, что при  $ka \ll 1$   $C_{abs} \gg C_{sca}$  и рассеяние света близко к Рэлеевскому, так как при слабой дисперсии  $\varepsilon$  и  $\varepsilon_0$   $C_{sca} \propto \lambda^{-4}$ . При малой концентрации частиц в прозрачной матрице  $a \ll a_0 = N_0^{-1/3}$  ( $a_0$  – средний интервал между частицами) и индикатриса рассеяния частицей сходна с индикатрисой рассеяния атома

$$I(\vartheta, \varphi) \propto I_0 \sin^2 \vartheta, \quad (2.4.3)$$

где меридиональный угол  $\vartheta = \angle(\vec{E}_0, \vec{k}_{sca})$ ,  $\vec{E}_0$  – вектор поляризации падающей волны,  $\vec{k}_{sca}$  – волновой вектор рассеянной волны. При этом справедлива

формула  $K_{abs} = N_0 C_{abs}$ . Отсюда следует, что при  $ka \ll 1$  и  $a \ll a_0 = N_0^{-1/3}$  среду можно рассматривать оптически однородной, оптические свойства которой описываются некоторой *эффективной диэлектрической проницаемостью*  $\varepsilon_{eff}$ . С ростом  $N_0$  последнее неравенство ( $a \ll a_0$ ) нарушается и при  $a \approx a_0$  следует учитывать воздействие на частицу не только падающей волны, но и полей вторичных, рассеянных волн от соседних частиц. Вторичные волны приводят к нарушению частотной зависимости  $C_{abs}(\omega)$  для изолированной частицы, но при  $ka \ll 1$  понятие  $\varepsilon_{eff}$  сохраняется. При больших значениях следует ввести удельный объем, занятый частицами, т. е. *фактор заполнения*  $q$ :

$$q = N_0 V, \quad (2.4.4)$$

где  $V$  – средний объем частиц в диэлектрической матрице (для сфер  $V = 4\pi a^3 / 3$ ). В этом случае, как показал Максвелл Гарнет [15], для однородной и изотропной среды, содержащей металлические сферы в прозрачной матрице,  $\varepsilon_{eff}$  подчиняется уравнению:

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_0}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_0} = q \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0}. \quad (2.4.5)$$

В настоящее время установлено, что формула (2.4.5) справедлива при  $q \leq 1/3$  [16]. При  $q \geq 1/3$  и  $\leq 2/3$  для расчета  $\varepsilon_{eff}$  предпочтительна формула Бруггеманна [17]:

$$q \frac{\varepsilon - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon + 2\varepsilon_{eff}} + (1 - q) \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_0 + 2\varepsilon_{eff}} = 0. \quad (2.4.6)$$

Следует отметить, что обе формулы имеют интерполяционный характер; при  $q = 0$   $\varepsilon_{eff} = \varepsilon_0$  (прозрачная матрица), при  $q = 1$   $\varepsilon_{eff} = \varepsilon$  (сплошной металл). Однако, при  $q \neq 0$  или 1 формулы дают различные значения  $\varepsilon_{eff}$ .

Формула (2.4.5) успешно применялась для исследованных спектров металлических пленок, состоящих из почти сферических гранул [18]. Обнаружено, что в спектре пленок наблюдается сравнительно узкая полоса поглощения, соответствующая плазменному резонансу. Появление полосы можно объяснить, вычислив по (2.4.5) мнимую часть  $\varepsilon_{eff}$

$$\varepsilon_{2eff} = \frac{9\varepsilon_0^2 \varepsilon_2 q}{[\varepsilon_1 + 2\varepsilon_0 - (\varepsilon_1 - \varepsilon_0)q]^2 + \varepsilon_2^2(1 - q)^2}. \quad (2.4.7)$$

Из этой формулы можно сделать следующие выводы, используя  $\varepsilon_1(\omega)$  и  $\varepsilon_2(\omega)$  для свободных электронов в металлах. 1). Видно, что при  $q = 0$   $\varepsilon_{2eff} = 0.2$ . При малых  $q \approx 0,01$  третьим слагаемым в квадратных скобках

знаменателя можно пренебречь и при  $\varepsilon_1 = -2\varepsilon_0$   $\varepsilon_{2eff}$  приобретает максимум. Такой же результат следует для  $C_{abs}$  из формулы (2.4.2 а). 3). При решении системы двух уравнений

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_b(\omega) - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad \text{и} \quad \varepsilon_1 = -2\varepsilon_0, \quad (2.4.8 \text{ а, б})$$

получаем частоту, соответствующую максимуму полосы поглощения

$$\omega_F = \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_b + 2\varepsilon_0}}, \quad (2.4.9)$$

называемую *частотой Фрелиха*. Сопоставление с формулами для объемного плазмона (2.1.16) и поверхностного плазмона (2.3.12) показывает, что при постоянных значениях  $\varepsilon_b$  и  $\varepsilon_0$  частота Фрелиха меньше упомянутых частот, в соответствии с опытом. Максимум  $\varepsilon_{2eff}$  при  $\omega = \omega_F$  равен

$$\varepsilon_{2eff}(\omega_F) = \frac{9\varepsilon_0^2 \omega_p^2 q}{v(\varepsilon_b + 2\varepsilon_0)^{3/2}}. \quad (2.4.10)$$

И так как обычно  $\omega_p \gg v$ , следует ожидать, что в оптическом спектре образца, содержащего малые металлические частицы, возможно появление достаточно высокой и узкой полосы плазменного резонанса. Эксперименты по наблюдению спектров поглощения малыми частицами различных металлов приведены в книге [19]. Из обзора [19] следует, что резонансные полосы поглощения наблюдаются в гранулярных пленках щелочных металлов, серебра и, при определенных условиях, в пленках Au, Cu, Al и др. Следует также отметить, что для наблюдения резонансных полос необходимо выполнение условия  $\omega_{nop} > \omega_F$  ( $\omega_{nop}$  – пороговая частота межзонных переходов). Это условие не выполняется для многих поливалентных металлов.

В качестве примера приведем результаты наблюдения полосы плазменного резонанса в частицах серебра, имплантированных лазерным излучением в плавленый кварц [20]. Для проведения опытов использовались пластины оптического плавленого кварца толщиной 2мм. На пластину напылялся тонкий, толщиной  $\approx 10$  нм, слой Ag, имеющий островковую структуру. Пластина с пленкой облучалась со стороны пленки непрерывным гауссовым пучком от CO<sub>2</sub> лазера ( $\lambda = 10,6$  мкм, мощность  $P \approx 30$  Вт, диаметр пучка около 3 ÷ 4 мм). После экспозиции образца в течение 1 мин. в области действия пучка возникает белое свечение. Пирометрические измерения дают температуру 960° С, близкую к температуре плавления Ag. Визуальные наблюдения показывают, что после облучения изменяется цвет образца от серого, до облучения, до желтого. Дальнейшая экспозиция приводит

к ослаблению свечения в центре пучка и к появлению сравнительно широкого и окрашенного различными цветами периферийного кольца. Последующие опыты проводились на образцах, на которых достигалось максимальное свечение в центре пучка. Образец предварительно обрабатывался серной кислотой для удаления частиц Ag, возможно оставшихся на поверхности кварца. При этом обнаружено, что ни цвет облученного участка ни его насыщенность после обработки не изменялись. Этот факт явился прямым свидетельством проникновения частиц Ag внутрь кварцевой пластины.

На полученных образцах были измерены спектры поглощения в интервале энергий фотонов  $1,9 \div 4,5 \text{ эВ}$  (рис. 2.8). Измерения оптической плотности  $D$  проведены относительно чистого кварца. Установлено, что контур полосы поглощения близок к лоренцовому в согласии с частотной зависимостью  $\varepsilon_{2\text{eff}}$  (2.4.7), что свидетельствует о монодисперсности частиц Ag в кварце. Максимум полосы находится при  $\hbar\omega_m = 2,95 \text{ эВ}$  и близок к вычисленному по формуле Фрелиха (2.4.9) при  $\hbar\omega_p = 8,85 \text{ эВ}$ ,  $\varepsilon_b(\omega_F) = 4,5$  и  $\varepsilon_0 = 2,15$  (кварц).

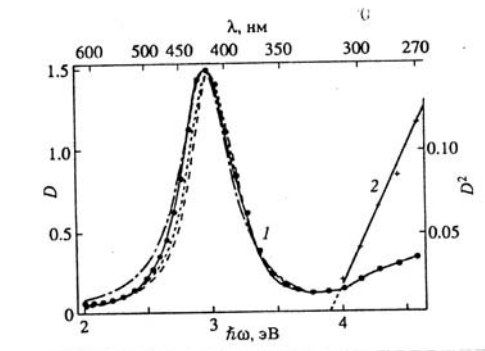


Рис. 2.8. 1 - точки и сплошная кривая – эксперимент; 2 –  $D^2(\hbar\omega)$ ; штрихпунктир – контур Лоренца; длинные штрихи – контур по формуле (2.4.5) при  $q = 0,05$ ; короткие штрихи – контур по (2.4.5) при  $q = 0,1$ .

Однако, полуширина полосы поглощения  $\gamma = \hbar\nu = 0,45 \text{ эВ}$ ,  $\nu = 7,1 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$  оказалась существенно выше вычисленной при  $\nu_0 = 2,5 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$  для массивного Ag. Причина значительного уширения резонансной полосы обсуждалась неоднократно [19, 21] и экспериментально было обнаружено, что дополнительное уширение полосы поглощения в малых частицах обратно пропорционально их радиусу  $a$ :

$$\nu = \nu_0 + k \frac{V_F}{a}. \quad (2.4.11)$$

где коэффициент  $k$  близок к единице,  $V_F$  – скорость электронов на поверхности Ферми (для  $Ag$   $V_F = 2,3 \cdot 10^8 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ ). Полагая  $k=1$  находим радиус частиц  $a = 3,3 \text{ нм}$ . Большие значения  $\nu$  требуют учета  $\nu^2$  в формулах Друде (2.1.11 а,б) и для согласования реального контура с формулой (2.4.5) этот учет проведен. Расчет контура полосы был выполнен при  $q = 0,05$  и  $0,1$ . Видно (рис. 2.8), что значение  $q$  лежит в этих пределах. По формуле (2.4.10) и заданных  $q$  найдено  $\varepsilon_{2\text{eff}}(\omega_F)$  и при  $n = n_0$  коэффициент поглощения  $\alpha_{\text{eff}}(\omega_F)$ . Последняя величина позволяет вычислить толщину  $h$  приповерхностного слоя кварца, легированного частицами  $Ag$ , так как  $D_{\text{max}} = \alpha_{\text{eff}}(\omega_F) \cdot h$ . При  $q = 0,1$  и  $q = 0,05$ ,  $h = 50$  и  $100 \text{ нм}$  соответственно.

Согласие расчета с экспериментом нарушается при  $\hbar\omega \geq 3,9 \text{ эВ}$ . Нарушение связано с существованием в  $Ag$  полосы междузонного поглощения. После отделения полосы плазменного резонанса найдено, что  $D \propto (\omega - \omega_{\text{nop}})^{1/2}$  по линеаризации зависимости  $D^2(\omega)$ . Экстраполяция этой зависимости к нулевому значению дает  $\hbar\omega_{\text{nop}} = 3,9 \text{ эВ}$  в согласии с более ранними оценками.

Измерения радиального распределения коэффициента отражения и показателя преломления по облученному пятну при  $\lambda > \lambda_F$  ( $\lambda = 633 \text{ нм}$ ) показали, что эти величины существенно выше, чем для кварца ( $n_0 = 1,457$ ). Отсюда сделан вывод, что легированный  $Ag$  приповерхностный слой кварца представляет собой нерегулярный планарный волновод. Детали этих измерений и обсуждение их результатов подробно изложены в работе [20].

Прозрачные среды, содержащие металлические частицы нанометрового размера, принадлежат к новому классу искусственных сред, *нанокompозитным материалам*. В последнее время развита технология изготовления нанокompозитов и появилось значительное количество работ, посвященных изучению их необычных физических свойств [16]. Особенно большое внимание уделяется нанокompозитам, содержащим полупроводниковые и металлические частицы. Интерес к ним стимулируется их практическим применением в микро- и оптоэлектронике, а также в химии, биологии, фармакологии и других областях. В качестве примера приведем применение нанокompозитов с металлическими частицами для изучения структуры и оптических спектров новых высокомолекулярных соединений, синтез которых способствует разработке новых лекарств. Для определения структуры и «паспортизации» многоатомных молекул применяется комбинационное рассеяние света (КРС). Для исследования спектров КРС требуется сравнительно большое количество синтезированного вещества, зачастую недоступное при синтезе новых соединений. Поэтому для изучения структуры небольшого числа молекул прибегают к гигантскому КРС (ГКРС), возникающему при близком расположении изучаемых молекул

к наночастице [22]. При возбуждении наночастиц светом в их окрестности создаются вторичные электромагнитные поля, интенсивность которых на три или более порядка выше интенсивности падающего пучка  $I_0$ . Если изучаемая молекула адсорбируется на наночастице или на расстоянии  $r$ , близком к радиусу частицы, в ней развивается ГКРС. Этот эффект особенно проявляется при частотах, близких к частоте плазменного резонанса (см. [22,23]). Для наблюдения ГКРС обычно используются наночастицы благородных металлов.

## 2.5. Методы измерения оптических констант

Мы видели, что для расчета коэффициента отражения металлов необходимо знание оптических постоянных  $n$  и  $\kappa$ . К настоящему времени используются два типа экспериментальных методов определения этих величин: *эллипсометрические методы* и *методы, основанные на дисперсионных соотношениях Крамерса-Кронига* [3, 24]. Эллипсометрические методы используют известные формулы Френеля, связывающие амплитуды падающей волны с амплитудами отраженной волны при падении линейно поляризованного света под определенным углом  $\varphi$  на поверхность металла

$$r_s = A_s \frac{\sin(\varphi - \psi)}{\sin(\varphi + \psi)}; \quad r_p = A_p \frac{\operatorname{tg}(\varphi - \psi)}{\operatorname{tg}(\varphi + \psi)}, \quad (2.5.1)$$

где  $A_{s,p}$  – амплитуды падающей волны, перпендикулярная и параллельная плоскости падения;  $r_{s,p}$  – соответствующие амплитуды отраженной волны;  $\psi$  – угол преломления, связанный с углом падения  $\varphi$  известным законом Снеллиуса, обобщенным на случай поглощающих сред [3]:

$$\frac{\sin \varphi}{\sin \psi} = n - i\kappa. \quad (2.5.2)$$

Подстановка (2.5.2) в (2.5.1) приводит к комплексным амплитудам отраженной волны

$$r_s = |r_s| \cdot \exp(i\delta_s) \quad \text{и} \quad r_p = |r_p| \cdot \exp(i\delta_p), \quad (2.5.3)$$

где  $\delta_{s,p}$  – фазы отраженной волны, отличающиеся для  $S$ - и  $P$ -компонент. Различие фаз приводит к превращению линейно поляризованной волны в эллиптически поляризованную волну при отражении. Эллипсометрические методы основаны на измерении параметров эллипса по отношению

$$\frac{r_p}{r_s} = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| \cdot \exp(i\Delta), \quad (2.5.4)$$

где  $\left| \frac{r_p}{r_s} \right| = \frac{A_p}{A_s} \cdot \operatorname{tg} \rho$ ;  $\rho$  – азимут поляризации, определяющий поворот большой оси эллипса относительно плоскости падения;  $\Delta = \delta_p - \delta_s$  – разность фаз, изменяющаяся от 0 до  $\pi$  при изменении  $\varphi$  от 0 до  $90^\circ$ . Эллипсометрические методы сводятся к измерению  $\operatorname{tg} \rho$  и  $\Delta$ . Их зависимости от  $\varphi$  представлены на рис. 2.9.

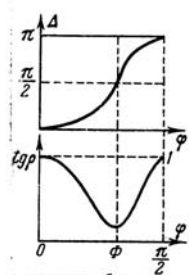


Рис. 2.9. Зависимости  $\Delta$  и  $\operatorname{tg} \rho$  от угла падения  $\varphi$

Схема измерения  $\operatorname{tg} \rho$  и  $\Delta$  следующая. Линейно поляризованная плоская монохроматическая волна падает на образец, укрепленный на оси горизонтального гониометра, под углом  $\varphi$  при  $\operatorname{tg} \rho_0 = \frac{A_p}{A_s} = 1$ . Отраженная эллиптически поляризованная волна падает на компенсатор, восстанавливающий эллиптически поляризованный свет до линейно поляризованного (компенсаторы Бабине или Солейля) [7]. Компенсаторы снабжены подвижными элементами, позволяющими достигать линейной поляризации при различных частотах падающей волны. На выходе компенсатора устанавливается анализатор, поворотом которого полностью гасится излучение (нулевой метод). По шкале, соединенной с компенсатором, определяется разность фаз  $\Delta$ , а по повороту анализатора –  $\operatorname{tg} \rho$ . Для определения этих величин созданы *эллипсометры*, выпускаемые промышленностью. Оптические константы определяются по формулам

$$\frac{r_p}{r_s} = \frac{\cos(\varphi + \psi)}{\cos(\varphi - \psi)} \quad \text{и} \quad \sin \psi = \frac{\sin \varphi}{n - i\kappa}. \quad (2.5.5)$$

Вычисление  $n$  и  $\kappa$  проводится с помощью компьютера. Недостатком эллипсометров является то, что с их помощью определяются оптические константы в ограниченной области частот (видимая, ближние УФ и ИК- области спектра).

Для определения  $\Delta$  и  $\operatorname{tg} \rho$  разработан также метод, основанный на многократном отражении и не требующий применения специального компенсатора [25]. Схема измерений представлена на рис. 2.10. Параллельный пучок линейно поляризованного света падает на установленные на гониометре параллельно друг другу металлические пластины 1 и 2 одна из

которых неподвижна, а вторая (2) с помощью каретки перемещается из положения 2' до тех пор, пока не достигнуто 3-х кратное отражение. Трехкратно отраженный пучок проходит через анализатор А, укрепленный на вертикальном гониометре, и падает на приемник Т. Возможно также пятикратное отражение. При определенном угле падения  $\varphi$  достигается разность фаз  $\Delta_3 = 3\Delta = \pi$  и при одновременном повороте анализатора достигается полное гашение прошедшего пучка (нуль метод), при котором измеряется  $\operatorname{tg} \rho' = \operatorname{tg}^3 \rho$ . Этих данных достаточно для довольно точного определения  $n$  и  $\kappa$  металла по формуле (2.5.5). Метод [25] успешно распространен на измерение оптических констант ряда металлов в широком ИК-диапазоне ( $\lambda = 1,5 \div 12 \mu\text{m}$ ) и при температурах 80 и 295 К [26]. В этом случае в качестве поляризаторов использовались селеновые стопы, состоящие из шести свободных пленок  $Se$ , наклоненных под углом Брюстера. Более подробно эллипсометрические методы измерения  $n$  и  $\kappa$  изложены в книгах [7, 27].

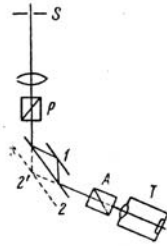


Рис. 2.10.

Дисперсионные соотношения Крамерса-Кронига в их первоначальном изложении устанавливают связь между действительной и мнимой частью диэлектрической проницаемости  $\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2$ :

$$\varepsilon_1(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_2(\omega') \omega' - \omega \varepsilon_2(\omega)}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega', \quad (2.5.6, \text{а})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega') - \varepsilon_1(\omega)}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (2.5.6, \text{б})$$

Вывод этих соотношений основан на принципе причинности [28]. Поляризация вещества  $P$  в заданный момент времени  $t$  зависит, из-за инерции вещества, от действующего электрического поля в предшествующие времена. Для изотропных оптических сред

$$P(t) = \int_{-\infty}^t f(t-t') \cdot E(t') dt', \quad (2.5.7)$$

где  $f(t-t')$  – функция установления поляризации к моменту времени  $t$ . Представим действующее поле в виде плоской гармонической волны в комплексной форме  $E(t') = \exp\left[i\left(\omega t - \vec{k} \vec{r}\right)\right]$  и при интегрировании проведем замену переменных,  $\tau = t - t'$ . После нахождения интеграла разделим поляризацию на действительную и мнимую части

$$\operatorname{Re} P(t) = \operatorname{Re} E(t) \int_0^{\infty} f(\tau) \cos(\omega \tau) d\tau, \quad \operatorname{Im} P(t) = -\operatorname{Im} E(t) \int_0^{\infty} f(\tau) \sin(\omega \tau) d\tau. \quad (2.5.8)$$

Так как поляризация связана с восприимчивостью ( $P = \chi E$ ), то из формул (2.5.8) следует, что действительная и мнимая части восприимчивости различаются между собой, но в то же время взаимосвязаны. Их различие определяется  $\cos(\omega \tau)$  и  $\sin(\omega \tau)$  под знаком интеграла. Запишем в комплексной форме  $\chi(\omega) = \chi_1(\omega) - i\chi_2(\omega)$ . Из (2.5.8) видно, что  $\chi_1(\omega) = \chi_1(-\omega)$  – четная функция частоты;  $\chi_2(\omega) = -\chi_2(-\omega)$  – нечетная функция. Так как диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon$  связана с восприимчивостью ( $\varepsilon = 1 + 4\pi\chi$ ), высказанные соображения относятся также к  $\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2$ . Задача нахождения соотношений (2.5.6) сводится к нахождению прямой связи между  $\varepsilon_1(\omega)$  и  $\varepsilon_2(\omega)$ . Эта задача наиболее последовательно решается с помощью теории функций комплексного переменного [3], но существуют и другие способы нахождения дисперсионных соотношений [24].

Дисперсионные соотношения типа Крамерса-Кронига могут быть установлены также между другими комплексными величинами, характеризующими оптические свойства веществ. С практической точки зрения представляет интерес установление дисперсионной связи между коэффициентом отражения поглощающей среды при нормальном падении света на образцы и фазой отраженной волны. Такое соотношение представлено в [24]:

$$\delta(\omega) = \frac{\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln\left(\frac{R(\omega')}{R(\omega)}\right)}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (2.5.9)$$

Это соотношение позволяет по измеренному коэффициенту отражения в широком диапазоне частот вычислить фазу для заданной частоты и по этим величинам найти оптические константы  $n$  и  $\kappa$ , так как:

$$n = \frac{1 - R}{(1 - \sqrt{R})^2 + 4\sqrt{R} \cdot \sin^2 \frac{\delta}{2}} \quad \text{и} \quad \kappa = \frac{2\sqrt{R} \cdot \sin \delta}{(1 - \sqrt{R})^2 + 4\sqrt{R} \cdot \sin^2 \frac{\delta}{2}}. \quad (2.4.10)$$

Недостатком этого метода является необходимость измерения  $R(\omega')$  во всем интервале частот, в то время как при измерениях ограничиваются

конечным интервалом  $\omega'$ :  $\omega'_{\min} \leq \omega' \leq \omega'_{\max}$ . Неучтенные участки дают поправку к  $\delta(\omega)$ , равную:

$$\Delta\delta(\omega) = \frac{\omega}{\pi} \left[ \int_{\omega'_{\max}}^{\infty} \frac{\ln(R(\omega)/R(\omega'))d\omega'}{(\omega')^2 - \omega^2} + \int_0^{\omega'_{\min}} \frac{\ln(R(\omega)/R(\omega'))d\omega'}{(\omega')^2 - \omega^2} \right]. \quad (2.5.11)$$

Поправка может достигать большой величины и приобретать различные знаки. Существуют различные методы нахождения  $\Delta\delta(\omega)$ , основанные на предполагаемом ходе  $R(\omega')$  вне измеряемого участка.

В работе [29] предложен метод определения  $\Delta\delta$ , основанный на неравенстве  $\omega_{\min} < \omega' < \omega_{\max}$  и на разложении в степенной ряд  $\Delta\delta(\omega)$  по малому параметру  $\frac{\omega}{\omega'}$  (первый интеграл) и  $\frac{\omega'}{\omega}$  (второй интеграл):

$$\Delta\delta = -\frac{\ln R_0}{2\pi} \cdot \ln \left( \frac{\omega'_{\max} - \omega}{\omega'_{\max} + \omega} \right) \left( \frac{\omega + \omega'_{\min}}{\omega - \omega'_{\min}} \right) + \frac{\omega}{\pi} \sum_{k=0}^{\infty} (\omega^{-2k-2} \cdot \alpha_k - \omega^{2k} \cdot \beta_k), \quad (2.5.12)$$

где  $\alpha_k = \int_0^{\omega'_{\min}} \ln R(\omega') (\omega')^{2k} d\omega'$  и  $\beta_k = \int_{\omega'_{\max}}^{\infty} \ln R(\omega') (\omega')^{-2k-2} d\omega'$ .

Задача определения  $\Delta\delta$  сводится к определению коэффициентов  $\alpha_k$  и  $\beta_k$  в сходящемся ряду в (2.5.12). Количество требуемых констант  $\alpha_k$  и  $\beta_k$  зависит от диапазона измерения  $R(\omega)$  и чем шире диапазон, тем на меньшем числе слагаемых может быть оборван степенной ряд.

Предложенный метод в [29] был опробован путем сравнения с данными по  $n$  и  $\kappa$ , полученными эллипсометрическим методом в диапазоне  $0,5 \div 10 \text{ мкм}$  для алюминия [30]. При этом установлено, что  $\alpha_k$  можно положить равным нулю, так как при  $\omega' < \omega'_{\min}$   $R$  близок к единице и достаточно определить коэффициенты  $\beta_0$  и  $\beta_1$ . Для их нахождения достаточно знать точное значение оптических констант  $n$  и  $\kappa$  для двух длин волн, так как из формулы (2.5.10) следует, что:

$$\delta = \arcsin \left( \frac{1-R}{2\sqrt{R}} \cdot \frac{\kappa}{n} \right). \quad (2.5.13)$$

Отсюда  $\Delta\delta = \delta - \delta_1$ , где  $\delta_1$  – фаза, рассчитанная по (2.5.9) в интервале от  $\omega'_{\max}$  до  $\omega'_{\min}$ . Результаты расчета  $n$  и  $\kappa$  по предложенному методу для  $Al$  находятся в хорошем согласии с данными [30], где  $n$  и  $\kappa$  найдены эллипсометрическим методом.

При определении  $n$  и  $\kappa$  диэлектриков и полупроводников нахождение  $\Delta\delta$  значительно упрощается, так как в области их прозрачности  $\delta = 0$  или  $\pi$ .

### **Вопросы и задания к главе II**

1. Известно, что в щелочноземельных металлах возникает перекрытие  $ns$  и  $np$  энергетических зон (см. VI главу, рис. 6.16). Покажите, как изменятся уравнения 2.1.11, описывающие частотную зависимость диэлектрической проницаемости свободных квазичастиц этих металлов.
2. В идеальном случае по поверхности металлов распространяется ТМ-волна. Покажите, как должна измениться поверхность металлов для возникновения поверхностной ТЕ-волны.
3. По формуле 2.3.11 вычислите закон дисперсии с учетом мнимой части диэлектрической проницаемости металлов и длину свободного пробега поверхностной ТМ-волны.
4. Укажите спектральную область для возбуждения ТМ-волны на поверхности благородных металлов Ag, Au и Cu.
5. Покажите, как изменится формула 2.4.5., если металлический слой содержит нанопоры с фактором заполнения  $q$ .
6. Рассчитайте компоненты эффективной диэлектрической проницаемости, пользуясь формулой Бруггемана. Покажите их отличие от компонент, найденных по формуле Максвелл-Гарнета при  $q = 0,5$ .
7. Для определения оптических постоянных металлов эллипсометрическими методами в ИК-области спектра пользуются поляризационными стопами. Зная показатель преломления селена, найдите оптимальные условия (число слоев в стопе и угол падения) для получения степени поляризации большей 95 %.
8. Для эллипсометрических измерений часто используются кристаллические компенсаторы. Покажите их устройство и принцип действия.

### **Литература к главе II**

1. Ашкрофт Н. Физика твердого тела: [в 2 т.]. – Т.1 / Н. Ашкрофт, Н. Мермин. – М.: Мир, 1979. – 458 с.
2. Гроссе П. Свободные электроны в твердых телах. / П. Гроссе. – М.: Мир, 1982. – 270 с.
3. Ландау Л. Д. Электродинамика сплошных сред. / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М.: ГИФМЛ, 1959. – 532 с.
4. Милославский В. К. О дисперсии диэлектрической постоянной металлов у длинноволнового края квантового поглощения / В. К. Милославский, Р. Г. Яровая. // Опт. и спектр. – 1966. – Т.21. вып.6. – С.708-714.
5. Коулсон Ч. Валентность / Ч. Коулсон. – М.: Мир, 1965. – 426 с.
6. Wood R. W. Remarkable optical properties of the Alkali metals / R. W. Wood // Phys. Rev. – 1933. – V.44. – P.353–360.

7. Соколов А. В. Оптические свойства металлов. / А. В. Соколов. – М.: ГИФМЛ, 1961. – 465 с.
8. Физическая энциклопедия: [в 5 т.]. – Т.3 / под. ред. А. М. Прохорова – М.: Изд. БРЭ, 1992. – С.594
9. Платцман Ф. Волны и взаимодействия в плазме твердого тела / Ф. Платцман, Н. Вольф. – М.: Мир, 1975. – 440 с.
10. Поверхностные поляритоны: [Сб. статей. / под редакцией Аграновича В. М., Миллс Д. Л. ]. – М.: Наука, 1985. – 525 с.
11. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. / Н. Харрик. – М.: Мир, 1970. – 336 с.
12. Борн М. Основы оптики. / М. Борн, Э. Вольф. – М.: Наука, 1970. – 356 с.
13. Ван де Хюлст Г. Рассеяние света малыми частицами. / Г. Ван де Хюлст. – М.: ИИЛ, 1961. – 536 с.
14. Борен К. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. / К. Борен, Д. Хафмен. – М.: Мир, 1986. – 660 с.
15. Maxwell-Garnett J. C. Colours in metal glasses and metallic films / J. C. Maxwell-Garnett // Phil. Trans. Roy. Soc. – 1904. – V. A203. – P. 385–392.
16. Головань Л. А. Оптические свойства нанокompозитов на основе пористых систем / Л. А. Головань, В. Ю. Тимошенко, П. К. Кашкаров // УФН. – 2007. – Т. 177. – С. 619–624.
17. Bruggemann D. A. G. Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogen substanzen / D. A. G. Bruggemann // Ann. Phys. – 1935. – V. B24, №.7. – P. 636–641.
18. Розенберг Г. В. Оптика тонкослойных покрытий. / Г. В. Розенберг. – М.: ГИФМЛ, 1958. – 576 с.
19. Kreibig U. Optical properties of metal clusters. / U. Kreibig, M. Vollmer – Springer-Verlag, Berlin, 1995. – 529 p.
20. Агеев Л. А. Окрашивание кварцевого стекла нанометровыми частицами серебра / Л. А. Агеев, В. К. Милославский, Е. Д. Маковецкий. // Опт. и спектр. – 2007. –Т. 102, №3. – С. 489-495.
21. Width of cluster plasmon resonances: Bulk dielectric function chemical interface damping / H. Nohel, S. Pritz, A. Hilder et. al. // Phys. Rev. B. Condens. Matter. – 1993. – V. 48, №24. – P. 18178–18188.
22. Гигантское комбинационное рассеяние: [Сб. статей под редакцией Р. Ченга, Т. Фуртака]. – М.: Мир, 1984. – Гл. 1, Гл. 2. – 407 с.
23. Optical properties of nanostructures. /V. K. Miloslavsky, L. A. Ageev, E. D. Makovetsky, S. A. Maskevich. // Funct. Materials. – 2008. – V. 15, № 3. – P. 313-331.
24. Мосс Т. Полупроводниковая оптоэлектроника./ Т. Мосс, Г. Баррел, Б. Эллис – М.: Мир, 1976. – 430 с.

25. Шкляревский И. Н. Новая модификация поляризационного метода измерения оптических постоянных металла. / И. Н. Шкляревский, В. К. Милославский. // *Опт. и спектр.* – 1957. – Т. 3, № 4. – С. 361- 367.
26. Падалка В. Г. Определение микрохарактеристик серебра и золота по оптическим постоянным в инфракрасной области спектра и удельной проводимости при 82 и 295 К. / В. Г. Падалка, И. Н. Шкляревский. // *Опт. и спектр.* – 1961. – Т. 11, № 4. – С. 527-535.
27. Азам Р. Эллипсометрия и поляризованный свет./ Р. Азам, Н. Бошара. – М.: Мир, 1981. – 583 с.
28. Нуссенцвейг Р. Х Причинность и дисперсионные соотношения. / Р. Х. Нуссенцвейг – М.: Мир, 1976. – 461 с.
29. Милославский В. К. К вопросу о применении интегральных соотношений Крамерса-Кронига для определения оптических констант металлов в ограниченной области спектра. / В. К. Милославский. // *Опт. и спектр.* – 1966. – Т. 21, № 3. – С. 343 – 346.
30. Головашкин А. И. Определение микрохарактеристик алюминия по измерениям оптических постоянных и удельной проводимости / А. И. Головашкин, Г. П. Мотулевич, А. А. Шубин. // *ЖЭТФ.* – 1960 – Т. 38. – С. 51 – 55.



стороны левого атома. Таким образом, на атом с массой  $M$  действует упругая сила

$$f = f' + f'' = -k(2u_{1,n} - u_{2,n} - u_{2,n-1}), \quad (3.1.1, \text{ а})$$

а на атом с массой  $m$  и номером  $n$  – упругая сила

$$f = -k(2u_{2,n} - u_{1,n} - u_{1,n+1}), \quad (3.1.1, \text{ б})$$

где  $k$  – коэффициент упругости (силовая постоянная). Под действием упругой силы в цепочке возникают колебания и описывающие их уравнения имеют вид:

$$M \frac{d^2 u_{1,n}}{dt^2} + k(2u_{1,n} - u_{2,n} - u_{2,n-1}) = 0, \quad (3.1.2, \text{ а})$$

$$m \frac{d^2 u_{2,n}}{dt^2} + k(2u_{2,n} - u_{1,n} - u_{1,n+1}) = 0. \quad (3.1.2, \text{ б})$$

При записи уравнений (3.1.2) мы пренебрегли диссипативными силами, приводящими к затуханию колебаний. Как следует из (3.1.2, а, б), в эти уравнения входят не только смещения атомов с заданным номером  $n$ , но и смещения атомов с номерами  $n-1$  и  $n+1$ . Таким образом, мы должны решить систему из  $2N$  уравнений, где  $N$  – число элементарных ячеек в линейной цепочке. Для преодоления этой трудности мы сделаем некоторые предположения. 1) Так как цепочка состоит из взаимосвязанных между собой атомов, локальное смещение и колебание в одном из них неустойчиво и распространяется в виде волны колебаний. 2) Будем искать решение в виде гармонической (комплексной) волны с собственной частотой  $\omega$ , волновым числом  $q$  и распространяющейся по оси  $Z$  цепочки. 3) Так как цепочка состоит из дискретного набора атомов, расположенных в ячейках с номерами  $n$ , предположим, что координата  $Z$  приобретает дискретные значения  $Z = na$ , где  $a$  – период элементарной ячейки. Таким образом, решение системы (3.1.2 а, б) будем искать в виде:

$$u_{1,n} = A \cdot \exp i(\omega t - qna), \quad u_{2,n} = B \cdot \exp i(\omega t - qna), \quad (3.1.3 \text{ а, б})$$

где  $A$  и  $B$  – амплитуды двух волн;  $A \neq B$  из-за различия масс атомов. Следует также комплексность амплитуд из-за смещения по фазе соседних атомов. Из (3.1.3 а, б) следует, что:

$$u_{1,n+1} = u_{1,n} \cdot \exp(-iqa) \quad \text{и} \quad u_{2,n-1} = u_{2,n} \cdot \exp(iqa) \quad (3.1.4 \text{ а, б})$$

и подстановка (3.1.4 а, б) в систему (3.1.2 а, б) с учетом дифференцирования по времени приводит к системе однородных алгебраических уравнений:

$$(2k - M\omega^2)u_{1,n} - ku_{2,n}[1 + \exp(iqa)] = 0 \text{ и } (2k - m\omega^2)u_{2,n}[1 + \exp(-iqa)] = 0. \quad (3.1.5 \text{ а, б})$$

Из формул (3.1.5 а, б) следует важный вывод: колебания цепочки сводятся к анализу колебаний одной элементарной ячейки с номером  $n$ . Как следует из алгебры, нетривиальное решение этой системы уравнений ( $u_{1,n}$  и  $u_{2,n} \neq 0$ ) имеет место, если детерминант, построенный на коэффициентах, равен нулю:

$$\begin{vmatrix} 2k - M\omega^2, & -k[1 + \exp(iqa)] \\ -k[1 + \exp(-iqa)], & 2k - m\omega^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (3.1.6)$$

Раскрывая детерминант, получаем биквадратное уравнение относительно собственной частоты  $\omega$ , решение которого дает:

$$\omega^2 = \frac{k}{mM} \left( M + m \pm \sqrt{M^2 + m^2 + 2Mm \cos qa} \right). \quad (3.1.7)$$

Из этой формулы вытекают следующие выводы. 1) Частота колебаний линейной цепочки зависит от волнового числа  $q$ , т. е. имеет место дисперсия частот. Этим колебание периодических структур отличается от локальных колебаний небольших молекул. 2) Далее дадим определение длины волны колеблющейся цепочки. Под *длиной волны* мы будем подразумевать расстояние между ближайшими эквивалентными атомами, имеющими одинаковое смещение. Пусть смещение атомов с массой  $M$  и расположенных в узлах  $n$  и  $n+p$  одинаковы, т.е.  $u_{1,n} = u_{1,n+p}$ . Из формулы (3.1.4 а) с заменой единицы на  $p$  следует, что  $pqa = 2\pi$ . Так как  $q = \frac{2\pi}{\lambda}$ , имеем  $\lambda = pa$ , т. е. длина волны приобретает дискретный набор значений. Можно показать, что для бесконечной цепочки длина волны лежит в пределах

$$2a \leq \lambda \leq \infty. \quad (3.1.8)$$

3) В отличие от  $\lambda$  волновое число  $q$  приобретает два знака «+» и «-» в зависимости от направления распространяющейся волны вдоль оси  $Z$ . Отсюда, с учетом (3.1.8), следуют пределы изменения дискретных значений  $q$ :

$$-\frac{\pi}{a} \leq q \leq \frac{\pi}{a}. \quad (3.1.9)$$

Этот интервал изменения  $q$  носит название *одномерной зоны Бриллюэна*.

4) Так как  $\omega$  зависит от  $\cos qa$  и  $\cos qa = \cos(-qa)$ , для анализа собственных частот достаточно ограничиться половиной зоны Бриллюэна ( $0 \leq q \leq \frac{\pi}{a}$ ).

5) Знаки перед корнем в формуле (3.1.7) указывают на существование двух собственных частот для заданного значения  $q$ .

Рассмотрим зависимость  $\omega(q)$  при знаке «-». При  $q=0$   $\omega=0$ , но при  $q=\frac{\pi}{a}$   $\omega=\sqrt{\frac{2k}{M}}$  и собственная частота достигает максимального значения. Определим также зависимость  $\omega(q)$  при  $qa \ll 1$ . После разложения корня в степенной ряд, имеем:

$$\omega = qa \sqrt{\frac{k}{2(M+m)}}. \quad (3.1.10)$$

Линейная зависимость частоты от волнового числа  $q$  характерна для акустических волн в сплошной среде [4] и поэтому нижняя ветвь колебаний цепочки (рис. 3.2) получила название *акустической* или *дебаевской ветви колебания*, а частота  $\omega_m = \sqrt{\frac{2k}{M}}$  – дебаевской частоты. Также как и для звуковых волн, скорость распространения длинноволновых акустических волн в цепочке не зависит от длины волны и равна:

$$V = \frac{\omega}{q} = a \sqrt{\frac{k}{2(M+m)}}. \quad (3.1.11)$$

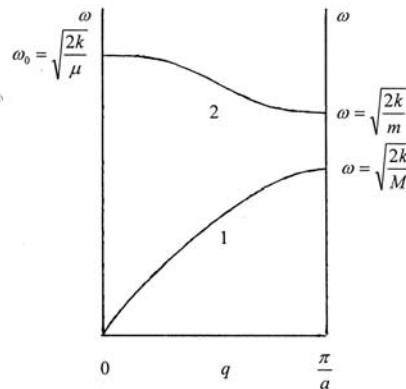


Рис. 3.2. 1 – акустическая ветвь ; 2 – оптическая ветвь

Рассмотрим также зависимость  $\omega(q)$  при знаке «+» перед корнем. В отличие от акустической ветви, при  $q=0$   $\omega_0 = \sqrt{\frac{2k}{\mu}}$ , где  $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M} + \frac{1}{m}$  и  $\mu$  – приведенная масса двух атомов. При  $q=\frac{\pi}{a}$   $\omega = \sqrt{\frac{2k}{m}}$ . Таким образом верхняя ветвь колебаний имеет максимум частоты при  $q=0$  и минимум при  $q=\frac{\pi}{a}$ , так как  $\mu < M, m$ .

Найдем также зависимость  $\omega(q)$  для верхней ветви колебаний при  $qa \ll 1$ . Используя разложение в ряд правой части формулы (3.1.7) по малому параметру находим, что

$$\omega = \omega_0 - \frac{ka^2q^2}{4\omega_0(M+m)} = \omega_0 - cq^2. \quad (3.1.12)$$

Из (3.1.12) следует, что при малых  $q$  частота, в отличие от акустических колебаний, квадратично зависит от волнового числа. Кроме того, фазовая и групповая скорости колебаний линейно зависят от  $q$ :

$$V_{\text{фаз}} = \left| \frac{\partial \omega}{\partial q} \right| = 2cq; \quad (3.1.13)$$

и при  $q \rightarrow 0$  обращаются в нуль. Это означает, что в предельном случае  $q = 0$  и  $\lambda = \infty$  цепочка из тяжелых атомов как целое смещается относительно цепочки из легких атомов, но при этом возникает колебание с частотой  $\omega_0$ . Поясним это утверждение, используя формулу (3.1.5 а). Для акустической ветви ( $q = 0, \omega = 0$ ) из формулы следует, что  $u_{1,n} = u_{2,n}$ , т. е. цепочка совершает смещение как целое. В то же время, для верхней ветви ( $q = 0, \omega = \omega_0$ ) подстановка  $\omega_0$  в формулу (3.1.5 а) дает:

$$u_{1,n} = -\frac{m}{M}u_{2,n}. \quad (3.1.14)$$

Отсюда следует, что подцепочка из тяжелых атомов с массой  $M$  смещается как целое в противоположную сторону относительно подцепочки из легких атомов и смещение двух подцепочек обратно пропорционально массам их атомов.

Верхняя ветвь колебаний цепочки – это так называемая *оптическая ветвь*. Поясним этот термин. Пусть атомы с массой  $M$  и  $m$  имеют заряды, равные по величине, но противоположные по знаку, т. е. между атомами существует ионная связь. Пусть на цепочку падает световая волна с  $\vec{E} // Z$ , с  $\lambda \gg a$  (это неравенство выполняется всегда, так как  $\lambda \approx 10^{-3} \div 10^{-2} \text{ см}$ ,  $a \approx 10^{-8} \text{ см}$ ) и с частотой  $\omega = \omega_0$ . В этом случае под действием поля  $\vec{E}$  подцепочки из легких и тяжелых атомов (ионов) будут смещаться в противоположных направлениях, т. е. при выполнении условия резонанса ( $\omega = \omega_0$ ) в линейной цепочке будут возбуждаться вынужденные колебания. Налицо взаимодействие механических колебаний с оптическими волнами. Световая волна не будет взаимодействовать с акустическими волнами, так как при  $q = 0$   $u_{1,n} = u_{2,n}$ , а также с оптической ветвью, если между атомами имеет место чисто ковалентная связь.

Остановимся кратко на колебаниях простой линейной цепочки (рис. 3.1). Все атомы в ней одинаковы и эквивалентны, ближайшие атомы к заданному находятся на одинаковых расстояниях. Анализ колебаний

такой цепочки, сходный с выше приведенным анализом, приводит только к акустической ветви с законом дисперсии  $\omega(q)$  [3]:

$$\omega = \omega_m \left| \sin \frac{qa}{2} \right|, \quad (3.1.15)$$

где  $\omega_m = \sqrt{\frac{2k}{m}}$  – дебаевская частота.

Хотя колебания линейных цепочек найдены на основании весьма упрощенных моделей, задача о нахождении их собственных частот может быть проведена до конца, поскольку в результате мы получаем закон дисперсии  $\omega(q)$  в явной, аналитической форме (формулы 3.1.7 и 3.1.15). Иначе обстоит дело для трехмерной кристаллической решетки, для которой вычисление зависимости  $\omega(q)$  в явном виде представляет собой трудную и часто невыполнимую задачу. Однако, физические предположения, высказанные при анализе колебаний цепочек, можно также применить при исследовании колебаний кристаллов, что позволяет некоторым образом продвинуться при выводе уравнений, описывающих колебания трехмерной решетки. Следует также сказать, что выводы, сделанные для линейных цепочек, можно, после некоторого усложнения, применить к квазиодномерным периодическим структурам (полимерные цепи, орторомбические кристаллы с резко отличающимися по длине параметрами элементарной ячейки  $a_3 \gg a_1, a_2$ , и др.) для анализа их колебаний.

### 3.2. Колебания сложной кристаллической решетки

Как упоминалось во введении, кристалл строится на основе элементарной ячейки, представляющей собой в общем случае косоугольный параллелепипед, построенный на базисных векторах  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$ , и  $\vec{a}_3$ . Положение элементарной ячейки относительно избранного начала координат определяется вектором  $\vec{r}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$ , где целое число  $n$  – номер элементарной ячейки. Положение неэквивалентных атомов в элементарной ячейке сложной кристаллической решетки определяется вектором  $\vec{r}_\alpha \neq \vec{r}_n$ . Здесь под индексом  $\alpha$  мы будем подразумевать целое положительное число, перебирающее все неэквивалентные атомы, включая один из атомов в вершине параллелепипеда. Таким образом, индекс  $\alpha$  принимает все значения от 1 до  $s$ , где  $s$  – число неэквивалентных атомов в ячейке. Если  $s=1$  – то мы переходим к простой решетке: если в кристалле отсутствуют колебания, то положение всех атомов определяется вектором  $\vec{r}_{n\alpha} = \vec{r}_n + \vec{r}_\alpha$ . При этом потенциальная энергия сил связи имеет минимальное значение.

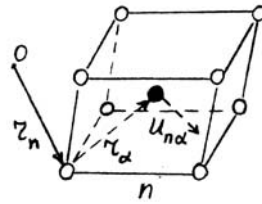


Рис. 3.3

При возникновении колебаний атомы смещаются из положения равновесия и вектор их смещения  $\vec{u}_{n\alpha}$  зависит от индексов  $n$  и  $\alpha$  из-за различия положения атомов и их масс. Вектор смещения удобно выразить в декартовой системе координат (рис. 3.3):

$$\vec{u}_{n\alpha} = u_{n\alpha 1} \cdot \vec{i} + u_{n\alpha 2} \cdot \vec{j} + u_{n\alpha 3} \cdot \vec{k}, \quad (3.2.1)$$

где  $\vec{i}$ ,  $\vec{j}$ ,  $\vec{k}$  – единичные вектора осей координат,  $u_{n\alpha i}$  ( $i=1,2,3$ ) – компоненты вектора смещения. Если кристалл содержит  $N$  элементарных ячеек ( $N \gg 1$ ), то в нем при колебаниях решетки возникает  $3sN$  смещений и потенциальная энергия кристалла становится функцией всех компонент  $u_{n\alpha i}$ . Предположим, что в колеблющейся решетке смещения атомов малы:  $u_{n\alpha i}$  меньше межатомного расстояния. В этом случае потенциальную энергию кристалла можно разложить в степенной ряд по компонентам  $u_{n\alpha i}$ :

$$\Phi(\dots u_{n\alpha i} \dots) = \Phi(0) + \sum_{n\alpha i} \frac{\partial \Phi}{\partial u_{n\alpha i}}(0) u_{n\alpha i} + \frac{1}{2} \sum_{n\alpha i} \sum_{n'\beta j} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_{n\alpha i} \partial u_{n'\beta j}}(0) u_{n\alpha i} u_{n'\beta j} + \Phi_{\text{анг}}, \quad (3.2.2)$$

где  $\Phi(0)$  – величина потенциальной энергии в отсутствии смещений, принимающая минимальное значение. Так как функция многих переменных имеет абсолютный минимум, то все первые производные в первой сумме (3.2.2) равны 0, но вторая сумма, зависящая от произведения смещений  $u_{n\alpha i} u_{n'\beta j}$ , отлична от 0. Последнее слагаемое в степенном ряду  $\Phi_{\text{анг}}$  состоит из членов ряда, включающих в себя суммы, зависящие от произведения трех и более смещений. В первом приближении при малых колебаниях этими членами ряда можно пренебречь.

При нахождении собственных частот колебаний мы ограничимся гармоническим приближением, при котором зависимость  $\Phi$  от  $u_{n\alpha i}$  приобретает квадратичную форму. Ангармонические члены в (3.2.2) проявляют себя при повышении температуры кристалла, приводят к его объемному расширению, а также к взаимодействию гармонических колебаний [2]. Таким образом, представим зависимость  $\Phi(u_{n\alpha i})$  в виде:

$$\Phi(u_{n\alpha i}) = \Phi(0) + \frac{1}{2} \sum_{n\alpha i} \sum_{n'\beta j} k_{mn'\alpha\beta,ij} u_{n\alpha i} u_{n'\beta j}, \quad (3.2.3)$$

где  $u_{n'\beta j}$  –  $j$ - компонента смещения в ячейке с номером  $n'$  атома с номером  $\beta$ ;  $k_{nn'\alpha\beta,ij}$  – коэффициент упругой силы, возникающей при смещении двух атомов с индексами  $n\alpha$  и  $n'\beta$  по осям  $i$  и  $j$ :

$$k_{nn'\alpha\beta,ij} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_{n\alpha i} \partial u_{n'\beta j}}(0). \quad (3.2.4)$$

На атом с индексами  $n$  и  $\alpha$  действует в направлении оси  $i$  компонента силы, линейная по смещениям:

$$f_{n\alpha i} = -\frac{\partial \Phi}{\partial u_{n\alpha i}} = -\sum_{n'\beta j} k_{nn'\alpha\beta,ij} u_{n'\beta j}. \quad (3.2.5)$$

Компонента упругой силы, действующей на атом с массой  $m_\alpha$  вызывает его ускорение в направлении оси  $i$ . Таким образом, движение  $n_\alpha$ -атома подчиняется следующему уравнению:

$$m_\alpha \ddot{u}_{n\alpha i} + \sum_{n'\beta j} k_{nn'\alpha\beta,ij} u_{n'\beta j} = 0; \quad (3.2.6)$$

и, так как упругая сила направлена в противоположную сторону от смещения остальных атомов, уравнение (3.2.6) описывает гармоническое колебание  $n_\alpha$ -атома. Сходные уравнения мы должны записать для остальных атомов с индексами  $n'\alpha$ . Таким образом мы, как видно из (3.2.6), должны решить систему  $3sN$  взаимосвязанных между собой уравнений, что представляет собой невыполнимую задачу. Далее мы покажем, что колебания всей кристаллической решетки можно найти, также как и для линейной цепочки, анализируя колебания элементарной ячейки.

Познакомимся со свойствами силовой постоянной:

1.  $k_{nn'\alpha\beta,ij} = k_{n'n\beta\alpha,ji}$  – силовая постоянная не меняется при попарной перестановке индексов, что следует из (3.2.4);

2.  $k_{nn'\alpha\beta,ij} = k_{(n'-n)\alpha\beta,ij}$ . Из-за трансляционной симметрии кристалла силовая постоянная зависит от разности векторов  $\vec{r}_p = \vec{r}_{n'} - \vec{r}_n$  двух элементарных ячеек;

3. Если все атомы испытывают одинаковые смещения  $u_{n'\beta,j} = u_0$ , то решетка совершает поступательное движение, упругие силы отсутствуют и  $\sum_{nn'\alpha\beta,ij} k_{nn'\alpha\beta,ij} = 0$ .

Также, как и для линейной цепочки, будем искать решение (3.2.6) в виде плоской волны колебаний:

$$u_{n\alpha,i} = A_{\alpha,i} \cdot \exp \left[ i \left( \omega t - \vec{q} \vec{r}_n \right) \right]. \quad (3.2.7)$$

Здесь, в отличие от линейной цепочки,  $\vec{q}$  и  $\vec{r}_n$  – вектора;  $\vec{q}$  – волновой вектор;  $A_{\alpha,i}$  – амплитуда колебаний, зависящая только от индекса  $\alpha i$  и комплексная,  $A_{\alpha,i} = |A_{\alpha,i}| \exp\left(-i \vec{q} \vec{r}_\alpha\right)$ , из-за сдвига по фазе между двумя колеблющимися атомами. Сходную формулу можно записать для волны, пробегающей по  $n'\beta$ -атомам в направлении оси  $j$ :  $u_{n'\beta,j} = A_{\beta,j} \exp\left[i\left(\omega t - \vec{q} \vec{r}_{n'}\right)\right]$ .

Так как вектор  $\vec{r}_{n'} = \vec{r}_n + \vec{r}_p$ , имеем:

$$u_{n'\beta,j} = u_{n\beta,j} \exp\left(-i \vec{q} \vec{r}_p\right); \quad (3.2.8)$$

т.е. смещение в элементарной ячейке с номером  $n'$  линейным образом связано со смещением в ячейке с номером  $n$ . Отсюда, учитывая свойство 2 силовой постоянной, уравнение (3.2.6) преобразуется к виду:

$$m_\alpha \ddot{u}_{n\alpha,i} + \sum_{\alpha\beta,ij} \left( \sum_p k_{p,\alpha\beta,ij} \exp\left(-i \vec{q} \vec{r}_p\right) \right) u_{n\beta,j} = 0. \quad (3.2.9)$$

Так как вторая сумма не зависит от номера  $p$  (индекс  $p$  пробегает все ячейки решетки), уравнение (3.2.9) сводится к уравнению для нахождения колебаний в одной элементарной ячейке и система  $3sN$  уравнений сводится к системе  $3s$ -уравнений. Входящая в (3.2.9) сумма

$$B_{\alpha\beta,ij}(\vec{q}) = \sum_p k_{p,\alpha\beta,ij} \exp\left(-i \vec{q} \vec{r}_p\right) \quad (3.2.10)$$

носит название *динамической матрицы* и зависит от вектора волны  $\vec{q}$ , сохраняя тем самым память о волновой природе колебаний кристалла.

Для решения системы  $3s$ -уравнений удобно, как показано в [2], перейти к новым переменным:

$$u_{n\alpha,i} = \tilde{u}_{n\alpha,i} m_\alpha^{-1/2} \quad \text{и} \quad u_{n\beta,j} = \tilde{u}_{n\beta,j} m_\beta^{-1/2}. \quad (3.2.11)$$

В результате получаем новую динамическую матрицу:

$$D_{\alpha i, \beta j}(\vec{q}) = (m_\alpha m_\beta)^{-1/2} B_{\alpha i, \beta j}(\vec{q}). \quad (3.2.12)$$

Заменим в (3.2.12) пару индексов  $\alpha i$  и  $\beta j$  на индексы  $l$  и  $l'$ , соответственно. После замены уравнение (3.2.9) приобретает наиболее компактный вид:

$$\tilde{u}_{nl} + \sum_{l'} D_{ll'}(q) \tilde{u}_{nl'} = 0, \quad (3.2.13)$$

где номера  $l$  и  $l'$  пробегает значения от 1 до  $3s$ . Дифференцируя  $\tilde{u}_{nl}$  по времени, получаем систему алгебраических уравнений:

$$-\omega^2 \tilde{u}_{nl} + \sum_{l'} D_{ll'}(q) \tilde{u}_{nl} = 0. \quad (3.2.14)$$

Прежде, чем приступить к решению этой системы  $3s$ -уравнений, остановимся на некоторых свойствах динамической матрицы  $D_{ll'}(\vec{q})$ .

1. Для противоположно направленных векторов  $\vec{q}$

$$D_{ll'}(-\vec{q}) = D_{ll'}^*(\vec{q}). \quad (3.2.15)$$

2. Найдем элемент матрицы с переставленными индексами:  $D_{l'l}(\vec{q})$ . Из второго свойства силовой постоянной следует  $k_{pl'l} = k_{-pl'l}$ . Если заменить в  $D_{l'l}(\vec{q})$  индекс суммирования  $p$  на  $-p'$  и учесть, что  $\vec{r}_p = -\vec{r}_{p'}$ , то после суммирования правой части (3.2.12) по индексу  $p'$  имеем:

$$D_{l'l}(q) = \frac{1}{(m_\alpha m_\beta)^{1/2}} \sum_{p'} k_{p'l'l} \exp(i \vec{q} \vec{r}_{p'}) = D_{ll'}^*(\vec{q}). \quad (3.2.16)$$

Матрица, подчиняющаяся этому соотношению, носит название *эрмитовой матрицы*.

3. Для выяснения третьего свойства матрицы введем понятие *обратной решетки*, широко используемое в физике рентгеновских лучей [5]. Базисные вектора обратной решетки строятся на основе базисных векторов элементарной ячейки  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  и  $\vec{a}_3$ :

$$\vec{b}_1 = \frac{\begin{bmatrix} \vec{a}_2 & \vec{a}_3 \end{bmatrix}}{\Omega}, \quad \vec{b}_2 = \frac{\begin{bmatrix} \vec{a}_3 & \vec{a}_1 \end{bmatrix}}{\Omega}, \quad \vec{b}_3 = \frac{\begin{bmatrix} \vec{a}_1 & \vec{a}_2 \end{bmatrix}}{\Omega}, \quad (3.2.17)$$

где  $\Omega$  – объем элементарной ячейки прямой решетки, равный смешанному произведению векторов  $\vec{a}_i$ :  $\Omega = \left( \vec{a}_1 \begin{bmatrix} \vec{a}_2 & \vec{a}_3 \end{bmatrix} \right) = \left( \vec{a}_2 \begin{bmatrix} \vec{a}_3 & \vec{a}_1 \end{bmatrix} \right) = \left( \vec{a}_3 \begin{bmatrix} \vec{a}_1 & \vec{a}_2 \end{bmatrix} \right)$ . Из (3.2.17)

следует, что вектора  $\vec{b}_i$  перпендикулярны векторным произведениям в числителе и имеют размерность обратной длины. На основе (3.2.17) строится обратная решетка с векторами

$$\vec{b} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3, \quad (3.2.18)$$

где  $m_i$  – целые числа. Из (3.2.17), (3.2.18) следует, что скалярные произведения  $\left(\vec{a}_i \vec{b}_j\right) = \delta_{ij}$ , где  $\delta_{ij}$  – символ Кроникера, а скалярное произведение  $\left(\vec{a} \vec{b}\right)$  равно  $\left(\vec{a} \vec{b}\right) = n_1 m_1 + n_2 m_2 + n_3 m_3$  и является целым числом.

Рассмотрим матричный элемент  $D_{ll'}$  для волнового вектора  $\vec{q}' = \vec{q} + 2\pi \vec{b}$ . Из формулы (3.2.16) следует, что фазовый множитель в сумме (3.2.16)  $\exp\left(-i \vec{q}' r_p\right) = \exp\left(-i \vec{q} r_p\right)$ , так как  $r_p \equiv a u \left(\vec{a} \vec{b}\right)$  – целое число. Отсюда получаем третье свойство динамической матрицы

$$D_{ll'}\left(\vec{q} + 2\pi \vec{b}\right) = D_{ll'}\left(\vec{q}\right). \quad (3.2.19)$$

Волновые вектора  $\vec{q}$  и  $\vec{q}' = \vec{q} + 2\pi \vec{b}$  носят название *эквивалентных векторов*.

Вернемся к решению системы  $3s$ -уравнений (3.2.14). Как следует из высшей алгебры, нетривиальное решение этой системы однородных уравнений получим, если детерминант  $3s \times 3s$ :

$$\text{Det}\left[D_{ll'}\left(\vec{q}\right) - \omega^2\right] \delta_{ll'} + D_{ll'}\left(\vec{q}\right) = 0, \quad (3.2.20)$$

где индексы  $l$  и  $l' = 1, 2, \dots, 3s$ ;  $\delta_{ll'}$  – символ Кроникера. Раскрывая детерминант мы получим характеристическое уравнение для нахождения собственных частот колебаний:

$$C_0\left(\vec{q}\right) \omega^{6s} + C_1\left(\vec{q}\right) \omega^{6s-2} + \dots + C_{3s}\left(\vec{q}\right) = 0, \quad (3.2.21)$$

где коэффициенты перед частотами зависят от матричных элементов  $D_{ll'}\left(\vec{q}\right)$ .

На основании выше названных свойств динамической матрицы можно сделать некоторые выводы относительно зависимости частоты от волнового вектора  $\vec{q}$ . Из соотношения (3.2.15) следует, что  $\omega\left(\vec{q}\right) = \omega\left(-\vec{q}\right)$ ; из соотношения (3.2.16) в силу эрмитовости матрицы решение (3.2.21) дает  $3s$  положительных корней. Из (3.2.19) следует, что для эквивалентных волновых векторов

$$\omega\left(\vec{q} + 2\pi \vec{b}\right) = \omega\left(\vec{q}\right). \quad (3.2.22)$$

Так как коэффициенты  $C_i$  в (3.2.21) зависят от  $\vec{q}$ , то собственные частоты колебаний должны анализироваться в пространстве волнового вектора. Равенство (3.2.22) показывает, что для нахождения собственных частот достаточно ограничиться вычислением собственных частот для неэквивалентных волновых векторов. Неэквивалентные волновые вектора содержатся в ограниченной области пространства, называемой *первой зоной Бриллюэна*. Зона Бриллюэна представляет собой многогранник с центром в точке  $\vec{q} = 0$ . Форма многогранника зависит от формы элементарной ячейки конкретного кристалла. Интервал между гранями в многограннике равен  $2\pi\vec{b}$ , где  $\vec{b}$  – наикратчайшие вектора обратной решетки. Построенные зоны для некоторых решеток будут представлены в следующей главе.

В пределах первой зоны Бриллюэна находится  $3s$ -ветвей колебаний  $\omega_i(q)$ . Обратим внимание на то, что  $3s$  – это число степеней свободы для атомов в элементарной ячейке. Как известно, в молекуле, состоящей из  $s$ -атомов три степени свободы соответствуют ее поступательному движению, при котором все атомы находятся в положении равновесия. То же самое справедливо для элементарной ячейки. (Вращательными степенями свободы, присущими для молекул, для твердых тел можно пренебречь). Поступательному движению соответствует  $\vec{q} = 0$  и  $\omega = 0$ . Отсюда следует, также как и для линейной цепочки (см. (3.1.10)), существование в решетке акустических колебаний, для которых при  $q \rightarrow 0$ ,  $\omega \rightarrow 0$ . Таким образом, в кристаллической решетке при  $q \neq 0$  возникают три акустические ветви колебаний. Отметим также, что для простой решетки ( $s=1$ ), как и для простой линейной цепочки (3.1.15), существуют только акустические колебания. В сложной кристаллической решетке ( $s \neq 1$ ),  $(3s-3)$  степеням свободы соответствуют, в общем случае,  $(3s-3)$  оптических ветвей колебаний.

Характер колебаний решетки можно уточнить, используя свойства динамической матрицы и вытекающие из них свойства закона дисперсии  $\omega(\vec{q})$ . Так, из равенства  $\omega(-\vec{q}) = \omega(\vec{q})$  следует, что для оптических ветвей частота при  $\vec{q} = 0$  приобретает экстремальное значение (обычно максимум). Кроме того, для анализа колебаний достаточно использовать часть зоны Бриллюэна, содержащую положительное направление волнового вектора. На основании равенства (3.2.22) можно также показать, что экстремальные значения  $\omega(\vec{q})$  достигаются на границах зоны. Однако, приведенные выводы о свойствах колебаний в решетке недостаточны для нахождения собственных частот и их зависимости от вектора  $\vec{q}$ . Решение уравнения (3.2.21) затруднительно из-за его высокой степени и из-за

неизвестных коэффициентов  $C_i(\vec{q})$ , которые в свою очередь зависят от неизвестных силовых постоянных  $k_{p,l'}$ .

Кроме того, приведенное рассмотрение не позволяет установить тип колебаний. Колебания кристаллической решетки могут быть поперечными (вектор смещения  $\vec{u} \perp \vec{q}$ ) и продольными ( $\vec{u} \parallel \vec{q}$ ). Некоторые колебания могут быть вырожденными, т. е. заданной частоте соответствуют несколько различных векторов  $\vec{u}$ . Примером последнего может являться распространение колебаний по одной из эквивалентных осей  $X, Y, Z$  кубической решетки. При распространении колебаний вдоль оси  $X$  ( $\vec{q} \parallel X$ ), смещениям  $u_y$  и  $u_z$  очевидно соответствует одна собственная частота  $\omega$ .

Для дальнейшего анализа колебаний решетки мы привлечем абстрактную теорию групп. Теория групп позволяет выяснить не только тип колебаний, но и их проявление в оптических спектрах кристалла.

### **Вопросы и задания к главе III**

1. На рис. 3.1 приведена цепочка из атомов двух элементов с различными массами и с одинаковым расстоянием между соседними атомами. Покажите, как изменятся уравнения колебаний периодической цепочки, если расстояния соседних атомов к заданному различны. Приведите решения этих уравнений.
2. Укажите кристаллы, в которых возможно возникновение колебания одномерных периодических цепочек.
3. Запишите уравнение колебания цепочки, состоящей из одинаковых атомов и дайте вывод формулы 3.1.15 на основе его решения.
4. Постройте элементарную ячейку обратной решетки для кубической гранцентрированной и объемцентрированной кристаллических решеток.

### **Литература к главе III**

1. Штрайвольф Г. Теория групп в физике твердого тела. / Г. Штрайвольф. – М.: Мир, 1971. – 215 с.
2. Пуле А. Колебательные спектры и симметрия кристаллов. / А. Пуле, Ж.-П. Матье. – М.: Мир, 1973. – 437 с.
3. Ансельм А. И. Введение в теорию полупроводников. / А. И. Ансельм. – М.: Физматгиз, 1962. – 615 с.
4. Ландау Л. Д. Механика сплошных сред. / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М.: Гос. изд-во техн.-теор. лит., 1953. – 788 с.
5. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. / Ч. Киттель. – М.: Физматгиз, 1963. – 790 с.

## IV. ТЕОРИЯ ГРУПП И СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ

### 4.1. Основы абстрактной теории групп

#### 4.1.1. Введение. Определение группы

Здесь мы приведем основные, необходимые нам, положения теории групп. Некоторые из её выводов мы используем без их доказательства, которые содержатся в специальных книгах, посвященных этой теории [1, 2, 3].

По определению, заданная группа  $G$  состоит из набора элементов  $E, A, B, C, \dots$ , отвечающих определенным условиям (ограничениям).

1. Если элемент  $A \in G$  и элемент  $B \in G$ , то произведение этих элементов  $D = (AB)$  также принадлежит группе, т. е.  $D \in G$ .

2. Произведение элементов в общем случае не коммутативно,  $(AB) \neq (BA)$ . Однако существуют группы, для которых закон коммутативности выполняется, так называемые *абелевы* группы.

3. В группу входит единичный элемент  $E$ , произведение которого на любой элемент дает тот же самый элемент,  $(EA) = A$ .

4. Каждому элементу  $A$  соответствует в группе обратный элемент  $A^{-1}$ , для которого  $(A^{-1}A) = E$ .

5. В группе справедлив сочетательный закон  $[A \cdot (BC)] = [(AB) \cdot C]$ .

6. Если группа содержит конечное число элементов  $g$ , то число  $g$  носит название *порядка группы*. Существуют также группы с бесконечным числом элементов,  $g = \infty$ .

Приведем в качестве примера группу симметрии равностороннего треугольника. Под этой группой мы будем подразумевать набор элементов, совмещающий треугольник сам с собой, без его переворачивания, т. е. при действии элементов треугольник остается в верхней части плоскости.

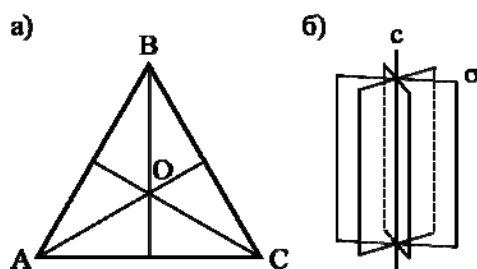


Рис. 4.1. а) равносторонний треугольник, б) расположение оси вращения и плоскостей зеркального отражения в пространстве

Легко показать, что набор элементов  $E, C_3, C_3^2, \sigma_A, \sigma_B$  и  $\sigma_C$ , где  $C_3$  – операция вращения относительно оси, проходящей через центр

О и перпендикулярной плоскости треугольника, на угол  $2\pi/3$ ,  $C_3^2$  операция вращения на угол  $4\pi/3$ .  $\sigma_A$  – отражение в плоскости, проходящей через вершину А и ось  $C_3$ , аналогично для операций зеркального отражения  $\sigma_B$  и  $\sigma_C$ , совмещает треугольник сам с собой.

Покажем, что набор этих элементов образует группу. Для этого мы должны построить таблицу умножения двух элементов:

Таблица 1

1 \ 2	$E$	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma_A$	$\sigma_B$	$\sigma_C$
$E$	$E$	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma_A$	$\sigma_B$	$\sigma_C$
$C_3$	$C_3$	$C_3^2$	$E$	$\sigma_C$	$\sigma_A$	$\sigma_B$
$C_3^2$	$C_3^2$	$E$	$C_3$	$\sigma_B$	$\sigma_C$	$\sigma_A$
$\sigma_A$	$\sigma_A$	$\sigma_B$	$\sigma_C$	$E$	$C_3$	$C_3^2$
$\sigma_B$	$\sigma_B$	$\sigma_C$	$\sigma_A$	$C_3^2$	$E$	$C_3$
$\sigma_C$	$\sigma_C$	$\sigma_A$	$\sigma_B$	$C_3$	$C_3^2$	$E$

При перемножении элементов все оси и плоскости зеркального отражения сохраняют своё положение (неподвижны). Из таблицы следуют выводы:

- 1) набор шести операций образуют группу  $C_{3V}$ ;
- 2) закон коммутативности в этой группе не выполняется;
- 3) каждому элементу в группе можно найти обратный элемент,  $C_3^{-1} = C_3^2$ ,  $\sigma_A^{-1} = \sigma_A$  и т. д.;
- 4) порядок группы  $g$  равен 6;
- 5) в группе  $C_{3V}$  существует подгруппа с  $g = 3$  –  $C_3$ :  $E, C_3, C_3^2$  (абелева группа);
- 6) заметим, что набор элементов  $E, \sigma_A, \sigma_B, \sigma_C$  не составляет группу;
- 7) группа  $C_{3V}$  – точечная группа, так как её элементы проходят через центр треугольника.

#### 4.1.2. Классы самосопряженных элементов

Допустим, что группе принадлежит набор элементов  $x_i \in G$ . Введём операцию сопряжения для элемента  $x_m \in G$ :  $x_i^{-1} x_m x_i$ . Так как все эти элементы принадлежат группе, мы получим элемент  $x_k \in G$ :

$$x_k = x_i^{-1} x_m x_i. \quad (4.1.1)$$

Путем перебора всех элементов  $x_i$  мы получим класс  $\{x_k\}$ , состоящий из меньшего числа элементов, чем порядок группы  $g$ . Повторяя эту

процедуру для элементов  $x_n$ , не входящих в класс  $\{x_k\}$ , мы получим новый класс. Таким образом, можно всю группу разбить на классы.

Покажем, что класс состоит из самосопряженных элементов, умножив  $x_k$  на элемент  $x_j$  операцией сопряжения.

$$x_j^{-1} x_k x_j = x_j^{-1} x_i^{-1} x_m x_i x_j = x_i^{-1} x_m x_i = x_k. \quad (4.1.2)$$

Отсюда видно, что элемент  $x_k$  принадлежит классу  $\{x_k\}$ .

Разобьем группу  $C_{3V}$ , в качестве примера на классы. Возьмем элемент  $E$  и умножим его на все остальные операции сопряжения. Получим  $C_3 E C_3 = E$ ,  $\sigma_A^{-1} E \sigma_A = E$  и т. д. Элемент  $E$  образует класс из одного элемента. Продолжим эту процедуру для элемента  $C_3$ :  $C_3^{-1} C_3 C_3 = C_3^2 C_3^2 = C_3$ ;  $C_3^{-1} C_3 C_3^2 = C_3$ ,  $\sigma_A^{-1} C_3 \sigma_A = \sigma_A \sigma_C = C_3^2$  и т. д. Получаем класс, состоящий из двух элементов,  $\{C_3 C_3^2\}$ . Можно показать, что операции  $\sigma_i$  также образует класс, состоящий из трех элементов  $\{\sigma_A \sigma_B \sigma_C\}$ . Таким образом группа  $C_{3V}$  разбивается на три класса. Отметим, что элементы, входящие в класс однотипны.

Для абелевых групп, для которых выполняется закон коммутативности, при перемножении элементов группы,  $(x_i x_j) = (x_j x_i)$ , число классов равно числу элементов и каждый класс содержит один элемент. Примером может служить абелева группа  $C_3: E, C_3, C_3^2$ , которая состоит из классов  $\{E\}, \{C_3\}$  и  $\{C_3^2\}$ .

### 4.1.3. Разбиение группы по подгруппе в левые и правые классы

Если группа  $G$  порядка  $g$  содержит подгруппу  $H$  порядка  $h$ , её можно разложить на левый и правый классы по подгруппе по следующей процедуре: первый класс состоит из элементов группы  $H$ , далее берется элемент  $A_1 \in G$ , но  $A_1 \notin H$ , и находится следующий класс. Если при этом мы не исчерпаем все элементы группы  $G$ , берется следующий  $A_2 \notin H$  и т. д., до тех пор, пока в классы войдут все элементы группы.

Итак, левые и правые классы имеют вид при умножении  $A_i$  на элементы подгруппы слева или справа:

$$H + HA_1 + \dots + A_{l-1}H, \quad (4.1.3)$$

$$H + H_1 + \dots + HA_{l-1}.$$

Число классов при этом равно  $l = g/h$ . Может оказаться, что для заданной группы левые и правые классы совпадают,  $A_i H = H A_i$ . Такая подгруппа называется *инвариантной* и для неё  $A_i H A_i^{-1} = H$ .

Для инвариантной подгруппы вводится так называемая *фактор-группа*. Под фактор-группой подразумевается группа, в которой подгруппа

$H$  играет роль единичного элемента, а все остальные группы – классы  $A_iH$ . Итак, фактор-группа группы  $G$  по подгруппе  $H$  состоит из элементов:

$$G/H : H, A, H, \dots, A_{l-1}, H. \quad (4.1.4)$$

Покажем, что фактор-группа является порядка  $l$ . Найдем произведение элементов:  $(A_iH)(A_jH) = (A_iH)(HA_j) = A_iHA_j = A_iA_jH = A_kH$ . (4.1.5)

И так как  $A_i$  и  $A_j \in G$ , мы получаем элемент, принадлежащий фактор-группе. Возьмем обратный элемент  $(A_iH)^{-1}$  и умножим его на  $(A_iH)$ :

$$(A_iH)^{-1}(A_iH) = (A_iH)^{-1}(HA_i) = A_i^{-1}A_iH = H. \quad (4.1.6)$$

Видно, что выполняются все условия принадлежности фактор-группы к определенной группе. Например, фактор-группа группы  $C_{3V}$  по подгруппе  $C_3$  состоит из элементов  $C_3$  (единичный элемент) и  $(\sigma_A C_3)$ , и подгруппа  $C_3$  является инвариантной, так как  $\sigma_A C_3 = C_3 \sigma_A$ .

#### 4.1.4. Изоморфные и гомоморфные группы

Под изоморфными группами подразумевают две группы  $G_1$  и  $G_2$  одного порядка  $g$ , в которых каждому элементу  $A_i \in G_1$  противопоставляется элемент в группе  $G_2$

$$\begin{array}{c} G_1: E, A, \dots, A_i \dots A_{g-1}, \\ \updownarrow \\ G_2: E, B, \dots, B_i \dots B_{g-1}. \end{array}$$

Для гомоморфных групп  $G_1$  и  $G_2$  порядки  $g_1$  и  $g_2$  различны. Пусть  $g_1 < g_2$ . Группы гомоморфны, если одному из элементов группы  $G_1$  противопоставляются во взаимно однозначном соответствии один или несколько элементов группы  $G_2$ :

$$\begin{array}{c} G_1 : E, \dots, A_i \dots A_{g_1-1}, \\ \swarrow \updownarrow \searrow \\ G_2^2 : E, \dots, B_{i-1}, B_i, B_{i+1} \dots B_{g_2-1}. \end{array}$$

Примером гомоморфных групп являются группа  $C_{3V}$  и группа  $S_2$ , состоящая из элементов  $E$  и  $\sigma$  (таблица 2).

Таблица 2

1	$E$	$\sigma$
2	$E$	$\sigma$
$E$	$E$	$\sigma$
$\sigma$	$\sigma$	$E$

Сопоставляя эти группы, мы видим, что элементам  $E$  и  $\sigma$  в группе с меньшим числом элементов во взаимно-однозначном соответствии находятся следующие элементы группы  $C_{3V}$ :



С другой стороны, группа  $S_2$  изоморфна фактор-группе.

## 4.2. Представления конечных групп

### 4.2.1. Понятие о представлении групп. Базис представлений

Допустим, что электронные или колебательные состояния кристалла описываются некоторыми функциями, зависящими от координат  $x, y, z$ . Это либо волновые функции электронов, входящих в уравнения Шредингера, либо смещения при колебаниях решетки. Пусть симметрия кристалла описывается конечной точечной группой  $G$  порядка  $g$ . Подействуем на одну из функций  $\varphi_1(x, y, z)$  операциями  $R_i \in G$ . Под действием этих операций преобразуются координаты и мы получим новую функцию  $\varphi_i$ . Всего мы получаем набор, состоящий из  $g$ -функций:  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_g$ . Среди этих функций могут быть линейно независимые и линейно зависимые. Если в набор входит функция  $\varphi_k = c_i \varphi_i + c_j \varphi_j$ , где  $c_i$  и  $c_j$  – постоянные коэффициенты, то такая функция является линейно зависимой от функций  $\varphi_i$  и  $\varphi_j$ . Среди набора функций мы используем только линейно-независимые функции, число которых будет  $f < g$ . Под действием операций  $R_i \in G$  эти функции преобразуются друг через друга в новые:

$$R \varphi_i = \sum_{j=1}^f D_{ij}(R) \varphi_j . \quad (4.2.1)$$

Преобразование задается коэффициентами  $D_{ij}(R)$ , зависящими от операции  $R$ . Коэффициенты образуют для каждой операции квадратную матрицу размерности  $f \times f$ . Число таких матриц равно  $g$ . Набор матриц образует *представление* группы, а набор функций  $\varphi_i$  называется *базисом представления*.

Для различных  $R$  мы получаем следующий вид матриц:

$$\begin{matrix}
 \begin{pmatrix} 1 & 0 \dots & 0 \\ 0 & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} D_{11}(R) & D_{12}(R) \dots & D_{1f}(R) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ D_{f1}(R) & \dots & D_{ff}(R) \end{pmatrix} \\
 D(E) & D(R)
 \end{matrix} \quad (4.2.2)$$

Видно, что для операции  $E$  матрица  $D(E)$  содержит только диагональные члены, равные единице и след этой матрицы равняется  $f$ . В общем случае матрица содержит недиагональные элементы.

Можно показать, что набор матриц  $D(R)$  образует группу, где единичным элементом является матрица  $D(E)$ , а действие операции  $S = (QR) \in G$  соответствует матрице  $D(S) = D(R)xD(Q)$ , т. е. равной произведению матриц  $D(R)$  и  $D(Q)$ . Набор матриц  $D(R)$  образует в общем случае группу  $D(R)$ , гомоморфную группе  $G$ , так как некоторые матрицы для различных элементов совпадают.

#### 4.2.2. Переход к новому базису. Преобразование подобия

Переход к новому базису можно осуществить с помощью матрицы линейного преобразования  $V$  размерности  $f$ , где матричные элементы  $V_{ij}$  представляют некоторые числа. Например, матрица преобразования координат  $x, y, z$  путем вращения на угол  $\varphi$  относительно оси  $Z$ . Получаем новые координаты:

$$\begin{bmatrix} X' \\ Y' \\ Z' \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix}. \quad (4.2.3)$$

Так же можно найти старые координаты через новые, введя обратную матрицу  $V^{-1}$ . Произведение обратной матрицы на исходную дает единичную матрицу, подчиняющуюся соотношению

$$V_{ji}V_{ik}^{-1} = I_{jk} = \delta_{ik} \quad (4.2.4)$$

и состоящую из единиц, расположенных по диагонали. Итак, функции нового базиса выражаются через функции старого базиса:

$$\varphi'_j = \sum_{i=1}^f V_{ij} \varphi_i. \quad (4.2.5)$$

Подействуем на  $\varphi'_j$  операцией  $R_i \in G$ :

$$R\varphi'_j = R \sum_i V_{ji} \varphi_i = \sum_i V_{ji} R\varphi_i = \sum_i V_{ji} \sum_k D_{ik}(R) \varphi_k. \quad (4.2.6)$$

В последнем члене равенства выразим функции  $\varphi_k$  через функции  $\varphi'_l$  с помощью матрицы обратного преобразования  $V^{-1}$ :

$$R\varphi'_i = \sum_{j=1}^f V_{ij} \sum_k D_{ik}(R) \sum_l V_{kl}^{-1} \varphi'_l = \sum_l \left( \sum_i \sum_k V_{ij} D_{ik}(R) V_{kl}^{-1} \right) \varphi'_l = \sum_l D'_{jl}(R) \varphi'_l. \quad (4.2.7)$$

Как видно, в новом базисе мы получаем новые представления группы, матричные элементы которого

$$D'_{jl}(R) = \sum_i \sum_k V_{ji} D_{ik}(R) V_{kl}^{-1}. \quad (4.2.8)$$

Преобразование (4.2.8) носит название *преобразования подобия*.

### 4.2.3. Приводимые и неприводимые представления группы

Допустим, что мы имеем в старом базисе матрицу  $D(R)$  размерности  $f \times f$  и перейдем к новой матрице, используя

$$\begin{pmatrix} D_{11} & \dots & D_{1f} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ D_{f1} & \dots & D_{ff} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \alpha_1 & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \alpha_f \end{pmatrix}.$$

Может оказаться, что переход к новому базису в результате преобразования подобия матрицы  $D$  разбивается на ряд квадратных матриц, лежащих по диагонали старой матрицы, но размерности этих матриц  $f^{(\alpha)}$  меньше размерности  $f$ .

Тогда говорят о приводимом представлении группы  $G$ . В случае приводимого представления совокупности функций нового базиса, число которых  $f$ , разбивается на ряд независимых функций  $\varphi'_{\alpha i}$ , число которых равняется размерности квадратной матрицы  $\alpha_i$ . При этом, действие операции  $R \in G$  на эти функции приводит к следующему уравнению:

$$R\varphi'_{\alpha i} = \sum_{j=1}^{f(\alpha)} D_{ij}^{(\alpha)}(R) \varphi'_{\alpha j}. \quad (4.2.9)$$

Если же в результате преобразования подобия для любой операции  $R \in G$  размерность исходной матрицы в старом базисе не изменяется, и она не разбивается на совокупность квадратичных матриц меньших размерностей, то говорят о *неприводимом представлении группы*.

#### 4.2.4. Основные свойства неприводимых представлений

Как показывает теория конечных групп [1-5], неприводимые представления обладают целым рядом замечательных свойств. Назовём представление группы, полученные в результате преобразования подобия эквивалентными.

1. Для заданной группы симметрии имеется одно неприводимое представление единичной размерности  $D(I)$ .
2. Число неэквивалентных неприводимых представлений равно числу классов группы  $r$ .
3. Сумма квадратов размерностей неприводимых представлений равно порядку группы (теорема Бернсайда):

$$\sum_{\alpha=1}^r f^{(\alpha)^2} = g. \quad (4.2.10)$$

4. Теорема ортогональности для матричных элементов различных неприводимых представлений

$$\frac{1}{g} \sum_k D_{ij}^{(\alpha)}(R) D_{kl}^{(\beta)}(R) = \frac{1}{f^{(\alpha)}} \delta_{\alpha\beta} \delta_{ik} \delta_{jl}. \quad (4.2.11)$$

Здесь индексы  $\alpha$  и  $\beta$  соответствуют неприводимым представлениям  $\alpha$  и  $\beta$ . Если матричные элементы матриц неприводимых представлений являются комплексными числами, то второй сомножитель в сумме должен быть взят в виде комплексно-сопряженного числа. При  $\alpha = \beta$  ортогональность матричных элементов в одном представлении сохраняется

$$\frac{1}{g} \sum_R D_{ij}^{(\alpha)}(R) D_{kl}^{(\alpha)}(R) = \frac{1}{f^{(\alpha)}} \delta_{ik} \delta_{jl}. \quad (4.2.12)$$

#### 4.2.5. Характеры представления группы

Под характером представления групп подразумевается след матрицы  $D(R)$ , сумма ее диагональных элементов

$$\chi(R) = \sum_i D_{ii}(R). \quad (4.2.13)$$

Покажем, что при преобразовании подобия (4.2.8) след матрицы не меняется при переходе к новому базису. Найдем

$$\begin{aligned} \chi(R) &= \sum_i D'_{ii}(R) = \sum_j \sum_i \sum_k V_{ji} D_{ik}(R) V_{kl}^{-1} = \\ &= \sum_j \sum_i (\sum_k V_{ji} V_{kj}^{-1}) D_{ik}(R) = \sum_i \sum_k \delta_{ik} D_{ik}(R) = \sum_i D_{ii}(R) = \chi(R). \end{aligned} \quad (4.2.14)$$

Отсюда следует, что при переходе к новому базису характер представления группы не меняется, т.е. характер представлений остается инвариантным при замене базиса. Из этого свойства характера вытекают различные последствия. В научной литературе, посвященной применению теории групп, приводятся таблицы, характеров неприводимых представлений для различных конечных групп  $G$  [4,5]. При переводе от приводимых представлений к неприводимым выполняется следующее простое соотношение

$$\chi(R) = \sum_{\alpha} a_{\alpha} \chi^{(\alpha)}(R). \tag{4.2.15}$$

где  $\chi^{(\alpha)}(R)$  – характер заданного неприводимого представления.

Положительное целое число  $a_{\alpha}$  показывает, сколько раз заданное неприводимое представление содержится в приводимом.

Остановимся на некоторых свойствах характера представлений. Для единичной операции группы  $E$   $\chi(E) = f$  ( $f$  – размерность базиса), для неприводимого представления  $\alpha$ ,  $\chi^{(\alpha)}(E) = f^{(\alpha)}$ . Из свойств неприводимых представлений вытекают следующие свойства их характеров.

1. Число различных характеров для группы  $G$  равно числу их классов  $r$ .
2. Из теоремы ортогональности (4.2.11) следует ортогональность различных характеров:

$$\frac{1}{g} \sum_R \chi^{(\alpha)}(R) \chi^{(\beta)}(R) = \delta_{\alpha\beta}. \tag{4.2.16}$$

Из формулы (4.2.16) следует, что при  $\alpha = \beta$

$$\sum_R (\bar{\chi}^{\alpha})^2 = g. \tag{4.2.17}$$

3. Характеры изоморфных точечных групп совпадают.
4. Для абелевых групп, поскольку в них число элементов равно числу классов и каждый класс содержит один элемент группы, число неэквивалентных и неприводимых представлений и число характеров равно порядку группы  $G$ .

Найдем таблицу характеров неприводимых представлений группы  $C_{3v}$ .

Таблица 3

Характеры НП группы  $C_{3v}$ .

Класс НП \	$E$	$C_3$	$\sigma$	Базисные функции
$A_1$	1	1	1	$z, r, zf(r)$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$
$E$	2	-1	0	$x, y, R_v, R_y$

По теореме Бернсайда следует два одномерных НП  $A_1$  и  $A_2$  и одно двумерное  $E$ . (Не путать с единичным элементом  $E$ !). Группа  $C_{3v}$  состоит из трех классов:  $\{E\}$ ,  $\{C_3C_3^2\}$ ,  $\{\sigma_A \sigma_B \sigma_C\}$ . Для нахождения характеров воспользуемся формулами [4.2.16] и [4.2.17], определяющими их ортогональность. Из свойств НП следует, что для всех групп имеется одномерное полносимметричное представление, характеры которого равны единице. Кроме того, из формулы  $\chi^{(\alpha)}(E) = f^{(\alpha)}$  следует первая колонка характеров для всех НП. Остальные характеры находятся с помощью формул [4.2.16] и [4.2.17]. Например, для представления  $A_2$  используем формулы

$$\sum_R \chi_{A_2}^2(R) = g \quad \text{и} \quad \sum_R \chi_1(R) \chi_{A_2}(R) = 0. \quad (4.2.18)$$

Таким образом, заполняется вторая строка. Сходным образом находятся характеры двумерного НП  $E$ .

Мы можем найти базисные функции для представлений  $A_1$ ,  $A_2$  и  $E$ . Например, для НП  $A_1$  базисными функциями являются  $z$ ,  $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$ ,  $zf(r)$ . Для представления  $A_2$  базисной функцией является компонента аксиального вектора  $R_z$ . Поясним различие между нормальным и аксиальным вектором при их преобразовании с помощью операции зеркального отражения.

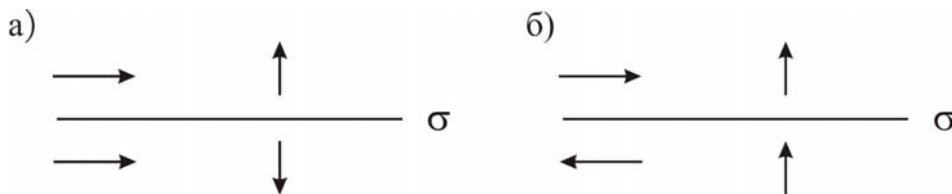


Рис. 4.2. а) преобразование нормального вектора при отображении в плоскость  $\sigma$ ; б) преобразование аксиального вектора

Из рисунка следует, что нормальный вектор не меняет свое направление, если он параллелен отражающей плоскости, но если  $\uparrow \perp \sigma$  направление изменяется на противоположное. Иначе себя ведет аксиальный вектор: если  $\uparrow \parallel \sigma$ , то знак вектора изменяется, напротив, при векторе, перпендикулярном  $\sigma$ , направление вектора сохраняется. Примером аксиального вектора является векторное произведение двух нормальных векторов  $\vec{c} = [\vec{a}\vec{b}]$ . Легко показать, что при расположении векторов  $\vec{a}$  и  $\vec{b}$  в плоскости зеркального отражения вектор  $\vec{c}$  нормален к плоскости и не меняет направление при операции отражения. Следует также сказать, что векторное произведение аксиального и нормального векторов является нормальным вектором.

Рассмотрим также характеры НП абелевых групп. Для них каждый элемент представляет собой класс и поэтому на основании свойств НП, все НП абелевой группы одномерны, и их характеры для конечных групп совпадают с НП, а их число равно порядку группы  $g$ . Поясним эти положения на примере  $C_3$ :  $E, C_3, C_3^2$  и вычислим характеры НП для этой группы.

Пусть базисная функция заданного НП равна  $\varphi$ . Подействуем на неё операцией  $C_3$ . Имеем

$$C_3\varphi = \lambda\varphi. \tag{4.2.19}$$

где  $\lambda$  – неизвестное нам НП группы  $C_3$ . Для нахождения  $\lambda$  подействуем на  $\varphi$  операцией  $C_3$  еще два раза. Имеем

$$C_3^3\varphi = \lambda^3\varphi = \varphi \tag{4.2.20}$$

так как  $C_3^3 = E$ , то из (4.2.20) следует, что  $\lambda^3 = 1$ . Решение этого уравнения известно:

$$\lambda = e^{i\frac{2\pi m}{3}}, \text{ где } m=0,1,2. \tag{4.2.21}$$

Индексу  $m = 0$  соответствует  $\lambda = 1$  – это полносимметричное представление  $A_1$ . Полагая  $m = 1, 2$  находим одномерное представление  $A_2$  и при  $m = 2$  НП  $A_3$ . Таким образом, строится таблица характеров НП группы  $C_3$ .

Таблица 4

Характеры НП группы  $C_3$ .

Класс НП \	$E$	$C_3$	$C_3^2$	Базисные функции
$A_1$	1	1	1	$r_1 f(r)$
$A_2$	1	$e^{\frac{2\pi i}{3}}$	$e^{-\frac{2\pi i}{3}}$	$re^{i\varphi}$
$A_3$	1	$e^{-\frac{2\pi i}{3}}$	$e^{\frac{2\pi i}{3}}$	$re^{-i\varphi}$

Циклические группы  $C_n$  встречаются при исследовании симметрии молекул, а также при исследовании НП пространственных групп кристаллов.

### 4.3. Симметрия кристаллов и соответствующие им группы

#### 4.3.1. Пространственная группа симметрии

До сих пор мы изучали представления конечных точечных групп. Симметрии точечных групп подчиняются молекулы, состоящие из сравнительно небольшого количества атомов. Однако группа симметрии

кристалла отличается от точечной группы и называется *пространственной группой*, действия элементов которой преобразует кристалл в себя. [6-8]. Здесь мы введем обозначения точечных групп по Шенфлису. Имеются также другие обозначения [6, 10].

Пространственная группа включает в себя элементы точечной группы и операцию трансляции  $t_{\vec{a}}$ , т. е. операцию сдвига кристалла на вектор решетки  $\vec{a}$ . К элементам точечной группы относятся элементы поворота относительно оси  $n$ -порядка  $C_n$ , операции зеркального отражения  $\sigma_v$ , если плоскости отражения пересекают ось  $C_n$  и операцию  $\sigma_h$ , если плоскость перпендикулярна оси  $C_n$ , а также комбинированные операции. К ним относятся операции  $S_n = C_n \sigma_h$  – поворот относительно оси  $C_n$  и отражение в плоскости  $\sigma_h$ , а также операция инверсии  $I = C_2 \sigma_h$ . При операции инверсии все координаты меняют свой знак.

Далее рассмотрим группы симметрии для простой решетки. Операция трансляции вводит определенные ограничения на элементы точечной группы:

1. Все точечные группы простой решетки имеют операцию инверсии  $I$ .
2. Все кристаллы имеют оси симметрии  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$  и  $C_6$ .

Заметим, что в кристаллах отсутствуют оси симметрии  $C_5$ ,  $C_7$  и т. д. Следует, правда, сказать, что в последние годы обнаружены квазикристаллы, имеющие ось симметрии  $C_5$ . Квазикристалл не обладает бесконечной периодичностью, присущей обычным кристаллам, но, в отличие от аморфных тел, в них на большом протяжении сохраняется данный порядок в расположении атомов [9]. Примером квазикристаллов является соединение  $Al_6Mn$ .

Вернемся к обычным кристаллам. Все простые решетки делятся на 7 сингоний (таблица 5).

Таблица 5

Типы решеток и соответствующие им точечные группы.

сингонии	Точечные группы
Триклинная	$C_i$
Моноклинная	$C_{2h}$
Орторомбическая	$D_{2h}$
Тригональная	$D_{3d}$
Тетрагональная	$D_{4h}$
Гексагональная	$D_{6h}$
Кубическая	$O_h$

Наименее симметричная простая решетка принадлежит триклинной сингонии (группа  $C_i$ :  $E$ ,  $I$ ), наиболее симметричной является простая

кубическая решетка, точечная группа которой насчитывает 48 элементов. Внутри каждой сингонии имеется одна или несколько решеток Бравэ, отличающимися типом элементарных ячеек. Например, в кубической сингонии – три решетки Бравэ: простая, объемноцентрированная и гранецентрированная (рис. 4.3 а, б, в). Примитивная элементарная ячейка в последней представляет собой ромбоэдр, вытянутый вдоль оси куба. Для всех сингоний имеется 14 решеток Бравэ.

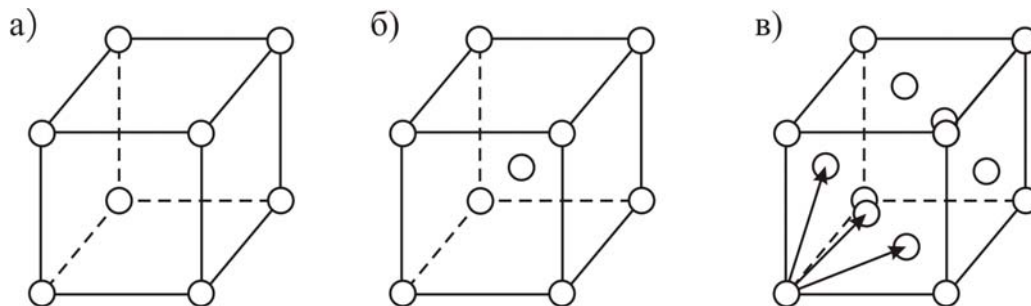


Рис. 4.3. Решетки Бравэ кубической сингонии: простая (а), объемноцентрированная (б) и гранецентрированная (в)

Перейдем к сложным решеткам, элементарная ячейка которых состоит из двух и более неэквивалентных атомов. Точечная группа сложной решетки является подгруппой группы простой решетки и называется *кристаллографическим* (*кристаллическим*) *классом*. (Различные авторы используют различные обозначения класса.) Приведем в качестве примера класса решеток тетрагональной симметрии

$$D_{4n}, D_4, D_{2d}, S_4, C_{4n}, C_{4v}, C_4.$$

Первый член в этом ряду относится к простой решетке, остальные – к сложным решеткам. Простая решетка содержит 16 элементов. Число элементов в остальных решетках меньше и кратно 16:8, 4. Всего имеется 37 кристаллографических классов  $F$ , если операция  $R \in F$ , то под действием этих операций вектор решетки  $\vec{a}$  меняет своё направление  $R\vec{a} \rightarrow \vec{a}'$ , оставаясь вектором решетки. Поэтому кристаллографический класс называется также *группой направлений*. К сложным решеткам принадлежат также смешанные операции, состоящие из элементов  $R \in F$  и операции трансляции на вектор  $\vec{a}$ , где одна из компонент вектора является дробным числом. К смешанным операциям принадлежит операция вращения вокруг винтовой оси  $C_n$  и сдвиг вдоль нее и обозначается  $(t_{\vec{a}}, C_n)$ , а также операция сдвига вдоль плоскости зеркального отражения  $(t_{\vec{a}}, \sigma)$  (рис. 4.4).

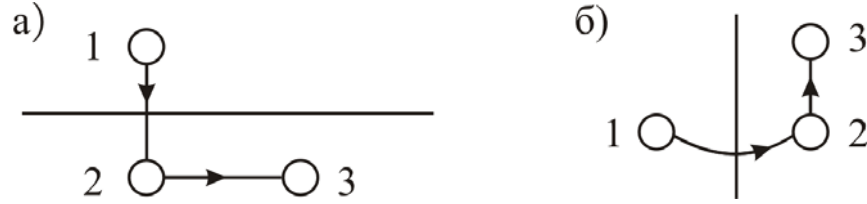


Рис.4.4. а) Операция зеркального сдвига;  
б) операция вращения и сдвига вдоль оси  $C_n$

Из рис. 4.4 следует, что при простом отображении решетка не совпадает сама с собой, и совпадение достигается в положении 3 при сдвиге атома на вектор  $t_{\vec{a}} = t_{\vec{a}}/2$ . Такие смешанные операции содержат решетки типа алмаза ( $C$ ,  $Si$ ,  $Ge$ ). Примером операции  $(t_{\vec{a}}, C_n)$  является операция  $(t_{\vec{a}}, C_6)$  в гексагональной решетке плотной упаковки. В последнем случае несобственная трансляция происходит на длину  $C/2$ ,  $t_{C/2} \parallel C_6$ ,  $C \parallel C_6$ , – базисный вектор элементарной ячейки решетки.

Русским ученым Федоровым и немецким ученым Шенфлисом установлено, что в природе имеется 230 пространственных групп. Из них 73 группы не содержат смешанных операций и называются *симморфными* группами, остальные группы не симморфны.

Общая операция пространственной группы обозначается  $(t_{\vec{a}+\vec{\alpha}}, R)$  и её действия на любой вектор  $\vec{r}$  даст

$$(t_{\vec{a}+\vec{\alpha}}, R)\vec{r} = R\vec{r} + \vec{a} + \vec{\alpha}. \quad (4.3.1)$$

На примере симморфных групп  $(t_{\vec{a}} = 0)$  покажем, что элементы  $(t_{\vec{a}}, R)$  образуют группу. Найдем произведение двух элементов

$$\begin{aligned} (t_{\vec{a}_1} R_1)(t_{\vec{a}_2} R_2)\vec{r} &= (t_{\vec{a}_1} R_1)(R_2\vec{r} + \vec{a}_2) = R_1 R_2 \vec{r} + \vec{R}_1 \vec{a}_2 + \vec{a}_1 = \\ &= R_3 \vec{r} + \vec{a}_3, \end{aligned} \quad (4.3.2)$$

но элемент  $R_1 R_2 = R_3$  и  $R_3 \in F$ , а два последних слагаемых дают вектор решетки  $G_3 = R_1 \vec{a}_2 + \vec{a}_1$ , т. е. произведение элементов дает элемент, принадлежащий группе  $G$ . Найдем обратный элемент заданному:  $(t_{\vec{a}} R)^{-1} \equiv (t_{\vec{a}_1} R_1)$ . Для его нахождения воспользуемся формулой (4.3.2) и определением обратного элемента.

$$(t_{\vec{a}_1} R_1)(t_{\vec{a}_1}, R)\vec{r} = (t_{\vec{a}_1} R_1)(R\vec{r} + \vec{a}) = R_1 R \vec{r} + R_1 \vec{a} + \vec{a}_1 = \vec{r}. \quad (4.3.3)$$

Отсюда следует, что  $R_1 = R^{-1}$  и  $\vec{a}_1 = -R^{-1}\vec{a}$  и

$$(t_{\vec{a}} R)^{-1} = (t_{-R^{-1}\vec{a}}, R^{-1}). \quad (4.3.4)$$

Найдем также элемент, где операции  $R \in F$  и  $t_{\bar{a}}$  имеют другую последовательность  $(R, t_{\bar{a}})$ :

$$(R, t_{\bar{a}}) = (t_{R\bar{a}}, R) \text{ и } (t_{\bar{a}}, R) = (R, t_{R^{-1}\bar{a}}). \quad (4.3.5)$$

Доказательство принадлежности элемента  $(t_{\bar{a}+\bar{\alpha}}, R)$  группе  $G$  можно найти в [11].

#### 4.4. Неприводимые представления пространственных групп

##### 4.4.1. Группа трансляции и её неприводимые представления

Группа трансляции  $T$  является подгруппой пространственной группы и состоит из элементов  $E$  и  $t_{\bar{a}_i} \in T$ . Определим свойства группы  $T$ .

1. Покажем, что элементы  $t_{\bar{a}_i}$  образуют группу. Найдем произведения двух элементов  $(t_{\bar{a}_i} t_{\bar{a}_j})$

$$(t_{\bar{a}_i} t_{\bar{a}_j})\vec{r} = \vec{r} + \vec{a}_i + \vec{a}_j = \vec{r} + \vec{a}_j + \vec{a}_i = \vec{r} + \vec{a}_k, \quad (4.4.1)$$

где  $\vec{a}_k$  – вектор решетки также принадлежит группе. Из формулы (4.4.1) видно, что это группа абелева и каждый элемент представляет собою класс.

2. Так как в протяженном кристалле огромное множество элементарных ячеек, можно считать, что порядок группы  $T$ ,  $g = \infty$ .

3. Покажем, что группа  $T$  является инвариантной по отношению к группе  $G$ . Для этого возьмём элемент  $(t_{\bar{\alpha}}, R) \in G$ , но не принадлежащий  $T$  и  $t_{\bar{a}} \in T$ . По определению инвариантной подгруппы и левые, и правые смежные классы совпадают (см. формулу [4.1.3] и последующий там текст) и произведение элементов  $(t_{\bar{\alpha}}, R)^{-1} t_{\bar{a}} (t_{\bar{\alpha}}, R)$  при действии на вектор  $\vec{r}$  дает элемент  $t_{\bar{a}'} \in T$ .

$$\begin{aligned} (t_{\bar{\alpha}}, R)^{-1} t_{\bar{a}} (t_{\bar{\alpha}}, R) \vec{r} &= (t_{\bar{\alpha}}, R)^{-1} (R\vec{r} + \vec{a} + \vec{\alpha}) = (t_{-R^{-1}\bar{\alpha}}, R^{-1})(R\vec{r} + \vec{a} + \vec{\alpha}) = \\ &= t_{-R^{-1}\bar{\alpha}} (\vec{r} + R^{-1}(\vec{a} + \vec{\alpha})) = \vec{r} + R^{-1}\vec{a} + \cancel{R^{-1}\vec{\alpha}} - \cancel{R^{-1}\vec{\alpha}} = \vec{r} + R^{-1}\vec{a} = \vec{r}' + \vec{a}'. \end{aligned} \quad (4.4.2)$$

4. По инвариантной подгруппе  $T$ , найдем фактор-группу  $G_h$  (см. формулу 4.1.4), где группа  $T$  является единичным элементом:

$$G/T = T + (t_{\bar{\alpha}_1}, R_1)T + \dots + (t_{\bar{\alpha}_m}, R_m)T. \quad (4.4.3)$$

Найдем также группу, изоморфную группе (4.4.3). На первый взгляд, эту группу может составить набор элементов:

$$(E), (t_{\vec{a}_1}, R_1) \dots (t_{\vec{a}_m}, R_m). \quad (4.4.4)$$

Но, как показывает произведение смешанных операций, набор элементов  $(t_{\vec{a}_i}, R_i)$  не образует группы, так как действие произведений этих элементов на вектор  $\vec{r}$  дает элемент «чистой» трансляции  $t_{\vec{a}} \in T$ .

Если же в (4.3.9) (4.4.4) мы пренебрежем малыми несобственными трансляциями  $t_{\omega}$ , то получим набор элементов, принадлежащих кристаллографическому классу  $F$ :

$$(E), (0, R_1) \dots (0, R_m^n), \quad (4.4.5)$$

где  $n = m + 1$  – порядок класса фактор-группы.

Таким образом, элементы кристаллического класса образуют группу, изоморфную фактор-группе. Из этих положений можно сделать важный вывод. Так как мы пренебрегли малыми несобственными трансляциями  $t_{\vec{a}}$  при нахождении группы, изоморфной фактор-группе, кристаллический класс описывает макроскопические свойства кристаллов.

Остановимся на НП группы  $T$ . Так как группа  $T$  абелева, число классов в ней равно числу элементов и все НП одномерны. Если функция  $\varphi(\vec{r})$  – базисная функция НП, то действие операции  $t_{\vec{a}}\varphi = \lambda\varphi$ , где  $\lambda$  – характер НП. Однако при нахождении  $\lambda$  возникает трудность из-за бесконечного порядка группы  $T$ .

Немецкие ученые М. Борн и Г. Карман преодолели эту трудность, разделяя бесконечный кристалл на блоки, содержащие много элементарных ячеек. Блок представляет собой косоугольный параллелепипед, ребра которого равны  $L_i\vec{a}_i$ , где  $\vec{a}_i$  – базисные вектора элементарной ячейки и  $L_i$  – большие целые числа (рис. 4.5).

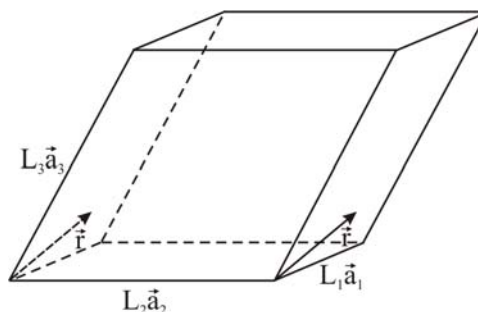


Рис. 4.5

Предположено, что базисные функции НП группы  $T$  равны на противоположных гранях блока. Если ввести вектор  $\vec{r}$  на каждой из трех граней, то циклические условия Борна-Кармана сводятся к следующим:

$$\begin{cases} \varphi(\vec{r} + L_1\vec{a}_1) = \varphi(\vec{r}); \\ \varphi(\vec{r} + L_2\vec{a}_2) = \varphi(\vec{r}); \\ \varphi(\vec{r} + L_3\vec{a}_3) = \varphi(\vec{r}). \end{cases} \quad (4.4.6)$$

Циклические условия кажутся несколько искусственными, но последующие теоретические выводы из них хорошо согласуются с экспериментом.

Итак, допустим, что при действии трансляции  $t_{\vec{a}_1}$  вектора  $\vec{a}_1$  на функцию  $\varphi(\vec{r})$  мы получаем НП  $\lambda_1$ . Повторим эту операцию  $L_1$  раз. Тогда

$$t_{\vec{a}_1}^{L_1} \varphi(\vec{r}) = \varphi(\vec{r}). \quad (4.4.7)$$

Отсюда следует, что  $\lambda_1^{L_1} = 1$ . Решение этого уравнения дает НП

$$\lambda_1 = e^{\frac{3\pi i m_1}{L_1}}, \quad (4.4.8)$$

где  $m_1 = 0, 1, \dots, L_1-1$ . Сходным образом находится  $\lambda_2$  и  $\lambda_3$ .

Подействуем на функцию  $\varphi(\vec{r})$  трансляцией  $t_{\vec{a}}$ , где  $\vec{a} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$  – произвольный вектор решетки

$$t_{\vec{a}} \varphi(\vec{r}) = t_{\vec{a}_1}^{n_1} t_{\vec{a}_2}^{n_2} t_{\vec{a}_3}^{n_3} \varphi(\vec{r}) = \exp\left[2\pi i \left(\frac{m_1 n_1}{L_1} + \frac{m_2 n_2}{L_2} + \frac{m_3 n_3}{L_3}\right)\right] \varphi(\vec{r}). \quad (4.4.9)$$

Здесь трансляция  $t_{\vec{a}_i}$  повторяется  $n_i$  раз и т. д. Экспонента перед  $\varphi(\vec{r})$  представляет собой НП для операции  $t_{\vec{a}}$ .

Для более краткой записи экспоненты введем вектор  $\vec{q}$  в виде линейной комбинации базисных векторов обратной решетки

$$\vec{q} = 2\pi \left( \frac{m_1}{L_1} \vec{b}_1 + \frac{m_2}{L_2} \vec{b}_2 + \frac{m_3}{L_3} \vec{b}_3 \right). \quad (4.4.10)$$

Найдем скалярное произведение вектора  $\vec{q}$  на вектор  $\vec{a}$ :

$$(\vec{q}\vec{a}) = 2\pi \left( \frac{m_1 n_1}{L_1} + \frac{m_2 n_2}{L_2} + \frac{m_3 n_3}{L_3} \right). \quad (4.4.11)$$

Здесь учтена ортогональность векторов  $\vec{a}_i$  и  $\vec{b}_j$ ,  $\vec{a}_i \vec{b}_j = \delta_{ij}$ . Сопоставляя формулы (4.4.10) и (4.4.11), мы видим, что формула (4.4.9) приобретает простой вид:

$$t_{\vec{a}} \varphi(\vec{r}) = e^{i\vec{q}\vec{a}} \varphi(\vec{r}), \quad (4.4.12)$$

где  $e^{i\vec{q}\vec{a}}$  – НП группы трансляции. Уравнение (4.4.12) играет важную роль в спектроскопии твердого тела. Вектор  $\vec{q}$  имеет размерность обратной длины и, в дальнейшем, его назовем *волновым вектором*. Тем более, на примере линейной периодической цепочки мы показали, что волновой вектор приобретает дискретный набор значений, который, как и видно из (4.4.10), сохраняется для трехмерной решетки. Так как действие  $t_{\vec{a}}$  на функцию  $\varphi(\vec{r})$  приводит в НП к появлению вектора  $\vec{q}$ , эта функция зависит также от волнового вектора, что согласуется с выводами при анализе колебаний трехмерной решетки. Функция, подчиняющаяся условию (4.4.12) получила название *функции Блоха*. Здесь и далее обозначим её  $\varphi_{\vec{q}}(\vec{r})$ . Примером функции Блоха может служить плоская гармоническая волна колебаний решетки. В пространстве волнового вектора вектор  $\vec{q}$  может приобрести любой набор значений, и, в частности,  $\vec{q}' = \vec{q} + 2\pi\vec{b}$ , где  $\vec{b} = p_1\vec{b}_1 + p_2\vec{b}_2 + p_3\vec{b}_3$  – произвольный вектор обратной решетки и  $p_i$  – целые числа. Подстановка  $\vec{q}'$  в (4.4.12) дает  $(\vec{q}'\vec{a}) + 2\pi N$ , где  $N = p_1n_1 + p_2n_2 + p_3n_3$  – отсюда следует, что  $e^{i\vec{q}'\vec{a}} = e^{i\vec{q}\vec{a}}$ , т. е. для вектора  $\vec{q}$  и  $\vec{q}'$  получаем совпадающие НП. Вектора  $\vec{q}$  и  $\vec{q}' = \vec{q} + 2\pi\vec{b}$  получили название *эквивалентных* волновых векторов. В дальнейшем мы покажем также, как и при исследовании динамической матрицы (см. формулу 3.2.22), собственные частоты колебаний решетки для эквивалентных волновых векторов совпадают и им соответствующие одинаковые НП.

#### 4.4.2. Первая зона Бриллюэна и её построение

Неэквивалентные волновые векторы находятся в ограниченной области пространства  $\vec{q}$ , представляющей собой многогранник с центром при  $\vec{q} = 0$ . Этот многогранник называется *первой зоной Бриллюэна* (ЗБ). Принцип построения ЗБ следующий. Для заданной элементарной ячейки с параметрами  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  находятся базисные векторы обратной решетки по формуле (3.2.17),  $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ . На их основе строятся найкратчайшие вектора  $2\pi\vec{b} = 2\pi(m_1\vec{b}_1 + m_2\vec{b}_2 + m_3\vec{b}_3)$  из точки  $\vec{q} = 0$ , где  $m_i = 0, \pm 1, \pm 2$ . Через середину векторов  $2\pi\vec{b}$  проводятся перпендикулярные им плоскости. Их пересечение ограничивает первую ЗБ. В качестве примера приведем построение ЗБ для кубической гранецентрической решетки. Если  $a$  – ребро куба, то базисные векторы элементарной ячейки ГЦК равны

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\vec{j} + \vec{k}), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(-\vec{i} + \vec{j}), \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(-\vec{i} + \vec{k}).$$

По формуле (3.2.17) находим базисные векторы обратной решетки

$$\vec{b}_1 = \frac{[\vec{a}_2\vec{a}_3]}{\Omega}, \vec{b}_2 = \frac{[\vec{a}_3\vec{a}_1]}{\Omega}, \vec{b}_3 = \frac{[\vec{a}_1\vec{a}_2]}{\Omega},$$

где  $\Omega = \frac{a^3}{4}$  – объем элементарной ячейки. Затем вычислим найкратчайшие вектора  $2\pi b$ , полагая  $m_i = \pm 1, \pm 2$ , и поделим их на 2. В результате имеем:  $\pi\vec{b} = \frac{\pi}{a}(\pm i \pm j \pm k)$  (8 векторов);  $\pi\vec{b} = \frac{2\pi}{a}(\pm i)$ ;  $\pi\vec{b} = \frac{2\pi}{a}(\pm j)$  и  $\pi\vec{b} = \frac{2\pi}{a}(\pm k)$  (6 векторов) (рис. 4.6).

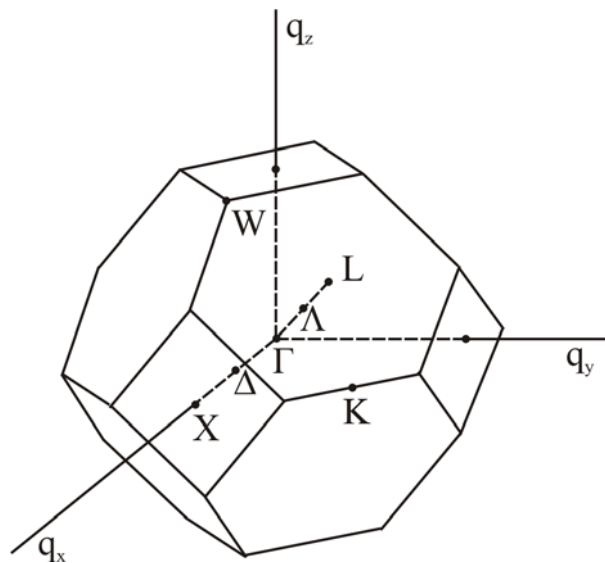


Рис. 4.6. Зона Бриллюэна кубической гранецентрированной решетки. Показаны наиболее симметричные направления  $\Gamma \rightarrow L$ ,  $\Gamma \rightarrow X$  и координаты

точек:  $\Gamma(0, 0, 0)$ ,  $L(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$ ,  $X(\frac{2\pi}{a}, 0, 0)$

Ортогональные им плоскости после их пересечения формируют ЗБ решетки ГЦК в виде 14-гранника, состоящего из 8 гексагональных и 6 квадратных граней с центром в точках L и X. ЗБ для других кристаллов зависят от формы и симметрии их элементарных ячеек. Так, для простой кубической решетки с ребрами, равными  $a$ , зона ЗБ – также куб с ребрами  $2\pi/a$ . ЗБ гексагональной решетки представляет собой гексагональную призму с двумя гексагональными гранями, перпендикулярными оси  $C_b$  и шестью прямоугольными гранями и т. д. Описание различных ЗБ можно найти в книгах [7, 12]. Объем первой ЗБ непосредственно связан с объемом элементарной ячейки  $\Omega$  и равен

$$V_{ЗБ} = \frac{(2\pi)^3}{\Omega}. \tag{4.4.13}$$

### 4.4.3. Неприводимые представления пространственной группы

До сих пор мы нашли НП группы трансляции  $T$ , являющейся подгруппой пространственной группы  $G$ . Последняя включает точечную группу – кристаллический класс  $F$  и смешанные операции. Поэтому возникает задача нахождения НП группы  $G$ . Построим ЗБ кристалла и расположим внутри её вектор  $\vec{q}$  произвольным образом. Пусть  $\varphi_{\vec{q}}$  – базисная функция НП группы  $T$ . Действуя элементом  $(t_{\vec{a}}, R)$ , не принадлежащим группе  $T$  на  $\varphi_{\vec{q}}$ , построим новую функцию  $\varphi_1 = (t_{\vec{a}}, R)\varphi_{\vec{q}}$  и затем подействуем на неё операцией  $t_{\vec{a}} \in T$ :

$$t_{\vec{a}}\varphi_1 = [t_{\vec{a}}(t_{\vec{a}}, R)]\varphi_{\vec{q}}, \quad (4.4.14)$$

где  $R \in F$ . Преобразуем действие трех операций, используя сочетательный и коммутативный законы умножения элементов группы  $G$ :

$$\begin{aligned} [t_{\vec{a}}(t_{\vec{a}}, R)]\varphi_{\vec{q}} &= [t_{\vec{a}}(t_{\vec{a}}, R)]\varphi_{\vec{q}} = [t_{\vec{a}}(R, t_{R^{-1}\vec{a}})]\varphi_{\vec{q}} = \\ &= (t_{\vec{a}} R) e^{i\vec{q}R^{-1}\vec{a}} \varphi_{\vec{q}} = e^{i\vec{q}R^{-1}\vec{a}} \varphi_1. \end{aligned} \quad (4.4.15)$$

Здесь в третьем члене равенств мы поменяли последовательность сомножителей (см. формулу (4.3.5) и показали, что  $\varphi_1$  является функцией Блоха. Для того, чтобы привести НП к виду (4.4.11), воспользуемся известным соотношением для скалярного произведения векторов  $\vec{a}$  и  $\vec{b}$ , где один из них преобразован операцией  $R \in F: (\vec{a}, R^{-1}\vec{b}) = (R\vec{a}, \vec{b})$ . Отсюда следует, что

$$t_{\vec{a}}\varphi_1 = e^{i(R\vec{q}\vec{a})}\varphi_1, \quad (4.4.16)$$

т. е. функция  $\varphi_1$  является функцией Блоха для вектора  $R\vec{q}$ ,  $\varphi_1 \equiv \varphi_{R\vec{q}}$ . Набор  $n$  функций осуществляет базис НП пространственной группы  $G$ , а набор векторов  $\{R_i\vec{q}\}$  образует звезду волнового вектора. Далее мы покажем, что для собственных частот колебаний  $\omega_i$  справедливо равенство

$$\omega_i(R\vec{q}) = \omega_i(\vec{q}). \quad (4.4.17)$$

Поясним эти результаты на примере плоской двумерной решетки с группой симметрии  $C_{6V}$ :  $E, C_6, C_6^2, C_6^3, C_6^4, C_6^5, \sigma_1, \sigma_3, \sigma_5, \sigma_2, \sigma_4, \sigma_6$ . Группа  $C_{6V}$  имеет 12 элементов симметрии. Зона Бриллюэна двумерной решетки представляет собой гексагон в пространстве волнового вектора  $\vec{q}$ .

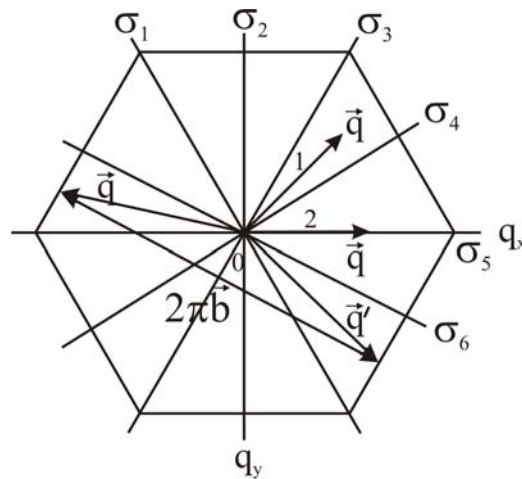


Рис. 4.7. Зона Бриллюэна (ЗБ) двумерной гексагональной решетки:  
 1 – произвольное расположение вектора  $\vec{q}$ , 2 – вектор  $\vec{q} \parallel$  плоскости  $\sigma$ ,  
 3 – вектор  $\vec{q}$  упирается на границу ЗБ

На рис. 4.7 указаны следы плоскостей зеркального отражения, проходящих через ось  $C_6$ . Четные  $\sigma$  – следы плоскостей, пересекающие середины границ гексагона, нечетные  $\sigma$  – лежат на пересечении границ. Звезда вектора  $\vec{q}$  состоит из 12 лучей. На основании формулы (4.4.17) видно, что для анализа собственных частот достаточно взять прямоугольный треугольник с вершинами в начале координат и в точках пересечения плоскостей  $\sigma_3$  и  $\sigma_4$  с границами ЗБ. Площадь треугольника равна  $s = S/12$ , где  $S$  – площадь ЗБ.

#### 4.4.4. Группа волнового вектора и её неприводимые представления

Мы выяснили НП пространственной группы для произвольного вектора  $\vec{q}$ , расположенного внутри ЗБ. Однако внутри ЗБ имеются направления вектора  $\vec{q}$ , для которых часть операций  $R \in F$  сохраняют этот волновой вектор, т. е.  $R\vec{q} = \vec{q}$ . Если конец вектора  $\vec{q}$  упирается на границу ЗБ, то ряд операций  $R \in F$  переводят этот вектор в эквивалентный  $\vec{q}' = \vec{q} + 2\pi\vec{b}$ . Операции, подчиняющиеся этим условиям, образуют точечную группу волнового вектора  $F_{\vec{q}}$ . Эта группа является в общем случае подгруппой кристаллического класса  $F$ .

Поясним определение группы  $F_{\vec{q}}$  на примере двумерной решетки с группой  $C_{6v}$ . Пусть вектор  $\vec{q}$  параллелен одной из плоскостей зеркального отражения  $\sigma$  (рис. 4.7). При отражении в этой плоскости (на рисунке изображен след плоскости  $\sigma$ , параллельной оси  $C_6$ ) имеется две операции  $E$  и  $\sigma \in F_{\vec{q}}$ , т. е. порядок группы  $n_q = 2$ . При действии операций

$R_i \in F$ , но не принадлежащих  $F_q$ , мы получим звезду волнового вектора из 6 лучей. В отличие от произвольного положения  $\vec{q}$ , число лучей таким образом равно

$$l = \frac{n}{n_q}. \quad (4.4.18)$$

Заметим также, что при  $\vec{q}=0$  группа  $F_q=F$ . Если конец вектора  $\vec{q}$  лежит на границе ЗБ, то, как следует из рис. 4.7, вектора  $\vec{q}$  и  $\vec{q}' = \vec{q} + 2\pi\vec{b}$  эквивалентны и неэквивалентные волновые вектора  $\vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3, \vec{q}_4, \vec{q}_5$  совместно с  $\vec{q}$  образуют также звезду вектора  $\vec{q}$ , на которой осуществляется НП группы  $G$ .

Может оказаться, что вектор  $\vec{q}$  лежит одновременно на границе ЗБ и в плоскости зеркального отражения. В этом случае часть элементов  $F_q$  подчиняются условию  $R\vec{q} = \vec{q}$ , а часть условию  $R\vec{q} = \vec{q} + 2\pi\vec{b}$ .

Вводится также *пространственная группа* волнового вектора  $H\vec{q}$ , которой принадлежат элементы  $(t_{\vec{a}+\vec{\alpha}_R}, R)$ , где  $R \in F_q$ ,  $\vec{\alpha}_R$  – несобственный вектор, принадлежащий смешанной операции  $(t_{\vec{\alpha}_R}, R)$ . Действие элементов группы  $H\vec{q}$  на базисную функцию  $\varphi_{i\vec{q}}$  переводит в функцию Блоха с тем же вектором  $\vec{q}$ .

Пусть  $f^{(\beta)}$  – размерность НП точечной группы  $F_q$ . Найдем НП группы  $H_{\vec{q}}$ :

$$(t_{\vec{a}+\vec{\alpha}_R}, R)\varphi_{i\vec{q}} = t_{\vec{a}+\vec{\alpha}_R} \sum_{j=1}^{f^{(\beta)}} D_{ij}^{(\beta)}(R)\varphi_{j\vec{q}} = \sum_j D_{ij}^{(\beta)}(R)(t_{\vec{a}+\vec{\alpha}_R})\varphi_{j\vec{q}} = e^{i\vec{q}(\vec{a}+\vec{\alpha}_R)} \sum_j D_{ij}^{(\beta)}(R)\varphi_{j\vec{q}}, \quad (4.4.19)$$

где матрица  $D^{(\beta)}$  – НП<sup>( $\beta$ )</sup> точечной группы  $F_q$ . Характер НП группы  $H_{\vec{q}}$  равен

$$\chi^{(\beta)}(t_{\vec{a}+\vec{\alpha}_R}, R) = e^{i\vec{q}(\vec{a}+\vec{\alpha}_R)} \chi^{(\beta)}(R). \quad (4.4.20)$$

Если же вектор  $\vec{q}$  лежит на границе ЗБ, то

$$\chi^{(\beta)}(t_{\vec{a}+\vec{\alpha}_R}, R) = e^{i[\vec{q}(\vec{a}+\vec{\alpha}_R)+2\pi\vec{b}\vec{\alpha}_R]} \chi^{(\beta)}(R). \quad (4.4.21)$$

Для симморфных групп ( $\vec{\alpha}_R = 0$ ) характер НП группы  $H_{\vec{q}}$  упрощается, и для двух случаев имеем

$$\chi^{(\beta)}(t_{\vec{a}}, R) = e^{i\vec{q}\vec{a}} \chi^{(\beta)}(R). \quad (4.4.22)$$

Обратимся к нахождению НП группы  $G$  с учетом пространственной группы  $H_{\vec{q}}$  для точечной группы  $C_{6V}$ . Группа  $C_{6V}$  симморфна и разбивается на 6 классов:

$$\{E\}, \{C_2\}, \{C_3, C_3^2\}, \{C_3, C_3^5\}, \{\sigma_1, \sigma_3, \sigma_5\}, \{\sigma_2, \sigma_4, \sigma_6\}.$$

Из теоремы Бернсайда следует, что 6 классам соответствует шесть НП, четыре из которых одномерны, и два двухмерных представления. Одномерные НП обозначаются буквами  $A_1, A_2, B_1, B_2$ , двухмерные  $E_1$  и  $E_2$ . Таблица характеров группы  $C_{6V}$  приведена в книгах [4, 5]. Сходным образом находим таблицу характеров группы  $F_{\vec{q}}$ , состоящей из двух элементов (два одномерных представления  $A_1$  и  $A_2$ ).

Так как звезда волнового вектора группы  $G$  состоит из 6-ти лучей и её НП осуществляется на звезде вектора  $\vec{q}$ , её НП сокращаются, и их число равно  $n = n/n_q = 6$ . В общем случае число НП группы  $G$  определяется формулой

$$l_G = \frac{n}{n_q} f^{(\beta)}, \tag{4.4.23}$$

где  $f^{(\beta)}$  – размерность НП группы волновых векторов  $F_{\vec{q}}$ .

#### 4.4.5. Нормальные координаты и теорема Вигнера

Для дальнейшего анализа колебаний кристалла вводится понятие *нормальных координат*. Из формулы (3.2.3), определяющую собой потенциальную энергию колеблющейся решетки, следует, что она представляет собой квадратичную функцию произведения смещений  $u_{nai}, u_{n'bj}$ . Известно, что квадратичную форму, содержащую произведение различных координат путем их линейного преобразования можно привести к каноническому виду, содержащему только квадраты новых координат. Такие координаты называются нормальными координатами. Коэффициенты преобразования смещений  $u_{nai}$  можно подобрать таким образом, что потенциальная энергия (формула 3.2.3) приобретает вид:

$$\Phi(\dots Q_{im} \dots) = \Phi(0) + \frac{1}{2} \sum_i \omega_i^2(\vec{q}) \sum_{m=1}^{f^{(i)}} Q_{im}^2(\vec{q}), \tag{4.4.24}$$

где  $\omega_i(\vec{q})$  – собственная частота колебаний при заданном волновом векторе  $\vec{q}$ ,  $Q_{im}$  – набор нормальных координат, соответствующих заданной частоте,  $f^{(i)}$  – число нормальных координат для частоты, определяющее степень вырождения колебаний. Если переход к нормальным координатам дос-

тигнут, то задача о нахождении  $\omega_i(\vec{q})$  решена, так как они находятся из уравнения

$$\ddot{Q}_{im} + \omega_i^2 Q_{im} = 0. \quad (4.4.25)$$

Однако, нахождение  $Q_{im}$  сводится к решению уравнений (3.2.14) и (3.2.21), что вызывает большие и часто непреодолимые трудности.

Американский физик-теоретик Вигнер провел анализ формулы 4.4.24, используя теорию групп. При переходе  $Q_{im}$  к новым координатам  $Q'_{im}$  путем линейного преобразования потенциальная энергия не изменяется. Отсюда следует, что

$$\sum_{m=1}^{f^{(m)}} Q'^2_{mi}(\vec{q}) = \sum_{m=1}^{f^{(m)}} Q^2_{mi}(\vec{q}) \quad (4.4.26)$$

и нормальные координаты преобразуются друг через друга.

Отсюда видно, что они образуют базис представления группы. Вигнер доказал, что заданной частоте колебаний  $\omega_i(q)$  соответствует базис неприводимого представления группы (см. [11]). Если же представление на функциях  $Q_{mi}$  приводимо, то при преобразовании подобия приводимое представление на различные и меньшие по размерности НП, что противоречит степени вырождения колебания  $f^{(m)}$ , найденной из простого рассмотрения симметрии кристаллической решетки. Таким образом,  $f^{(i)}$  – размерность НП группы, совпадающая со степенью вырождения колебаний с частотой  $\omega_i(q)$ .

Теорема Вигнера дает обоснование применимости формулы  $\omega_i(R\vec{q}) = \omega_i(q)$  для пространственной группы  $G$ . Из неё также следует, что экспериментально наблюдаемые полосы, связанные с колебаниями решетки, можно классифицировать с помощью обозначений НП для кристаллов заданной симметрии. Видно, что для нахождения частот можно использовать малый объем ЗБ, содержащий только один вектор  $\vec{q}$ . Этот малый объем представляет собой в общем случае неправильную призму или пирамиду, ребра которой направлены по наиболее симметричным направлениям кристаллической решетки. Ребра этой призмы пересекаются также в центре ЗБ, ( $\vec{q}=0$ ). Все это позволяет провести анализ колебаний решетки по неприводимым представлениям группы волнового вектора. Объем этой призмы равен  $v_{ЗБ} = \frac{V_{ЗБ}}{n}$ , если кристаллический класс содержит операцию инверсий или  $v_{ЗБ} = \frac{V_{ЗБ}}{2n}$ , если эта операция отсутствует.

Если симметрия кристалла подчиняется кристаллическому классу  $C_{6V}$ , то из-за отсутствия в этой группе операции  $I$ , объем, содержащий один вектор  $\vec{q}$  равен  $\frac{1}{24}V_{3B}$ .

#### 4.5. Теоретико-групповой анализ колебаний кристаллов и молекул

##### 4.5.1. Общий подход. Анализ колебаний молекул

Так как прямое нахождение нормальных координат и собственных частот  $\omega_i$  недоступно, теория групп дает возможность дальше продвинуться в анализе колебаний решетки при использовании характеров приводимых и НП группы.

Поясним этот подход на примере молекул, симметрия которых определяется конечной точечной группой  $G$  [13]. Для определения характера представлений (ПП) в качестве базисных функций берутся компоненты смещения атомов из положения равновесия  $u_{ai}$ , где индекс  $\alpha$  нумерует атомы в молекуле. Если  $S$  – число атомов в молекуле, то имеем  $3S$  компонент смещений. Из этих  $3S$  смещений строится базис представления группы. Вообще-то говоря, это представление приводимо. Действием операции  $R \in G$  на  $u_{ai}$  мы получаем матрицу преобразования компонент вектора размерности  $3 \times 3$ , чей характер  $\chi(R) = 2 \cos \varphi_R \pm 1$ . На  $3S$  смещениях  $u_{ai}$  строится матрица ПП.

Атомы в молекуле имеют  $S$  позиций. При действиях операторов  $R \in G$  позиции некоторых атомов не изменяются, других, одинаковых атомов изменяются на новую  $\beta$ . В первом случае действие операции  $R \in G$  на  $u_{ai}$  переводят их на смещения  $u'_{ai}$  на том же атоме, во втором случае – на смещения  $u'_{\beta i}$  атома в новой позиции  $\beta$ . В первом случае квадратная матрица размерности  $3 \times 3$  расположена своей диагональю по диагонали большой матрицы  $3S \times 3S$ , во втором случае – вне диагонали. Таким образом характер ПП, построенного на  $3S$  компонентах  $u_{ai}$  приобретает вид

$$\chi(R) = n_R (2 \cos \varphi_R \pm 1), \quad (4.5.1)$$

где  $n_R$  – число атомов, не меняющих своей позиции при действии  $R \in G$ . Далее, процедура сводится к нахождению НП группы  $G$  в ПП по формуле (4.2.15)  $\chi(R) = \sum_{\alpha} a_{\alpha} \chi^{(\alpha)}(R)$  (4.2.15), где  $a_{\alpha}$  – число НП  $(\alpha)$  группы, содержащихся в заданном ПП,  $\chi^{(\alpha)}(R)$  – характер заданного НП.

Целое число  $a_\beta$  находится по формуле

$$a_\beta = \frac{1}{g} \sum_R \chi(R) \chi^{(\beta)}(R) = \frac{1}{g} \sum_\alpha \chi^{(\alpha)}(R) \chi^{(\beta)}(R), \quad (4.5.2)$$

в которой учитывается ортогональность характеров НП  $(\alpha)$  и НП  $(\beta)$  по формулам (4.2.16) и (4.2.17).

Рассмотрим применимость указанной процедуры на примере молекулы хлороформа  $\text{CHCl}_3$  (рис. 4.8)

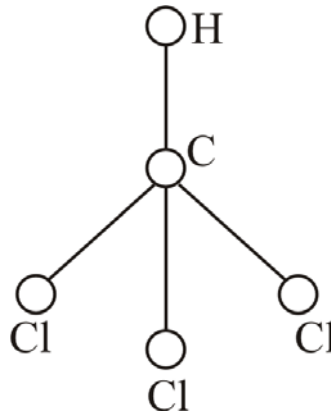


Рис.4.8. Молекула  $\text{CHCl}_3$

Группа симметрии молекулы  $C_{3V}$ :  $E, 2C_3, 3\sigma$ . Действие операции  $E$  на смещения оставляет их неизменными на всех атомах, поэтому  $\chi(E) = 3S$ , т. е. равно число степеней свободы атомов в молекуле  $\chi(E) = 15$ . Действие операции вращения вокруг оси  $C_3$ , проходящей через атомы  $C$  и  $H$ , сохраняет позиции этих атомов, отсюда  $a_R = 2$ , но  $\chi(C_3) = 0$ , так как  $\cos \varphi_R = -\frac{1}{2}$ . Действие операций отражения относительно плоскости  $\sigma$ , проходящей через атомы  $H, C$  и  $Cl$  дает  $n_k = 3$  и  $\chi(R) = 3$ .

Таким образом, характеры ПП  $\chi(E) = 15$ ,  $\chi(C_3) = 0$ ,  $\chi(\sigma) = 3$ .

С помощью формулы (4.5.2) найдем числа  $a_\beta$ , используя выше приведенную таблицу характеров НП  $A_1, A_2$  и  $E$  группы  $C_{3V}$

$$a_{A_1} = 4, a_{A_2} = 1 \text{ и } a_E = 5.$$

Следует сказать, что из  $3S$  степеней свободы объемной молекулы три уходят на поступательное движение и три на вращательное движение, т. е. на внутренние колебания уходит  $3S - 6$  степеней свободы. Поэтому из найденных чисел НП мы должны вычесть НП, соответствующее этим движениям молекулы. Поступательному движению с вектором  $\vec{u}_0(u_{0x}, u_{0y}, u_{0z})$  соответствует НП группы  $C_{3V}$   $A_1$  и  $E$ , вращательному

движению – НП  $A_2$  и  $E$ . Вычитая эти НП из найденных НП, получаем, что на внутренние колебания молекул приходится числа

$$a_{A_1} = 3, a_{A_2} = 0, a_E = 3.$$

Таким образом, в молекуле хлороформа имеются три простых полно-симметричных колебаний с частотами –  $\omega_1, \omega_2, \omega_3$  и три дважды вырожденных колебаний с частотами  $\omega_4, \omega_5, \omega_6$ .

Шесть таких колебаний обнаружено и классифицировано по использованию комбинационного рассеяния света [14].

#### 4.5.2. Анализ колебаний кристаллов. Метод обобщенных координат

Применительно к кристаллам изложенный метод нахождения числа собственных частот колебаний и их связи с НП пространственной группы кристалла должен быть видоизменен, так как мы имеем в нем множество смещений  $u_{nai}$  ( $n$  – номер элементарной ячейки). Поэтому при анализе колебаний кристаллической решетки с помощью теории групп используется метод обобщенных координат, которые представляют собой базисные функции приводимого представления группы симметрии [15].

$$w_{ai}(\vec{q}) = \frac{1}{N} \sum_n e^{-i\vec{q}\vec{r}_{n\alpha}} u_{nai}, \quad (4.5.4)$$

где суммирование ведется по всем  $N$  элементарным ячейкам. Здесь  $\vec{r}_{n\alpha} = \vec{r}_n + \vec{r}_\alpha$ ,  $\vec{r}_n$  – вектор решетки,  $\vec{r}_\alpha$  – вектор атома в элементарной ячейке. Из (4.5.4) видно, что число обобщенных координат ограничено и равно  $3S$ , где  $S$  – число атомов в ячейке.

Подействуем на  $w_{ai}(\vec{q})$  операцией трансляции  $t_{\vec{a}}$ , которая действует непосредственно на смещение  $u_{nai}$  и переводит его на смещение  $u_{n'\alpha i}$  с номером  $n'$ . Отсюда

$$t_{\vec{a}} w_{ai}(\vec{q}) = C(\vec{q}) \sum_n e^{-i\vec{q}\vec{r}_n} u_{n'\alpha i}, \quad (4.5.5)$$

где  $C(\vec{q}) = \frac{1}{N} e^{-i\vec{q}\vec{r}_\alpha}$ . Так как номера  $n$  и  $n'$  различны, следует провести суммирование по одному номеру  $n'$ , используя соотношение  $\vec{r}'_{n'} = \vec{r}_n + \vec{a}$ . В итоге имеем

$$t_{\vec{a}} w_{ai}(\vec{q}) = e^{i\vec{q}\vec{a}} C(\vec{q}) \sum_{n'} e^{-i\vec{q}\vec{r}'_{n'}} u_{n'\alpha i} = e^{i\vec{q}\vec{a}} w_{ai}(\vec{q}). \quad (4.5.6)$$

Видно, что обобщенная координата под действием  $t_{\vec{a}}$  проявляет свойства функции Блоха.

Выясним, как преобразуется  $w_{\alpha i}(\vec{q})$  под действием общего элемента группы кристалла

$$(t_{\vec{a}+\vec{\alpha}_R}, R)w_{\alpha i}(\vec{q}) = \frac{1}{N} \sum_n e^{-i\vec{q}\vec{r}'_{na}} (t_{\vec{a}+\vec{\alpha}_R}, R)u_{n\alpha i} = \frac{1}{N} \sum_n e^{-i\vec{q}\vec{r}'_{na}} \sum_j R_{ij}(\alpha, \beta)u_{n'\beta j}. \quad (4.5.7)$$

Здесь  $\vec{\alpha}_R$  – несобственный вектор трансляции в смешанной операции  $(t_{\vec{a}}, R)$  и  $R \in F$ . Общая операция переводит  $u_{n\alpha i}$  в смещение на атом  $\beta$  в другой ячейке с индексом  $n'$  и поворачивает вектор смещения под действием операций  $R, R_{ij}(\alpha, \beta)$  – компоненты преобразования вектора, образующие матрицу  $3 \times 3$ . Чтобы перейти к нумерации по индексу  $n'$  воспользуемся очевидным равенством  $\vec{r}'_{n\alpha} = R^{-1}\vec{r}'_{n'\beta} - R^{-1}(\vec{a} + \vec{\alpha}_R)$ , а также соотношением  $(\vec{q} \cdot R^{-1}(\vec{a} + \vec{\alpha}_R)) = (R\vec{q} \cdot (\vec{a} + \vec{\alpha}_R))$ . После подстановки в (4.5.7) имеем:

$$(t_{\vec{a}+\vec{\alpha}_R}, R)w_{\alpha i}(\vec{q}) = e^{i(R\vec{q} \cdot (\vec{a} + \vec{\alpha}_R))} \sum_j R_{ij}(\alpha, \beta)w_{\beta i}(R\vec{q}). \quad (4.5.8)$$

Таким образом, действие общей операции преобразует  $w_{\alpha i}(\vec{q})$  через 3 компоненты  $w_{\beta i}(R\vec{q})$  с преобразованным вектором  $\vec{q}$ .

Если волна колебаний распространяется по направлениям в кристалле, где выполняется свойства группы волнового вектора, то формула (4.5.8) несколько упрощается. В том случае, когда волновой вектор находится внутри ЗБ ( $R\vec{q} = \vec{q}$ ), где  $R \in F_{\vec{q}}$ , то из (4.5.6) следует, что

$$(t_{\vec{a}+\vec{\alpha}_R}, R)w_{\alpha i}(\vec{q}) = e^{i(\vec{q} \cdot (\vec{a} + \vec{\alpha}_R))} \sum_j R_{ij}(\alpha, \beta)w_{\beta i}(\vec{q}). \quad (4.5.9)$$

Если же вектор  $\vec{q}$  лежит на границе ЗБ ( $R\vec{q} = \vec{q} + 2\pi\vec{b}$ ), то

$$(t_{\vec{a}+\vec{\alpha}_R}, R)w_{\alpha i}(\vec{q}) = e^{i(R\vec{q} \cdot (\vec{a} + \vec{\alpha}_R))} \sum_j R_{ij}(\alpha, \beta)e^{-2\pi i\vec{b}\vec{r}'_{\beta}} w_{\beta j}(\vec{q}). \quad (4.5.10)$$

Формулы (4.5.9) и (4.5.10) позволяют вычислить характеры проводимых представлений на базисе обобщенных координат. Из формулы (4.5.9) следует, что для первого случая

$$\chi(t_{\vec{a}+\vec{\alpha}}, R) = e^{i\vec{q} \cdot (\vec{a} + \vec{\alpha}_R)} u_R (2 \cos \varphi \pm 1), \quad (4.5.11),$$

где  $u_R$  – число позиций, сохраняющихся при действиях операции  $R \in F_{\vec{q}}$ .

Если же ( $R\vec{q} = \vec{q} + 2\pi\vec{b}$ ), то

$$\chi(t_{\bar{a}+\alpha_R}, R) = e^{iR\bar{q}\cdot(\bar{a}+\bar{\alpha}_R)} \left( \sum_{\beta} e^{-2\pi i \bar{b}\bar{r}_{\beta}} \right) (2 \cos \varphi \pm 1), \quad (4.5.12),$$

где  $\bar{r}_{\beta}$  – положение атома в заданной элементарной ячейке сложной решетки, координаты которой изменяются на противоположные при действии заданной операции симметрии  $R \in F_{\bar{q}}$ .

Используя формулу (4.2.15), определяющую разложение приводимого представления на  $\gamma$ -НП, найдем число  $a_{\gamma}$  НП, содержащихся в приводимом представлении с помощью теорем ортогональности НП.

$$a_{\gamma} = \frac{1}{n_{\bar{q}}} \sum_{(i\bar{a}+\alpha_R, R)} \chi(t_{\bar{a}+\alpha_R}, R) \chi^{*(\gamma)}(t_{\bar{a}+\alpha_R}, R) = \frac{1}{n_{\bar{q}}} \sum_R \chi(R) \chi^{*(\gamma)}(R). \quad (4.5.13)$$

Отсюда следует, что для нахождения этого числа достаточно использовать операции, принадлежащие точечной группе волнового вектора. Поясним эти положения на примере кристаллических решеток типа ZnS, имеющих точечную группу  $T_d$ . Кубическая решетка ZnS формируется на двух ГЦК подрешетках, построенных на атомах Zn и S и сдвинутых по диагонали куба на четверть ее длины. Группа  $T_d$  содержит 24 элемента и разбивается на 5 классов:

$$\{E\}, \{C_3\}, \{C_2\}, \{S_4\}, \{\sigma_d\},$$

содержащих соответственно 1, 8, 3, 6 и 6 элементов. Пяти классам соответствует 5 НП. Таблица их характеров известна, в этой же таблице мы приведем характеры НП для точки  $\bar{q} = 0$ .

Таблица 6

НП	Классы	$E$	$C_3$	$C_2$	$S_4$	$\sigma_d$	Базисные функции
	НП						
$\Gamma_1$	$A_1$	1	1	1	1	1	
$\Gamma_2$	$A_2$	1	1	1	-1	-1	
$\Gamma_{12}$	$E$	2	-1	2	0	0	
$\Gamma_{15}$	$F_1$	3	0	-1	-1	1	$x, y, z$
$\Gamma_{25}$	$F_2$	3	0	-1	1	-1	
	$u_R$	2	2	2	2	2	
	$2\cos\varphi \pm 1$	3	0	-1	-1	1	
	$\chi(R)$	6	0	-2	-2	2	

Так как НП группы  $G$  осуществляется на звезде вектора  $\bar{q}_j$ ,  $\omega_i(R\bar{q}) = \omega_i(\bar{q})$ , НП группы  $T_d$  достаточно находить в малом объеме ЗБ, величина которого

$$v_{3B} = \frac{V_{3B}}{2n} = \frac{1}{48} V_{3B}.$$

Этот малый объем заключен в призме, форма которой дана на (рис. 4.9)

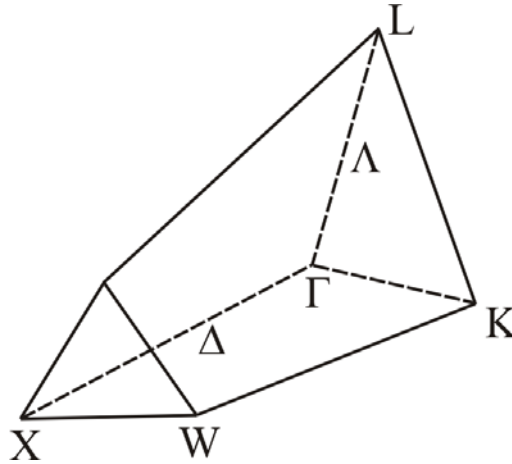


Рис.4.9.

Ребра призмы направлены по наиболее симметричным направлениям кристаллической решетки и включают в себя точку  $\Gamma$  ( $\vec{q} = 0$ ). При изучении дисперсии  $\omega_i(\vec{q})$  физики обычно ограничиваются изучением  $\omega_i(\vec{q})$  по указанным направлениям, где анализ колебаний можно проводить с помощью группы волнового вектора  $F_{\vec{q}}$ , также исследуются колебания на пересечении ребер в точках, лежащих на границе ЗБ. Для центра ЗБ (точка  $\Gamma(\vec{q} = 0)$ ) группа  $F_{\vec{q}} = T_d$ . Характер приводимого представления вычисляется по формуле (4.5.11) и приведен в таблице 6.

Разложение приводимого представления на НП показывает с использованием теоремы ортогональности НП, что в нем содержится 2 НП  $F_1$ , т. е. в точке  $\Gamma$  имеется трехкратно возроденных частоты  $\omega_1(0)$  и  $\omega_2(0)$ . Из них одна частота  $\omega_1(0) = 0$  принадлежит акустическим колебаниям, сводящимся к поступательному движению при  $\vec{q} \rightarrow 0$ , вторая – оптической ветви  $\omega_2(0) \neq 0$ . Для исследования ветвей колебаний в решетке ZnS проведен анализ колебаний в точках X и L, лежащих на границе ЗБ, а также в точках  $\Delta$  и  $\Lambda$ , расположенных на осях  $\Gamma$ -X и  $\Gamma$ -L. Группа  $F_{\vec{q}}$  в точке X  $D_{2d}$  имеет 8 элементов, 5 классов и является подгруппой пространства класса  $T_d$ . Часть элементов ( $C_{2X}, 2\sigma_d$ ) сохраняет вектор  $\vec{q}$ , но элементы классов  $C_2$  и  $S_4$  смещают  $\vec{q}$  на  $2\pi\vec{b}$ . Решетка ZnS имеет два неэквивалентных атома S и Zn с координатами  $\vec{r}(0,0,0)$  и  $\vec{r}_2(\frac{a_1}{4}, \frac{a_2}{4}, \frac{a_3}{4})$ , вектор  $\pi\vec{b}$  в точке X имеет

координаты  $(\frac{2\pi}{a}, 0, 0)$ . Отсюда следует нижняя строка в таблице и результирующий характер приводимого представления  $\chi(R)$  группы  $D_{2d}$ . Разложения  $\chi(R)$  на НП дает 4 НП:  $2E, A_1, B_2, (2x_5, x_1, x_3)$ . Видно, что в точке X возникают два дважды вырожденных колебаний с частотами  $\omega_1$  и  $\omega_2$  и 2 простых с  $\omega_3$  и  $\omega_4$ .

Таблица 7

Первые 5 строк НП группы  $D_{2d}$ . 4 строки снизу относятся к вычислению  $\chi(R)$ . Обозначения, приведенные в таблицах НП приняты в спектроскопии кристаллов.

НП	Классы $D_{2d}$	E	$C_{2x}$	$2 C_2^1:$ $C_{2y}, C_{2z}$	$2 S_4$	$2 \sigma_d$	Базисные функции
$X_1$	$A_1$	1	1	1	1	1	x
$X_4$	$A_2$	1	1	-1	1	-1	
$X_2$	$B_1$	1	1	1	-1	-1	
$X_3$	$B_2$	1	1	-1	-1	1	
$X_5$	E	2	-2	0	0	0	z, y
$e^{2\pi i b \bar{r}_1}$		1	1	1	1	1	
$e^{2\pi i b \bar{r}_2}$		1	1	-1	-1	-1	
$2 \cos \varphi_R \pm 1$		3	-1	-1	-1	1	
$\chi(R)$		6	-2	0	0	2	

Точка  $\Delta$  на оси  $\Gamma \rightarrow X$  имеет группу  $C_{2v}$  с 4-мя элементами  $E, C_2, \sigma_1$  и  $\sigma_2$  и 4 одномерных НП:  $A_1(\Delta_1), A_2(\Delta_2), B_1(\Delta_3)$  и  $B_2(\Delta_4)$ . Процедура вычисления характеров  $\chi(R)$  с помощью группы  $F_{\vec{q}}$  дает 6 частот простых колебаний в точке  $\Delta$ , соответствующие указанным НП. Для точек, лежащих на осях симметрии, справедливо соотношение совместности: группа волнового вектора точек на оси симметрии является подгруппой  $F_{\vec{q}}$  на концах оси и НП на концах оси в ЗБ становятся приводимыми для точек внутри оси и распадаются на НП группы  $F_{\vec{q}}$  для этих точек. Отсюда следует, что двухмерное НП  $X_5$  в точке X распадается на два одномерных  $\Delta_3$  и  $\Delta_4$  в точке  $\Delta$ . Всего в точке  $\Delta$  имеется две частоты  $\omega_1$  и  $\omega_2$ , соответствующие НП  $\Delta_1$  и по две частоты для НП –  $\Delta_3$  и  $\Delta_4$ .

Для полноты картины  $\omega_i(\vec{q})$  рассмотрим также ход ветвей колебаний по оси  $\Gamma \rightarrow L$ . Точка L с координатами  $(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$  лежит в центре гексагональной грани ЗБ. Группа  $F_{\vec{q}}$  для этой точки  $C_{3v}$ , характеры НП этой точки приведены ранее в таблице 4. После расчета характеров

приводимых представлений и разложений на НП мы имеем 2 одномерных  $A_1(L_1)$  и два двухмерных  $E(L_3)$ : всего 4 частоты колебаний. Следует сказать, что точка  $\Lambda$  на оси  $\Gamma \rightarrow L$  имеет также группу  $C_{3V}$ , что означает отсутствие расщепления дважды вырожденной ветви колебаний на всей оси  $\Gamma \rightarrow L$ .

После группового анализа построим качественный ход ветвей колебаний в решетке ZnS в двух направлениях  $\Gamma \rightarrow X$  и  $\Gamma \rightarrow L$ .

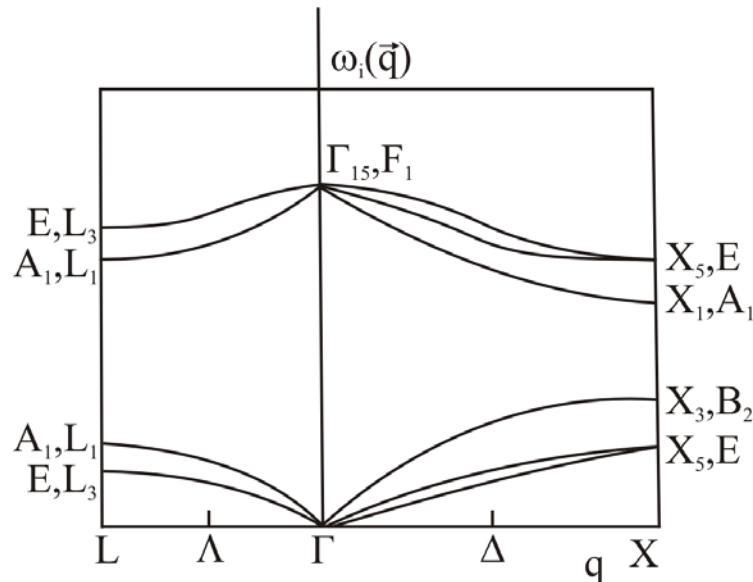


Рис. 4.10. Схематическое изображение зависимости  $\omega_i(q)$  в кристаллических решетках со структурой сфалерита в направлениях  $\Gamma \rightarrow X$  и  $\Gamma \rightarrow L$ . На осях даны обозначения НП, принятые в спектроскопии твердого тела и молекул

Как видно из рис. 4.10 в центре ЗБ ( $\vec{q} = 0$ ) мы должны наблюдать одну полосу поглощения (отражения), связанную с трехкратно вырожденными колебаниями решетки ZnS и с НП —  $F_1(\Gamma_{15})$ . Она соответствует оптическим колебаниям и называется *фундаментальной полосой*. Если  $\vec{q} \neq 0$ , то при специальных методах измерений должны наблюдаться двухкратно вырожденные или простые ветви колебаний в зависимости от направления  $\vec{q}$  в ЗБ. Нижние ветви на рис. 4.10 принадлежат акустическим колебаниям и не проявляются непосредственно в оптических спектрах. Для более полной картины следует провести анализ ветвей в других направлениях.

Теория групп, как будет показано дальше, позволяет не только провести соотнесение полос с НП группы  $F_{\vec{q}}$ , но также вывести правила отбора для активных и неактивных колебаний в оптических спектрах.

Следует сказать, что в таблицах мы дали двойное наименование НП, из которых первое принято в молекулярной спектроскопии, а второе — в спектроскопии кристаллов наряду с первым.

### **Вопросы и задания к главе IV**

1. Постройте таблицу умножения для кристаллического класса  $C_{4v}$ , определите число элементов, входящих в группу, и разложите группу в классы самосопряженных элементов.
2. Выделите подгруппу в группе  $C_{4v}$ , разложите группу по подгруппе в правый и левый смежные классы и докажите инвариантность подгруппы. Найдите факторгруппу группы  $C_{4v}$  по подгруппе и изоморфную ей группу.
3. Найдите число неприводимых представлений группы  $C_{4v}$  и их размерность. Вычислите таблицу характеров группы.
4. Кристаллы бинарных соединений GaN, ZnO и др. имеют структуру типа вюрцита. Зная элементарную ячейку кристаллической решетки, определите ее кристаллический класс. Найдите число неприводимых представлений и их размерность для найденного кристаллического класса.
5. Постройте зону Бриллюэна кристаллических решеток типа вюрцита при известных параметрах элементарной ячейки.
6. Найдите элементарную ячейку решетки с гексагональной плотной упаковкой одинаковых атомов и докажите принадлежность пространственной группы этой решетки к несимморфным группам.
7. Приведите примеры конечных абелевых групп и вычислите характеры неприводимых представлений этих групп.

### **Литература к главе IV**

1. Любарский Г. Я. Теория групп и её применение в физике / Г. Я. Любарский. – Гостехиздат, 1951. – 354 с.
2. Хамермеш М. Теория групп и её применение к физическим проблемам / М. Хамермеш – М.:Мир, 1966. – 587 с.
3. Элиот Дж. Симметрия в физике [в 2 томах]. – т.1 / Дж. Элиот, П. Добер. – М.:Мир, 1983. – 364 с.
4. Хохштрассер Д. Молекулярные аспекты симметрии / Д. Хохштрассер. – М.:Мир, 1968. – 384 с.
5. Фларри Р. Группы симметрии. теория и химические приложения / Р. Фларри. – М.:Мир, 1983. – 395 с.
6. Нокс Р. Голд А. Симметрия в твердом теле / Р. Нокс, А. Голд. – М.:Мир, 1983. – 424 с.
7. Вустер У. Применение тензоров и теория групп для описания физических свойств кристаллов / У. Вустер. – М.:Мир, 1977. – 383 с.
8. Пуле А. Колебательные спектры и симметрия кристаллов / А. Пуле, Ж.-П. Матье. – М.:Мир, 1973. – 437 с.

9. Физическая энциклопедия: [в 5 томах]. – т.2. / под редакцией А. М. Прохорова. – М.: изд-во «Советская энциклопедия» 1990, С. 255.
10. Най Дж. Физические свойства кристаллов / Дж. Най. – М.: ИЛ, 1960. – 385 с.
11. Петрашень М. И. Применение теории групп в квантовой механике / М. И. Петрашень, Е.Д. Трифонов. – М.:Наука, 1968. – 307 с/
12. Джонс Г. Теория зон Бриллюэна и электронные свойства кристаллов / Г. Джонс. – М.:Мир, 1968. – 264 с.
13. Ландау Л. Д. Квантовая механика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М.:Наука, 1962. – 702 с.
14. Краснов К. С. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справочник / К. С. Краснов. – Л.:Химия, 1979. – 448 с.
15. Ансельм А. И. Введение в теорию полупроводников / А. И. Ансельм. – М.: Наука, 1978. – 615 с.

## V. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СВЕТА С КОЛЕБАНИЯМИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

### 5.1. Введение

#### 5.1.1. Спектры поглощения и условия их возникновения

Световая волна, падающая на кристаллы полупроводников или диэлектриков, при определенных условиях возбуждает в них колебания решетки. При взаимодействии световых волн с колебаниями часть их энергии переходит в кинетическую энергию колеблющейся системы, что отражается на оптических спектрах поглощения или отражения кристаллов. Взаимодействие света с колебаниями решетки было впервые обнаружено немецким ученым Г. Рубенсом после разработки им спектрометров, работающих в инфракрасной области спектра.

При измерении спектров отражения щелочно-галогидных кристаллов (NaCl и др.), прозрачных в видимой и УФ областях спектра, он обнаружил интенсивные и узкие по спектру отраженные пучки названных им *reststrahlen* [остаточные лучи]. Эти пучки появлялись в средней части ИК-диапазона при частотах  $10^{12}$ - $10^{13}$  с<sup>-1</sup> и их спектральное положение обратно пропорционально приведенной массе галогенидов щелочных металлов.

Рассмотрим взаимодействие волн с колебаниями решетки в следующей упрощенной модели (рис. 5.1)

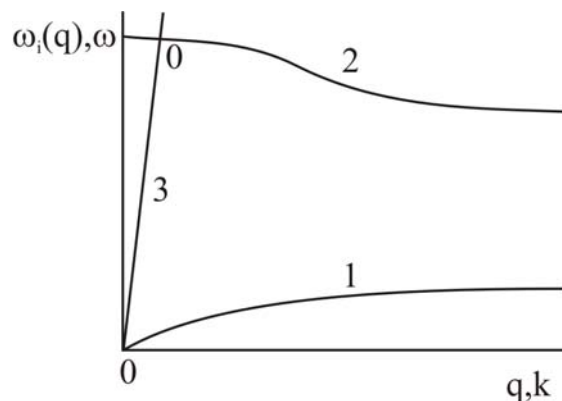


Рис. 5.1. 1 – акустическая ветвь; 2 – оптическая ветвь, 3 – световая прямая,  $\omega_i$  – частота колебаний,  $\omega$  – частота света,  $\vec{q}$  и  $\vec{k}$  – их волновые векторы

Пусть на кристалл падает световая волна с электрическим полем  $\vec{E} = \vec{A} \exp i(\omega t - \vec{k}\vec{r})$ , ( $\omega$  – частота,  $\vec{k}$  – волновой вектор). В кристалле имеются две ветви колебаний: акустическая и оптическая. Проведем световую прямую из начала координат. Её наклон определяет фазовую

скорость ( $v_\phi = \omega/k$ ) волны. При малых  $\vec{q}$  фазовая скорость акустической (звуковой) волны равна  $v_{зв} = \omega_i/q$ . Так как скорость  $v_{зв}$  в ТТ около  $10^5$  см/сек., а скорость света равна  $c/n$  ( $n$  – показатель преломления ТТ), световая прямая не пересекает акустическую ветвь, и свет не взаимодействует с акустическими колебаниями. В то же время прямая пересекает оптическую ветвь в точке  $O$ ,  $q \approx 0$ .

Как следует из теоремы Вигнера, заданной частоте колебания  $\omega_i$  соответствует нормальная координата  $Q$ , являющаяся базисной функцией НП группы. Как видно из таблиц 6 и 7, приведенных для решетки ZnS, нормальные координаты являются компонентами вектора (НП –  $\Gamma_{15}$ ) и колебание распространяется по кристаллу в виде гармоничной волны  $Q = Q_0 \exp i(\omega_i t - \vec{q}\vec{r})$ . При выполнении условий

$$\omega_i = \omega \text{ и } \vec{q} = \vec{k} \quad (5.1.1)$$

возможно взаимодействие между световой волной и механической волной гармонических колебаний, приводящее к возбуждению колебаний решетки. В отличие от молекул, где для возбуждения колебаний достаточно совпадения частот  $\omega_i$  и  $\omega$ , в кристаллах также должен выполняться закон сохранения волнового вектора ( $\vec{k} = \vec{q}$ ).

До сих пор мы трактовали колебания решетки и их взаимодействие со светом на основании классической физики. В квантовой теории на примере гармонического осциллятора показано, что переходы между различными колебательными уровнями молекул совершаются порциями – колебательными квантами с энергией  $\hbar\omega_i$  и энергетические уровни молекул квантуются:  $E_v = \hbar\omega_i(v + 1/2)$ , где  $v=0, 1, \dots$  – колебательное квантовое число.

При взаимодействии света с веществом, его излучение проявляет себя двояко: как электромагнитная волна и как частица (фотон) с энергией  $\hbar\omega_i$ . По аналогии со светом московский физик И. Тамм ввел понемногу понятие «фонон», энергия которого равна  $\hbar\omega_i(\vec{q})$ . Фонон отличается от фотона, так как имеет более сложный закон дисперсии и из-за равенства  $\hbar\omega_i(\vec{q} + 2\pi\vec{b}) = \hbar\omega_i(\vec{q})$ . Поэтому фонон часто называется *квазичастицей*. Как каждая частица фонон обладает импульсом  $\vec{p} = \hbar\vec{q}$  и поэтому законы сохранения можно трактовать как закон сохранения энергии и импульса:

$$\hbar\omega_i = \hbar\omega \text{ и } \vec{p}_i = \vec{p}. \quad (5.1.2)$$

В дальнейшем мы используем оба понятия, колебание решетки в виде волны и в виде квазичастицы-фонона.

Законов сохранения недостаточно для возбуждения колебаний решетки светом. Падающая световая волна на кристалл поперечна, т. е.  $E \perp \vec{k}$ , в то время как при колебаниях решетки возможны как поперечные  $\vec{Q} \perp \vec{q}$ , так и продольные волны  $\vec{Q} \parallel \vec{q}$ . Падающая волна будет возбуждать непосредственно только поперечные колебания. О существовании продольных волн и их проявлении в оптических спектрах мы будем говорить далее. Кроме того, в кристаллах, в которых имеется ионная или ионно-ковалентная связь, поле  $E$  смещает положительные и отрицательные ионы в противоположном направлении и при длинах световой волны  $\lambda \gg a$  в кристалле возникает макроскопическая поляризация вещества. Смещение ионов в противоположных направлениях приводит к возбуждению колебаний.

Таким образом, в кристаллах, состоящих из одинаковых атомов, в которых имеется «чистая» Ван-дер-ваальсова или ковалентная связь, даже при существовании в них оптической ветви, колебания решетки в таких кристаллах под действием света не возбуждаются, а если и возбуждаются, то очень слабо.

Длины световых волн при возбуждении колебаний существенно больше межатомного расстояния между соседними атомами в кристалле ( $a \approx 10^{-8}$  см) и равны  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  см. Отсюда следует, что волновой вектор  $\vec{q}$  возбуждаемых колебаний на 5 или 6 порядков меньше  $q_{\max} = \frac{2\pi}{a}$  в ЗБ, т. е. в кристаллах под действием света возбуждаются колебания с вектором  $\vec{q}$  очень близким к центру ЗБ,  $\vec{q} = 0$ . Можно утверждать, что падающий свет в ИК-области возбуждает фундаментальные колебания. В [1] сформулированы правила отбора для фундаментальных колебаний, проявляющиеся в оптическом спектре. Если  $\Gamma_\beta$  – НП в точке  $\vec{q} = 0$ , то фундаментальное колебание будет возбуждаться в ИК-области при следующем соотношении:

$$\frac{1}{n} \sum_R (2 \cos \varphi_R \pm 1) \chi^{(\beta)}(R) \neq 0, \quad (5.1.3)$$

где  $n$  – порядок кристаллического класса,  $(2 \cos \varphi \pm 1)$  – характер представления вектора,  $\chi^{(\beta)}(R)$  – характер НП.

Другими словами, колебания будут взаимодействовать со светом, если НП- $\beta$  содержится в представлении вектора. Это утверждение согласуется с вычислениями, проведенными для решетки типа ZnS, где было показано, что в представлении вектора содержится НП –  $\Gamma_{15}(F_1)$ . В решетке типа ZnS должны наблюдаться полосы отражения, связанные с трехкратно вырожденными колебаниями, что находится в полном согласии с экспериментальными данными.

Для анизотропных кристаллов более низкой сингонии, чем кубическая, анализ приводит к одномерным и двумерным представлениям НП. Им при выполнении условия (5.1.3) соответствуют нормальные координаты  $Q_x$ ,  $Q_y$ ,  $Q_z$ , каждая из которых принадлежит различным частотам  $\omega_i^{(1)} \neq \omega_i^{(2)} \neq \omega_i^{(3)}$ , в случае простых колебаний (одномерное НП) или координаты  $Q_x$  и  $Q_y$  в случае дважды вырожденных колебаний (двумерные НП), в последнем случае этим нормальным координатам принадлежит одна частота колебаний. Отметим также, что разложение приводимых представлений на НП в базисе обобщенных координат показывает, что одно и то же НП- $\gamma$  для сложных решеток присутствует в приводимом представлении  $a_\gamma$  раз. (формула 4.3.15). Это означает, что одному НП- $\gamma$  соответствует  $a_\gamma$  различных собственных частот. Это не противоречит теореме Вигнера и подтверждается данными эксперимента.

Из сказанного следует, что на проявление даже фундаментальных колебаний в ИК-спектрах накладывается много запретов. Более того, с помощью ИК-спектроскопии невозможно провести изучение закона дисперсии  $\omega_i(\vec{q})$  во всем интервале  $\vec{q}$  в пределах ЗБ, если ограничиться полосами, для которых выполняется условия резонанса и правила отбора (5.1.1). В связи с этим физиками разработаны другие экспериментальные методы исследования колебаний кристаллов.

### **5.1.2. Спектры комбинационного рассеяния света. Правила отбора**

К таким методам принадлежит, прежде всего, комбинационное рассеяние света (КРС), обнаруженное в 1928 г. независимо индийским ученым Ч. Раманом и советскими учеными Л. Мандельштамом и Г. Ландсбергом. Последние обнаружили КРС в кристаллах.

Сущность КРС заключается в следующем. При падении света на кристалл в области его прозрачности возникает хорошо известное рэлеевское рассеяние при частоте  $\omega$  падающей волны. Л. И. Мандельштамом было предсказано и Г. С. Ландсбергом обнаружено в кристаллах кварца и исландского шпата существование слабых спутников по обе стороны от частоты  $\omega$  с частотами  $\omega'' = \omega \pm \Delta\omega$ , где частота  $\Delta\omega$  оказалась близкой к частоте колебаний кристаллов. Теория КРС в кристаллах основана на следующих физических предпосылках [2]. При падении света с напряженностью электрического поля  $E$  на анизотропный кристалл в нем возникает поляризация (дипольный момент единицы объема)  $P_i$ , компоненты которого

$$P_i = \chi_{ij} E_j, \quad (5.1.4)$$

где  $\chi_{ij}$  – тензор восприимчивости второго ранга. В области прозрачности компоненты тензора  $\chi_{ij}$  – действительные положительные величины. В оптическом изотропном кристалле тензор вырождается в скаляр. При колебаниях решетки из-за смещений атомов тензор  $\chi_{ij}$  становится функцией смещений. При заданной частоте колебаний  $\omega_i(\vec{q})$  колебаниям соответствуют нормальные координаты  $Q_m^{(\alpha)}$ . Предполагая, что смещения малы и решетка совершает гармонические колебания, разложим зависимость  $\chi_{ij}$  от  $Q_m^{(\alpha)}$  и степенной ряд по  $Q_m^{(\alpha)}$ .

$$\chi_{ij}(Q_m^{(\alpha)}) = \chi_{ij}(0) + \sum_{m=1}^{f(\alpha)} \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_m^{(\alpha)}}(0) Q_m^{(\alpha)} + \frac{1}{2} \sum_m^{f(\alpha)} \sum_n^{f(\beta)} \frac{\partial^2 \chi_{ij}}{\partial Q_m^{(\alpha)} \partial Q_n^{(\beta)}}(0) Q_m^{(\alpha)} Q_n^{(\beta)} + \dots \quad (5.1.5)$$

Ограничимся в формуле (5.1.5) линейными и квадратичными членами по  $Q$ . Второе слагаемое в (5.1.5) определяет КРС первого порядка, третье – КРС второго порядка. В квадратичном члене мы предположили, что колебания с частотой  $\omega_\alpha(\vec{q})$  могут взаимодействовать с частотой  $\omega_\beta$ . Теория КРС второго порядка подробно изложена в [13]. Рассмотрим КРС первого порядка.

Подставим  $\chi_{ij}(Q_m^{(\alpha)})$  в формулу (5.1.4) в предположении, что на кристалл падает гармоническая волна с полем  $E_j = A_j \cos(\omega t - \vec{k}\vec{r})$ . Зависимость гармоничной волны колебаний от координат и времени запишем в явной форме  $Q_m^{(\alpha)} = Q_m^{(\alpha)}(0) \cos \omega_\alpha t - \vec{q}\vec{r}$ . Подстановка  $E$  и  $Q_m^{(\alpha)}$  в формулу (5.1.4) дает:

$$P_i = \chi_{ij}(0) A_j \cos(\omega t - \vec{q}\vec{r}) + \left( \sum_m \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_m^{(\alpha)}}(0) Q_m^{(\alpha)}(0) \right) A_j \cos(\omega_\alpha t - \vec{q}\vec{r}) \cos(\omega t - \vec{k}\vec{r}). \quad (5.1.6)$$

Разложим произведение косинусов на две гармоничные волны, в результате которого мы получим две гармоничные волны поляризации

$$P'_i = \frac{1}{2} \chi_{ij}^{(\alpha)} A_j \cos[(\omega + \omega_\alpha)t - (\vec{k} + \vec{q})\vec{r}] \text{ и} \\ P''_i = \frac{1}{2} \chi_{ij}^{(\alpha)} A_j \cos[(\omega - \omega_\alpha)t + (\vec{k} - \vec{q})\vec{r}]. \quad (5.1.7)$$

Здесь мы ввели тензор второго ранга – тензор КРС

$$\chi_{ij}^{(\alpha)} = \sum_{m=1}^{f(\alpha)} \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_m^{(\alpha)}}(0) Q_m^{(\alpha)}(0). \quad (5.1.8)$$

Две волны поляризации приводят к комбинационному рассеянию света с частотами и волновыми векторами

$$\begin{cases} \omega' = \omega + \omega_\alpha \\ \vec{k}' = \vec{k} + \vec{q} \end{cases} \text{ И } \begin{cases} \omega'' = \omega - \omega_\alpha \\ \vec{k}'' = \vec{k} - \vec{q} \end{cases}, \quad (5.1.9)$$

лежащими по обе стороны от полосы рэлеевского рассеяния света. Первая волна приводит к антистоксовой полосе КРС, вторая к стоксовой полосе. Так как в видимом диапазоне  $\lambda \gg a$ , то в КРС первого порядка, так же как и ИК-спектра, проявляются фундаментальные колебания кристаллической решетки.

Также, как и для ИК-спектров можно сформулировать правила отбора для спектров КРС [1]. В области прозрачности вещества тензор второго ранга  $\chi_{ij}$  действителен и симметричен. Под действием операций  $R \in F$  компоненты тензора  $\chi_{ij}$  преобразуются в новые  $\chi'_{ij}$ .

Симметричный тензор преобразуется также как произведение координат вектора  $x_i x_j$  [10]:  $x'_k x'_l = a_{ki} a_{lj} x_i x_j$ , где  $a_{ki}$  и  $a_{lj}$  – компоненты матрицы преобразования вектора,  $i$  и  $j$  – индексы суммирования,  $i = 1, 2, 3$  и т. д. Отсюда при действии операций  $R \in F$  получим матрицу преобразования тензора  $6 \times 6$  и её след (сумма диагональных элементов) равен  $2 \cos \varphi_R (2 \cos \varphi_R \pm 1)$ . Отсюда получаем правила отбора для колебаний, активных в КРС-спектрах

$$\frac{1}{n} \sum_R 2 \cos \varphi_R (2 \cos \varphi_R \pm 1) \cdot \chi^{(\alpha)}(R) \neq 0, \quad (5.1.10)$$

где  $\chi^{(\alpha)}(R)$  – характер НП- $\alpha$  для заданной группы  $F$  кристалла.

Из (5.1.10) видно, что правила отбора для спектров КРС отличаются от таковых для ИК-спектров. В частности, для кристаллов, группа  $F$  которых содержит операцию инверсии  $I$ , существует *альтернативное правило запрета*. Колебания, НП которых нечетные по отношению к операции  $I$ , активны в ИК-спектрах. Напротив, для четных НП колебания активны только в спектрах КРС.

Например, в щелочно-галогидных кристаллах типа NaCl (группа  $O_h$  содержит операции  $I$ ) разложение приводимых представлений в базисе обобщенных координат на НП приводит к одной трехкратно вырожденной частоте колебаний в точке  $\Gamma$ . Это колебание по правилам отбора (5.1.3) активно в ИК спектре и неактивно в спектре КРС. Поэтому однофононные полосы, подчиняющиеся КРС первого порядка, в спектре отсутствуют и возможно только излучение, связанное с КРС второго порядка.

## 5.2. Однофоновые спектры отражения и КРС первого порядка

### 5.2.1. Основные уравнения возбуждения фундаментальных колебаний

Вернемся к фундаментальным колебаниям, активным в ИК области, и проведем более детальный их анализ для кристаллов кубической сингонии с ионной или ионно-ковалентной межатомной связью. Ранее было показано, что в таких кристаллах собственная частота колебаний НП –  $F_1(\Gamma_{15})$ , базисные функции которого являются компонентами вектора  $\vec{W}$ , и волну колебаний запишем в виде  $\vec{W} = \vec{W}_0 e^{i(\omega_0 t - \vec{q}\vec{r})}$ , где  $\omega_0$  – собственная частота колебаний, где вектор  $\vec{q}$  очень мал и близок к центру ЗБ  $\Gamma$ . Пусть на кристалл падает световая волна с электрическим полем  $\vec{E} = \vec{A} e^{i(\omega t - \vec{k}\vec{r})}$ , при действии которой в кристалле возбуждаются вынужденные колебания. Из-за наличия ионной межатомной связи в кристалле возбуждается также поляризация с вектором  $\vec{P}$ ; с её учетом получаем два уравнения

$$\begin{cases} \ddot{\vec{W}} + \omega_0^2 \vec{W} = b_{12} \vec{E} \\ \vec{P} = b_{21} \vec{W} + b_{22} \vec{E}. \end{cases} \quad (5.2.1 \text{ а, б})$$

Первое уравнение описывает вынужденные колебания, первое слагаемое в формуле (5.2.1б) связано со смещением ионов из положения равновесия, т. е. с механическими колебаниями, второе – с воздействием поля  $E$ . Предполагая, что при фазовом согласовании механической и световой волны,  $\vec{k} = \vec{q}$ , найдем решение первого уравнения в виде  $\vec{W} = \vec{W}_0 e^{i\omega t}$ . После дифференцирования установим линейную связь между  $\vec{W}$  и  $\vec{E}$  и подставим эту величину в формулу (5.2.1б). В итоге получим линейную связь между  $\vec{P}$  и  $\vec{E}$ :

$$\vec{P} = \left( b_{22} + \frac{b_{21} b_{12}}{\omega_0^2 - \omega^2} \right) \vec{E}. \quad (5.2.2)$$

Входящие в эту связь коэффициенты нуждаются в определении. Для этого мы обратимся к электрической индукции  $\vec{D} = \vec{E} + 4\pi P = \varepsilon(\omega) \vec{E}$  и найдем диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon(\omega)$ :

$$\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi b_{22} + \frac{4\pi b_{12} b_{21}}{\omega_0^2 - \omega^2}. \quad (5.2.3)$$

В предельных случаях  $\omega \rightarrow 0$  и  $\omega \gg \omega_0$ ,  $\varepsilon(\omega)$  определяется экспериментально. При  $\omega \rightarrow 0$  получаем статическую диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon_0$ . При  $\omega \gg \omega_0$  мы попадаем в область прозрачности кристалла, колебания решетки при этом не возбуждаются и поляризация  $\vec{P}$  при этом вызвана только смещением электронов в атомах. Электронная часть  $\vec{P}$  дает  $\varepsilon(\omega) = n^2(\omega)$ , где показатель преломления  $n$  дает нормальную дисперсию. Экстраполируя эту зависимость к низким частотам, мы получим электронную связь поляризации, так называемую оптическую, диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon_\infty = 1 + 4\pi b_{22}$ .

Подставляя  $\varepsilon_\infty$  и  $\varepsilon_0$  в (5.2.3), мы находим  $4\pi b_{12}b_{21} = \omega_0^2(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$  и

$$\varepsilon(\omega) = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2} + \varepsilon_\infty. \quad (5.2.4)$$

Определение неизвестных констант  $b_{12}$  и  $b_{21}$  приведено в книге [4]. Формула (5.2.4) используется для нахождения частотной зависимости коэффициента отражения света от кристалла при его вынужденных колебаниях под действием монохроматической световой волны.

### 5.2.2. Понятие о поляритонах колеблющейся решетки

Однако, при температуре, отличной от  $0^\circ \text{K}$ , и в отсутствии внешнего поля  $E$  в кристаллах с ионной связью возникают фундаментальные колебания решетки с поляризацией  $\vec{P} \neq 0$ . Макроскопическая поляризация способствует разделению зарядов, и на противоположных концах кристалла или, точнее, на противоположных участках кристалла, где  $\vec{P} = 0$ , скапливаются заряды противоположного знака от положительных и отрицательных ионов. Эти заряды приводят к появлению макроскопического внутреннего поля с напряженностью  $\vec{E}$ . Таким образом, при отсутствии внешнего поля систему уравнений (5.2.1) можно трактовать как систему, описывающую *собственные* колебания решетки, а уравнение (5.2.4) рассматривать как характеристическое уравнение для нахождения собственных частот при длине колебаний  $\lambda \gg a$ . Так как собственные колебания сопровождаются появлением поля  $\vec{E}$ , для полного анализа следует привлечь макроскопические уравнения Максвелла. В гармоническом приближении система уравнений имеет вид

$$\begin{cases} \vec{D} = \frac{c}{\omega} [\vec{H}\vec{q}], \\ \vec{H} = \frac{c}{\omega} [\vec{q}\vec{E}], \\ \vec{D}\vec{q} = 0. \end{cases} \quad (5.2.5)$$

В последнем уравнении мы пренебрегли из-за малого смещения атомов при колебаниях объемной макроскопической плотностью заряда  $\rho = 0$ . Исключая подстановкой второго уравнения в первое, магнитное поле  $\vec{H}$ , получаем связь между электрической индукцией  $\vec{D}$  и  $\vec{E}$ :

$$\vec{D} = \frac{c^2}{\omega^2} [q^2 \vec{E} - \vec{q}(\vec{q}\vec{E})]. \quad (5.2.6)$$

Далее учтем, что при собственных колебаниях решетки, кроме поперечных колебаний с  $W \perp \vec{q}$  возможны также продольные колебания с  $\vec{W} \parallel \vec{q}$  и  $\vec{D} \parallel \vec{q}$ . Поперечные колебания удовлетворяют третьему уравнению (5.2.5), так как  $\vec{D} \perp \vec{q}$ , но для продольных колебаний следует положить  $\vec{D} = 0$ . Учитывая, что для оптически изотропных кристаллов  $\vec{D} = \varepsilon(\omega)\vec{E}$  и при продольных колебаниях  $\vec{E} \neq 0$ , мы приходим к выводу, что продольные колебания существуют, если  $\varepsilon(\omega) = 0$ . Из характеристического уравнения (5.2.6) видно, что при определенной частоте  $\omega$  это условие удовлетворяется. Полагая в формуле (5.2.4)  $\varepsilon(\omega) = 0$ , находим собственную частоту продольных колебаний  $\omega_l$

$$\omega_l = \omega_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty}}, \quad (5.2.7)$$

известную формулу Лиддена, Теллера, Закса, названную по имени впервые её предложивших венгерских ученых. Из формулы (5.2.7) следует, что при  $\varepsilon_0 > \varepsilon_\infty$  частота продольных колебаний больше, чем частота механических колебаний  $\omega_0$ . Формулу (5.2.6) можно использовать для нахождения частоты поперечных колебаний  $\omega_t$ , полагая в ней  $\vec{q}\vec{E} = 0$ . С учетом формулы (5.2.4) получаем биквадратное уравнение

$$\varepsilon(\omega) = \frac{c^2}{\omega^2} q^2, \quad (5.2.8)$$

решение которого дает два положительных корня, т. е. две частоты  $\omega_t$  при заданном волновом векторе  $\vec{q}$ . Приведем решение в виде графика (рис. 5.2).

Заметим, что решение приведено для  $\vec{q} \ll \frac{2\pi}{a}$ , т.е. для волновых векторов в районе центра ЗБ. Видно, что частота поперечных колебаний  $\omega_t$ , в отличие от частоты  $\omega_l$ , существенно зависит от  $\vec{q}$  и имеет две ветви колебаний. Верхняя ветвь начинается при  $\vec{q} = 0$  с частотой  $\omega_l$  и асимптотически приближается к световой прямой  $\omega = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_\infty}} q$ . Световая прямая построена для решетки с неподвижными атомами. Нижняя ветвь имеет  $\omega_l = 0$  при  $\vec{q} = 0$  и с ростом  $q$   $\omega_t$  асимптотически приближается к частоте  $\omega_0$  чисто механических колебаний.

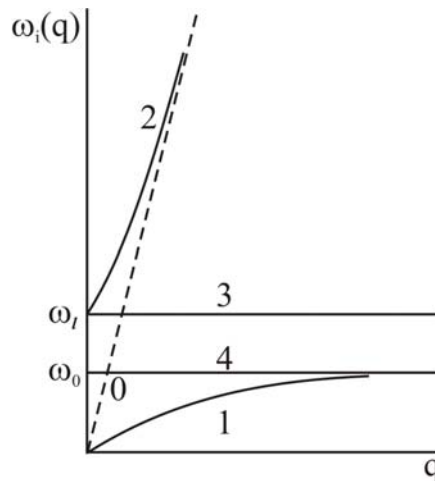


Рис. 5.2. Сплошные кривые 1 и 2 —  $\omega_t(\vec{q})$ , штрих-пунктир —

$$\text{световая прямая } \omega = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_\infty}} q$$

Асимптотика верхней ветви 1 свидетельствует, что с ростом  $q$  в этой ветви возрастает доля электромагнитной энергии по сравнению с энергией чисто механических колебаний. Этот факт не удивителен, так как при  $\omega \gg \omega_0$  кристалл становится прозрачным для световой волны и упругие механические колебания в нем не возбуждаются. В нижней ветви с ростом  $\vec{q}$   $\omega_t$  асимптотически приближается к частоте чисто механических колебаний, доля механической энергии в такой волне возрастает по сравнению с электромагнитной энергией. Этот результат подтверждается расчетом отношения механической энергии колеблющейся решетки к её полной энергии, включающей электромагнитную энергию в верхней и нижней ветвях колебаний [4]. Следует также сказать, что расчеты для конкретных кристаллов показывают на существенное приближение верхней ветви

к световой прямой и нижней к  $\omega_0$  при  $q' \approx \frac{n\omega_0}{c}$ , т. е. при  $q' \ll \frac{2\pi}{a}$  в окрестности центра ЗБ.

Смешанные колебания кристалла, несущие одновременно при  $q < q'$ , механические и электромагнитные волны называются *поляритонами*. Идея о существовании поляритонов в кристаллах была сформулирована в середине XX столетия [4] для кристаллов кубической сингонии. В последующие годы поляритонные эффекты изучались в анизотропных кристаллах и пространственно ограниченных средах. Обнаружено, что поляритоны проявляются не только в смешанных механических и электромагнитных колебаниях, но также в колебаниях твердотельной плазмы (см. главу I) в металлах и полупроводниках [5]. Разработаны экспериментальные методы измерения поляритонных ветвей  $\omega(q)$  и результаты экспериментов на поверхностных поляритонах хорошо согласуются с теорией [5, 6]. Последнее время большое внимание уделено изучению поляритонных эффектов в оптических волокнах, планарных волноводах и в диэлектрических резонаторах [7], имеющих большое практическое применение.

### **5.2.3. Форма фундаментальных полос отражения. Теория и эксперимент. Влияние анизотропности колебаний на форму полос**

При достижении в нижней поляритонной ветви частоты  $\omega_0$  доля электромагнитной энергии в поляритонах падает до 0, внутренним электрическим полем можно пренебречь и внутренние колебания решетки возбуждаются падающей поперечно поляризованной световой волной. Рассмотрим влияние светового поля на спектр отражения кристалла при нормальном падении световой волны. Для этого воспользуемся формулой (5.2.4) и построим зависимость  $\varepsilon(\omega)$  от  $\omega$  (рис. 5.3 а). Видно, что при  $\omega < \omega_0$   $\varepsilon(\omega)$  имеет нормальную дисперсию и при  $\omega \rightarrow \omega_0$   $\varepsilon(\omega) \rightarrow \infty$ . В точке  $\omega = \omega_0$   $\varepsilon(\omega)$  испытывает разрыв и при  $\omega > \omega_0$   $\varepsilon(\omega) < 0$ . Отрицательная ветвь  $\varepsilon(\omega)$  имеет место при  $\omega_0 \leq \omega \leq \omega_l$ , при приближении  $\omega$  к  $\omega_0$   $\varepsilon(\omega) \rightarrow \infty$ , но при  $\omega = \omega_l$   $\varepsilon(\omega) = 0$ . При  $\omega \geq \omega_l$   $\varepsilon(\omega) > 0$  и с ростом частоты  $\varepsilon(\omega) \rightarrow \infty$ .

Для расчета частотной зависимости коэффициента отражения  $R(\omega)$  (рис. 5.3. б) воспользуемся общей связью между комплексной диэлектрической проницаемостью и оптическими константами  $n$  и  $x$ :

$$\varepsilon_1 = n^2 - x^2, \quad \varepsilon_2 = 2nx. \quad (5.2.9)$$

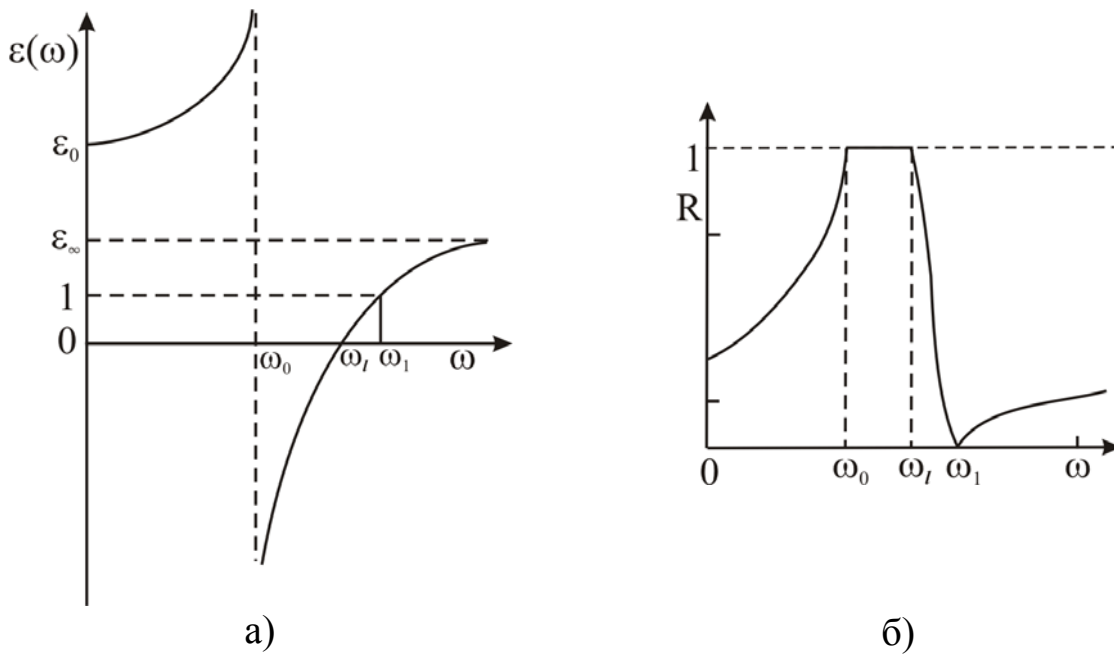


Рис. 5.3 а)  $\varepsilon(\omega)$ ; б)  $R(\omega)$

Применение этих формул для расчета  $R$  оправдано, хотя  $\varepsilon(\omega)$  – действительная величина, но на участке  $\omega_0 \leq \omega \leq \omega_l$   $\varepsilon(\omega) < 0$ . Так как  $\varepsilon(\omega)$  – не комплексная величина, положим  $\varepsilon_2 = 0$ , но  $\varepsilon(\omega) \equiv \varepsilon_1(\omega)$ . Ясно, что при  $\omega < \omega_0$  и  $\omega > \omega_l$   $\varepsilon > 0$  и  $x = 0$ . На этих участках коэффициент отражения рассчитывается по формуле

$$R = \left( \frac{n(\omega) - 1}{n(\omega) + 1} \right)^2. \quad (5.2.10)$$

И при  $\omega \rightarrow \omega_0$ ,  $\omega < \omega_0$ ,  $n(\omega) \rightarrow \infty$  и  $R(\omega) \rightarrow 1$  из формулы также видно, что при  $\omega = \omega_l$ ,  $n = 0$  и  $R(\omega) = 1$ . При  $\omega = \omega_1$  величина  $R$  резко падает до 0 и достигает насыщения при  $\omega \gg \omega_1$ , так как с ростом  $\omega$   $\varepsilon(\omega) \rightarrow \infty$ . Так как на интервале частот  $\omega_0 \leq \omega \leq \omega_l$   $\varepsilon_1 < 0$  из (5.2.9) следует, что  $x > n$ , а поскольку  $\varepsilon_2 = 0$  и  $x \neq 0$ ,  $n = 0$ . Отсюда видно, что

$$R = \frac{(n-1)^2 + x^2}{(n+1)^2 + x^2} = 1 \quad (5.2.11)$$

в интервале  $\omega_l$ , где  $n = 0$ .

Представляет интерес сравнить эти выводы с измеренными спектрами  $R(\omega)$  для кристалла кубической симметрии. Возьмем в качестве примера измеренный коэффициент отражения фосфида галлия GaP.

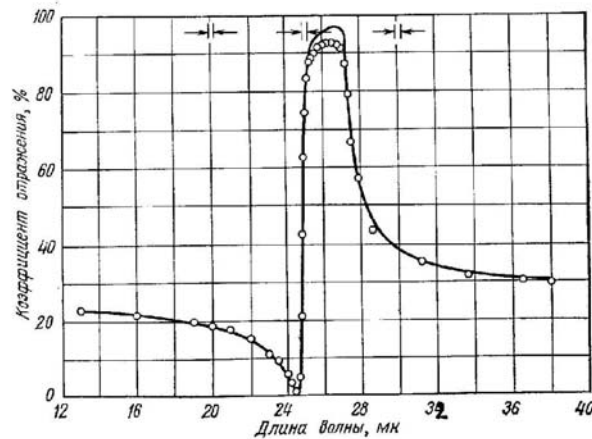


Рис. 5.4. Спектр  $R(\omega)$  GaP: сплошная – эксперимент, пунктир – расчет [8]

Из рис. 5.4 видно, что спектральный ход  $R(\omega)$  качественно согласуется с теоретическим расчетом, учитывая, что на рис. 5.4 приведена зависимость  $R(\lambda)$ . Видно также, что в определенные интервалы  $\lambda$   $R(\omega)$  достигает 92 %. Авторы опыта провели также расчет  $R(\omega)$  в предположении, что световая волна испытывает затухание при её проникновении в кристалл. Учитывая в системе уравнений (5.2.1) диссипативную силу  $F_{dis} = -\gamma \dot{\vec{W}}$ , уравнения (5.2.1) приобретают вид

$$\ddot{\vec{W}} + \gamma \dot{\vec{W}} + \omega_0^2 \vec{W} = b_{12} \vec{E}, \tag{5.2.12}$$

$$\vec{P} = b_{21} \vec{W} + b_{22} \vec{E},$$

где  $\gamma$  – коэффициент затухания. Повторяя изложенную ранее процедуру расчета  $\epsilon(\omega)$ , находим, что  $\epsilon(\omega)$  становится комплексной величиной  $\epsilon_1(\omega) = \epsilon_1(\omega) - i \epsilon_2(\omega)$  и мнимая часть  $\epsilon(\omega)$  приобретает вид

$$\begin{aligned} \epsilon_1(\omega) &= \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)(\omega_0^2 - \omega^2)\omega_0^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) + \gamma^2 \omega^2} + \epsilon_\infty, \\ \epsilon_2(\omega) &= \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)(\omega_0^2 - \omega^2)\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2) + \gamma^2 \omega^2}. \end{aligned} \tag{5.2.13}$$

Из (5.2.13) видно, что при  $\gamma = 0$  приведенные формулы дают  $\epsilon_2 = 0$ , а  $\epsilon_1(\omega) = \epsilon(\omega)$  по формуле 5.2.4. Авторы [8] провели расчет  $R(\omega)$  при следующих параметрах  $\epsilon_\infty = 8,46$  и  $\epsilon_0 = 10,2$ , найденных независимо и при волновых числах  $\nu_0 = 367 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_1 = 403 \text{ см}^{-1}$  и  $\frac{\gamma}{\omega_0} = 0,003$ ,  $\omega_0 = 8\pi \text{ с.в.}$

Спектры отражения, связанные с фундаментальными колебаниями решеток, изучены к настоящему времени во многих кубических кристаллах с решетками типа NaCl и ZnS. К основным результатам этих исследований относятся следующие:

1. ИК-спектры кристаллов бинарных соединений хорошо описываются одноосцилляторной моделью с помощью формулы (5.2.13), что позволяет с большой точностью определить собственные частоты  $\omega_0$  и  $\omega_1$ , а также  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_\infty$ .
2. Обнаружено, что во всех кристаллах с решеткой типа ZnS проявляется ионная связь, несмотря на ковалентное тетраэдрическое взаимодействие между атомами II и VI группы таблицы элементов. Доля ионности в связи определяется по спектрам с помощью эффективного заряда  $e^*$ , меньшего формального заряда ионов Zn (см.[4]).
3. Теория колебаний решетки в гармоничном приближении предсказывает независимость параметров, описывающих ИК-спектры отражения и поглощения от температуры, что противоречит опытным данным: с ростом температуры обнаруживается усиление полос, их уширение (параметр  $\gamma$  растет с ростом  $T$ ) и спектральный сдвиг.

Приведем в качестве примера спектры ИК-пропускания тонких кристаллов AgBr. (рис. 5.5). Так как пропускание тонкого кристалла  $T = (1 - R)^2 e^{-Kd}$ , низкое пропускание при  $4^\circ$  и  $\nu = 92 \text{ см}^{-1}$  определяется, прежде всего коэффициентом отражения на его границах при  $\nu_0 \leq \nu \leq \nu_1$ . С ростом температуры из-за снижения  $R$  пропускание растет, несмотря на увеличение коэффициента поглощения  $K$ . На увеличение  $\gamma$  указывает значительное уширение полосы при  $300^\circ \text{ C}$ . Наряду с уширением фундаментальной полосы AgBr наблюдается её сдвиг в сторону низких частот.

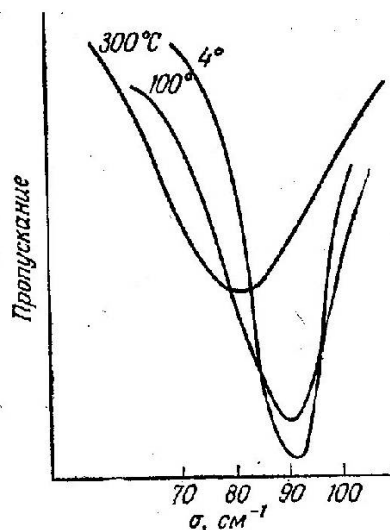


Рис. 5.5. Спектры ИК-пропускания тонких кристаллов AgBr при разных температурах

Температурная зависимость параметров фундаментальных полос объясняется проявлением ангармонизма в колебаниях кристаллов. Вклад ангармонических колебаний в потенциальную энергию  $\Phi(\dots u_{nai} \dots)$  (формула 3.2.2) определяется прежде всего величиной

$$\Phi_{\text{анг}} = \frac{1}{3!} \sum_{nai} \sum_{n'\beta j} \sum_{n''\gamma k} \frac{\partial^3 \Phi}{\partial u_{nai} \partial u_{n'\beta j} \partial u_{n''\gamma k}} (0) u_{nai} u_{n'\beta j} u_{n''\gamma k}. \quad (5.2.14)$$

Где первые индексы – номера элементарных ячеек, вторые – номера атомов в ячейке, третьи – номера компонент векторов смещения  $\vec{u}$ . Естественно, что с ростом температуры смещение атомов из положения равновесия увеличивается и роль ангармонических членов в формуле (3.2.2) возрастает. Ангармонизм приводит к тепловому расширению решетки, снижению коэффициентов упругих колебаний  $K$  и к длинноволновому сдвигу собственных частот. Кроме того, ангармонизм колебаний изменяет компоненту силы, действующей на смещенный атом

$$f_{nai} = - \sum_{n'\beta j} K_{nn'\alpha\beta ij} u_{n'\beta j} - \frac{1}{3} \sum_{n'\beta j} \sum_{n''\beta k} C_{nn'n'',\alpha\beta\gamma,ijk} u_{n'\beta j} u_{n''\beta k}, \quad (5.2.15)$$

где коэффициент  $C$  равен производной по смещениям в формуле (5.2.14). Последний член в  $f_{nai}$  приводит к системе нелинейных уравнений, описывающих колебания решетки и, как следствие, к взаимодействию колебаний с различными собственными частотами  $\omega_{oi}$  и появлению обертонов. В частности, взаимодействие оптических мод с акустическими усиливает последние, что сказывается на затухании оптических колебаний и увеличении коэффициента  $\gamma$  в формуле (5.2.13) с ростом температуры.

#### **5.2.4. Комбинационное рассеяние света. Эксперимент и понятие о внешних и внутренних колебаниях**

Мы детально познакомились с ИК-спектрами кубических оптически изотропных кристаллов с элементарной ячейкой, содержащей два атома. Однако, существует множество анизотропных кристаллов, ячейка которых содержит большее количество атомов. При их исследовании обнаруживается большое количество полос поглощения (отражения), и появляются трудности в соотношении полос как в ИК-спектрах, так и в спектрах КРС, тем или иным НП группам симметрии. Для того, чтобы показать как преодолеваются эти трудности, мы ограничимся примером анализа колебаний кристаллических решеток соединения  $CaCO_3$  [1, 9]. Кристаллы  $CaCO_3$  существуют в двух модификациях: кальцит с ромбоэдрической ячейкой, содержащей две формульных единицы и арагонит с

орторомбической ячейкой, содержащей 4 молекулы. Элементарная ячейка кальцита (рис. 5.6) содержит, на основании рентгеноструктурных данных, 2 иона  $Ca^{2+}$  и два молекулярных иона  $CO_3^{2-}$ , т. е. всего 10 атомов.

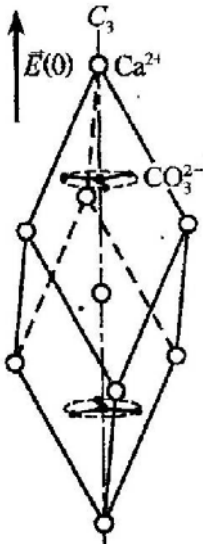


Рис. 5.6.  
Элементарная ячейка  
кальцита

Орторомбическая ячейка арагонита (его структура приведена в [1] также состоит из молекулярных ионов  $CO_3^{2-}$  и ионов  $Ca^{2+}$ , т.е. имеет всего 20 атомов. Используя метод обобщенных координат, можно найти характер приводимых представлений. Кристаллический класс решетки кальцита содержит 12 элементов, среди которых имеется операция инверсии  $I$ . Точечная группа  $D_{3d}$  разбивается на 6 классов самосопряженных элементов и содержит 6 НП, среди которых 3 четных и 3 нечетных по отношению к операции инверсии. Разложение характера  $\chi(R)$  приводимых представлений с вычетом НП для поступательного движения кристалла дает следующие числа для различных НП, определяющих фундаментальное колебание кальцита  $A_{1g}$ ,  $3A_{2g}$ ,  $2A_{1u}$ ,  $3A_{2u}$ ,  $5E_u$ ,  $4E_g$  (табл.1) [8].

Таблица 1

Классы НП	E	$2C_3$	$3C_2$	I	$2S_6$	$3\sigma_d$	Базисные функции
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	
$A_{2g}$	1	1	-1	1	1	-1	
$A_{1u}$	1	1	1	-1	-1	-1	Rz
$A_{2u}$	1	1	-1	-1	-1	1	z
$E_g$	2	-1	0	2	-1	0	
$E_u$	2	-1	0	-2	1	0	x, y
$2\cos\phi_R \pm 1$	3	0	-1	-3	0	1	
$\chi(R)$	30	0	-4	-6	0	0	

Так как кальцит – центросимметричный кристалл, для него справедливо альтернативное правило запрета для колебаний, проявляющихся в ИК-спектрах и спектрах КРС. Таким образом, колебания, соответствующие нечетным НП,  $3A_{2u}$  и  $5E_u$  должны привести к появлению 8 полос в ИК-спектрах, а колебания с четным НП (кроме  $A_{2g}$ ) не подчиняющемся

правилу отбора (5.10),  $A_{1g}$  и  $4E_g$ , должны привести к появлению пяти частот в спектре КРС.

Спектры КРС для кальцита и арагонита измерялись неоднократно и результаты их измерений дают следующие волновые числа в  $\text{см}^{-1}$ :

Кальцит	156			283	714	1084	1432
Арагонит	113	154	180	207	274	704	1085 1466

*Из этих измерений можно сделать следующие выводы:*

1. В соответствии с предсказанием теории групп, в комбинационном рассеянии кальцита наблюдаются пять достаточно интенсивных полос, причем в решетке арагонита наблюдается восемь полос, что объясняется тем, что ячейка арагонита содержит в два раза большее число атомов.
2. На основании рентгеноструктурного анализа было установлено, что в кристаллах кальцита и арагонита сохраняются отрицательные ионы  $\text{CO}_3^{2-}$ . Под действием света в них возможно возбуждение колебаний, поскольку в них, как и в молекулах  $\text{CO}_2$ , имеется ионно-ковалентная связь. Следует ожидать, что частоты таких колебаний должны быть достаточно велики из-за малой приведенной массы атомов и мало отличаются в кристаллах двух модификаций. Три последние частоты в спектре КРС, как видно, мало отличаются в двух кристаллах и относятся к внутренним колебаниям иона  $\text{CO}_3^{2-}$ . Две оставшиеся частоты 156 и 283  $\text{см}^{-1}$  соответствуют колебаниям иона  $\text{CO}_3^{2-}$  как целого относительного подрешетки из ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и соответствуют  $E_g$  и  $A_{1g}$  НП группы  $D_{3d}$ . Такие колебания получили название *внешних*.

Концепция внешних и внутренних колебаний широко используется для интерпретаций колебательных спектров многих сложных кристаллов; солей неорганических кислот, молекулярных кристаллов и др. Как установлено, внутренние колебания устойчивы при плавлении кристаллов, при замене катионов в солях различных кислот и полосы КРС сохраняются при таких обработках, в то время как полосы КРС, соответствующие внешним колебаниям, либо исчезают, либо видоизменяются по частоте и интенсивности.

Анизотропия кристаллов позволяет идентифицировать полосы с помощью измерения спектров в поляризованном свете. Как видно из таблицы НП кальцита, колебаниям  $A_{2u}$  соответствует нормальная координата  $Q \sim Z \mid \mid C_3$ . Отсюда следует, что для нахождения полосы  $A_{2u}$  на кристалл следует посылать линейно поляризованный свет с  $\vec{E} \mid \mid C_3$ ; – оси симметрии третьего порядка и  $\vec{k} \perp C_3$ . Дважды вырожденные полосы  $E_u$  проявляются при  $\vec{E} \perp C_3$ .

## 5.3 Инфракрасные спектры, связанные с колебаниями высшего порядка

### 5.3.1. Основные положения. Поляризация высшего порядка

До сих пор мы изучали колебательные спектры, ограничиваясь гармоническим приближением потенциальной энергии по смещениям и в предположении линейной зависимости поляризации кристалла от смещений. Такой подход позволяет изучать спектры, связанные с фундаментальными колебаниями решетки, т. е. с колебаниями в районе центра ЗБ при  $q \ll \frac{2\pi}{a}$ . При этом спектры изучаются в однофононном приближении, при котором поглощение одного фонона приводит к рождению одного фотона. Хотя такой подход позволяет выявить основные особенности оптических спектров в кристаллах с ионной или ионно-ковалентной связью, но исследование фундаментальных колебаний дает не полную информацию о колебаниях решетки различных кристаллов. Во-первых, фундаментальные полосы не наблюдаются в кристаллах, состоящих из одинаковых атомов, между которыми существует ковалентная или ван-дер-ваальсовая связь. Во-вторых, при исследовании фундаментальных колебаний не изучается зависимость собственных частот от волнового вектора во всем интервале  $\vec{q}$  в пределах ЗБ.

Возможность получения более полной информации о колебаниях кристаллов появляется, если учесть, что кроме однофононного поглощения и рассеяния светом, существуют также многофононные процессы, при которых поглощение одного фотона приводит к рождению (поглощению) нескольких фононов.

Вероятность таких процессов и их влияние на оптические спектры предсказываются классической теорией при учете ангармонизма колебаний и нелинейной связи между поляризацией кристалла и нормальными колебаниями решетки, а также при учете членов более высоких порядков в КРС.

Взаимодействие света с колебаниями решетки изучаются в квантовой теории излучения с учетом нелинейной связи дипольного момента от нормальных координат. Задача решается с помощью квантовой теории возмущения различных порядков. Квантовая теория предсказывает существенно меньшую вероятность процессов поглощения с участием многих фононов, чем при однофононном поглощении, а также позволяет вычислить правила отбора для оптических переходов с участием двух и более фононов (подробнее см. [1-3]).

Если при поглощении одного фотона рождается или поглощается несколько фононов, то законы сохранения энергии и волнового вектора имеют вид

$$\begin{aligned} \hbar\omega &= \sum_{i=1}^n (-1)^{m_i} \hbar\omega_i(\vec{q}_i), \\ \vec{k} &= \sum_{i=1}^n (-1)^{m_i} \vec{q}_i + 2\pi p\vec{b}, \end{aligned} \quad (5.3.1)$$

где  $m_i=1$  при поглощении фонона и 2 при излучении,  $n$  – число фононов, участвующих в процессе,  $\vec{b}$  – вектор обратной решетки, при двухфононном процессе  $p = 0$  и  $p = \pm 1, 0$  при трехфононном возбуждении.

Если по правилам отбора двухфононные переходы разрешены, то они преобладают над процессами более высоких порядков по  $n$  и наиболее изучены. В спектрах проявляются также полосы, связанные с участием возбуждения трех фононов. К настоящему времени наиболее изучены оптические спектры, связанные с двух- и трех- фононными возбуждениями в кубических кристаллах бинарных соединений, что имеет большое практическое применение.

Кроме ангармонических слагаемых в потенциальной энергии колеблющей решетки [1, 4] на оптические спектры влияет также нелинейная поляризация кристаллов. Разложим компоненту поляризации в ряд по нормальным координатам:

$$P_i = \sum_{m=1}^{f(\alpha)} P_{i,m} Q_m^{(\alpha)} + \frac{1}{2} \sum_m^{f(\alpha)} \sum_n^{f(\beta)} P_{i,mn} Q_m^{(\alpha)} Q_n^{(\beta)} + \frac{1}{3!} \sum_m^{f(\alpha)} \sum_n^{f(\beta)} \sum_e^{f(\gamma)} P_{i,mne} Q_m^{(\alpha)} Q_n^{(\beta)} Q_e^{(\gamma)}. \quad (5.3.2)$$

Здесь  $Q_m^{(\alpha)}, Q_n^{(\beta)}$  гармоничные функции, верхний индекс которых соответствует заданной частоте колебаний  $\omega_\alpha, \omega_\beta \dots$ , число слагаемых  $f$  в суммах  $f^{(\alpha)}$  определяет степень вырождения колебаний. Если нормальные колебания записывать в виде комплексных функций, то в каждом члене ряда следует учитывать также комплексно сопряженные функции. Первая сумма в  $P_i$  определяет фундаментальные колебания. Если между атомами кристалла отсутствует ионная связь (кристаллы  $Si, Ge \dots$ ), то коэффициенты  $P_{im} = 0$  и на оптические спектры влияет нелинейная часть поляризации, приводящая к оптическим переходам с участием двух и более фононов. Поскольку смещения атомов возрастают с ростом температуры  $T$ , амплитуды нормальных координат также зависят от  $T$ , что существенно сказывается на температурной зависимости спектров колебания или рассеяния, появляющихся с участием нескольких фононов.

Как упоминалось, наиболее вероятным является взаимодействие фотона с двумя фононами. Рассмотрим особенности оптических переходов на примере простой зависимости  $\omega_i(\vec{q})$ , состоящей из одной и оптической и акустической ветвей колебаний (рис. 5.7). Из законов сохранения энергии и волнового вектора следует, что возможно два типа переходов с суммарной частотой и волновым вектором  $\vec{q}$ :  $\omega = \omega_i + \omega_j$  и  $\vec{k} = \vec{q}_i + \vec{q}_j$  и с разностными частотами и волновыми векторами  $\omega = \omega_i - \omega_j$  и  $\vec{k} = \vec{q}_i - \vec{q}_j$ . Так как, волновой вектор падающей волны можно положить в двух случаях равным 0, то в первом случае имеем  $\vec{q}_i = -\vec{q}_j$  и, так как  $\omega_i(\vec{q}) = \omega_i(-\vec{q})$  возбуждается колебание с частотой  $\omega_i = \omega/2$ . (рис. 5.7. а).

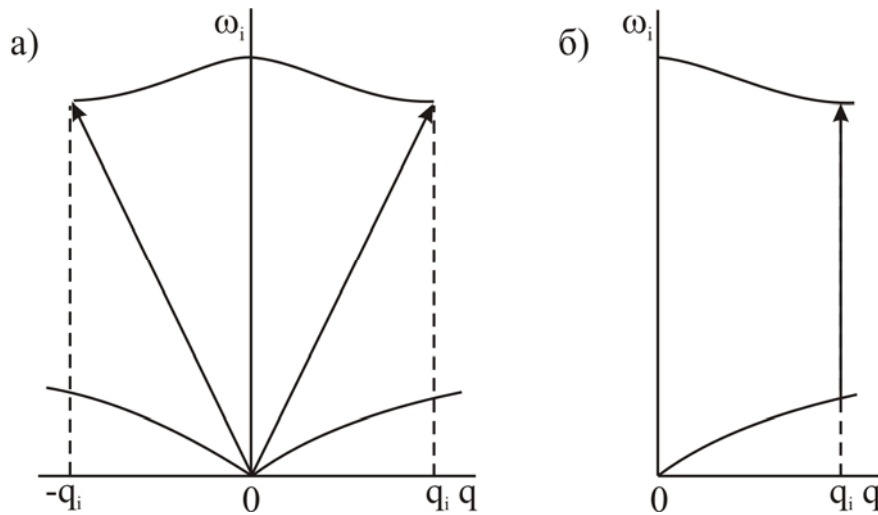


Рис. 5.7. Двухфононное поглощение: а) поглощение фотона с рождением двух фононов с частотой  $\omega_i = \omega/2$ , б) поглощение фотона с поглощением акустического фонона и рождением оптического фонона

Отметим также второй случай разностной частоты. При этом  $\vec{q}_i = \vec{q}_j$  и возможны оптические переходы между двумя ветвями, оптической и акустической (рис. 5.7. б) без изменений  $\vec{q}$ . Изменяя в ИК-области частоту  $\omega$  можно получить разность частот  $\Delta\omega(\vec{q}) = \omega_{opt}(\vec{q}) - \omega_{ak}(\vec{q})$  и, если известен закон дисперсии в одной из ветвей колебаний, появляется возможность нахождения  $\omega_i(\vec{q})$  во второй ветви.

Из проведенного анализа второго случая следуют особенности двухфононного спектра поглощения.

1. Переход совершается с поглощением акустического фонона и возбуждением оптического фонона.
2. В спектре поглощения  $K(\omega)$  должен наблюдаться непрерывный спектр.
3. На фоне непрерывного спектра возможно возникновение всплесков

$K(\omega)$  в тех точках  $\vec{q}$ , где  $\nabla_{\vec{q}}[\omega_i(\vec{q}) - \omega_j(\vec{q})] = 0$  ( $\nabla_{\vec{q}} = \frac{\partial}{\partial q_x} \vec{i} + \frac{\partial}{\partial q_y} \vec{j} + \frac{\partial}{\partial q_z} \vec{k}$ ),

так как

$$K(\omega) \propto \frac{1}{\nabla_{\vec{q}}(\Delta\omega_{ij}(\vec{q}))}. \quad (5.3.3)$$

4. Коэффициент поглощения должен зависеть от населенности нижней, акустической ветви фононами. Населенность определяется функцией распределения Бозе:

$$n_{ph} = \frac{1}{\exp \frac{E_{ph}}{k_B T} - 1}, \quad (5.3.4)$$

где  $E_{ph}$  – энергия акустического фонона,  $E_{ph} = \hbar\omega_{\vec{q}}$ ,  $k_B$  – постоянная Больцмана, а так как  $n_{ph}$  зависит от  $T$ , коэффициент поглощения должен возрастать с ростом  $T$ .

5. Правила отбора для двухфононных переходов сформулированы в [1].

### 5.3.2. Двух- и трехфононное поглощение. Эксперимент и его обсуждение

Приведем примеры двухфононного поглощения. Измерения спектра поглощения кристалла  $NaCl$  проведено в тонких пластинках для охвата широкого диапазона значений  $K$  от  $10^1$  до  $10^4 \text{ см}^{-1}$  (рис. 5.8).

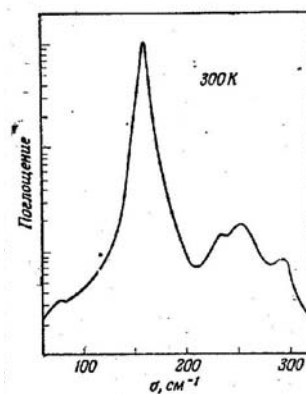


Рис. 5.8. Полосы поглощения в  $NaCl$ . Полоса при  $\nu = 162 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu \equiv \sigma$ ) соответствует однофононному поглощению. Слабые полосы при  $\nu = 80, 236, 254$  и  $292 \text{ см}^{-1}$  – двухфононное поглощение

Как видно в спектре наблюдается сильная полоса при  $162\text{см}^{-1}$  с  $K \approx 10^4\text{см}^{-1}$ . Полоса соответствует однофононному процессу и наблюдается также в спектре отражения кристалла.

Кроме того, в спектре наблюдается ряд более слабых полос с  $K < 10^2\text{см}^{-1}$ . При интерпретации этих полос следует проявить осторожность. К дополнительным полосам могут привести и дефекты кристаллической решетки, локальная частота колебаний отличается от собственной частоты  $\omega_0$ . Отличить собственные полосы поглощения от примесных позволяют следующие их признаки. При температурных изменениях  $K_{max}$  примесных полос уменьшается с ростом  $T$ , напротив при двухфононном процессе  $K_{max}$  растет с ростом  $T$ . В спектре КРС кристалла  $\text{NaCl}$  однофононное рассеяние света отсутствует и в спектре рассеяния второго порядка проявляются те же частоты, что и в ИК-спектре. Общепринято, что дополнительные слабые полосы в  $\text{NaCl}$  соответствуют двухфононным переходам.

Приведем также данные по ИК-спектру полупроводника  $\text{Ge}$  (рис. 5.9). Германий долгое время считался плохим металлом. Однако, разработанный в последние годы метод показал, что  $\text{Ge}$  является полупроводником с  $E_g \approx 0,7\text{эВ}$ . Так как в  $\text{Ge}$  чисто ковалентная связь (решетка типа алмаза), однофононное поглощение света в нем отсутствует, т. е. при  $\hbar\omega \leq E_g$  полупроводник должен быть прозрачен во всей ИК-области при низких  $T$ . Однако, при повышении  $T$  наблюдается бесструктурный подъем поглощения из-за междузонных переходов, на фоне которого появляются узкие полосы, связанные с двухфононным поглощением, амплитуда которых возрастает с ростом  $T$ .

Наиболее подробно исследованы спектры поглощения с участием двух и трех фононов в кремнии (рис.5.10) (см. [7. гл.2]).

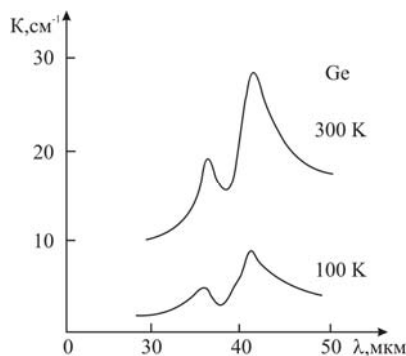


Рис. 5.9. Спектр поглощения  $\text{Ge}$  при различных температурах

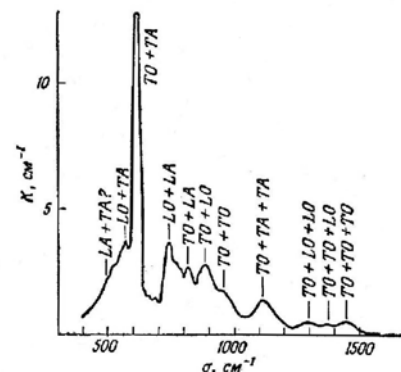


Рис. 5.10. Спектр ИК-поглощения кремния ( $(\sigma \equiv \nu)$ )

Здесь введены обозначения (рис. 5.10)  $\text{TO}$ ,  $\text{TA}$  – поперечные оптические и акустические фононы,  $\text{LO}$ ,  $\text{LA}$  – продольные фононы. Появление

максимумов на кривых  $K(\nu)$  связаны с обращением в 0 производных  $\nabla \vec{q}(\Delta \omega_{ij}(\vec{q}))$  в точках на границах ЗБ. Анализ спектров, приведенный в [7], показал, что спектральное положение составных пиков на рис. 8.10 можно объяснить при следующих значениях волновых чисел:

$\nu_{TA} = 130 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{LA} = 337 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{TA} = 130 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{TO} = 483 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{LO} = 413 \text{ см}^{-1}$ . На основании этих данных построены кривые дисперсии  $\omega_i(\vec{q})$ . В качестве примера приведем зависимость  $\omega_i(\vec{q})$  в направлении  $\Gamma \rightarrow X_0$  ЗБ.

Следует сказать, что к настоящему времени многофононные процессы в ИК- спектрах наиболее подробно изучены в решетках типа алмаза и бинарных соединений  $A_{III}B_V$ ,  $A_{II}B_{VI}$  [1, 7] и в решетках со структурой  $NaCl$  и  $CsCl$  [1]. Имеются также отрывочные сведения по оптическим многофононным спектрам более сложных соединений. Существенную роль в этих исследованиях играет также изучение КРС второго порядка.

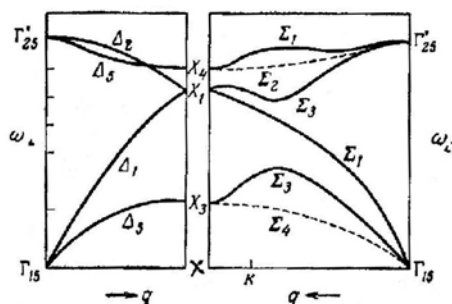


Рис. 5.11. Расчетные кривые дисперсии частот упругих колебаний в кремнии: сплошные кривые построены с учетом экспериментальных данных, пунктирные проведены произвольно с учетом только соотношений совместимости

Кроме оптических методов измерения дисперсии  $\omega_i(\vec{q})$  во всем интервале  $\vec{q}$  в пределах ЗБ существуют неоптические методы. К ним принадлежит метод неупругого рассеяния рентгеновского излучения на кристаллах и рассеяние замедленных нейтронов. Идея этих методов заключается в следующем. При энергии рентгеновских квантов около  $1 \div 10$  кэВ их длина волны изменяется в пределах  $10^{-7} - 10^{-8} \text{ см}$ , сравнимой с длинами волн фононов в пределах ЗБ. Нейтроны, получаемые в ядерных реакторах, имеют большую энергию. Однако, применяя известные замедлители нейтронных пучков можно снизить их энергию до тепловой энергии при комнатной температуре  $E = k_B T \approx 0,025 \text{ эВ}$ . Этой энергии соответствует длина волны де-Бройля  $10^{-8} \text{ см}$ . С использованием указанной идеи созданы специальные спектрометры, позволяющие создавать моноэнергетические пучки рентгеновских фотонов или нейтронов и изменять их энергии в нужных пределах для измерения  $\omega_i(\vec{q})$  в пределах ЗБ [1].

Колебания решетки оказывают существенное влияние на тепловые, электрические и магнитные свойства твердых тел, что следует учитывать при их техническом применении. Колебания также непосредственно влияют на электронный спектр кристаллов из электрон-фононного и экситон-фононного взаимодействия. С этими проблемами мы познакомимся в следующем разделе, посвященном электронному спектру твердых тел.

### **Вопросы и задания к главе V**

1. Приведите примеры кристаллов сложных соединений, для которых справедлива концепция внешних и внутренних колебаний.
2. Почему в кристаллах с ионной связью и молекулярных кристаллах внутренние колебания сохраняются при их растворении в жидкостях?
3. Дайте разъяснение общего подъема спектра поглощения в кристаллах германия при повышении температуры до 300 К (рис. 5.9).
4. Пользуясь формулами 5.2.13, покажите участки спектра отражения, на которых будет наблюдаться наибольшее отклонение от «идеального» спектра, изображенного на рис. 5.3.б.
5. Покажите, в каких точках зоны Бриллюэна будут наблюдаться особенности в спектрах двухфононного поглощения.

### **Литература к главе V**

1. Пуле А. Колебательные спектры и симметрия кристаллов / А. Пуле, Ж.-П. Матье. – М.: Мир, 1973. – 437 с.
2. Конингстаин А. И. Введение в теорию комбинационного рассеяния света / А.И. Конингстаин. – М.: Мир, 1975. – 192 с.
3. Бирман Дж. Пространственная симметрия и оптические свойства твердых тел / Дж. Бирман. – М.: Мир, 1978. – 387 с. – т. 1 и 2.
4. Борн М. Динамическая теория кристаллических решеток / М. Борн, Хуан Кунь. – М.: НИЛ, 1958. – 488 с.
5. Поверхностные поляритоны: [Сб. статей / под редакцией Аграновича В. М., Миллс Д. Л. ]. – М.: Наука, 1985. – 525 с.
6. Дзедолик Н. В. Поляритоны в оптических волокнах и диэлектрических резонаторах / Н. В. Дзедолик. – Изд. Ди Ай Пи Симферополь, 2007. – 319 с.
7. Оптические свойства полупроводников (полупроводниковые соединения типа  $A^{III}B^V$ ) [Сб. статей / под редакцией Р. Уиллардсона и А. Бира] – М.: Мир, 1970. – Гл. 1, Гл. 2.
8. Суцинский М. М. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов / М. М. Суцинский. – М.: Наука, 1969. – 576 с.

## VI. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР ЭЛЕКТРОНОВ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

### 6.1. Общий подход к нахождению энергетического спектра

Как отмечалось ранее, оптические спектры в твердых телах имеют в отличие от атомов или молекул сплошной характер и для его анализа следует знать уровни энергии в твердых телах. Также как для атомов или молекул нахождение уровней энергии в твердых телах решается на основе квантовой механики с помощью стационарного уравнения Шредингера. При записи оператора Гамильтона в уравнении следует учесть, что твердое тело, также как и многоатомная молекула, состоит из огромного количества электронов и ядер, испытывающих движение и взаимное кулоновское притяжение и отталкивание. Кроме того, электроны являются фермионами, обладают неравным 0 спином, что приводит, также как и в атомных спектрах к усложнению энергетического спектра электронов в твердых телах из-за спин-орбитального взаимодействия. В связи с этим, мы вначале проведем анализ электронного спектра в твердых телах, учитывая только кулоновские связи, и на определенном этапе курса учтем также спин-орбитальное взаимодействие.

Оператор Гамильтона в твердых телах состоит из оператора кинетической и потенциальной энергии,  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ . Оператор кинетической энергии учитывает движение электронов и ядер. Введем координаты электронов  $\vec{r}_i$  и ядер  $\vec{R}_i$ . Оператор  $\hat{T}$  при этом приобретает вид

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_{\vec{r}_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\Delta_{\vec{R}_i}}{M_i}, \quad (6.1.1)$$

где  $m$  и  $M_i$  – массы электронов и ядер,  $\Delta_{\vec{r}_i}$  и  $\Delta_{\vec{R}_i}$  – операторы Лапласа, действующие на  $i$  электроны и ядра, суммирование ведется по всем частицам в твердом теле. Оператор потенциальной энергии состоит из следующих сумм:

$$\hat{V}(\vec{R}_i, \vec{r}_i) = -\sum_i \sum_j \frac{z_j e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{z_i z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (6.1.2)$$

Первая сумма учитывает кулоновское притяжение электронов и ядер, где  $z_j e$  – заряд  $j$ -ядра, следующие суммы – потенциальная энергия сил отталкивания ядер и электронов между собой. Таким образом, уравнение Шредингера для твердых тел приобретает вид

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_{\vec{r}_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\Delta_{\vec{R}_i}}{M_i} + \hat{V}(\vec{r}_i, \vec{R}_i) \right] \Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_i) = E \Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_i), \quad (6.1.3)$$

где  $E$  собственное значение энергии твердых тел,  $\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_i)$  – волновая функция твердых тел, зависящая от координат электронов и ядер.

Ясно, что в конденсированной среде твердого тела, состоящей из  $10^{22} \div 10^{23}$  частиц в единичном объеме (в  $\text{см}^3$ ), решить это уравнение невозможно даже с помощью современной вычислительной техники. В связи с этим, для нахождения энергетического спектра прибегают к ряду разумных приближений.

## 6.2. Адиабатическое приближение

Одно из таких приближений называется *адиабатическим* или *приближением Борна-Оппенгеймера* [1.2]. Смысл его достаточно прост. Так как между электронами и ядрами существует кулоновское притяжение, их взаимные движения согласовано. Но так как масса ядер  $M_i$ , по крайней мере, в  $2 \cdot 10^3$  раз больше массы электрона (масса протона  $M_p = 2 \cdot 10^3 m$ ) скорость движения электронов на много порядков больше скорости ядер ( $\bar{v}_{эл} \gg \bar{v}_{яд}$ ). Отсюда следует, что при нахождении уровней энергии электронов в твердых телах можно считать ядра неподвижными, пренебречь оператором кинетической энергии ядер в (6.1.3) и, более того, считать что ядра находятся в узлах кристаллической решетки твердых тел. Такой подход широко используется для вычислений уровней энергии для атомов и молекул. В приближении Борна-Оппенгеймера, уравнение (6.1.3) разбивается на два уравнения, одно из которых используется для нахождения уровней энергии электронов в поле неподвижных ядер, а волновая функция  $\Psi$  записывается в виде произведения электронной функции  $\Phi(\vec{r}_i)$  и функции  $\chi_{яд}(\vec{R}_i)$ , учитывающей движение ядер. Электронное уравнение имеет вид

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_{\vec{r}_i} - \sum_i \sum_j \frac{z_j e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \Phi(\vec{r}, \vec{R}_j) = E_{эл}(\vec{R}_j) \Phi(\vec{r}, \vec{R}_j), \quad (6.2.1)$$

$$i \neq j.$$

Здесь  $\vec{R}_j$  – координаты неподвижных ядер в твердых телах. Поскольку они являются параметрами в операторе  $\hat{H}$ , от них зависит волновая функция  $\Phi$  и собственное значение электронной энергии  $E_{эл}$ . Второе уравнение, учитывающее смещение ядер при колебаниях решеток, в адиабатическом приближении приобретает вид:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\Delta_{\vec{R}_i}}{M_i} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{z_i z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + E_{эл}(\vec{R}_i) \right] \chi(\vec{R}_i) = E_{кол} \chi(\vec{R}_i). \quad (6.2.2)$$

В этом уравнении первый член в потенциальной энергии учитывает силы отталкивания движущихся ядер, а второй член представляет собой усредненную энергию электронов, играющий роль потенциальной энергии сил притяжений между электронами и ядрами.

Так как нас интересует электронный спектр кристалла, обратимся к уравнению (6.2.1). Несмотря на его более простой вид, решить уравнение (6.2.1) также невозможно из-за большого числа электронов в кристалле.

Поэтому для нахождения  $E_{эл}$  прибегают к так называемому одноэлектронному приближению. Несмотря на то, что приближение Борна-Оппенгеймера несколько упрощает уравнение для нахождения уровней энергии в твердых телах, его решение по-прежнему вызывает большие трудности в связи с большим числом частиц, электронов, ядер, входящих в оператор Гамильтона. Требовалось следующее упрощение задачи.

### 6.3. Одноэлектронное приближение

Идея одноэлектронного приближения, по-видимому появилась при анализе электронного спектра металлов. Как упоминалось, теория Друде (см. Гл. II) успешно объясняет оптические спектры металлов на основе модели газа невзаимодействующих между собой электронов. Обратимся к уравнению (6.2.1). Видно, что последняя сумма в (6.2.1) содержит межэлектронное взаимодействие и исключим эту сумму из гамильтониана. В этом приближении оператор Гамильтона разбивается на сумму операторов,  $\hat{H} = \sum_i \hat{H}_i$ , где

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\vec{r}_i} - \sum_j \frac{z_j e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|}. \quad (6.3.1)$$

То есть оператор  $\hat{H}_i$  оказывает воздействие на один электрон с координатой  $\vec{r}_i$ . Известно, что если гамильтониан разбивается на сумму

нескольких, каждый из которых содержит одну переменную  $\vec{r}_i$ , то волновую функцию оператора  $\hat{H}_i$  можно представить в виде произведения волновых функций, каждая из которых является собственной волновой функцией оператора  $\hat{H}_j$ :  $\Phi = \prod_i \varphi_j(\vec{r}_j)$ . Таким образом, мы приходим к одноэлектронному уравнению Шредингера

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\vec{r}_i} - \sum_j \frac{z_j e^2}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} \right] \varphi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}_i), \quad (6.3.2)$$

решая которое можно определить  $\varphi_i(\vec{r}_i)$  и энергию  $\varepsilon_i$ . Полная энергия электронов в этом случае  $E_{эл} = \sum_i \varepsilon_i$ . Следует сказать, что указанный подход не пригоден для полупроводников и диэлектриков, в которых межэлектронное взаимодействие велико, и даже для металлов, как будет показано далее. Однако, более точное обоснование одноэлектронного приближения дает метод Хартри – Фока.

#### 6.4. Метод Хартри – Фока

Хартри предложил метод расчета волновых функций и собственных значений энергии валентных электронов многоэлектронного атома. Сущность метода следующая. Допустим, нам неизвестны волновые функции и значения энергии одного электрона с координатой  $\vec{r}_i$ , а для остальных электронов они известны. В этом случае мы можем найти пространственное распределение заряда  $j$ -электрона в малом объеме  $d\nu_j$ :  $de_j = e |\varphi_j(\vec{r}_j)|^2 d\nu_j$ . Потенциальная энергия взаимодействия  $i$  и  $j$ -электронов равна [2, 1]

$$V_j(\vec{r}_i) = e^2 \int \frac{|\varphi_j(\vec{r}_j)|^2 d\nu_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (6.4.1)$$

где интеграл берется по своему пространству с учетом нормировки функции  $\varphi_j$ . Заметим, что в этом случае оператор  $V_j(\vec{r}_i)$  зависит только от координаты неизвестного электрона. В общем случае нескольких известных электронов полный потенциал равен

$$V_e(\vec{r}_i) = \sum_j V_j(r_i) = e^2 \sum_j \int \frac{|\varphi_j(\vec{r}_j)|^2 d\nu_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (6.4.2)$$

Это так называемый *самосогласованный потенциал*. При анализе электронного спектра молекул и твердых тел следует также учесть потенциальную энергию взаимодействия электрона с ядрами. Самосогласованный потенциал при этом приобретает вид

$$\hat{V}(\vec{r}_i) = -\sum_j \frac{z_j e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{0j}|} + V_e(\vec{r}_i). \quad (6.4.3)$$

Однако, волновые функции остальных электронов неизвестны и одно-электронное уравнение Шредингера

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{r_i} + V(r_i) \right] \varphi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}_i) \quad (6.4.4)$$

решается методом итерации путем минимизации собственного значения  $\varepsilon_i$ . Хартри применил этот метод к расчету уровней энергии атомов с двумя валентными электронами. Ему удалось согласовать рассчитанные уровни энергии двух электронов с их экспериментальными значениями с ошибкой около  $\pm 10\%$ . Советский физик В. Фок обратил внимание на то, что электроны обладают спином, что не учитывалось в методе Хартри. Волновая функция одного электрона при этом зависит не только от координаты  $\vec{r}_i$ , но и от спиновой координаты  $s_i = \pm \frac{1}{2}$ ,  $\varphi_i(\vec{r}_i, s_i)$ . Швейцарский физик В. Паули пришел к выводу, что при учете спина полная волновая функция  $\Phi$  невзаимодействующих электронов не может быть представлена в виде простого произведения одноэлектронных функций и должна быть антисимметричной при перестановке двух электронов. Принцип Паули приводит к следующей записи полной волновой функции в виде детерминанта Слэтера [3]

$$\Phi = \frac{1}{N!^{\frac{1}{2}}} \begin{pmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1 s_1) & \varphi_2(\vec{r}_1 s_1) \dots & \varphi_N(\vec{r}_1 s_1) \\ \varphi_1(\vec{r}_2 s_2) & \varphi_2(\vec{r}_2 s_2) \dots & \varphi_N(\vec{r}_2 s_2) \\ \vdots & & \\ \varphi_1(\vec{r}_N s_N) & \dots & \varphi_N(\vec{r}_N s_N) \end{pmatrix}. \quad (6.4.5)$$

Из детерминанта следует, что волновая функция  $N$  невзаимодействующих электронов разбивается на сумму произведений одноэлектронных функций и изменение знака полной функции  $\Phi$  при перестановке двух строк. Учитывая принцип Паули, Фок ввел поправку к потенциалу Хартри в виде обменного потенциала [1]

$$V_{обм}(\vec{r}_i) = - \sum_j \frac{\varphi_j(\vec{r}_i)}{\varphi_i(\vec{r}_i)} \int \frac{e^2 \varphi_j^*(\vec{r}_j) \varphi_i(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} d\nu_j. \quad (6.4.6)$$

Обменный потенциал складывается с самосогласованным потенциалом Хартри. Кроме того, при его выводе удалось исключить спиновые функции и представить  $V_{обм}$  как функцию пространственных координат. Подробности нахождения  $V_{обм}$  изложены в книгах [2, 4, 6]. Учет  $V_{обм}(\vec{r}_i)$  позволил вычислить уровни энергии валентных электронов в многоэлектронных атомах с большей точностью. Метод Хартри-Фока дает большее обоснование одноэлектронному приближению, так как учитывает межэлектронное взаимодействие. Одноэлектронное приближение позволяет с большой точностью вычислить уровни энергии электронов в твердых телах и объяснить их основные оптические свойства. Однако, в спектрах кристаллов проявляются эффекты, требующие решения многоэлектронной задачи.

### 6.5. Учет симметрии кристаллов в одноэлектронном уравнении Шредингера

Так как метод Хартри-Фока приводит к надежному обоснованию одноэлектронного приближения для нахождения уровней энергии в твердых телах, запишем уравнение Шредингера для электронов в кристаллах и посмотрим, как сказывается их симметрия на энергетическом спектре электронов. В общем случае уравнение имеет вид

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\vec{r}} + V(\vec{r}) \right] \varphi(\vec{r}) = E \varphi(\vec{r}). \quad (6.5.1)$$

Здесь  $V(\vec{r})$  – самосогласованный потенциал,  $\varphi(\vec{r})$  – одноэлектронная волновая функция,  $E$  – собственное значение энергии. Учтем трансляционную симметрию кристалла. Так как в пространственную группу кристалла входит операция трансляции  $t_{\vec{a}}$ , подействуем  $t_{\vec{a}}$  на уравнение (6.5.1). Можно показать, что действие сдвига на постоянный вектор  $\vec{a}$  оператора Лапласа  $\Delta_{\vec{r}}$  не изменяет его величины. Очевидно также, что  $V(\vec{r} + \vec{a}) = V(\vec{r})$ . Отсюда следует, что гамильтониан  $\hat{H}$  коммутирует с оператором  $t_{\vec{a}}$ ,  $t_{\vec{a}} \hat{H} = \hat{H} t_{\vec{a}}$  и уравнение (6.5.1) сводится к уравнению

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right] t_{\vec{a}} \varphi(\vec{r}) = E t_{\vec{a}} \varphi(\vec{r}). \quad (6.5.2)$$

Отсюда следует, что одному и тому же уровню энергии соответствует набор функций  $t_a \varphi(\vec{r})$ . Из теории Вигнера [4], которая справедлива и для электронных состояний, заданному уровню энергии соответствует неприводимое представление группы трансляции, а функции  $\varphi'(\vec{r}) = \varphi(\vec{r} + \vec{a})$  являются базисными функциями неприводимого представления. Таким образом, функции  $\varphi'(\vec{r})$  являются функциями Блоха (см. формулу (4.4.12) в главе IV).

$$t_a \varphi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{a}} \varphi(\vec{r}), \quad (6.5.3)$$

где  $e^{i\vec{k}\vec{a}}$  – неприводимое представление группы трансляции. Здесь  $\vec{k}$  – волновой вектор электрона и функция Блоха зависит от  $\vec{k}$ . Так как  $\vec{k}$  не является переменной величиной в уравнении (6.5.2), энергия электронов  $E$  зависит от волнового вектора  $E(\vec{k})$ . Приведем один из видов функции Блоха, используемый в дальнейшем при анализе электронного спектра в кристаллах:

$$\varphi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (6.5.4)$$

Здесь  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  – периодическая функция,  $u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{a}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})$ , зависящая в общем случае, от вектора  $\vec{k}$ .

### **6.6. Электронный спектр металлов. Квантовая теория Зоммерфельда**

Зоммерфельд впервые рассмотрел уровни энергии электронов в металлах, используя уравнение Шредингера [5]. Он предположил, что амплитуда периодического потенциала в металлах равна нулю, то есть ограничимся моделью газов свободных электронов. При этом уравнение (6.5.1) сильно упрощается и приобретает вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \varphi(\vec{r}) = E \varphi(\vec{r}) \quad (6.6.1)$$

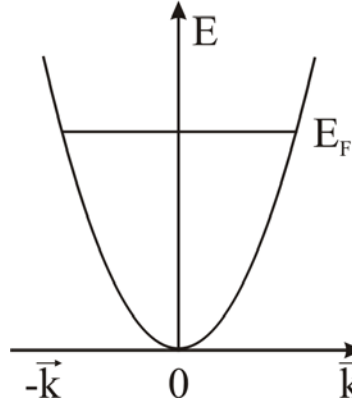
и волновое уравнение может быть решено. Уравнение (6.6.1) сходно с классическим волновым уравнением и поэтому решение можно найти записью  $\varphi(\vec{r}, t)$  в виде плоской электронной волны. Так как оператор  $\hat{H}$  не включает зависящего от времени слагаемое, ищем решение в виде

$$\varphi(\vec{r}) = u_0 e^{i\vec{k}\vec{r}}. \quad (6.6.2)$$

Подстановка (6.6.2) в правую и левую часть уравнения дает собственное значение энергии электрона

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (6.6.3)$$

Энергия электронов зависит от волнового вектора, получаем так называемый *квадратичный, изотропный закон дисперсии*.



*Рис. 6.1. Параболический закон дисперсии  $E(\vec{k})$  в теории Зоммерфельда.  $E_F$  – уровень Ферми, разделяющий пустые и заполненные электронами уровни энергии при  $T=0$  К*

Зависимость энергии от  $\vec{k}$  имеет вид параболы с центром при  $\vec{k} = 0$  и  $E(-\vec{k}) = E(\vec{k})$ . Заметим также, что функция (6.6.2) является функцией Блоха и осуществляет неприводимое представление группы трансляции. Ранее мы показали (см. гл. IV, формула (4.4.6)), что неприводимое представление группы трансляции можно найти с помощью циклических условий Борна-Кармана, приводящих к квантованию волнового вектора. Применим этот прием в данном случае и разобьем кристалл на кубы с длиной ребра  $L \gg a$ . Предположим, что  $\varphi(\vec{r})$  на противоположных гранях куба совпадают. Циклические условия при этом приобретают вид:

$$\begin{aligned} \varphi(x + L, y, z) &= \varphi(x, y, z), \\ \varphi(x, y + L, z) &= \varphi(x, y, z), \\ \varphi(x, y, z + L) &= \varphi(x, y, z). \end{aligned} \quad (6.6.4)$$

Так как  $\varphi(\vec{r}) = u_0 e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)}$ , замена в  $\varphi(\vec{r})$   $x$  на  $x + L$  дает  $\varphi(x + L, y, z) = \varphi(x, y, z) e^{ik_x L} = \varphi(x, y, z)$  и из циклических условий следует квантование компонент волнового вектора:

$$k_x = \frac{2\pi m_1}{L}, k_y = \frac{2\pi m_2}{L}, k_z = \frac{2\pi m_3}{L}, \quad (6.6.5)$$

где  $m_i$  – целые числа. Подстановка в (6.6.3) дает также квантование энергии

$$E = \frac{2\pi^2\hbar^2}{L^2m}(m_1^2 + m_2^2 + m_3^2). \quad (6.6.6)$$

Из формулы (6.6.6) следует, что интервал между соседними уровнями возрастает с ростом квантового числа  $m_i$  и обратно пропорционально  $L^2$ . Если из металла приготовить нанокристаллы с кубической огранкой и длиной ребра  $L = 10\text{нм} = 10^{-6}\text{см}$ , то расчет по формуле (6.6.6) показывает, что интервал  $\Delta E$  между соседними уровнями растет до 0,01 эВ и может быть обнаружен по спектрам поглощения (квантовый размерный эффект).

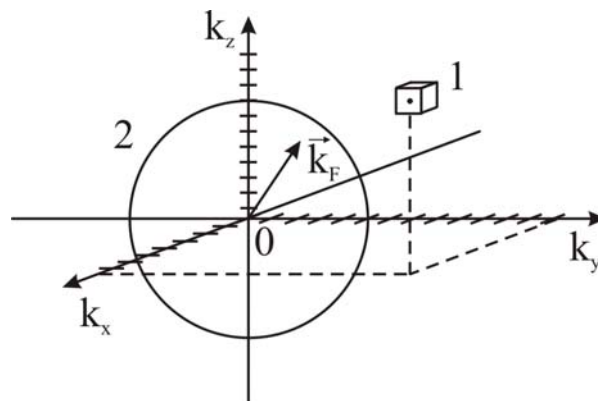


Рис. 6.2. 1 – Малый объем в пространстве волнового вектора, содержащий одно разрешенное состояние. 2 – Поверхность Ферми,  $E_F - \text{const}$ ,  $k_F$  – радиус сферы Ферми

Рассмотрим заполнение уровней электронами в металлах. Для этого выделим в пространстве волнового вектора малый объем  $\nu_k$ , содержащий одно разрешенное состояние

$$\nu_k = \frac{8\pi^3}{L^3}. \quad (6.6.7)$$

Проведем в пространстве  $\vec{k}$  сферу радиуса  $k_F$  и заполним сферу электронами. При заполнении учтем, что по принципу Паули каждое состояние заполняется двумя электронами с противоположно направленными спинами.

Число состояний в указанной сфере равно  $V_F / \nu_k$  или

$$N_{\text{сост}} = \frac{V_F}{\nu_k} = \frac{1}{6\pi^2} k_F^3 L^3. \quad (6.6.8)$$

Так как число электронов, заполняющих сферу  $N_{\text{эл}} = 2N_{\text{сост}}$  и концентрация электронов в ячейке Борна-Кармана  $n = N_{\text{эл}} / L^3$ , мы получим связь радиуса сферы  $k_F$  с концентрацией электронов

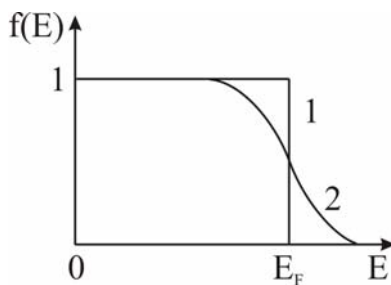
$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}. \quad (6.6.9)$$

Поверхность сферы, разделяющая заполненные электронами и пустые состояния, носит название *поверхности Ферми* [5]. Подставляя  $k_F$  в формулу (6.6.3) получим уровень Ферми

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}. \quad (6.6.10)$$

Из рис. 6.1 следует, что параболическая зона металлов только частично заполнена электронами при  $E \leq E_F$ . При концентрации электронов  $\sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$  энергия  $E_F$  около нескольких эВ.

Так как электроны обладают полуцелым спином, функция распределения электронов по состояниям и энергии подчиняется статистике Ферми-Дирака [5] и имеет вид



$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1}. \quad (6.6.11)$$

При  $T = 0^\circ \text{K}$  функция (6.6.11) имеет ступенчатый вид, ( $f(E) = 1$  при  $E < E_F$  и 0 при  $E > E_F$ ), но при повышении  $T$  размазывается (рис. 6.3). Функция распределения (6.6.11) существенно отличается от функций распределения электронов по энергии Максвелла, применяемой в теории Друде-Лоренца, и

приводит к лучшему согласию при теоретических расчетах температурной зависимости тепловых и электрических свойств металлов при низких температурах с данными эксперимента.

### 6.7. Электронный спектр в приближении почти свободных электронов

Как следует из формулы (6.5.4) функция Блоха представляет собой произведение двух сомножителей, где  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  – периодическая функция. Для дальнейшего анализа электронного спектра целесообразно перейти от общего уравнения (6.5.2) к уравнению для функции  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta u - \frac{i\hbar^2 (\vec{k} \nabla u)}{m} + \left( \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V(\vec{r}) - E \right) u = 0. \quad (6.7.1)$$

Уравнение (6.7.1) не содержит множителя  $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ , так как он является общим множителем для всего уравнения, не равен нулю, и его можно опустить. Преимуществом этого уравнения, несмотря на его большую сложность, является его инвариантность при действии операции трансляции  $t_{\vec{a}}$ . Из уравнения видно, что функция  $u(\vec{r})$  зависит от волнового вектора  $\vec{k}$  и является в общем случае комплексной функцией координат. Если уравнение (6.7.1) привести к комплексно сопряженному виду, то  $u(\vec{r})$  заменяется на  $u^*(\vec{r})$  и знак «-» перед вторым членом изменяется на «+». Отсюда следует, что одному и тому же уровню энергии  $E$  соответствует две функции:  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  и  $u_{-\vec{k}}^*(\vec{r})$  и, следовательно  $E(\vec{k}) = E(-\vec{k})$ . Энергия электрона не изменяется при изменениях направления волнового вектора  $\vec{k}$  в кристалле.

Комплексную периодическую функцию разложим в комплексный ряд Фурье

$$u(\vec{r}) = \sum_h u_h e^{2\pi i \vec{b}_h \vec{r}}, \quad (6.7.2)$$

где  $\vec{b}_h = h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3$  – вектор обратной решетки,  $\vec{b}_i$  – ее базисные векторы,  $h_i$  – целые числа. Индекс  $h$  определяет совокупность чисел  $h_i$ ,  $u_h$  – коэффициенты ряда. Очевидно, что при сдвиге  $\vec{r}$  на вектор  $\vec{a}$  ряд не изменяется.

Периодический потенциал также разложим в ряд Фурье

$$V(\vec{r}) = \sum_g V_g e^{2\pi i \vec{b}_g \vec{r}}. \quad (6.7.3)$$

Здесь мы учтем некоторые особенности ряда. Во-первых, также как и в теории Зоммерфельда, положим  $V_g = 0$ . Во-вторых, положим  $V_{-g} = V_g^*$  и, также как  $\vec{b}_{-g} = \vec{b}_g$ , сумма ряда является действительной величиной ( $V(\vec{r})$  – действительная функция).

Найдем произведение рядов Фурье  $u(\vec{r})V(\vec{r})$ ,

$$u(\vec{r})V(\vec{r}) = \sum_h \sum_g u_h V_g e^{2\pi i (\vec{b}_h + \vec{b}_g) \vec{r}}. \quad (6.7.4)$$

Заменим  $\vec{b}_h + \vec{b}_g$  на  $\vec{b}_{h'}$ . Так как  $h' = h + g$  и  $h = h' - g$ , перейдем в (6.7.4) к суммированию по  $h'$ . В итоге имеем

$$u(\vec{r})\hat{V}(\vec{r}) = \sum_h \left( \sum_g u_{h-g} V_g \right) e^{2\pi i \vec{b}_h \vec{r}}. \quad (6.7.5)$$

Подставим ряды (6.7.2) и (6.7.5) в уравнение (6.7.1) и после их дифференцирования получаем

$$\sum_h \left\{ \left[ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + 2\pi\vec{b}_h)^2 - E \right] u_h + \sum_g u_{h-g} V_g \right\} e^{2\pi i \vec{b}_h \vec{r}} = 0.$$

Сумма по  $h$  равна 0, если коэффициенты в фигурных скобках равны 0

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + 2\pi\vec{b}_h)^2 - E \right] u_h + \sum_g u_{h-g} V_g = 0. \quad (6.7.6)$$

Таким образом, мы получаем бесконечную систему алгебраических уравнений для нахождения коэффициентов  $u_h$  и их зависимости от  $V_g$ . Если  $V_g = 0$ ,  $u_h = 0$  при  $h \neq 0$ ,  $u_0 \neq 0$ ,  $\vec{b}_0 = 0$  и получаем закон дисперсии  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ , найденный в теории Зоммерфельда. Теория Зоммерфельда предложена для нахождения энергетического спектра свободных электронов. Поэтому при нахождении зависимости  $u_h(V_g)$  естественно перейти к *приближению почти свободных электронов* [1, 6].

Сущность приближения заключается в следующем. Предположим, что амплитуда периодического потенциала мала и  $|V_g| \ll E$ . В этом случае коэффициенты  $u_{h \neq 0} \ll u_0$  и энергия электронов может быть представлена в виде  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \varepsilon(\vec{k})$ , где  $\varepsilon(\vec{k})$  – малая поправка к квадратичному изотропному закону дисперсии. Руководствуясь неравенством  $u_{h \neq 0} \ll u_0$  положим в сумме по  $g$  в (6.7.6)  $g = h$  и получим следующее уравнение для коэффициентов  $u_h$  с учетом малости  $\varepsilon(\vec{k})$

$$u_h = - \frac{u_0 V_h}{\frac{2\pi\hbar^2}{m} (\vec{k}\vec{b}_h + \pi\vec{b}_h^2)}. \quad (6.7.7)$$

Из этой функции следует пропорциональная зависимость между  $u_h$  и  $V_h$  и зависимость  $u_h$  от волнового вектора  $\vec{k}$ . Следующий шаг в приближении почти свободных электронов заключается в изучении зависимости  $u_h(\vec{k})$ . Для этого зафиксируем вектор обратной решетки (положим  $\vec{b}_h = \vec{b}_g$ ) и проведем анализ функции  $f(\vec{k}) = \vec{k}\vec{b}_g + \pi\vec{b}_g^2$ .

Электронные волны являются волнами Де-Бройля и могут иметь длину волны  $\lambda \sim a$ , где  $a$  – период решетки. При падении плоской электронной волны на кристалл они будут испытывать, также как рентгеновские лучи, дифракцию Лауэ. Введем базисные векторы элементарной ячейки  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  и  $\vec{a}_3$ . Пусть плоская электронная волна с волновым вектором  $\vec{k} = k\vec{s}$  падает на два эквивалентных атома, разделенных вектором  $\vec{a}$  (рис. 6.4), и дифрагирует на двух атомах. При дифракции на первом и втором атоме между волнами возникает разность хода  $AOB$ . Волны будут усиливать друг друга, если разность хода между ними равна  $m_i\lambda$ . Отсюда следуют условия Лауэ:

$$\begin{cases} (\vec{s}' - \vec{s})\vec{a}_1 = m_1\lambda, \\ (\vec{s}' - \vec{s})\vec{a}_2 = m_2\lambda, \\ (\vec{s}' - \vec{s})\vec{a}_3 = m_3\lambda, \end{cases} \quad (6.7.8)$$

где  $m_i$  – целые числа.

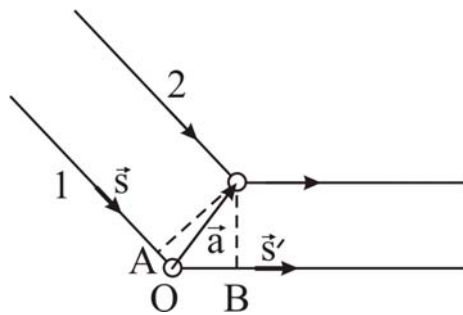


Рис.6.4. Дифракция электронной плоской волны на атомах, разделенных базисным вектором  $\vec{a}$ ,  $\vec{s}$  и  $\vec{s}'$  – единичные векторы падающей и дифрагированной волн с волновыми векторами  $\vec{k} = k\vec{s}$  и  $\vec{k}' = k\vec{s}'$ .  $AOB$  – разность хода между лучами 1 и 2

От условий Лауэ можно перейти к условию Брэгга для дифракции электронных волн на решетке в результате следующей процедуры. Поделим уравнения (6.7.8) на  $\lambda$  и умножим на  $2\pi$ . При этом каждое уравнение в (6.7.8) приобретает вид  $(\vec{k}' - \vec{k})\vec{a}_i = 2\pi m_i$ . Система уравнений (6.7.8) удовлетворяется, если

$$\vec{k}' = \vec{k} + 2\pi\vec{b}, \quad (6.7.9)$$

где вектор обратной решетки  $\vec{b} = m_1\vec{b}_1 + m_2\vec{b}_2 + m_3\vec{b}_3$ . При упругом рассеянии электронной волны на решетке длина ее волны не изменяется. Возведем  $k'$  в квадрат и при очевидном равенстве  $k'^2 = k^2$  получаем

$$\vec{k}\vec{b} + \pi b^2 = 0. \quad (6.7.10)$$

Это известное условие Брэгга для дифракции электронных и рентгеновских волн на кристаллической решетке. Оно может быть сведено к известному уравнению  $2d_{hke} \sin \vartheta_d = m\lambda$ , где  $d_{hke}$  – расстояние между соседними атомными плоскостями с индексами Миллера  $h, k, l$ ,  $\vartheta_d$  – угол дифракции на системе параллельных плоскостей. Уравнение (6.7.10) является одновременно уравнением плоскости  $PQ$  в пространстве волнового вектора,  $\vec{k}\vec{s} = -\pi b$ , делящей вектор  $2\pi\vec{b}$  пополам (рис. 6.5),  $\vec{s} = \vec{b}/b$ . Если вектор  $2\pi\vec{b}$  провести из точки  $A$  в начало координат  $O$ , то при наименьших значениях  $\vec{b}$  плоскости  $PQ$  ограничивают первую зону Бриллюэна.

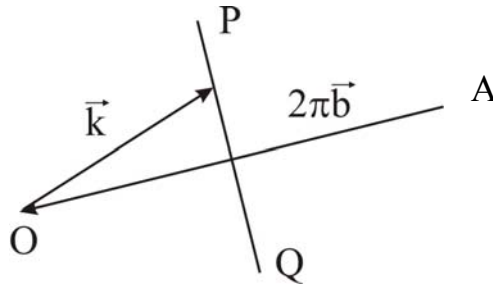


Рис. 6.5. Построение границы зоны Бриллюэна.  $\vec{b}$  – вектор обратной решетки,  $\vec{b} = b\vec{s}$ ,  $\vec{k}$  – волновой вектор электрона.  $PQ$  – след плоскости, ограничивающей зону Бриллюэна,  $\vec{k}\vec{s} = -\pi b$  – ее уравнение.

*O* начало координат в  $\vec{k}$ -пространстве

Так как при изменении  $\vec{k}$  в заданном направлении формула (6.7.10) приобретает нулевые значения, то, как следует из формулы (6.7.7), при фиксированном значении  $\vec{b}_h = \vec{b}_g$ , условие  $u_{h \neq 0} \ll u_0$  нарушается и в приближении почти свободных электронов необходимо считать, что  $u_0$  и  $u_g \gg u_h$ , где  $h \neq 0$  и  $g$ . Пренебрегая в заданных условиях всеми  $u_h \neq 0, g$ , мы сводим бесконечную систему уравнений (6.7.6) к двум уравнениям для коэффициентов  $u_0$  и  $u_g$ :

$$\begin{cases} \left( \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) u_0 + u_g V_g^* = 0; \\ \left( \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) u_g + u_0 V_g = 0. \end{cases} \quad (6.7.11)$$

Отличные от нуля коэффициенты  $u_0$  и  $u_g$  получим, если детерминант

$$\begin{vmatrix} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E & V_g^* \\ V_g & \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \end{vmatrix} = 0. \quad (6.7.12)$$

Решая квадратное уравнение (6.7.12) получаем на границе зоны Бриллюэна два значения энергии:

$$E_{1,2} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \pm |V_g|. \quad (6.7.13)$$

Построим зависимость  $E(\vec{k})$  в  $\vec{k}$ -пространстве, направив волновой вектор электрона перпендикулярно границе зоны Бриллюэна задаваемой вектором  $\pi\vec{b}_g$  (рис. 6.6). Здесь  $k_1 \vec{k}$  – точка на границе первой зоны Бриллюэна,  $k_2 \vec{k}$  – точка на границе, задаваемой второй зоной Бриллюэна.

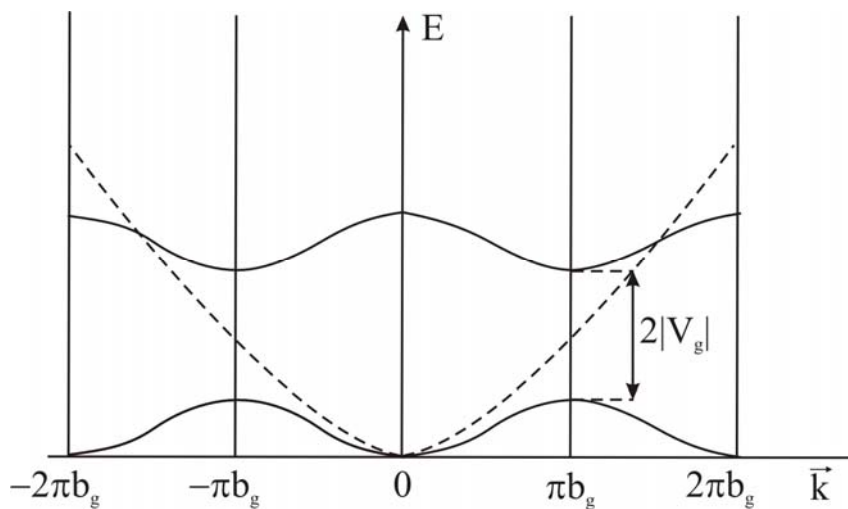


Рис. 6.6. Строение зон в приближении почти свободных электронов.  $k_1 = \pi b_g$  и  $k_2 = 2\pi b_g$  – точки на границах первой и второй ЗБ.

Штриховая кривая –  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

На этом рисунке построим также зависимость  $E(\vec{k})$ , найденной по теории Зоммерфельда ( $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ ). В соответствии с формулой (6.7.13) видно, что зависимость  $E(\vec{k})$  на границе испытывает разрыв и вместо

одного значения энергии  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  мы получаем два значения. Учитывая эквивалентность волновых векторов  $\vec{k}' = \vec{k} + 2\pi\vec{b}_g$ , мы получаем периодическое изменение энергии в  $\vec{k}$ -пространстве,  $E(\vec{k} + 2\pi\vec{b}_g) = E(\vec{k})$ , что позволяет свести все различные значения  $E$  в первую зону Бриллюэна. Из приведенного анализа можно сделать следующие выводы. Энергия электронов в кристаллах распадается на разрешенные зоны, разделенные запрещенным промежутком  $E_g = 2|V_g|$ . Ширина запрещенного промежутка зависит от направления вектора  $\vec{k}$  в зоне Бриллюэна.

### 6.8. Электронный спектр в полупроводниках и диэлектриках

Для полупроводников и диэлектриков запрещенный промежуток отличен от нуля для всех направлений в  $\vec{k}$ -пространстве. Наименьший запрещенный промежуток называется *шириной запрещенной зоны*. Электронные разрешенные зоны заполняются электронами. Для полупроводников и диэлектриков верхняя заполненная зона называется *валентной зоной* так как она формируется валентными электронами атомов. Вышестоящая по энергии зона при  $0^\circ K$  свободна от электронов и называется *пустой зоной* или *зоной проводимости*. Для металлов характерно частичное заполнение зон электронами.

Приведем в качестве примера результаты расчета энергетических зон в кристаллическом кремнии. Кремний имеет кристаллическую решетку типа алмаза и элементарная ячейка Si строится на основе двух кубических гранецентрированных решеток сдвинутых по диагонали куба на четверть диагонали. Кристаллический класс  $O_h$  кремния насчитывает 48 элементов и разбивается на 10 классов самосопряженных элементов, которым соответствует 10 НП. Так как НП пространственной группы строится на звезде волнового вектора  $\vec{k}$ ,  $E(R\vec{k}) = E(\vec{k})$  и для анализа зависимости  $E(\vec{k})$  используется малый объем зоны Бриллюэна  $v_k = V_{зб} / n$ , где  $n$  – порядок кристаллического класса. Расчет зависимости  $E(\vec{k})$  проводится по наиболее симметричным направлениям и в наиболее симметричных точках зоны Бриллюэна, представляющий собой четырнадцатигранник. Приведем зависимость  $E(\vec{k})$  в направлении  $\Gamma \rightarrow L$  (рис. 6.7) [6], где точки  $X$  и  $L$  являются центрами квадратной и гексагональной грани зоны Бриллюэна с координатами  $X\left(\frac{2\pi}{a}, 0, 0\right)$  и  $L\left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right)$ .

Группы волнового вектора в точках  $\Gamma-O_h, X-D_{4h}$  и  $L-D_{3d}$ . Зоны рассчитаны для валентных электронов  $Si: 3s^2 3p^2$ . Нижняя зона простая, следующая зона трехкратно вырожденная в точке  $\Gamma$  и ей соответствует НП  $\Gamma'_{25}$  с базисными функциями  $xz, xy$  и  $yz$ . При переходе  $\Gamma \rightarrow X$  возникает расщепление на две подзоны: двухкратновырожденную верхнюю подзону и простую нижнюю. Такое же расщепление в направлении  $\Gamma \rightarrow L$ .

Рассмотрим заполнение зон валентными электронами. Пусть объем кристалла  $L^3$  и элементарной ячейки  $\Omega$ . Ячейка содержит 2 атома Si и 8 валентных электронов. Так как в кристалле число ячеек  $N = L^3 / \Omega$ , то число электронов  $N_{эл} = 8N$ .

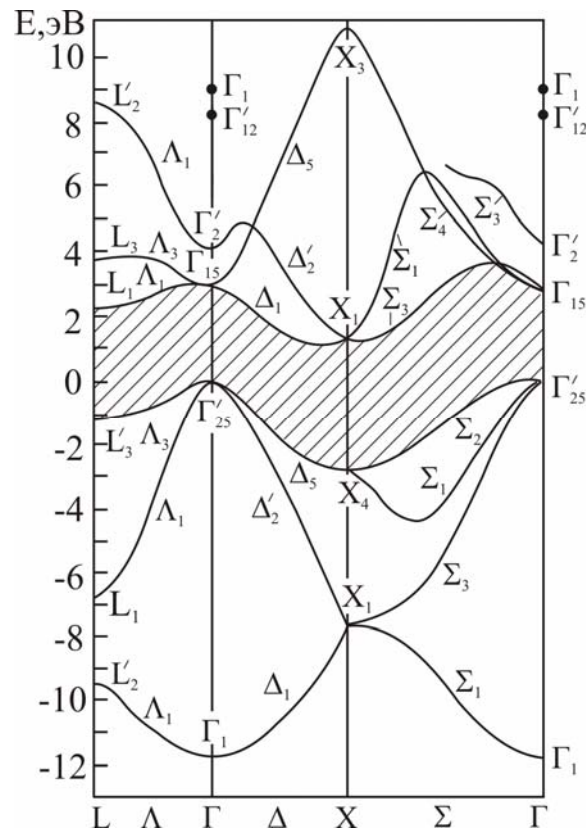


Рис. 6.7. Энергетический спектр электронов Si.  
Штриховкой отделены зоны,  
заполненные электронами от пустых

Квантование волнового вектора приводит к малому объему в  $\vec{k}$ -пространстве, содержащим одно разрешенное состояние,  $v_k = (2\pi)^3 / L^3$  и, так как объем зоны Бриллюэна  $V_{зб} = (2\pi)^3 / \Omega$ , число состояний в ней  $N_{сост} = V_{зб} / v_k = N$ . Каждое состояние по принципу Паули содержит 2 электрона. Отсюда следует, что нижняя простая подзона содержит  $2N$

электронов. Уровень  $\Gamma_{25'}$  трехкратно вырожден и содержит 6 электронов. При расщеплении на две подзоны (переходы  $\Gamma \rightarrow X$ ,  $\Gamma \rightarrow L$ ) верхняя подзона содержит  $4N$  электронов, а простая нижняя  $2N$  электронов. Таким образом, три верхних зоны заполнены полностью  $8N$  электронами кристалла и следующие верхние подзоны являются пустыми. Максимум валентных зон приходится на точку  $\Gamma$ , но минимум пустой зоны на промежуточную точку на линии  $\Gamma - X$ . Отсюда ширина запрещенной зоны кремния по определению равна  $E_g = E_{\min,c} - E_{\max,v} = 1,3 \text{ эВ}$ . Этот результат соответствует данным по оптическим спектрам Si, данным по исследованию циклотронного резонанса в этом полупроводнике и подтвержден теоретическими расчетами  $E(\vec{k})$  [7].

### 6.9. Скорость и ускорение электронов в кристаллах. Понятие об эффективной массе электронов

Рассмотрим движение электронов в металле. Из теории Зоммерфельда следует, что для свободных электронов в металле энергия электронов  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ . С другой стороны, рассматривая свободный электрон как частицу, имеем  $\vec{v} = \frac{\vec{P}}{m}$ , где  $\vec{P}$  – импульс электрона. Так как  $\vec{P} = \hbar \vec{k}$ , скорость электронов связана с их энергией  $E$ . Отсюда

$$\vec{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E \quad (6.9.1)$$

и является групповой скоростью электронных волн. Это определение скорости электронов обобщается на случай более сложных законов дисперсии  $E(\vec{k})$  в кристаллах [8]. Ускорение электронов возникает под действием внешней силы  $\vec{F}$  и по определению  $\vec{a} = \frac{d\vec{v}}{dt}$ . Найдем ускорение при произвольном законе дисперсии:

$$\vec{a} = \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{d}{dt} \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} \frac{dE}{dt}. \quad (6.9.2)$$

Здесь мы изменили последовательность дифференцирования так как оператор  $\nabla$  определяется частными производными по  $\vec{k}$ . Величина  $\frac{dE}{dt}$  является потребляемой мощностью под действием внешней силы  $\vec{F}$

и равна  $(\vec{F}\vec{v})$ ,  $\vec{F}\vec{v} = F_1v_1 + F_2v_2 + F_3v_3$ . Найдем зависимость компонент ускорения от компонент силы:

$$a_i = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} (F_1v_1 + F_2v_2 + F_3v_3) = \frac{1}{\hbar^2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial k_1 \partial k_1} F_1 + \frac{\partial^2 E}{\partial k_1 \partial k_2} F_2 + \frac{\partial^2 E}{\partial k_1 \partial k_3} F_3 \right). \quad (6.9.3)$$

Из формулы (6.9.3) видно, что между компонентами ускорения и силы имеет место тензорная связь и, учитывая закон Ньютона, получаем

$$a_i = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} F_j = m_{ij}^{-1} F_j. \quad (6.9.4)$$

где тензор  $m_{ij} = \hbar^2 / \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j}$  имеет размерность массы. Это так называемый *тензор эффективной массы* и определяется вторыми производными энергии по компонентам волнового вектора. Из (6.8.4) следует, что тензор симметричен относительно перестановки индексов,  $m_{ij} = m_{ji}$  и действителен. Путем преобразования координат тензор второго ранга может быть приведен к диагональному виду и в главной системе координат получим три главные значения тензора  $m_x$ ,  $m_y$  и  $m_z$ .

Обратимся к наиболее простым случаям определения эффективных масс. Допустим, что мы имеем в кристалле простую зону проводимости с минимумом  $E(\vec{k})$ , расположенным в точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна. При нагревании кристалла часть электронов будет переходить в пустую зону и заполнять ее нижние состояния. Разложим энергию в ряд по малым значениям  $\vec{k}$  в районе минимума

$$E(\vec{k}) = E(0) + \frac{\partial E}{\partial k_i}(0) k_i + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j}(0) k_i k_j + \dots \quad (6.9.5)$$

Так как  $E(\vec{k}) = E(-\vec{k})$ , то вторым слагаемым в ряду мы пренебрегаем и получаем квадратичную зависимость  $E(\vec{k})$ . Видно, что коэффициенты  $\frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j}(0)$  являются симметричным тензором второго и на основании (6.9.4)

связаны с тензором эффективной массы  $m_{ij}$ . Преобразуя квадратичную форму к главной системе координат, получаем следующий закон дисперсии –

$$E(\vec{k}) = E(0) + \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{k_x^2}{m_x} + \frac{k_y^2}{m_y} + \frac{k_z^2}{m_z} \right) \quad (6.9.6)$$

квадратичный анизотропный закон дисперсии. Эта формула пригодна для кристаллов всех сингоний для простых зон с минимумом при  $\vec{k} = 0$ . Для кристаллов низшей сингонии  $m_x \neq m_y \neq m_z$ ; для кристаллов средней сингонии, имеющих оси симметрии  $C_3, C_4$  и  $C_6 \parallel z$ ,  $m_x = m_y = m_{\perp}$ ,  $m_z \neq m_{\parallel} \neq m_{\perp}$  и закон дисперсии

$$E(\vec{k}) = E(0) + \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{k_x^2 + k_y^2}{m_{\perp}} + \frac{k_z^2}{m_{\parallel}} \right). \quad (6.9.7)$$

Наконец, для кристаллов кубической симметрии имеем  $m_x = m_y = m_z = m^*$  и

$$E(\vec{k}) = E(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}. \quad (6.9.8)$$

Если мы положим  $E(\vec{k}) = const$ , то как следует из формул (6.9.6 – 6.9.8) поверхности постоянной энергии представляют собой трехосный эллипсоид, сфероид и сферу для трех типов сингоний соответственно. В случае кубической сингонии имеем квадратичный изотропный закон дисперсии, но  $m^* \neq m$  и зависит от ширины зоны проводимости. Чем шире зона проводимости, тем круче парабола на ее дне и тем меньше  $m^*$ , что подтверждается экспериментом. Кроме того, при анализе различных явлений в кубических кристаллах, возникающих под действием внешних полей, мы можем пользоваться уравнениями, развитыми для свободных электронов, заменив в них  $m$  на  $m^*$ .

Минимум зоны проводимости в кристаллах может быть расположен вне точки  $\Gamma$ , либо в точках на границе зоны Бриллюэна, либо внутри зоны Бриллюэна на симметричных направлениях. К таким кристаллам принадлежат полупроводники  $Ge, Si, GaP$ . Например, как следует из строения зоны  $Si$ , минимум  $E(\vec{k})$  лежит на оси  $\Gamma \rightarrow X$ , группа волнового вектора в этой точке  $C_{4h}$ . Если ось  $C_4$  параллельна  $z$ , то в соответствии с формулой (6.8.7), закон дисперсии в окрестности этой точки

$$E(\vec{k}) = E(k_{0z}) + \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{k_x^2 + k_y^2}{m_{\perp}} + \frac{(k_z - k_{0z})^2}{m_{\parallel}} \right). \quad (6.9.9)$$

где  $k_{0z}$  – точка минимума  $E(\vec{k})$ . Таких точек в зоне Бриллюэна восемь (рис. 6.8).

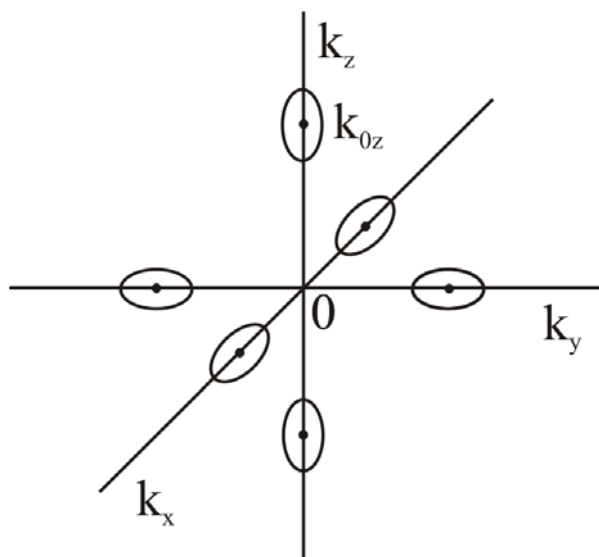


Рис. 6.8. Поверхности постоянной энергии в зоне проводимости кремния

Поверхности постоянной энергии в окрестности этих точек – сфероиды, вытянутые вдоль оси  $C_4$ . При заполнении зоны электроны равномерно заполняют дно восьми участков зоны проводимости (долин). При воздействии внешних полей возникают переходы электронов между долинами, что сказывается на особенностях электропроводности  $Si$ .

Для многих полупроводников максимум валентной зоны приходится на точку  $\Gamma$ . Допустим, что зона простая. Тогда закон дисперсии в окрестности этой точки

$$E(\vec{k}) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_v}. \quad (6.9.10)$$

Знак «-» здесь означает, что эффективная масса электронов в районе максимума отрицательна. При  $T \neq 0^\circ K$  часть электронов покидает верх валентной зоны и переходит в зону проводимости и на верху зоны возникают состояния, пустые от электронов. При приложении внешнего поля из-за потребляемой мощности внешнего поля нижележащие электроны переходят на пустые состояния и их энергия увеличивается. Однако, переходы сопровождаются не ускорением, а замедлением электронов, так как при  $\vec{k} = 0$  скорость электронов  $\vec{v} = 0$ . В то же время пустые состояния (дырки) переходят на более низкие состояния по шкале энергии и ускоряются. Кристалл, в котором валентная зона полностью заполнена электронами, в целом нейтрален. Переход электронов в зону проводимости означает появление в ней отрицательного заряда и, соответственно положительного заряда в валентной зоне. При этом возникает пространственное разделение зарядов. Отсюда следует, что пустые состояния, дырки ведут себя как квазичастицы с зарядом  $+e$  и из-

за их ускорения имеют положительную эффективную массу  $m_h = -m_v$ . При этом энергия дырок отсчитывается вниз по шкале энергии. Дырки как квазичастицы с положительным зарядом и массой впервые обнаружены при измерении эффекта Холла в полупроводниках.

В кубических кристаллах состояния в точке  $\Gamma$  трехкратно вырождены и при увеличении волнового вектора образуются подзоны легких и тяжелых дырок. Закон дисперсии в подзонах усложняется [6]

$$E_{1,2} = \frac{\hbar^2}{2m} \left\{ Ak^2 \pm \left[ B^2 k^4 + C^2 (k_x^2 k_y^2 + k_x^2 k_z^2 + k_y^2 k_z^2) \right]^{\frac{1}{2}} \right\}. \quad (6.9.11)$$

где  $A, B$  и  $C$  – безразмерные константы, различные для разных кристаллов. Знак «+» перед корнем соответствует подзоне легких дырок, «-» – подзоне тяжелых дырок. Их эффективные массы определяются уравнениями

$$\begin{aligned} \frac{m}{m_{he}} &= A + \left( B^2 + \frac{C^2}{6} \right)^{\frac{1}{2}}, \\ \frac{m}{m_{hh}} &= A - \left( B^2 + \frac{C^2}{6} \right)^{\frac{1}{2}}, \end{aligned} \quad (6.9.12)$$

где  $m_{he}$  и  $m_{hh}$  – массы легких и тяжелых дырок.

До сих пор при анализе электронных спектров кристаллов мы руководствовались приближением почти свободных электронов, по которому волновая функция Блоха представляет собой линейную комбинацию плоских электронных волн

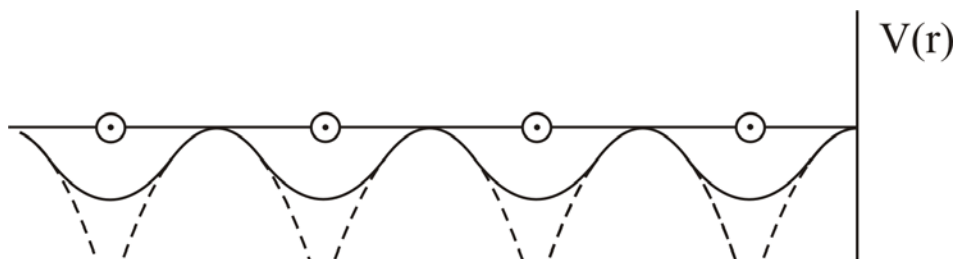
$$\varphi(\vec{r}) = \sum_h u_h e^{i(\vec{k} + 2\pi\vec{b}_h)\vec{r}}, \quad (6.9.13)$$

а Фурье компоненты периодического потенциала  $V_g \ll E$ . Приближение почти свободных электронов в сочетании с выводами теории групп предсказывает строение электронных спектров в виде разрешенных энергетических зон, разделенных запрещенными промежутками, некоторые особенности закона дисперсии  $E(\vec{k})$  и, по-видимому, пригодны для анализа электронного спектра металлов. Однако выводы из этого приближения носят качественный характер, особенно для полупроводников и диэлектриков, и не учитывает особенности электронного спектра атомов, из которых формируется кристалл. Указанное приближение дает сглаженный периодический потенциал во всем пространстве. Однако вблизи атомов валентные

электроны испытывают кулоновское взаимодействие с ионными островами и потенциальная энергия взаимодействия

$$V(r) = -\frac{ze^2}{r}, \quad (6.9.14)$$

где  $z$  – заряд ионного острова.



*Рис. 6.9. Периодический потенциал. Сплошная кривая – сглаженный потенциал по модели почти свободных электронов, пунктирная – потенциал в виде набора кулоновских потенциальных ям*

Поясним, к чему приводит учет потенциала типа (6.9.14) в периодической структуре кристалла на рис. 6.9. Здесь приведен сглаженный потенциал, вытекающий из модели почти свободных электронов, и потенциал в виде периодического набора кулоновских ям типа (6.9.14). Сопоставление этих потенциалов указывает на сильное отклонение потенциалов двух видов в окрестности ионного острова и на необходимость создания более усовершенствованных методов расчета электронного спектра кристаллов. Более того в районе ионных островов изменяется волновая функция электронов. Она не может быть представлена в виде суммы плоских волн, как в формуле (6.9.13), а должна учитывать атомные волновые функции, вытекающие из уравнения Шредингера для изолированных атомов. Такие методы были разработаны физиками, специалистами по теории твердого тела. К этим усовершенствованным методам относятся следующие: метод ячеек, метод присоединенных плоских волн (ППВ), метод ортогонализированных плоских волн (ОПВ), метод псевдопотенциала и др. Ряд этих методов имеет характер полуэмпирических методов расчета электронных спектров конкретных кристаллов. Например, при расчете закона дисперсии  $E(\vec{k})$  в зонах учитывают найденные на экспериментах такие величины как ширина запрещенной зоны  $E_g$ , эффективные массы электронов и дырок. Детальное изложение наиболее распространенных методов приведено в ряде книг по квантовой теории твердого тела [2, 5, 9, 10]. Следует также сказать, что для кристаллов, состоящих из одинаковых

атомов (*C*, *Si*, *Ge* и др.) и для кристаллов бинарных соединений (щелочно-галогидные кристаллы, кристаллы III-V и II-VI соединений) изложенные методы дают удовлетворительные результаты по закону дисперсии  $E(\vec{k})$  в валентной зоне и зоне проводимости и в настоящее время успешно используется для интерпретации многих физических свойств кристаллов.

Далее мы остановимся на методах, отличающихся от метода почти свободных электронов и часто используемых при вычислении закона дисперсии в зонах.

### 6.10. $\vec{k}\vec{p}$ -метод расчета уровней энергии в полупроводниках

Сущность  $\vec{k}\vec{p}$ -метода заключается в вычислении закона дисперсии заданной зоны с номером  $n$ , если известны уровни энергии и волновые функции в определенной точке  $k$ -пространства в соседних зонах с номерами  $n'$ . Предположим, что точка расположена в центре зоны Бриллюэна, т. е. при  $\vec{k} = 0$ . В этом случае для вычисления уровней энергии в окрестности точки  $\vec{k} = 0$  в зоне  $n$  мы можем воспользоваться уравнением для периодической функции  $u_{n,\vec{k}}$  (формула (6.7.1))

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta u_{n,\vec{k}} - \frac{\hbar^2}{m}i\vec{k}\nabla u_{n,\vec{k}} + \left[ \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V(\vec{r}) - E_n(\vec{k}) \right] u_{n,\vec{k}} = 0. \quad (6.10.1)$$

Допустим, что нас интересует закон дисперсии при малых  $\vec{k}$  в окрестности точки  $\vec{k} = 0$ . Запишем оператор Гамильтона в (6.9.1) в виде двух слагаемых

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1, \quad (6.10.2)$$

$$\text{где } \hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r}') \text{ и } \hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m}i\vec{k}\nabla + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (6.10.3)$$

Так как при  $\vec{k} = 0$   $\hat{H}_1 = 0$ , то при малых  $\vec{k}$   $\hat{H}_1 \ll \hat{H}_0$ .

Пусть нам известны уровни энергии  $E_{n'}(0)$  и волновые функции  $u_{n',0}$  при решении уравнения с оператором  $\hat{H}_0$ . При малых  $\vec{k}$  для вычисления энергии  $E_n(\vec{k})$  и  $u_{n,k}$  мы можем воспользоваться квантовой теорией возмущений, т. е. находить волновую функцию  $u_{n,\vec{k}}$  в виде линейной комбинации

$$u_{n,\vec{k}} = \sum_{n'} c_{nn'} u_{n',0}. \quad (6.10.4)$$

Подставим  $u_{n,\vec{k}}$  в уравнение (6.10.1) и умножим на комплексно сопряженную функцию  $u_{n',0}^*$  и проинтегрируем. В итоге мы получаем следующее уравнение для коэффициента  $c_{nn'}$ ,

$$\sum_{n'} c_{nn'} \left\{ -\frac{\hbar^2 i \vec{k}}{m} \langle u_{n',0} | \nabla | u_{n,0} \rangle + \left[ \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E_n(\vec{k}) + E_{n'}(0) \right] \delta_{nn'} \right\} = 0. \quad (6.10.5)$$

Здесь мы учли ортонормированность функции  $\langle u_{n',0} | u_{n,0} \rangle = \delta_{nn'}$ . Так как оператор импульса  $\hat{p} = -i\hbar \nabla$ , то уравнение (6.10.5) можно переписать через матричный элемент оператора импульса:

$$\sum_{n'} c_{nn'} \left\{ \frac{\hbar}{m} (\vec{k} \vec{p}_{nn'}) + \left[ \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E_n(\vec{k}) + E_{n'}(0) \right] \delta_{nn'} \right\} = 0. \quad (6.10.6)$$

Нетривиальное решение этой системы однородных алгебраических уравнений относительно  $c_{nn'}$  имеет место, если детерминант

$$\left| \left[ \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E_n(\vec{k}) \right] \delta_{nn'} + E_{n'}(0) \right| \delta_{nn'} + \frac{\hbar}{m} (\vec{k} \vec{p}_{nn'}) = 0. \quad (6.10.7)$$

Отсюда, на основании квантовой теории возмущения следует, что искомое значение  $E_n(\vec{k})$  равно

$$E_n(\vec{k}) = E_n(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar}{m} \vec{k} \vec{p}_{nn} + \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{n' \neq n} \frac{(\vec{k} \vec{p}_{nn'}) (\vec{k} \vec{p}_{n'n})}{E_n(0) - E_{n'}(0)}. \quad (6.10.8)$$

Распишем скалярное произведение  $\vec{k} \vec{p}_{nn'}$  по компонентам и учтем, что  $\vec{p}_{nn'} = \vec{p}_{n'n}^*$ . В результате имеем

$$E_n(\vec{k}) = E_n(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar}{m} \vec{k} \vec{p}_{nn} + \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{n' \neq n} \frac{(k_i p_{nn'}^i) (k_j p_{n'n}^{*j})}{E_n(0) - E_{n'}(0)}. \quad (6.10.9)$$

Формулой (6.10.9) можно воспользоваться для вычисления эффективной массы электрона в  $n$ -зоне, так как по определению тензор

эффективной массы  $m_{ij,n}$  равен  $\hbar^2 / \frac{\partial^2 E_n(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j}$ . После нахождения второй производной  $E_n(\vec{k})$  имеем

$$\frac{1}{m_{ij,n}} = \frac{1}{m} \delta_{ij} + \frac{1}{m^2} \sum_{n'} \frac{p_{nn'}^j p_{nn'}^{*i} + p_{nn'}^i p_{nn'}^{*j}}{E_n(0) - E_{n'}(0)}. \quad (6.10.10)$$

Так как тензор симметричен относительно перестановки координат, приведем его к диагональной форме в главной системе координат, где  $i = x, y, z$

$$\frac{1}{m_{i,n}} = \frac{1}{m} + \frac{2}{m^2} \sum_{n'} \frac{|p_{nn'}^i|^2}{E_n(0) - E_{n'}(0)}. \quad (6.10.11)$$

Перейдем к наиболее простой модели двух зон для кубических кристаллов с экстремумами  $c$  и  $v$ -зоны в точке  $\Gamma$ . Введем величину, имеющую размерность энергии:  $E_p = \frac{2}{m} |p_{1,2}|^2$ . Пусть  $E_g$  – ширина запрещенной зоны. В этом случае при  $n=1$  ( $c$ -зона) и  $n=2$  ( $v$ -зона). Имеет следующие значения эффективных масс в двух зонах

$$\frac{1}{m_c} = \frac{1}{m} \left( 1 + \frac{E_p}{E_g} \right) \text{ и } \frac{1}{m_v} = \frac{1}{m} \left( 1 - \frac{E_p}{E_g} \right). \quad (6.10.12)$$

Из формул (6.2.12) следует, что в зоне проводимости мы имеем положительную массу электрона и  $m_c < m$ , напротив в валентной зоне при  $E_p > E_g$  эффективная масса отрицательна, что соответствует закону дисперсии в валентной зоне для большинства полупроводников (максимум  $v$ -зоны в точке  $\Gamma$ ). Формулу (6.2.11) можно применить для анизотропных кристаллов, где  $m_i \neq m_j$ ,  $E_{p_i} \neq E_{p_j}$  а также для вычисления эффективной массы  $m_j$  для полупроводников, в которых возникает расщепление уровней из-за спин-орбитального взаимодействия. В полупроводниках, где минимум  $c$ -зоны приходится в точке  $\vec{k}_0 \neq 0$  система уравнений должна быть пересмотрена с заменой  $\vec{k}$  на  $\vec{k} - \vec{k}_0$  и с учетом группы волнового вектора в точке  $\vec{k}_0$ .

При учете спин-орбитального расщепления формулы (6.10.12) преобразуются и

$$\frac{m}{m_c} - 1 = \frac{E_p}{3} \left( \frac{2}{E_g} + \frac{1}{E_g + \Delta_{so}} \right), \quad (6.10.13)$$

где  $\Delta_{so}$  – энергия спин-орбитального расщепления. Эта формула была использована для вычисления эффективной массы в зоне проводимости для полупроводников с кристаллической решеткой типа сфалерита [6]. Большинство полупроводников III-V и II-VI соединений являются прямозонными с экстремумами  $c$ - и  $v$ -зон в точке  $\Gamma$  и  $c$ -зона является простой. Обнаружено [11], что для III-V соединений формула (6.10.13) дает удовлетворительные результаты, если неизвестную энергию  $E_p$  положить равной 20 эВ. Однако наши расчеты показывают, что для II-VI соединений следует уменьшить  $E_p$  от 15 эВ для  $CdTe$  до 6 эВ для  $ZnS$ , чтобы получить согласие найденных значений  $m_c/m$  с данными эксперимента. Очевидно, что для более точного определения  $m_c/m$  следует учесть строение зон в этих полупроводниках и расширить число слагаемых в формуле (6.2.11) с учетом большего числа  $E_n(0)$ , а также использовать данные оптических измерений (см.гл. VII)

### 6.11. Метод сильной связи

В отличие от метода почти свободных электронов, где мы предполагали малую амплитуду периодического потенциала по сравнению с энергией электронов в кристалле, метод сильной связи основан на предположении сильной кулоновской связи электронов с атомами в кристалле по сравнению с потенциальной энергией взаимодействия между соседними атомами [9, 10].

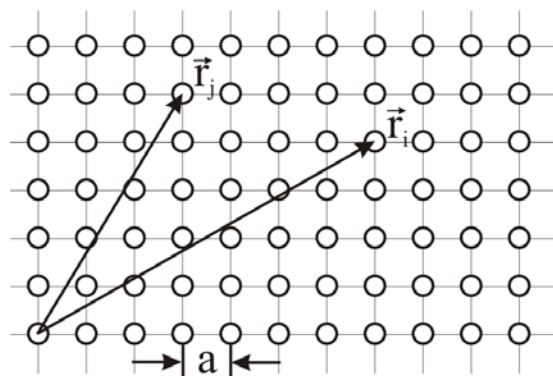


Рис 6.10. Сечение простой кубической решетки плоскостью (100).

$\vec{r}_i$  и  $\vec{r}_j$  – вектора решетки, проведенные в узлы  $i$  и  $j$ ,  $a$  – период решетки

Проведем анализ этого метода на примере простой кубической решетки (рис. 6.10). Пусть все атомы одинаковы и расположены в узлах решетки. Положение каждого атома  $i$  задается вектором решетки. Если атомы не взаимодействуют между собой, то уровни энергии каждого  $i$ -го атома находятся с помощью уравнения Шредингера

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\vec{r}} + V_a(\vec{r} - \vec{r}_i) \right] \varphi_a(\vec{r} - \vec{r}_i) = E_a \varphi_a(\vec{r} - \vec{r}_i), \quad (6.11.1)$$

где  $V_a(\vec{r} - \vec{r}_i)$  – самосогласованный потенциал, потенциальная энергия  $i$ -атома,  $\varphi_a(\vec{r} - \vec{r}_i)$  – атомная волновая функция в  $i$ -узле,  $E_a$  – собственное значение энергии. Для совокупности  $N$  атомов в решетке мы получаем  $N$ -кратное вырождение уровня с энергией  $E_a$ . Покажем, что при взаимодействии между атомами вырождение снимается и каждый уровень распадается на зону разрешенных значений. Запишем уравнение Шредингера с учетом межатомного взаимодействия

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\vec{r}} + V(\vec{r}) \right] \varphi(\vec{r}) = E \varphi(\vec{r}), \quad (6.11.2)$$

где положим периодический потенциал  $V(\vec{r}) = \sum_i V_a(\vec{r} - \vec{r}_i)$  и волновую функцию электрона в кристалле в виде линейной комбинации атомных функций

$$\varphi(\vec{r}) = \sum_i c_i \varphi_a(\vec{r} - \vec{r}_i), \quad (6.11.3)$$

где сумма берется по  $N$  атомам в решетке. Потребуем, чтобы функция  $\varphi(\vec{r})$  являлась функцией Блоха. В этом случае все коэффициенты  $c_i$  достаточно заменить на  $e^{i\vec{k}\vec{r}_i}$ . Легко показать, что при этой замене  $\varphi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u(\vec{r})$ , где  $u(\vec{r})$  – периодическая функция. Собственное значение энергии кристалла мы найдем, умножив обе части уравнения на  $\varphi^*(\vec{r})$ , и после интегрирования по всему пространству имеем

$$E = \frac{\langle \varphi(\vec{r}) | \hat{H} | \varphi(\vec{r}) \rangle}{\langle \varphi(\vec{r}) | \varphi(\vec{r}) \rangle}. \quad (6.11.4)$$

Найдем интеграл  $\langle \varphi(\vec{r}) | \varphi(\vec{r}) \rangle$ :

$$\langle \varphi(\vec{r}) | \varphi(\vec{r}) \rangle = \sum_j \sum_i e^{i\vec{k}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \langle \varphi_a(\vec{r} - \vec{r}_j) | \varphi_a(\vec{r} - \vec{r}_i) \rangle = \sum_j \sum_i e^{i\vec{k}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} S_{ij}, \quad (6.11.5)$$

где интегралы  $S_{ij} = \langle \varphi_a(\vec{r} - \vec{r}_j) | \varphi_a(\vec{r} - \vec{r}_i) \rangle$  называются *интегралами перекрытия атомных волновых функций в кристалле*. Рассмотрим их свойства.

Так как атомные волновые функции нормированы, то  $S_{ii} = 1$ . Если  $i \neq j$ , то  $S_{ij} < 1$  и уменьшаются по мере удаления взаимодействующих атомов друг от друга. Из-за периодичности решетки  $S_{ij}$  зависит только от разности  $i - j$ ,  $S_{ij} \equiv S_{i-j}$ . Заменяв разность индексов на индекс  $h$ , интеграл (6.11.5) преобразуется к виду

$$\langle \varphi(\vec{r}) | \varphi(\vec{r}) \rangle = N \sum_h e^{i\vec{k}\vec{r}_h} S_{0h}, \quad (6.11.6)$$

где начало координат фиксируется в одном из узлов решетки. Проведем сходный анализ числителя в формуле (6.11.4)

$$\begin{aligned} \langle \varphi(\vec{r}) | \hat{H} | \varphi(\vec{r}) \rangle &= \langle \varphi(\vec{r}) | \hat{H} + \hat{H}_a - \hat{H}_a | \varphi(\vec{r}) \rangle = \\ &= \langle \varphi(\vec{r}) | \hat{H} - \hat{H}_a | \varphi(\vec{r}) \rangle + \langle \varphi(\vec{r}) | \hat{H}_a | \varphi(\vec{r}) \rangle. \end{aligned} \quad (6.11.7)$$

Путем представленного преобразования интеграл разбивается на два. Исследуем сперва второй интеграл

$$\begin{aligned} \langle \varphi(\vec{r}) | \hat{H}_a | \varphi(\vec{r}) \rangle &= \sum_i \sum_j e^{i\vec{k}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \langle \varphi_a(\vec{r} - \vec{r}_j) | \hat{H}_a | \varphi_a(\vec{r} - \vec{r}_i) \rangle = \\ &= E_a \sum_i \sum_j e^{i\vec{k}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \langle \varphi_a(\vec{r} - \vec{r}_j) | \varphi_a(\vec{r} - \vec{r}_i) \rangle = NE_a \sum_h e^{i\vec{k}\vec{r}_h} S_{0h}. \end{aligned} \quad (6.11.8)$$

При получении окончательного результата мы учли уравнение (6.11.1) для вычисления уровня энергии в атоме  $E_a$  и формулу (6.11.4). В первом интеграле в формуле (6.11.7) исключается оператор кинетической

энергии  $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\vec{r}}$  и интеграл сводится к следующему

$$\begin{aligned} \langle \varphi(\vec{r}) | V(\vec{r}) - V_a(\vec{r}) | \varphi(\vec{r}) \rangle &= \sum_i \sum_j e^{i\vec{k}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \langle \varphi_a(\vec{r} - \vec{r}_j) | V(\vec{r}) - V_a(\vec{r}) | \varphi_a(\vec{r} - \vec{r}_i) \rangle = \\ &= \sum_i \sum_j e^{i\vec{k}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} V_{ij} = N \sum_h e^{i\vec{k}\vec{r}_h} V_{0h}. \end{aligned} \quad (6.11.9)$$

Здесь мы ввели так называемые *резонансные интегралы*  $V_{0h}$ , называемые иногда также *интегралами перекрытия*

$$V_{0h} = \langle \varphi_a(\vec{r} - \vec{r}_j) | V(\vec{r}) - V_a(\vec{r}) | \varphi_a(\vec{r} - \vec{r}_i) \rangle. \quad (6.11.10)$$

Подставляя результаты вычисления в формулу для  $E$  (6.11.4) получаем

$$E = E_a + \frac{\sum_h e^{i\vec{k}\vec{r}_h} V_{0h}}{\sum_h e^{i\vec{k}\vec{r}_h} S_{0h}}. \quad (6.11.11)$$

Из уравнения (6.11.11) видно, что энергия электронов в кристалле зависит от волнового вектора электрона  $\vec{k}$ , то есть энергетический уровень атома превращается в кристаллах в разрешенную зону, ширина которых зависит от интегралов  $S_{0h}$  и  $V_{0h}$ . Найдем уровни в простой кубической решетке при следующих, достаточно разумных упрощениях: 1.  $S_{0h} \ll S_{00} = 1$ ; 2. Выделим первое слагаемое в числителе  $V_{00}$ . Как следует из формулы (6.11.10)  $V_{00} < 0$ ,  $V_{00} = -C$ , и  $C$  – кулоновский интеграл. 3. Будем считать, что атомный уровень простой и его волновая  $s$ -функция с  $l = 0$ . 4. Наибольшую роль в образовании  $S$ -зоны играет резонансный интеграл  $V_{01}$  так как при этом перекрытие атомных волновых функций в подинтегральном выражении наибольшее и  $(V_{0s}) \gg |V_{0h}|$ , где  $h > 1$ . При указанных упрощениях формула (6.11.11) значительно упрощается и приобретает вид

$$E(\vec{k}) = E_a - C - |V_{0s}| \sum_i e^{i\vec{k}\vec{r}_i}, \quad (6.11.12)$$

где  $\vec{r}_i$  – векторы решетки, проведенные в шесть соседних атомов с координатами  $(\pm a, 0, 0)$ ,  $(0, \pm a, 0)$  и  $(0, 0, \pm a)$ . Их подстановка в формулу приводит к следующему закону дисперсии в  $S$ -зоне

$$E(\vec{k}) = E_a - C - 2|V_{0s}|(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a). \quad (6.11.13)$$

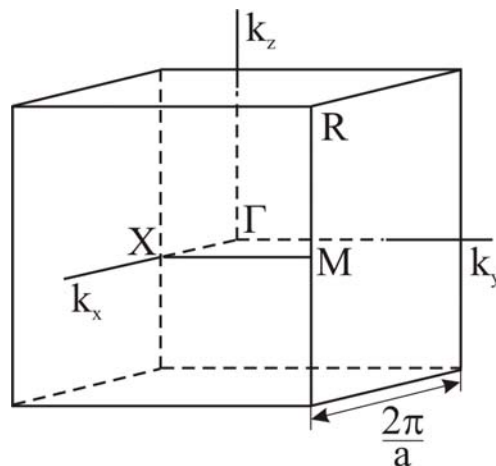


Рис. 6.11. Зона Бриллюэна простой кубической решетки

Представляет интерес анализ закона дисперсии в пределах первой зоны Бриллюэна. Отметим наиболее симметричные точки в зоне:  $\Gamma(0,0,0)$ ,  $X(\pi/a,0,0)$ ,  $M(\pi/a,\pi/a,0)$  и  $R(\pi/2,\pi/2,\pi/2)$  и построим зависимость  $E(\vec{k})$  по направлениям  $\Gamma \rightarrow X$ ,  $X \rightarrow M$  и  $M \rightarrow R$ . В точке  $E(\Gamma) = E_a - C - 6|V_{0s}|$  и в окрестности этой точки  $k_i a \ll 1$  получаем квадратичный изотропный закон дисперсии

$$E(\vec{k}) = E(\Gamma) + |V_{0s}| a^2 k^2 = E(\Gamma) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}, \quad (6.11.14)$$

где  $m^*$  – эффективная масса электронов  $\perp$  равна

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2|V_{0s}(a)|a^2}. \quad (6.11.15)$$

Масса  $m^*$  зависит от расстояния между соседними атомами. Интеграл  $V_{0s}$ , как видно из формулы и (6.10.10), зависит от перекрытия волновых функций  $s$ -электронов и пропорционален  $e^{-\frac{a}{a_0}}$ . С ростом  $a|V_{0s}|$  экспоненциально убывает, что определяет возрастание  $m^*$  по мере всестороннего расширения кристалла.

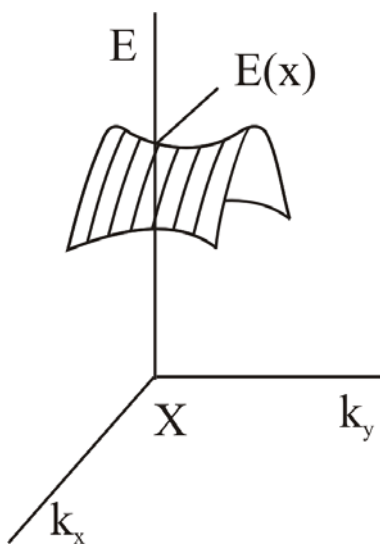
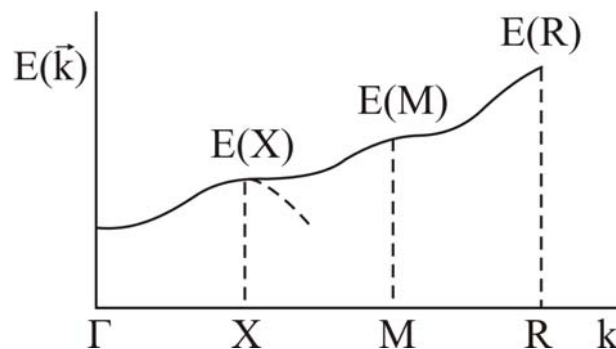


Рис. 6.12. Зависимость энергии  $E(k_x, k_y)$  в окрестности точки  $X$  – седловая точка первого типа

В точке  $X$  энергия  $E(X) = E_a - C - 2|V_{0s}|$ ,  $E(X) > E(\Gamma)$ . В окрестности точки  $X$   $E(\vec{k})$  в направлении  $k_x$  имеет максимальную величину в  $X$ , но в направлении осей  $k_y$  и  $k_z$  энергия возрастает по мере удаления от этой точки. Если построить зависимость  $E(\vec{k})$  в окрестности  $X$  в зависимости от  $k_x, k_y$ , то мы замечаем, что зависимость  $E(k_x, k_y)$  имеет вид седла (рис. 6.12).

Поверхность постоянной энергии в районе точки  $X$  имеет вид однополостного гиперболоида. Точка, в районе которой  $E(\vec{k})$  имеет два минимума в двух ортогональных направлениях  $(k_y, k_z)$  и один максимум в направлении  $k_x$ , называется *седловой точкой первого типа*.

В точке  $M$   $E(M) = E_a - C + 2|V_{0s}|$ . В окрестности этой точки имеются два максимума в направлении  $(k_x, k_y)$  и один минимум вдоль оси  $k_z$ . Здесь также в ее окрестности  $E(\vec{k})$  имеет вид седла и получаем седловую точку второго типа. Наконец, в точке  $R$   $E(R) = E_a - C + 6|V_{0s}|$ , в ее окрестности  $E(\vec{k})$  имеет вид параболы с вершиной при  $E(R)$ . Эффективная масса электрона в районе точки  $R$  имеет отрицательный знак. Чтобы иметь представление о зависимости  $E(\vec{k})$  во всей  $S$ -зоне, построим  $E(\vec{k})$  в направлениях  $\Gamma \rightarrow X$ ,  $X \rightarrow M$ ,  $M \rightarrow R$ .



*Рис. 6.13. Закон дисперсии в  $S$ -зоне простой кубической решетки в направлениях  $\Gamma \rightarrow X$ ,  $X \rightarrow M$  и  $M \rightarrow R$ . Вертикальные штрихи – границы первой зоны Бриллюэна. Штриховая кривая – переход во вторую ЗБ в направление  $\Gamma \rightarrow X$*

Из рис. 6.13 видно, что минимум зоны расположен в центре зоны Бриллюэна и максимум в восьми точках  $R$ , лежащих на пересечении ребер зоны Бриллюэна. Скорость электронов обращается в ноль на границах зоны Бриллюэна и максимальна в точках перегиба внутри зоны. Ширина зоны зависит от интеграла  $V_{0s}(a)$  и равна

$$\Delta E = 12|V_{0s}(a)|. \quad (6.11.16)$$

Мы провели анализ для  $E(\vec{k})$  для наиболее простого случая: простая кубическая решетка, атомные  $s$ -волновые функции, учет резонансных интегралов  $V_{0s}$  для ближайших соседей в решетке. Для других простых решеток кубической системы (решетка Бравэ, ГЦК и ОЦК) расчет  $E(\vec{k})$  приведет к иному по сравнению с формулой (6.11.13) закону дисперсии. Например, для ГЦК решетки следует учесть координаты ближайших

атомов, лежащих на гранях, число ближайших атомов, зависимость  $E(\vec{k})$  усложняется и найденную  $s$ -зону следует анализировать в пределах зоны Бриллюэна, представляющий собою четырнадцатигранник (рис. 4.6).

Когда зона формируется на трехкратно вырожденных  $p$ -уровнях, которым соответствуют волновые функции (атомные орбитали)  $xf(r)$ ,  $yf(r)$  и  $zf(r)$ , при расчете  $E(\vec{k})$  в наиболее симметричных точках зоны Бриллюэна следует заменить формулу (6.11.3) на

$$\varphi(\vec{r}) = \sum_{m=1}^3 C_m \sum_i e^{i\vec{k}\vec{r}_i} \varphi_m(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (6.11.17)$$

где индекс  $m$  перебирает атомные  $p$ -орбитали, учесть их симметрию и после подстановки в уравнение (6.11.17) решить систему трех уравнений для нахождения коэффициентов  $C_m$ . Решение этих уравнений приводит к секулярному уравнению для нахождения  $E(\vec{k})$ .

*Используя метод сильной связи можно сделать следующие качественные выводы о строении энергетических зон в твердых телах.*

1. Атомы имеют дискретный набор уровней и их спектр линейчатый характер. Мы можем выделить уровни, заполненные электронами и пустые уровни, заполнение которых происходит при внешних воздействиях. В атомах выделяют уровни на их внешних оболочках, заполненные валентными электронами. Валентные электроны имеют наибольшие радиусы волновых функций, по сравнению с электронами на внутренних оболочках и поэтому резонансные интегралы  $V_{0h}$  и интегралы перекрытия  $S_{0h}$  имеют наибольшие значения по сравнению с таковыми для электронов на внутренних оболочках. Как следствие, в кристаллах достаточно широкие заполненные зоны формируются валентными электронами, а зоны проводимости – на пустых уровнях.
2. Если внешняя оболочка атомов содержит  $ns$ -электроны ( $l=0$ ),  $n$ -главное квантовое число, то в кристаллах образуется  $S$ -зона, содержащая  $N$  состояний по числу атомов в кристалле. В кристаллах с простой элементарной ячейкой заполненная зона должна содержать  $N_{эл} = 2N_{сост}$ . Если валентные электроны в атомах  $np(l=1)$  или  $nd(l=2)$ , то уровень  $(2l+1)$  раз вырожден и кристалл будет содержать  $(2l+1)N$  состояний. В этом случае для нахождения уровней энергии в валентной зоне следует использовать волновую функцию (6.11.17) и для нахождения уровней энергии в кристалле решается система из  $(2l+1)$  уравнений. Используемый метод является обобщенным методом

сильной связи и называется методом *линейной комбинации атомных орбиталей*: метод ЛКАО [10, 12].

3. Метод сильной связи позволяет различать заполнение зон металлов в металлах, с одной стороны, и в диэлектриках и полупроводниках с другой. Поясним это различие на примере щелочных металлов. Атом  $Na$  имеет незаполненную  $3s$  оболочку. Из  $3s$  уровня в кристалле образуется  $3s$ -зона. Эта зона при ее заполнении должна содержать  $2N$  электронов. Но каждый атом поставляет в кристалл один электрон, т. е.  $3s$ -зона заполняется на половину (рис. 6.14). Частичная заполненность зон в металлах объясняет их многие физические свойства и, в частности, высокую электропроводность и отражательную способность.

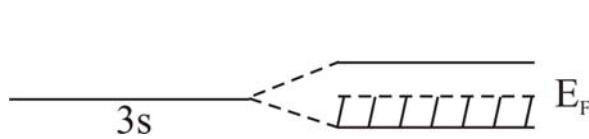


Рис. 6.14. Происхождение  $s$ -зоны проводимости в щелочных металлах на примере  $Na$

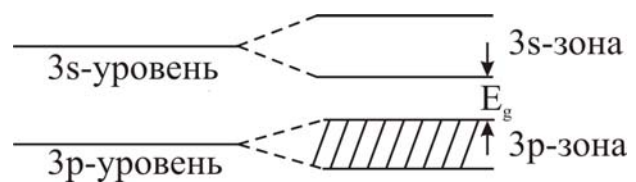
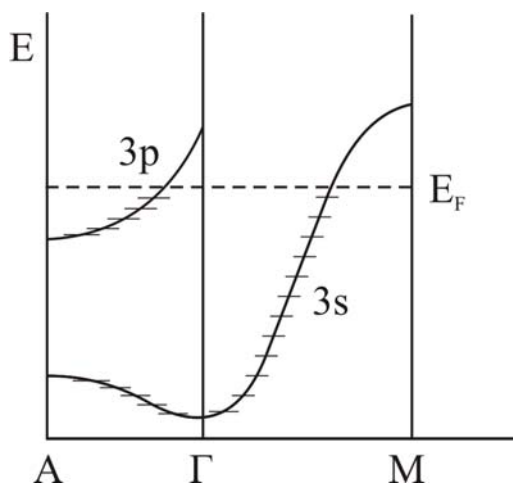


Рис. 6.15. Формирование  $3s$ -зоны проводимости и  $3p$ -валентной зоны из  $3s$  уровня иона  $Na^+$  и  $3p$  уровня  $Cl^-$

Рассмотрим в качестве диэлектрика ионный кристалл  $NaCl$ . В кристалле  $Na^+$  содержат пустую  $3s$  оболочку, а ионы  $Cl^-$  полностью заполненную  $3p^6$  оболочку. Из  $3p$  уровня образуется полностью заполненная  $6N$  электронами  $3p$ -зона, а из пустого  $3s$  уровня пустая  $3s$ -зона. Зоны разделены запрещенным промежутком ( $E_g \approx 6\text{эВ}$ ), что определяет многие физические свойства  $NaCl$ , и в частности широкую область прозрачности кристаллов и крайне низкую электронную проводимость.

4. Некоторые атомы металлов имеют полностью заполненную внешнюю оболочку. К ним принадлежат щелочноземельные элементы ( $Be, Mg, Ca$ ), олово и др. Казалось бы они должны вести себя как диэлектрики. Например, атом магния имеет  $3s^2$  оболочку и пустую  $3p$ -оболочку. Однако в металлическом  $Mg$  имеет место перекрытие  $3s$  и  $3p$  зон. Кристаллы  $Mg$  имеют гексагональную плотноупакованную решетку и зона Бриллюэна имеет вид гексагональной призмы с двумя гексагональными и шестью боковыми гранями. Нижняя  $3s$ -зона имеет максимум в точке  $M$  зоны Бриллюэна, а  $3p$ -зона – минимум в точке  $A$ . Расчет показывает, что  $E_M$  в  $3s$ -зоне выше, чем  $E_A$  в  $3p$ -зоне

(рис. 6.16). Поэтому часть электронов из верха  $3s$ -зоны перетекает на дно  $3p$ -зоны. При этом процессе в  $3p$ -зоне образуются электроны, концентрация  $n$  которых равна концентрации дырок  $p$  в  $3s$ -зоне,  $n = p$ . Смешанная в магнии электронно-дырочная проводимость была обнаружена при исследовании гальвано-магнитных явлений.



*Рис. 6.16. Перекрывание валентной  $3s$  зоны с  $3p$  зоной в магнии. Поперечными штрихами отмечены заполненные состояния электронами в зонах*

### **6.12. Плотность состояний в разрешенных зонах и заполнение зон электронами**

Разрешенная зона энергии в кристаллах состоит из набора близко лежащих уровней, образующих квазинепрерывный спектр электронов. Под плотностью состояний в зоне подразумевается число разрешенных состояний, приходящихся на единичный интервал энергии:

$$g(E) = \frac{dN_{\text{сост}}}{dE}. \quad (6.12.1)$$

Для выяснения зависимости  $g(E)$  от  $E$  вычислим ее для простой зоны проводимости в кубических кристаллах, имеющей минимум в точке  $\Gamma$ . Закон дисперсии в окрестности минимума имеет вид квадратичного изотропного закона:

$$E(\vec{k}) = E_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}, \quad (6.12.2)$$

где энергия  $E_0$  отсчитывается от верха валентной зоны в точке  $\Gamma$ ,  $m_e$  – эффективная масса электронов на дне зоны. Построим зависимость  $E_n(\vec{k}) = \text{const}$  и  $E + dE = \text{const}$  в  $\vec{k}$ -пространстве (рис. 6.17).

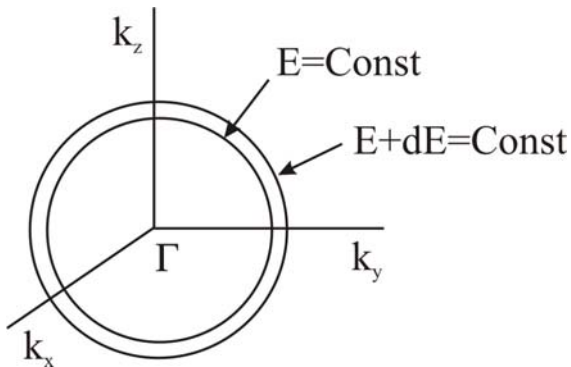


Рис. 6.17. Поверхности постоянной энергии при квадратичном изотропном законе дисперсии

Поверхности постоянных энергий имеют вид концентрических сфер и объем кольца между сферами  $\Delta V = 4\pi k^2 dk$ . Как показано ранее, объем приходящийся на одно разрешенное состояние  $\nu_k = (2\pi)^3 / L^3$  ( $L^3$  – объем кристалла). Выразим  $\Delta V$  через энергию  $E$  (6.11.2) и поделим на  $\nu_k$  и найдем плотность состояний:

$$g(E) = \frac{L^3}{4\pi^2} \left( \frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_0)^{1/2}. \quad (6.12.3)$$

Из формулы (6.12.3) видно, что плотность состояний пропорциональна объему кристалла, эффективной массе в степени  $3/2$  и имеет корневую зависимость от  $E - E_0$ . Если учесть, что при  $E < E_0$   $g(E) = 0$ , то как следует из формулы (6.11.3) производная  $\frac{dg}{dE} \rightarrow \infty$  при  $E - E_0 \rightarrow 0$ . Точки, где  $\frac{dg}{dE} = \infty$  являются особыми, сингулярными точками (рис. 6.18)

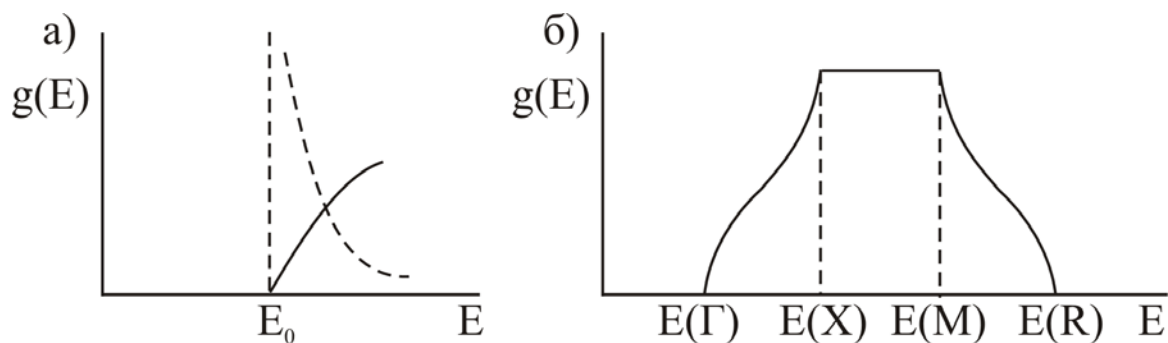


Рис. 6.18. а) Плотность состояний на дне  $s$ -зоны. Производная  $dg/dE(E_0) = \infty$ .  $E_0$  – сингулярная точка (штриховая кривая). б) Плотность состояний по всей  $s$ -зоне простой кубической решетки. Сингулярные точки:  $E(\Gamma)$  (дно зоны),  $E(X)$  и  $E(M)$  – седловые точки первого и второго типа и  $E(R)$  (верх зоны)

Представляет интерес изменение плотности состояний по всей зоне. Для этого используем пример  $3s$ -зоны в простой кубической решетке. Как было показано в предыдущем параграфе,  $s$ -зона имеет 4 особые точки: минимум, две седловые точки и максимум, где скорость электронов равна 0.

Расчет  $g(E)$  в седловой точке первого типа с энергией  $E_{s_1}$  показывает, что плотность состояний в окрестности  $E_{s_1}$  имеет вид  $g(E) = C - A(E_{s_1} - E)^{\frac{1}{2}}$  при  $E < E_{s_1}$  и  $C$  при  $E > E_{s_1}$ . Аналогичные расчеты проведены в районе второй седловой точки  $g(E) = C - A(E - E_{s_2})^{\frac{1}{2}}$  и в максимуме  $E(\vec{k})$   $g(E) = A(E_{\max} - E)^{\frac{1}{2}}$ . Из рис. 6.18 следует распределение  $g(E)$  по всей зоне. Существует теорема Ван Хофа, которая гласит, что в разрешенной зоне кристалла существуют по крайней мере две седловые точки первого и второго типа [5, 10].

Используя понятие плотности состояний можно рассчитать заполнение зон электронами и концентрацию электронов в зонах. Для этого используем полупроводник с шириной запрещенной зоны  $E_g$  и простой зоной проводимости и валентной зоной с экстремумами в точке  $\Gamma$ . Расчеты проведем при  $T \neq 0^\circ K$  в единичном объеме кристалла ( $L^3 = 1$ ). В этом случае электроны заполняют дно зоны проводимости, а дырки верх валентной зоны, где законы дисперсии  $E = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$  и  $E = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_h}$  соответственно. Выделим малый интервал энергии в зоне проводимости и найдем концентрацию электрона в этом интервале

$$dn = 2g_e(E) f(E) dE, \quad (6.12.4)$$

где  $f(E)$  – вероятность заполнения заданного уровня энергии, определяемая функцией Ферми-Дирака

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1}. \quad (6.12.5)$$

Состояние заполняется двумя электронами. На основании формул (6.12.3) – (6.12.5) имеем

$$n = 2A_e \int_{E_g}^{\infty} (E - E_g)^{\frac{1}{2}} e^{\frac{-(E-E_F)}{k_B T}} dE \quad (6.12.6)$$

При записи этой формулы мы обозначили  $A_e = \frac{1}{4\pi^2} \left( \frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}$  и предположили, что  $E - E_F \gg k_B T$ . Верхний предел при интегрировании мы положили равным  $\infty$ , так как электроны заполняют дно зоны. Так как  $E_F = const$  вынесем  $e^{\frac{-E_F}{k_B T}}$  за знак интеграла и для расчета введем новую переменную  $z = \frac{E - E_g}{k_B T}$ , которая позволяет свести интеграл к табличному

$$\int_0^{\infty} z^2 e^{-z} dz = \frac{\sqrt{\pi}}{2}.$$

В итоге мы получаем

$$n = 2A_e e^{\frac{E_F - E_g}{k_B T}} (k_B T)^{\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{\pi}}{2}. \quad (6.12.7)$$

Сходным образом рассчитаем концентрацию дырок в валентной зоне

$$p = 2A_h \int_0^{-\infty} (-E)^{\frac{1}{2}} (1 - f(E)) dE. \quad (6.12.8)$$

где  $1 - f(E)$  – это вероятность того, что заданное состояние занято дыркой.

В Больцмановом приближении  $1 - f(E) = e^{\frac{E - E_F}{k_B T}}$  с помощью переменной интегрирования  $z = -\frac{E}{k_B T}$  мы сводим интеграл к табличному  $\frac{\sqrt{\pi}}{2}$  и в итоге имеем

$$p = 2A_h e^{\frac{-E_F}{k_B T}} (k_B T)^{\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{\pi}}{2}. \quad (6.12.9)$$

Для расчета  $n$  и  $p$  мы должны найти неизвестный нам уровень Ферми  $E_F$ . Для этого воспользуемся уравнением нейтральности кристалла  $n = p$ . Опуская одинаковые сомножители получаем уравнение для нахождения уровня  $E_F$

$$A_e e^{\frac{E_F - E_g}{k_B T}} = A_h e^{\frac{-E_F}{k_B T}}, \quad (6.12.10)$$

решение которого дает уровень Ферми в полупроводнике. После логарифмирования имеем

$$E_F = \frac{E_g}{2} + \frac{3}{4} k_B T \ln \frac{m_h}{m_e}, \quad (6.12.11)$$

где мы воспользовались равенством отношения  $A_h / A_e$  отношению  $\left(\frac{m_h}{m_e}\right)^{\frac{3}{2}}$ .

Из формулы (6.12.11) видно, что при низких температурах ( $k_B T \ll E_g$ ) уровень Ферми расположен посреди запрещенной зоны. При повышении температуры до комнатной ( $k_B T \approx 0,025 \text{ эВ}$ ) для полупроводников с  $E_g > 0,5 \text{ эВ}$  вторым слагаемым в формуле (6.12.11) можно пренебречь.

При заданном значении  $E_F$  можно вычислить собственную электронно-дырочную проводимость полупроводника при приложении постоянного электрического поля напряженностью  $F$ . Плотность тока при этом

$$j = \sigma F = e(v_e n + v_h p), \quad (6.12.12)$$

где  $v_e$  и  $v_h$  – дрейфовые скорости электронов и дырок, равные  $v_{e,h} = \mu_{e,h} F$ ,  $\mu_e$  и  $\mu_h$  – их подвижности. Отсюда при  $n = p$  имеем

$$j = \sigma F = en(\mu_e + \mu_h) F. \quad (6.12.13)$$

После подстановки в (6.12.13) формулы (6.12.8) и (6.12.9) при  $k_B T \ll E_g$  имеем

$$\sigma = VT^{\frac{3}{2}} (\mu_e + \mu_h) e^{-\frac{E_g}{2k_B T}}. \quad (6.12.14)$$

Подвижности дырок и электронов неизвестны и находятся на опыте, обычно они слабо зависят от температуры. Формулой (6.12.14) можно воспользоваться для нахождения ширины запрещенной зоны  $E_g$ : строим зависимость  $\ln \sigma / T^{\frac{3}{2}}$  от обратной температуры  $1/T$  и по наклону линейного участка определяем  $E_g$ .

### 6.13. Спинорбитальное взаимодействие и двойная группа симметрии

До сих пор при анализе электронного спектра твердых тел мы не учитывали спин электрона. Другими словами предполагали, что уровни энергии электронов не зависят от ориентации спина. Согласно теории

Паули, при заданном направлении  $z$  в атоме или в кристалле спин электрона может принимать два значения  $+\frac{\hbar}{2}$  и  $-\frac{\hbar}{2}$ . Введем спиновую координату  $s_z = \pm\frac{\hbar}{2}$ , соответствующую двум значениям проекции спина. При этом все электронные состояния приобретают двукратное вырождение по спину. При учете  $s_z$  волновая функция электрона имеет вид

$$\psi(x, y, z, s_z) = \varphi(x, y, z) \chi_\alpha(s_z), \quad (6.13.1)$$

где  $\chi_\alpha(s_z)$  – спиновая функция, зависящая от двух индексов  $\alpha = \frac{1}{2}$  и  $\alpha = -\frac{1}{2}$

$$\chi_{\frac{1}{2}}\left(\frac{1}{2}\right) = 1 \text{ и } \chi_{\frac{1}{2}}\left(-\frac{1}{2}\right) = 0 \quad (6.13.2)$$

и наоборот. Такое двукратное вырождение может быть снято внешним магнитным полем  $\vec{H}$  из-за взаимодействия собственного магнитного момента электрона  $\vec{\mu} = -\frac{e}{mc} \vec{s}$  с магнитным полем. Энергия взаимодействия равна

$$V_H = -(\vec{\mu} \vec{H}). \quad (6.13.3)$$

В этом случае мы получаем два уровня энергии  $E_1$  и  $E_2$ , которым соответствуют две волновые функции  $\psi_1$  и  $\psi_2$ . В квантовой механике вместе с потенциальной энергией  $V(\vec{r})$  вводится оператор Паули

$$\hat{V}_H = -\frac{e\hbar}{2mc} (\vec{\sigma} \vec{H}), \quad (6.13.4)$$

где  $\vec{\sigma}$  – векторный оператор, представляемый матрицами Паули с компонентами  $\sigma_x, \sigma_y$  и  $\sigma_z$

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \text{ ю} \quad (6.13.5)$$

Вид матриц следует из правил коммутации операторов проекции спина и условия  $\sigma_i^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ ;  $\hat{S}_x \hat{S}_y = \hat{S}_y \hat{S}_x = -i\hbar \hat{S}_z$ .

Из теории электромагнитного поля известно, что при движении электрона в электрическом поле возникает магнитное поле

$$\vec{H} = \frac{1}{c} [\vec{E} \cdot \vec{v}]. \quad (6.13.6)$$

Здесь  $\vec{v}$  – скорость электрона. Видно, что  $\vec{H} \neq 0$ , если имеется компонента  $\vec{v} \perp \vec{E}$ , что имеет место как в атоме, так и в кристалле при орбитальном движении электрона. Электрическое поле вычисляется через самосогласованный потенциал в [6]

$$\vec{E} = -\frac{1}{e} \nabla_{\vec{r}} \vec{V}(\vec{r}). \quad (6.13.7)$$

Отсюда следует, что орбитальное движение электрона порождает внутреннее магнитное поле и его подстановка в (6.13.4) вместо внешнего поля с учетом (6.13.6) приведет к оператору спин-орбитального взаимодействия  $\hat{H}_{so} \equiv \frac{1}{2} \hat{V}_H$ :

$$\hat{H}_{so} = -\frac{i\hbar^2}{4m^2c^2} (\vec{\sigma} [\nabla V(\vec{r}) \cdot \nabla]). \quad (6.13.8)$$

При выводе (6.13.8) учтено, что оператор скорости  $\hat{v} = \frac{1}{m} \hat{p} = -\frac{i\hbar}{m} \nabla$ .

Следует отметить также, что простая подстановка в  $\hat{V}_H$  дает в знаменателе 2. Множитель  $\frac{1}{4}$  появляется при нахождении  $\hat{H}_{so}$  с помощью волнового уравнения Дирака [13]. Уравнение Дирака может быть сведено к одно-электронному уравнению Шредингера [14]:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{m} \Delta + \hat{H}_{so} + \hat{V}(\vec{r}) \right] \psi = E\psi / \quad (6.13.9)$$

где в отличие от уравнения (6.5.1), оператор  $\hat{H}$  не коммутирует с операциями пространственной группы кристалла, и из-за наличия матриц Паули это уравнение является двухкомпонентным, то есть волновая функция  $\psi$  приобретает два значения  $\psi_1$  и  $\psi_2$ .

В декартовых координатах  $x_1, x_2, x_3$  оператор  $\hat{H}$  приводим к виду

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - i \sum_{i=1}^3 N_i \sigma_i, \quad (6.13.10)$$

где  $\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \hat{V}(\vec{r})$  и  $N_i$  – компоненты векторного произведения в (6.13.8)

$$N_1 = \left(\frac{\hbar}{2mc}\right)^2 \left( \frac{\partial V}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x_3} - \frac{\partial V}{\partial x_3} \frac{\partial}{\partial x_2} \right), N_2 = \left(\frac{\hbar}{2mc}\right)^2 \left( \frac{\partial V}{\partial x_3} \frac{\partial}{\partial x_1} - \frac{\partial V}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_3} \right),$$

$$N_3 = \left(\frac{\hbar}{2mc}\right)^2 \left( \frac{\partial V}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x_2} - \frac{\partial V}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x_1} \right). \quad (6.13.11)$$

Подействуем на оператор  $\hat{H}$  элементами, принадлежащими кристаллическому классу  $F$ ,  $\hat{R} \in F$ . Под действием элемента  $\hat{R}$  координаты  $x_i$  преобразуются согласно правилу  $x'_i = \sum_j a_{ij} x_j$ , где  $a_{ij}$  – элементы матрицы преобразования вектора

$$\begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & \pm 1 \end{pmatrix}. \quad (6.13.12)$$

Посмотрим, как под действием операции  $\hat{R}$  преобразуются компоненты аксиального вектора  $\vec{N}$

$$N'_i = \sum_j A_{ij} N_j, \quad (6.13.13)$$

где  $A_{ij}$  – алгебраическое дополнение к элементу  $a_{ij}$  в определителе матрицы (6.13.12). Если матрица соответствует собственным поворотам, то  $A_{ij} = a_{ij}$ , но при поворотах с зеркальным отражением  $A_{ij} = -a_{ij}$ .

Таким образом, при действии операции  $\hat{R}$  на  $\hat{H}$  имеем

$$\hat{H}' = \hat{H}_0 - i \sum_i \left( \sum_j A_{ij} N_j \right) \sigma_i. \quad (6.13.14)$$

В операторе  $\hat{H}'$  поменяем порядок суммирования:

$$\hat{H}' = \hat{H}_0 - i \sum_j N_j \sum_i A_{ij} \sigma_i. \quad (6.13.15)$$

Введем матрицу  $S$   $2 \times 2$ , такую, что действие прямой и обратной ее матрицы  $S^{-1}$  ( $S^{-1}S = I$ ) преобразует  $A_{ij} \sigma_i$  следующим образом

$$S^{-1} \left( \sum_i A_{ij} \sigma_i \right) S = \sigma_j. \quad (6.13.16)$$

Подействуем на  $H'$  элементами матрицы  $S$

$$\hat{H}' = \hat{H}_0 - i \sum_j N_j S^{-1} \left( \sum_i A_{ij} \sigma_i \right) S = \hat{H}_0 - i \sum_j N_j \sigma_j. \quad (6.13.17)$$

Если такая матрица найдена, то, как видно оператор  $\hat{H}' = \hat{H}$  (формула 6.13.10), то есть вид гамильтониана не меняется. Перейдем к уравнению Шредингера и запишем его в следующем виде

$$S^{-1} \hat{H} (\hat{R}\vec{r}) S S^{-1} \Psi (\hat{R}\vec{r}) = E S^{-1} \Psi (\hat{R}\vec{r}) \quad (6.13.18)$$

и так как  $S^{-1} \hat{H} (\hat{R}\vec{r}) S = \hat{H}$ , то одному и тому же значению энергии соответствуют две волновые функции:  $\Psi (\vec{r})$  и  $S^{-1} \Psi (\hat{R}\vec{r})$ , операторы  $S^{-1}$  и  $\hat{R}$ , действуя совместно, порождают новые решения. Они образуют базис НП новой группы, элементы которой находятся путем умножения элементов матрицы  $S^{-1}$  на  $\hat{R} \in F$ . Это так называемая *двойная группа*. По определению  $S$  (6.11.16) матрица  $S^{-1}$  равна

$$S^{-1} = \begin{pmatrix} e^{i\varphi/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\varphi/2} \end{pmatrix}. \quad (6.13.19)$$

Элементы двойной группы находятся следующим образом. Пусть  $\Psi (\vec{r})$  является базисной функцией единичного элемента  $E$ . Тогда функции  $e^{-i\varphi/2} \Psi (\vec{r})$  при  $\varphi = 2\pi$  соответствует новый элемент  $\bar{E} = -E$ . Поэтому двойная группа состоит из элементов  $\bar{E}\hat{R} = \hat{R}'$  и  $\hat{R}$ . Характер представления двойной группы равен

$$\chi (\hat{R}') = \chi (S^{-1}) \chi (R). \quad (6.13.20)$$

Имеются правила, определяющие неприводимое представление двойной группы. Может оказаться, что неприводимое представление обычной группы распадается на неприводимое представление двойной группы. Например, в кристалле  $Si, Ge, InSb$  и др. в точке  $\Gamma$  имеется трехкратно вырожденный уровень  $\Gamma_{25'}$ , и с учетом спина уровень шестикратно вырожден. При учете спин-орбитального взаимодействия этот уровень распадается на два, соответствующие неприводимое представление двойной группы  $\Gamma_8$  и  $\Gamma_6$ .  $\Gamma_8$  – четырехкратный уровень и  $\Gamma_6$  – двукратно вырожденный.

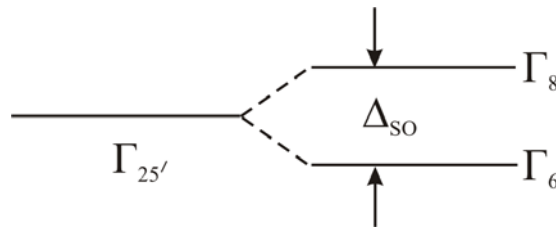


Рис. 6.19. Расщепление  $\Gamma_{25'}$  уровня в валентной зоне решеток типа алмаза при спин-орбитальном взаимодействии на четырех и двухкратно вырожденные уровни  $\Gamma_8$  и  $\Gamma_6$ .  $\Delta_{SO}$  – энергия СО расщепления

Величина  $\Delta_{SO}$  существенно зависит от порядкового номера атома формирующего кристалл, то есть от заряда ядра  $z$ . Так, например, для кремния ( $z_1 = 14$ ) и германия  $z_2 = 32$  найдено, что  $\Delta_{SO} = 0,036 \text{ эВ}$  и  $0,029 \text{ эВ}$  соответственно. Полагая, что

$$\frac{\Delta_{SO_2}}{\Delta_{SO_1}} = \left( \frac{z_2}{z_1} \right)^m$$

находим, что  $m = 1,95$ . Эта величина согласуется с зависимостью  $\Delta_{SO}(z)$ , теоретически рассчитанной в книге [3]:  $\Delta_{SO}(z) = Az^2$ .

### Вопросы и задания к главе VI

1. Условие квантования волнового вектора электронов (6.6.5) в теории Зоммерфельда можно использовать для наночастиц кубической формы. Покажите на ограничение целых чисел  $m_i$  в формуле 6.6.6 в районе уровня Ферми в зависимости от длины ребра куба и концентрации электронов в металле или вырожденном полупроводнике с электронной проводимостью.
2. Объясните, почему размерное квантование электронного спектра в металлических наночастицах не проявляется в оптических спектрах тонких гранулярных пленок при размере гранул даже меньшем 10 нм.
3. Для теоретического анализа оптических спектров свободных носителей тока в металлах и полупроводниках требуется знание концентрации электронов и дырок в образцах. С этой целью необходимо измерение удельного сопротивления и ЭДС Холла на тех же образцах. Дайте обоснование необходимости этих измерений.
4. В щелочноземельных металлах возникает равная концентрация электронов и дырок ( $n = p$ ). Объясните, почему постоянная Холла в этих металлах на несколько порядков больше, чем в щелочных металлах, но не равна бесконечности.

5. В реальных образцах полупроводников имеются дефекты (дислокации, вакансии, границы кристаллических зерен в поликристаллических образцах), являющиеся ловушками носителей тока и приводящие к локализации электронов и дырок. Выведите формулу для собственной удельной электропроводности полупроводника, предполагая, что  $n \neq p$ , но концентрация ловушек  $N_t \ll n$  и  $p$ . В этих условиях можно пользоваться уровнем Ферми, подчиняющимся формуле 6.12.11.

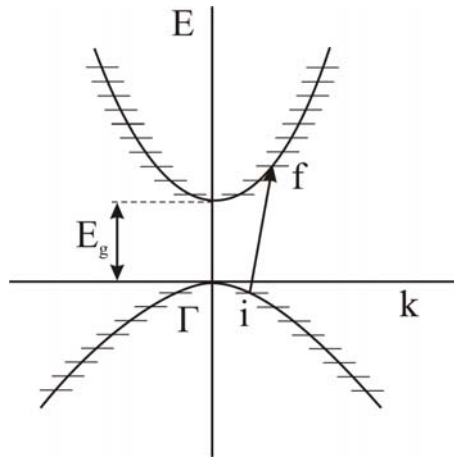
### **Литература к главе VI**

1. Ансельм А. И. Введение в теорию полупроводников / А. И. Ансельм. – М.: Наука, 1973. – 615 с.
2. Маделунг О. Теория твердого тела / О. Маделунг. – М.: Наука ГРФ-МЛ, 1980. – 416 с.
3. Ландау Л. Д. Квантовая механика. Нерелятивистская теория / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М.: Наука, ГРФ-МЛ, 1963. – 702 с.
4. Петрашень М. А. Применение теории групп в квантовой механике / М. А. Петрашень, Е. А. Трифонов. – М.: Наука, 1967. – 307 с.
5. Ашкрофт М. Физика твердого тела / М. Ашкрофт, Н. Мермин. – М.: Мир, 1979. – том I, 399 с.
6. Цидильковский И. М. Зонная структура полупроводников / И. М. Цидильковский. – М.: Наука, ГРФ-МЛ, 1978. – 328 с.
7. Cohen M. Band structures and pseudopotential form factors for fourteen / M. Cohen, T. Bergstresser // Phys. Rev. – 1966. – V. 141. – P. 789 – 799.
8. Смит Р. Полупроводники / Р. Смит. – М.: Мир, 1982. – 558 с.
9. Каллуэй Дж. Теория энергетической зонной структуры / Дж. Каллуэй. – М.: Мир, 1969. – 360 с.
10. Анималу А. Квантовая теория кристаллических твердых тел / А. Анималу. – М.: Мир, 1981. – 571 с.
11. Физика и химия соединений АII-BVI: [сб. статей / перевод с англ. под редакцией С. А. Медведева]. – М.: Мир, 1970. – Гл. 1, 639 с.
12. Левин А. А. Введение в квантовую химию твердого тела. Химическая связь и структура энергетических зон в тетраэдрических полупроводниках / А. А. Левин. – М.: Химия, 1974 – 241 с.
13. Берестецкий В. Б. Релятивистская квантовая теория / В. Б. Берестецкий, Е. М. Лифшиц, А. П. Питаевский. – М.: Наука, ГРФ-МЛ, 1968 – Часть 1, 480 с.
14. Бассани Ф. Электронные состояния и оптические переходы в твердых телах / Ф. Бассани, Дж. Пастори Парравичини. – М.: Наука, ГРФ-МЛ, 1982. – 391 с.

## VII. ЭЛЕКТРОННЫЙ СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ И ДИЭЛЕКТРИКАХ И ВЛИЯНИЕ НА СПЕКТР ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

### 7.1. Междузонное поглощение света

Поглощение света рассмотрим на основе простой модели энергетического спектра кристаллов: зона проводимости и валентная зона имеют экстремумы в точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна и разделены запрещенным промежутком с энергией  $E_g$  (рис. 7.1).



*Рис. 7.1. Оптические переходы электронов между уровнями заполненной  $v$ -зоной и пустой  $c$ -зоной с экстремумами в точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна;  $i$  и  $f$  – исходное и конечное состояние электрона в  $v$ - и  $c$  зонах соответственно*

При действии света с энергией кванта  $\hbar\omega \gg E_g$  возникает оптический переход, при котором выполняется закон сохранения энергии  $\hbar\omega = E_f - E_i$ . С точки зрения классической теории поля при падении световой волны с электрическим полем  $\vec{\mathcal{E}} = \vec{\mathcal{E}}_0 \cos(\vec{q}\vec{r} - \omega t)$  в кристалле возникает высокочастотный ток с плотностью  $\vec{j} = \sigma(\omega) \vec{\mathcal{E}}$ . Потребляемая средняя мощность при поглощении фотонов определяется следующим соотношением

$$P = \left( \overline{\vec{j} \vec{\mathcal{E}}} \right)_t = \frac{1}{2} \mathcal{E}_0^2 \sigma(\omega), \quad (7.1.1)$$

где  $\sigma(\omega)$  – высокочастотная удельная проводимость, связанная с коэффициентом поглощения  $K$  соотношением

$$\sigma(\omega) = \frac{nc}{4\pi} K(\omega), \quad (7.1.2)$$

где  $n$  – показатель преломления. С другой стороны, на основании квантовой теории поглощения потребляемая мощность определяется формулой

$$P = \sum_i \sum_f W_{if} (E_f - E_i) = \hbar\omega \sum_i \sum_f W_{if}, \quad (7.1.3)$$

где  $W_{if}$  – вероятность перехода электрона между  $i$  и  $f$  уровнями. Двойное суммирование в формуле (7.1.3) вызвано тем, что переход при  $\hbar\omega = const$  возможен между различными уровнями исходного ( $i$ ) и конечного ( $f$ ) состояний в  $\nu$ - и  $c$ -зонах. Из формул (7.1.1) и (7.1.3) следует частотная зависимость  $\sigma(\omega)$

$$\sigma(\omega) = \frac{2\hbar\omega}{\mathcal{E}_0} \sum_i \sum_f W_{if}(\omega). \quad (7.1.4)$$

Вероятность перехода  $W_{if}$  рассчитывается в квантовой теории поглощения (излучения), детальное изложение которой проводится в ряде учебников и книг [1, 2, 3]. Здесь мы ограничимся основными выводами теории. Вычисление  $W_{if}$  проводится с помощью золотого правила Ферми:

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{if}|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \quad (7.1.5)$$

где  $V_{if}$  – матричный элемент координатной части оператора взаимодействия  $\hat{V}_{\text{int}}$ , построенный на волновых функциях конечного  $f$  и начального  $i$  состояний:

$$V_{if} = \langle \varphi_f(\vec{r}) | \hat{V}_{\text{int}}(\vec{r}) | \varphi_i(\vec{r}) \rangle. \quad (7.1.6)$$

Полный оператор  $\hat{V}_{\text{int}}$  зависит от координат и времени и определяется векторным потенциалом электромагнитного поля  $\vec{A}$

$$\hat{V}_{\text{int}}(\vec{r}, t) = -\frac{e}{2mc} (\vec{A}(t, \vec{r}) \hat{p}), \quad (7.1.7)$$

где  $\vec{A} = \vec{A}_0 \cos(\vec{q}\vec{r} - \omega t)$ ,  $\hat{p} = -i\hbar\nabla$  – оператор импульса. Потенциал  $\vec{A}$  связан с электрическим полем  $\vec{\mathcal{E}}$ :

$$\vec{\mathcal{E}} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \quad (7.1.8)$$

и, кроме того, может быть представлен в комплексной форме

$$\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{A}_0 \left( e^{i(\vec{q}\vec{r} - \omega t)} + e^{-i(\vec{q}\vec{r} - \omega t)} \right). \quad (7.1.9)$$

В квантовой теории излучения показано, что первое слагаемое в формуле (7.1.9) приводит к поглощению света, второе – к вынужденному излучению. Если мы ограничимся поглощением света, то второе слагаемое в (7.1.9) можно исключить, и подстановка  $\vec{A}$  в формулу (7.1.8) дает  $\vec{A} = \frac{c}{i\omega} \vec{\mathcal{E}}$ . Отсюда мы имеем

$$V_{\text{int}}(t, \vec{r}) = -\frac{ie}{2m\omega} \left( \vec{\mathcal{E}} \hat{p} \right). \quad (7.1.10)$$

И после выделения координатной части в  $\hat{V}_{\text{int}}(\vec{r}, t)$

$$\hat{V}_{\text{int}}(\vec{r}) = -\frac{ie}{2m\omega} \left( \vec{\mathcal{E}}_0 \cdot e^{i\vec{q}\vec{r}} \hat{p} \right). \quad (7.1.11)$$

После подстановки формулы в формулу (7.1.6) с учетом, что функции  $\varphi_i$  и  $\varphi_j$  являются функциями Блоха ( $\varphi_{i,f} = e^{i\vec{k}_{i,f}\vec{r}} \cdot u_{i,f}(\vec{r})$ ) получаем матричный элемент оператора взаимодействия

$$V_{if} = -\frac{ie}{2m\omega} \vec{\mathcal{E}}_0 \int e^{-i(\vec{k}_f - \vec{k}_i - \vec{q})\vec{r}} u_f^*(\vec{r}) \hat{p} u_i(\vec{r}) dv, \quad (7.1.12)$$

где интегрирование проводится по всему пространству. Интеграл отличен от нуля, если  $\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{q}$ , то есть выполняется закон сохранения волнового вектора и так как  $q \ll 2\pi/a$ ,  $k_f = k_i$ , то есть имеют место прямые междузонные переходы, при  $V_{if} = -\frac{ie}{2m\omega} \vec{\mathcal{E}}_0 \vec{p}_{if}(\vec{k})$ , где  $\vec{p}_{if}(\vec{k})$  матричный элемент оператора импульса, построенный на периодических функциях  $u_i$  и  $u_f$ :

$$\vec{p}_{if} = \left\langle u_f \left| \hat{p} \right| u_i \right\rangle. \quad (7.1.13)$$

После последовательной подстановки формул (7.1.13) и (7.1.12) в формулу (7.1.4) получаем формулу для вычисления высокочастотной проводимости  $\sigma(\omega)$ :

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi e^2}{m^2 \omega} \sum_i \sum_f \left| \vec{\alpha} \vec{p}_{if}(\vec{k}) \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar \omega), \quad (7.1.14)$$

где  $\vec{\alpha} = \vec{\mathcal{E}} / \vec{\mathcal{E}}_0$ , суммирование проводится по всем состояниям

в зоне Бриллюэна, учитывая при этом зависимость матричного элемента  $p_{if}$  от волнового вектора  $\vec{k}$ . Так как волновой вектор электронов и их энергия квантуются, формула (7.1.14) имеет общий характер и может быть использована для вычисления  $\sigma(\omega)$  для кристаллов различных размеров.

Для массивных кристаллов, диаметр которых более 10 нм электронный спектр в зонах приобретает квазинепрерывный характер и суммирование в формуле (7.1.14) можно заменить интегрированием по всем состояниям в зоне Бриллюэна и

$$\sigma(\omega) = \frac{e^2}{4\pi^2 m^2 \omega} \iiint \left| \vec{\alpha}, \vec{p}_{cv}(\vec{k}) \right|^2 \delta(E_c - E_v - \hbar \omega) dk_x dk_y dk_z. \quad (7.1.15)$$

Здесь мы поделили на объем в  $\vec{k}$ -пространстве, занятый одним состоянием, и положили удельный объем кристалла равный единице. Индексы  $c$  и  $v$  относятся к зоне проводимости и валентной зоне соответственно. Учтено также, что на каждое состояние в валентной зоне приходится два электрона.

В схеме на рис. 7.1 край междузонного поглощения соответствует переходам в окрестности точки  $\Gamma$ . Так как  $\vec{p}_{cv}$  зависит от  $\vec{k}$  относительно  $\vec{k} = 0$ , разложим его в ряд:

$$p_{cv}(\vec{k}) = p_{cv}(0) + \nabla_{\vec{k}} p_{cv}(0) \vec{k} + \dots \quad (7.1.16)$$

Здесь может представиться два случая. 1. Матричный элемент  $p_{cv}(0) \neq 0$ , что соответствует разрешенным переходам в точке  $\vec{k} = 0$ . 2.  $p_{cv}(0) = 0$ , запрещенные переходы. В случае разрешенных переходов, первый сомножитель под интегралом можно считать постоянным и вынести за знак интеграла, формула (7.1.15) при этом значительно упрощается. Рассчитаем  $\sigma(\omega)$  в случае разрешенных переходов, учитывая квадратичный изотропный закон дисперсии в зонах:

$$E_c = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}, \quad E_v = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_h}, \quad E = E_c - E_v = E_g + \frac{\hbar^2}{2\mu} k^2, \quad (7.1.17)$$

где  $\mu$  – приведенная масса электрона и дырки. Элемент объема в формуле (7.1.15) представим в сферической системе координат,  $dk_x dk_y dk_z = d\varphi \sin \vartheta d\vartheta k^2 dk$  и перейдем к интегрированию в формуле (7.1.15) по энергии и углам  $\varphi$  и  $\vartheta$ .

В итоге интеграл в формуле (7.1.15) сводится к следующему

$$\sigma(\omega) = 2\pi A \left( \frac{2\mu}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left| (\vec{\alpha} \cdot p_{cv}(0)) \right|^2 \int_0^{\infty} \delta(E - \hbar\omega) (E - E_g)^{\frac{1}{2}} dE, \quad (7.1.18)$$

где  $A$  – коэффициент перед интегралом в формуле (7.1.15). Для вычисления интеграла в формуле (7.1.18) воспользуемся известным свойством  $\delta$ -функции

$$\int_0^{\infty} \delta(x - x_0) f(x) dx = f(x_0).$$

Отсюда следует частотная зависимость  $\sigma(\omega)$  в районе края междузонного поглощения

$$\sigma(\omega) = 2\pi A \left( \frac{2\mu}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left| (\vec{\alpha} \cdot p_{cv}(0)) \right|^2 (\hbar\omega - E_g)^{\frac{1}{2}}. \quad (7.1.19)$$

Так как коэффициент поглощения в районе края  $K(\omega) \propto \sigma(\omega)$  (см. формулу (7.1.2)) спектральный ход подчиняется в случае прямых разрешенных переходов зависимости

$$K(\omega) = B (\hbar\omega - E_g)^{\frac{1}{2}}, \quad (7.1.20)$$

где  $B$  – постоянный множитель, и  $B \propto \mu^{\frac{3}{2}}$ .

Сходные расчеты можно провести для запрещенных переходов, используя второе слагаемое в формуле (7.1.16). В этом случае

$$\sigma(\omega) = 2\pi A \left( \frac{2\mu}{\hbar^2} \right)^{\frac{5}{2}} \left| \vec{\alpha} \nabla_{\vec{k}} p_{cv}(0) \right|^2 (\hbar\omega - E_g)^{\frac{3}{2}}. \quad (7.1.21)$$

Формулами (7.1.19-7.1.21) можно воспользоваться для анализа характера междузонных переходов в районе края поглощения в полупроводниках (прямые разрешенные или запрещенные переходы), а также для нахождения ширины запрещенной зоны  $E_g$ . Для выяснения характера междузонного перехода строится зависимость  $K^m(\omega)$  где  $m = 2$  и  $\frac{2}{3}$ .

В зависимости от характера перехода мы получим прямолинейный участок, экстраполяция которого к  $K = 0$  дает  $E_g$ . Приведем в качестве примера зависимость  $K(\omega)$  для полупроводника  $InSb$ . Сурьмянистый индий находит практическое применение в качестве фотопроводника, чувствительного в ИК-области спектра и его краевое поглощение подробно изучено (рис. 7.2) в широком интервале  $K(\omega)$ .

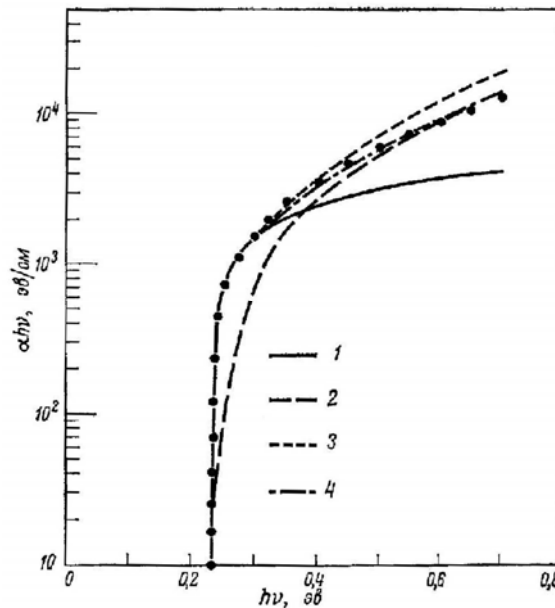


Рис 7.2. Теоретическая аппроксимация измеренного края поглощения для  $InSb$ . Точки – эксперимент при 5К, кривая 1 –  $\alpha\hbar\omega = A(\hbar\omega - E_g)^{\frac{1}{2}}$ , кривая 2 –  $\alpha\hbar\omega = A'(\hbar\omega - E_g)^{\frac{3}{2}}$ , кривые 3 и 4 – уточненный расчет с учетом междузонной плотности состояний (3) и зависимости матричного элемента от энергии (4)

На рисунке видно, что  $K(\omega)$  резко уменьшается при  $\hbar\omega = 0,2\text{эВ}$ , что определяет ширину запрещенной зоны полупроводника. Здесь же построена зависимость  $K(\omega)$  в предположении прямых разрешенных переходов (формула (7.1.20)) и запрещенных переходов ( $K(\omega) \propto (\hbar\omega - E_g)^{\frac{3}{2}}$ ). Хорошо видно, что в краевом поглощении имеют место прямые разрешенные переходы. Этот результат дал основание предположить, что максимум валентной зоны находится в точке  $\Gamma$  и соответствует трехкратно вырожденному  $p$ -состоянию  $\Gamma_{15}$  ( $p$ -зона), а минимум зоны проводимости  $\Gamma_1$  ( $s$ -зона).

До сих пор мы исследовали краевое поглощение полупроводников, у которых максимум валентной зоны и минимум зоны проводимости приходятся на одну и ту же точку в  $\vec{k}$ -пространстве и показали, что оптические переходы в них соответствуют прямым, без изменения волнового вектора  $\vec{k}$ , переходам. Такие полупроводники называются *прямозонными*. Однако, как установлено экспериментально и подтверждено теоретическими исследованиями, ряд полупроводников и диэлектриков имеют верх валентной зоны и дно зоны проводимости, расположенные в различных точках зоны Бриллюэна ( $Ge, Si, GaP, CdI_2$  и др.). Например, в  $Ge$  многие данные свидетельствуют, что дно зоны проводимости находится в точке  $L$  (состояние  $L_1$ ), а верх валентной зоны в точке  $\Gamma$  (состояние  $\Gamma_{25'}$ ) (рис. 7.3).

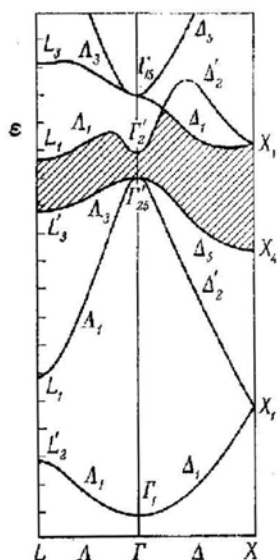


Рис. 7.3. Структура энергетических зон германия

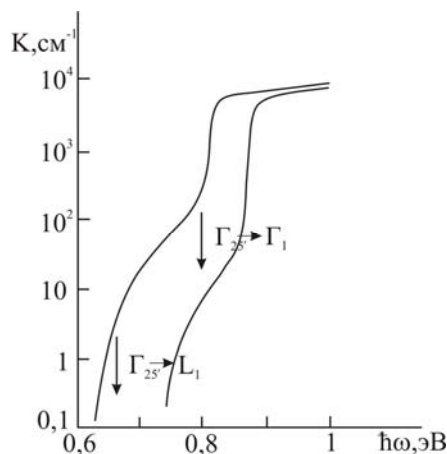


Рис. 7.4. Спектр поглощения  $Ge$ : слева  $T=290K$ , справа  $T=77K$

Таким образом, в  $Ge$  ширина запрещенной зоны  $E_g = E(L_1) - E(\Gamma_{25'}) = 0,66\text{эВ}$ , что подтверждается экспериментом по температурной зависимости удельной электропроводимости. Простая зона проводимости в  $Ge$  имеет также минимум в точке  $\Gamma$  и интервал  $\Delta E = E(\Gamma_1) - E(\Gamma_{25'}) = 0,81\text{эВ}$ , т. е.  $\Delta E > E_g$ . Отсюда следует, что с точки зрения прямых переходов край междузонного поглощения в  $Ge$  должен находиться при  $\hbar\omega = \Delta E$ . Однако эксперименты, проведенные в предельно чистом от примесей монокристалле  $Ge$  в широком диапазоне  $K(\omega)$  показывает (рис. 7.4), что в интервале  $0,66\text{эВ} \leq \hbar\omega < 0,81\text{эВ}$  также наблюдается поглощение, которое нельзя приписать ни примесям, ни дефектам.

Это поглощение обрывается при  $\hbar\omega \approx E_g$ . Этот результат противоречит концепции прямых переходов. Физики пришли к выводу, что в междузонных переходах возможны не только прямые переходы, но также *непрямые* или *косые собственные оптические переходы*.

При измерении  $K(\omega)$  обнаружено также, что поглощение на участке  $0,66 \div 0,81 \text{ эВ}$  возрастает с ростом температуры. Отсюда сделан вывод, что косые переходы происходят с участием фононов. В этом случае выполняются следующие законы сохранения энергии и волнового вектора

$$\begin{aligned}\hbar\omega &= E_c - E_v \pm E_{ph}, \\ \vec{q} &= \vec{k}_c - \vec{k}_v \pm \vec{q}_{ph},\end{aligned}\tag{7.1.22}$$

где  $E_{ph}$  и  $\vec{q}_{ph}$  – энергия и волновой вектор фонона, индексы  $c$  и  $v$  относятся к зоне проводимости и валентной зоне.

Из формулы (7.1.22) видно, что, в отличие от прямых переходов, при косых переходах имеет место трехчастичное взаимодействие фотона, электрона и фонона. Вероятность такого взаимодействия, как показывает квантовая теория возмущения, мала по сравнению с вероятностью прямых переходов. Так как  $\vec{q}_{ph}$  изменяется в тех же пределах в зоне Бриллюэна, что и волновой вектор электрона  $\vec{k}$ , становится ясной возможность непрямых переходов.

Как и в прямых переходах, мы можем пренебречь волновым вектором фотона и закон сохранения волнового вектора записать в виде

$$\vec{k}_c - \vec{k}_v = \pm \vec{q}_{ph},\tag{7.1.23}$$

Следует также отметить, что оптический непрямой переход может происходить с одновременным поглощением либо с излучением фонона. Отсюда знаки «-» и «+» в формуле (7.1.23) соответствуют поглощению и излучению фонона.

Представляет также интерес частотная зависимость коэффициента поглощения  $K$  при косых междузонных переходах. Для решения этой задачи мы воспользуемся следующим подходом [4]. Пусть верх валентной зоны и дно зоны проводимости смещены в  $\vec{k}$ -пространстве (рис. 7.5) и закон дисперсии в зонах квадратичный. Обозначим энергии в зоне проводимости  $E_c$  (отсчет  $E_c$  от дна зоны) и в валентной зоне через  $E_v$ . Если начало отсчета  $E$  вести от верха  $v$ -зоны,  $E_{2c} = E_g + E_c$  и  $E_{1v} = -E_v$ . Закон сохранения энергии при поглощении фонона имеет вид

$$\hbar\omega + E_{ph} = E_{2c} - E_{1v} = E_g + E_c + E_v\tag{7.1.24}$$

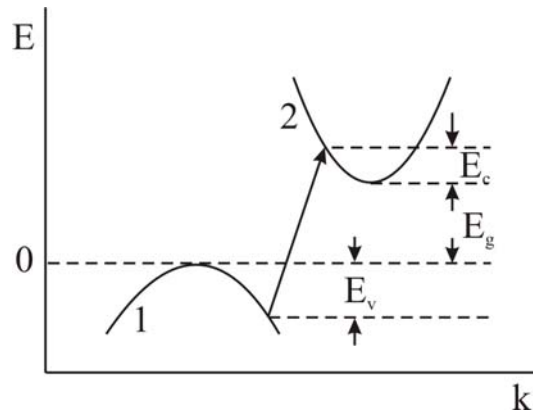


Рис. 7.5. Оптический переход между валентной (1) зоной и зоной проводимости (2), максимум и минимум которых смещены в  $\vec{k}$  пространстве

При фиксированных значениях  $\hbar\omega$  и  $E_{ph}$  сумма  $E_c + E_v = E_m$  – постоянная величина. Число оптических переходов из заполненной  $v$ -зоны в пустую  $c$ -зону пропорционально в малом интервале  $dE_v$

$$dN \propto g_v(E_v) g_c(E_c) dE_v = AE_v^{\frac{1}{2}} (E_m - E_v)^{\frac{1}{2}} dE_v. \quad (7.1.25)$$

Здесь  $g_v$  и  $g_c$  – плотности состояний в  $v$ - и  $c$ -зонах. Учтено также, что у верха  $v$ -зоны и дна  $c$ -зоны  $g_v(E_v) \propto E_v^{\frac{1}{2}}$  и  $g_c(E_c) \propto (E_m - E_v)^{\frac{1}{2}}$ . Полное число переходов находится путем интегрирования

$$N \propto \int_0^{E_m} E_v^{\frac{1}{2}} (E_m - E_v)^{\frac{1}{2}} dE_v = E_m^2. \quad (7.1.26)$$

Поскольку коэффициент поглощения  $K(\omega) \propto N$  из (7.1.26) следует, что при поглощении фонона

$$K_a(\omega) \propto n_{ph} (\hbar\omega + E_{ph} - E_g)^2. \quad (7.1.27)$$

а при излучении фонона

$$K_e(\omega) \propto (n_{ph} + 1) (\hbar\omega - E_{ph} - E_g)^2. \quad (7.1.28)$$

Таким образом, результирующий коэффициент поглощения при не прямых переходах равен

$$K(\omega) = C \left\{ n_{ph} (\hbar\omega + E_{ph} - E_g)^2 + (n_{ph} + 1) (\hbar\omega - E_{ph} - E_g)^2 \right\}. \quad (7.1.29)$$

Здесь  $n_{ph}$  и  $n_{ph} + 1$  – числа, определяющие степень заполнения фононами колебательных уровней с энергией  $E_{ph}$  при поглощении и эмиссии фононов соответственно. В зависимости от температуры эти числа определяются функцией распределения Бозе-Эйнштейна  $n_{ph}$

$$n_{ph}(T) = \frac{1}{e^{\frac{E_{ph}}{k_B T}} - 1}; \quad n_{ph}(T) + 1 = \frac{1}{1 - e^{-\frac{E_{ph}}{k_B T}}}. \quad (7.1.30)$$

Из формулы (7.1.29) следует, что при низких температурах в непрямых переходах преобладают процессы, связанные с эмиссией фононов и их низкочастотный порог будет определяться энергией  $\hbar\omega_{nop} = E_g + E_{ph}$ . Кроме того, основной вклад в поглощение будут вносить акустические колебания (см. главу III), так как их энергия меньше энергии оптических фононов. Кроме того, наибольший вклад в непрямые переходы вносят акустические колебания в окрестности границ зоны Бриллюэна (дебаевские частоты), имеющие наибольшую плотность состояний  $g(E_{ph}) \propto 1/\nabla_{\vec{q}_{ph}}(E_{ph})$ . С ростом  $T$  на краю поглощения проявляются процессы с поглощением фононов, пороговые энергии которых равны  $\hbar\omega_{nop} = E_g - E_{ph}$ . Как показывают эксперименты, при высоких  $T$  из-за участия в непрямых переходах большого числа фононов с хаотичными  $E_{ph}$  краевое поглощение в них приобретает вид непрерывного спектра. Однако, при низких  $T$  в поглощении проявляется дискретная (ступенчатая) структура непрямых переходов, связанная с взаимодействием электронов с небольшим числом акустических фононов с различными  $E_{ph}$ . Приведем в виде примера спектра поглощения непрямозонного полупроводника  $GaP$ . Фосфид галлия имеет ширину запрещенной зоны  $E_g = 2.3 \text{ эВ}$  и в связи с этим структура спектра поглощения при непрямых переходах может быть детально изучена с помощью спектрометров с высокой разрешающей способностью.

Из рис. 7.6 видно, что на краю спектра при  $1,6 \text{ K}$  в оптическое поглощение вносят вклад непрямые переходы с эмиссией фононов  $TO_E, LA_E$  и  $TA_E$ . Здесь  $TO_E$  означает поперечные оптические фононы  $LA_E$  и  $TA_E$  – продольные и поперечные акустические фононы. При повышении  $T$  до  $120 \text{ K}$  в переходах появляются ступеньки, связанные с одновременным поглощением фотонов и фононов,  $LA_A$  и  $TA_A$ .

При комнатной температуре ступенчатая структура спектров исчезает из-за вовлечения в непрямые переходы фононов с различными энергиями и волновыми векторами вдали от границ зоны Бриллюэна, где их плотность состояний меньше, чем в окрестности границ.

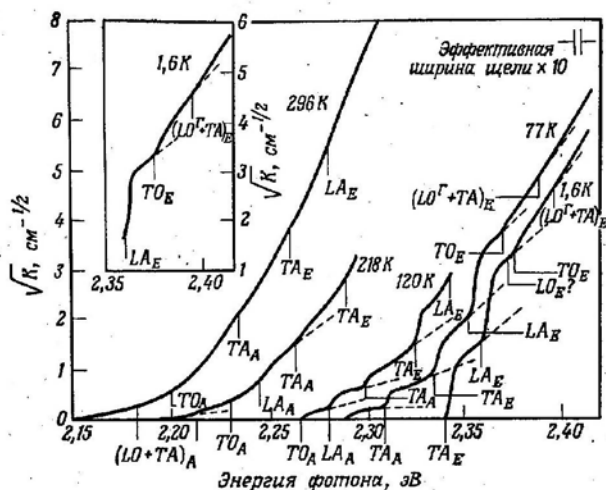


Рис. 7.6. Край поглощения GaP при различных температурах

В квантовой теории оптическое поглощение с участием фононов рассматривается как двухчастичный процесс взаимодействия электронов с фотонами и фононами. Вероятность междузонных переходов находится во втором приближении квантовой теории излучения.

## 7.2. Влияние давления и температуры на электронные спектры в кристаллах

К числу внешних воздействий на твердые тела мы относим механическое давление, температуру, статическое магнитное и электрическое поля, сильное электрическое поле световой волны. Из-за того, что твердое тело представляет собой конденсированную среду с большим межатомным взаимодействием, влияние на него внешних факторов существенно отличается от таковых на атомы в газах. Под воздействием температуры или давления на атомный газ практически отсутствует сдвиг дискретных уровней энергии и в линейчатом спектре поглощения (излучения) атомов наблюдается только уширение спектральных линий из-за столкновительных процессов. В то же время, в твердых телах влияние на электронный спектр указанных факторов заметно выше. Достаточно сказать, что в кристаллах, ширина запрещенной зоны которых приходится на видимый участок спектра, заметно изменяется цвет кристаллов из-за сдвига по энергии, запрещенного промежутка при нагревании кристаллов и исчезновение экситонных полос поглощения.

При воздействии на кристаллы электрического или магнитного поля также происходит существенное изменение электронного спектра, отличающиеся не только количественно, но и качественно от электронного спектра атомов при тех же воздействиях, т. е. от эффекта Штарка или Зеемана.

Внешние воздействия можно условно разделить на *изотропные* и *анизотропные*. При изотропных воздействиях не изменяется симметрия кристалла. К ним относится воздействие гидростатического сжатия кристаллов и температуры. К анизотропным относятся направленные механические воздействия вдоль определенной оси кристаллической решетки; воздействие одноосного сжатия, электрического и магнитного полей. Здесь мы не будем затрагивать воздействие на кристаллы сильных световых полей направляем читателя к учебной литературе по нелинейной оптике и физике лазеров.

Техника гидростатического сжатия кристаллов достаточно сложна и поэтому исследование оптических спектров кристаллов под действием сжимающей жидкости проводится в небольшом числе специальных научных лабораторий. С помощью алмазных наковален с прокладками в сжимающей жидкости достигаются давления  $P$  более  $10\text{ГПа}$  или  $10^5\text{ атм}$ .

Наибольшему исследованию изменений в спектрах различных кристаллов при всестороннем сжатии подвергнуто краевое поглощение при энергиях  $\hbar\omega \approx E_g$ . При сравнительно небольших давлениях во многих полупроводниках наблюдается линейная зависимость ширины запрещенного промежутка от  $P$ .

$$E_g(P) = E_g(0) + \frac{dE_g}{dP}(0)P. \quad (7.2.1)$$

Характеристикой изменения  $E_g$  от  $P$  является величина  $\frac{dE_g}{dP}(0)$ .

Величина  $\left| \frac{dE_g}{dP}(0) \right| \approx 10^{-6} \frac{\text{эВ}}{\text{атм}}$ , но при этом обнаружено, что для различных

полупроводников  $\frac{dE_g}{dP}(0)$  может иметь различный знак. Для халькогенидов

свинца  $PbS, PbSe$  и  $PbTe$   $\frac{dE_g}{dP}(0) < 0$ , напротив у многих прямозонных

и непрямоzonных полупроводников ( $CdS, GaAs, Ge, Si$  и др.)  $\frac{dE_g}{dP}(0) > 0$ .

Уменьшение  $E_g$  с ростом давления можно понять из простых выводов метода сильной связи (см. раздел 6 главы 6). С увеличением давления уменьшается межатомное расстояние кристаллической решетки, что влечет за собой увеличение резонансного интеграла  $|V_{0s}|$  и, следовательно, ширины разрешенных зон. При этом уменьшается  $E_g$ . В монографии [5] показано,

что формирование зон в кристаллах типа алмаза, зоны возникающие из  $np$  и  $ns$  уровней атома перекрываются при  $a \gg a_0$  и при дальнейшем уменьшении  $a$  состояния в  $p$ -зоне смещаются вниз по шкале энергии, а в  $s$ -зоне – вверх (рис.7.7). В результате такой перестройки в кристаллах формируется прочная ковалентная связь, существенно большая, чем металлическая.

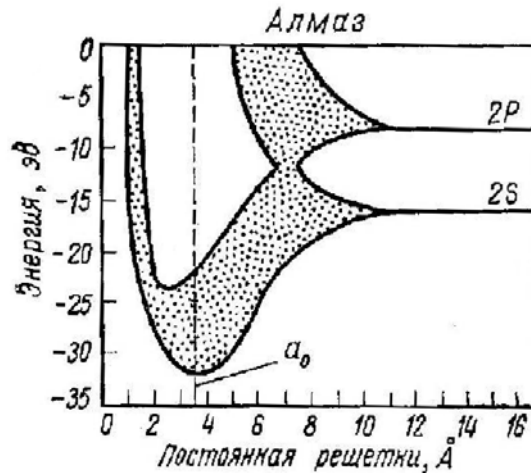


Рис. 7.7. Энергия в разрешенных зонах алмаза в зависимости от расстояния между атомами  $a$  в Å.  $a_0$  – постоянная решетки алмаза [5]

При смещении атомов в кристалле при направленных нагрузках выполняется принцип Кюри: группа симметрии кристалла после нагружения сохраняет общие элементы симметрии, присущие кристаллу и приложенной механической силе. При одноосном нагружении направленная сила имеет группу симметрии вектора  $D_{\infty h}$ . Рассмотрим влияние внешней силы на кристаллическую решетку типа  $ZnS$ , имеющую группу симметрии  $T_d$ . Если давление на кубический кристалл направлено вдоль оси  $\langle 001 \rangle$  (ось  $z$ ), то кристалл приобретает кристаллический класс  $D_{2d}$ , присущий тетрагональной системе. При  $P \parallel \langle 111 \rangle$  (диагональ куба) и группа  $T_d \rightarrow C_{3v}$  (ромбоэдрическая система). При  $P \parallel \langle 110 \rangle$  (диагональ грани)  $T_d \rightarrow C_{2v}$  (орторомбическая система). Направленная нагрузка снимает вырождение уровней в энергетической зоне кристалла. В кристаллах типа  $ZnS$  верх валентной зоны расположен в  $\Gamma$ -точке зоны Бриллюэна, в этой точке уровень трехкратно вырожден и соответствует неприводимому представлению  $\Gamma_{15}$ . При  $P \parallel \langle 001 \rangle$  это неприводимое представление становится приводимым и распадается на два неприводимых представления группы  $D_{2d}$ :  $\Gamma_3$  и  $\Gamma_1$ . Т. е. трехкратно вырожденный уровень кристалла  $\Gamma_{15}$  распадается на один двухкратный вырожденный уровень  $\Gamma_3$  и простой

уровень  $\Gamma_1$ . Величина расщепления зависит от  $P$  и обнаруживается по оптическому поглощению при  $\vec{\mathcal{E}}_0$  параллельно и перпендикулярно  $\vec{P}$ , где  $\vec{\mathcal{E}}_0$  – вектор поляризации электрического поля световой волны.

При больших давлениях линейная связь  $E_g$  от  $P$  нарушается. Так, в  $Ge$  с ростом давления  $E_g$  насыщается  $\frac{dE_g}{dP}$  даже изменяет знак. Как установлено [6] этот эффект вызван перестройкой закона дисперсии в зоне проводимости. В  $Ge$  при нормальном давлении наиболее глубокий минимум расположен в  $L$  точке зоны Бриллюэна и менее глубокий в  $X$  точке с ростом давления величина  $\frac{dE_g}{dP} > 0$  из-за сдвига  $L_1$  уровня в ЗП вверх по  $E$   $\left( \frac{dE_g}{dP} \approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ эВ} / \text{атм} \right)$ , в то время как сдвиг минимума в окрестности точки  $X$  незначителен. При определенных давлениях характер не прямых переходов изменяется и возникают переходы из точки  $\Gamma$  в точки в окрестности  $X$  точки. При этом  $\frac{dE_g}{dP} \approx -2 \cdot 10^{-6} \text{ эВ} / \text{атм}$ .

При повышении температуры кристалл также не меняет своей симметрии и в широком интервале изменения  $T$  наблюдается линейная зависимость  $E_g(T)$ . Характеристикой этой зависимости является величина  $\frac{dE_g}{dT}(0)$ , равная

$$\frac{dE_g}{dT}(0) = \left( \frac{dE_g}{dT} \right)_V - \frac{\beta}{\chi} \left( \frac{dE_g}{dP} \right)_T. \quad (7.2.2)$$

Здесь первое слагаемое в (7.2.2) определяется взаимодействием электронов с колебаниями кристаллической решетки при постоянном объеме, второе – тепловым расширением решетки при нагревании,  $\beta$  – коэффициент объемного расширения,  $\chi$  – коэффициент сжимаемости кристалла. Величина  $\left| \frac{dE_g}{dT}(0) \right|$  для различных кристаллов лежит в пределах  $10^{-3} < \frac{dE_g}{dT}(0) < 10^{-5} \text{ эВ} / \text{К}$  и при изменении  $T$  в пределах  $100^\circ$  сдвиг края собственной полосы легко наблюдается. Однако, для различных полупроводников знак  $\frac{dE_g}{dT}(0)$  может быть различным. Для большинства

полупроводников  $\frac{dE_g}{dT}(0) < 0$  и край собственной полосы смещается в сторону низких энергий, но для халькогенидов свинца обнаружен рост  $E_g$  с ростом температуры, связанный, по-видимому, с отрицательным знаком  $\frac{dE_g}{dP}$  для этих соединений.

### 7.3. Влияние однородного электрического поля на электронный спектр полупроводников

Задача о влиянии однородного электрического поля на электронный спектр свободных электронов была впервые решена Ландау с помощью квантовой механики [7]. Уравнение Ландау может быть легко обобщено на полупроводники кубической симметрии, имеющие простую зону проводимости с минимумом в точке  $\Gamma$  и законом дисперсии  $E(\vec{k}) = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$ . При этом достаточна замена  $m$  на  $m_e$ , где  $m_e$  – эффективная масса электронов в зоне проводимости и  $m_e \neq m$ .

Пусть однородное электрическое поле напряженностью  $\vec{F} \parallel z$ . Потенциальная энергия поля при этом  $u(z) = -|e|Fz$ . Уравнение Ландау при его обобщении на полупроводник приобретает вид

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - eFz \right) \Psi(x, y, z) = (E - E_g) \Psi(x, y, z). \quad (7.3.1)$$

Распишем оператор Лапласа в виде двух слагаемых:  $\Delta = \Delta_{\perp} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ , где  $\Delta_{\perp} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$ . В этом случае гамильтониан разбивается на два  $\hat{H} = \hat{H}(x, y) + \hat{H}(z)$ , волновая функция при этом является произведением двух функций  $\Psi(x, y, z) = \Psi_1(x, y) \Psi_2(z)$ ,

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_{\perp} \Psi(x, y) &= E_1 \Psi_1(x, y), \\ \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial z^2} - eFz \right) \Psi_2(z) &= E_2 \Psi_2(z). \end{aligned} \quad (7.3.2a, б)$$

Решение первого легко найти:

$$\Psi_1 = Ae^{i(k_x x + k_y y)} \text{ и } E_1 = \frac{\hbar^2}{2m_e} (k_x^2 + k_y^2). \quad (7.3.3)$$

Несколько сложнее решается уравнение (7.3.2б). Перепишем уравнение в виде

$$\frac{d^2\Psi_2}{dz^2} + \left( \frac{2em_e F}{\hbar^2} z + \frac{2E_2 m_e}{\hbar^2} \right) \Psi_2 = 0. \quad (7.3.4)$$

Введем в уравнение новую переменную

$$\zeta = \left( \frac{2em_e F}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{3}} \left( z + \frac{E_2}{eF} \right). \quad (7.3.5)$$

Подстановка  $\zeta$  в уравнение (7.3.5) дает новое уравнение

$$\frac{d^2\Psi_2}{d\zeta^2} + \zeta \Psi_2 = 0. \quad (7.3.6)$$

В этом уравнении  $\zeta$  является переменной величиной и может измениться от 0 до  $\pm\infty$  и уравнение не содержит дополнительных параметров. Так как в переменную  $\zeta$  входит  $E_2$ , это уравнение существует при всех значениях энергии  $E_2$ . Другими словами, в электронном спектре полупроводника исчезают запрещенные состояния.

Волновая функция  $\Psi_2$  является функцией Эйри:  $\Psi_2(\zeta) \equiv BA_i(\zeta)$

$$A_i(\zeta) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \cos\left(\frac{x^2}{3} + \zeta x\right) dx. \quad (7.3.7)$$

Схематически вид этой функции представлен на рис. 7.8, из которого видно, что при  $\zeta < 0$  и  $\zeta \rightarrow -\infty$   $A_i(\zeta)$  затухает почти по экспоненциальному закону. Напротив, при  $\zeta > 0$   $A_i(\zeta)$  осциллирует почти по гармоническому закону, но амплитуда осцилляции уменьшается с ростом  $\zeta$ :

$$\Psi_2(\zeta) = \frac{c}{\zeta^{\frac{1}{2}}} \sin\left(\frac{2}{3}\zeta^{\frac{3}{2}} + \frac{\pi}{4}\right), \quad (7.3.8)$$

$C = (2m_e)^{\frac{1}{3}} / \pi^{\frac{1}{2}} F^{\frac{1}{6}} \hbar^{\frac{2}{3}}$ . Формула (7.3.8) является асимптотикой  $\Psi_2(\zeta)$  при  $\zeta \rightarrow \infty$ . Сложный вид  $A_i(\zeta)$  определяет плотность состояний в зоне проводимости.

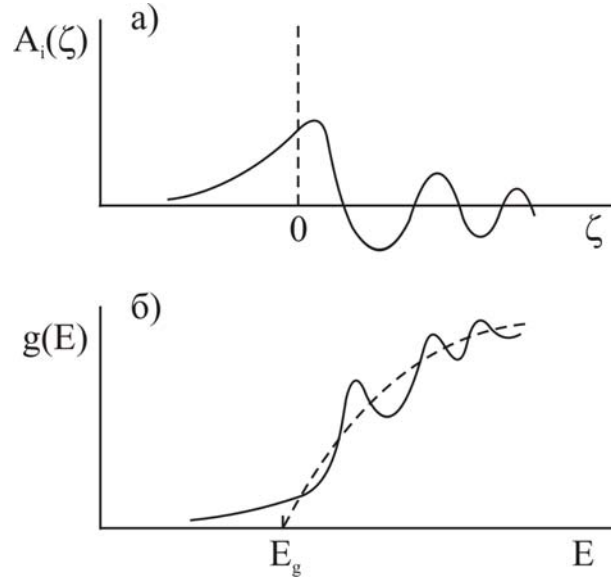


Рис. 7.8. а) Функция Эйри; б) Плотность состояний в зоне проводимости: пунктир –  $F=0$ , сплошная кривая  $F \neq 0$

Из рис. 7.8 видно, что в отсутствие электрического поля  $g(E) \sim (E - E_g)^{\frac{1}{2}}$  при  $E > E_g$  и равна нулю при  $E \leq E_g$ , в то время как при  $F \neq 0$  в запрещенную зону простирается затухающий хвост плотности состояний. На плотности состояний при  $E > E_g$  также сказывается осциллирующий характер  $A_i(\zeta)$ . Тот факт, что  $g(E, F) \neq 0$  при всех энергиях  $E$  должен проявляться при оптических междузонных переходах.

Теория оптического поглощения в однородном электрическом поле для прямых разрешенных переходов была независимо построена немецким ученым В. Францем [8] и московским ученым Л. Келдышем [9]. Ими была предложена формула для вычисления мнимой части диэлектрической проницаемости при  $F \neq 0$

$$\varepsilon_2(\omega, F) = B \int_{\beta}^{\infty} |A_i(x)|^2 dx, \quad (7.3.9)$$

где  $\beta = \frac{\omega_g - \omega}{\theta_F}$ ,  $\theta_F = \left( \frac{e^2 F^2}{2\mu\hbar} \right)^{\frac{1}{3}}$ ,  $\omega_g = \frac{E_g}{\hbar}$ ,  $\omega$  – частота света и  $\mu$  – приведенная масса электрона и дырки. Расчеты по формуле (7.3.9) показали, что при  $\omega < \omega_g$  и  $\omega_g - \omega \gg \theta_F$

$$\varepsilon_2(\omega, F) = \frac{B\theta_F^{\frac{3}{2}}}{(\omega_g - \omega)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{4}{3} \left( \frac{\omega_g - \omega}{\theta_F} \right)^{\frac{3}{2}}}. \quad (7.3.10)$$

Отсюда следует, что при больших  $\beta > 0$  диэлектрическая проницаемость испытывает экспоненциальное затухание в запрещенной зоне полупроводника и при  $F \rightarrow 0$   $\varepsilon_2 \rightarrow 0$ . Если  $\beta < 0$ , что соответствует оптическим переходам между разрешенными зонами,  $\varepsilon_2(\omega, F)$  приобретает осциллирующий характер, как и плотность состояний в одной зоне (рис. 7.8). В этом случае при  $F \rightarrow 0$  или при  $|\omega_g - \omega| \gg \theta_F$  при конечном  $F$ ,  $\varepsilon_2(\omega, F) \rightarrow B(\omega - \omega_g)^{\frac{1}{2}}$  – характерной зависимости, вытекающей для прямых разрешенных переходов между зонами с совпадающими экстремумами в  $\vec{k}$  – пространстве (см. гл. 7.1).

Эффект Франца–Келдыша стимулировал множество экспериментальных исследований поглощения и отражения в полупроводниках при действии однородного электрического поля. При измерениях обнаружены трудности, связанные с небольшими полями пробоя около  $10^5$  в/см во многих полупроводниках, т. е. при измерениях электропоглощения следует прикладывать электрическое поле меньше  $10^4$  в/см. При таких полях эффект Франца–Келдыша проявляется слабо. Однако, экспериментаторы нашли способы, преодолевающие эти трудности. Один из способов измерения электропоглощения заключается в приложении к полупроводниковому  $p-n$  переходу осциллирующего электрического поля со сравнительно низкой частотой  $f = 100$  гц ( $F = F_0 \cos(2\pi ft)$ ).

Схема измерения электропоглощения с указанными ограничениями имеет следующий вид (рис. 7.9). К полупроводниковому диоду приложено переменное электрическое поле с разностью потенциалов  $V$  и частотой  $f$ . Так как легированные донорами и акцепторами участки  $p$  и  $n$  диода обладают высокой проводимостью, основная часть  $V$  приходится на запирающий слой, где уровень Ферми  $E_F$  лежит при  $E_F \approx \frac{E_g}{2}$

и сопротивление слоя велико. При малой ширине  $d$  запирающего слоя ( $d \approx 1 \text{ мкм}$ ), напряженность поля  $F$  в районе поля достаточно велика даже при умеренных значениях  $V$ .

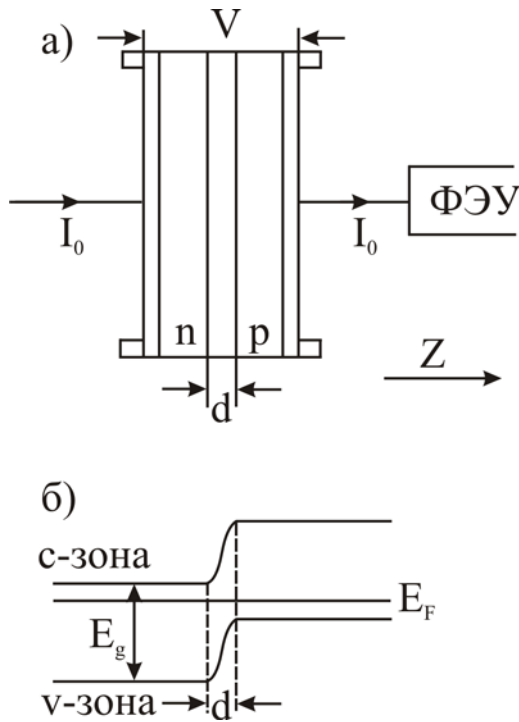


Рис. 7.9. а) Схема измерения электропоглощения на p-n переходе; б) Энергетический спектр p-n перехода:  $d$  – ширина запирающего слоя,  $E_F$  – положение уровня Ферми

электрический сигнал на выходе которого разделяется на два. Переменный сигнал, частотой  $f$  посылается на резонансный усилитель, блокирующий постоянный сигнал, и затем выпрямляется с помощью синхронного детектора. Оба сигнала, постоянный и выпрямленный переменный, посылаются на устройство, позволяющее определить отношение

$$\frac{\Delta T}{T} \propto \Delta K(\omega, F), \quad (7.3.12)$$

И при сканировании частоты  $\omega$  записывает спектр  $\Delta K(\omega, F)$ . Следует сказать, что отношение  $\frac{\Delta T}{T}$  измеряется с высокой точностью до  $10^{-6}$ , так как при его нахождении автоматически исключаются шумы светового пучка. Изложенная методика относится к методам модуляционной спектроскопии, и детальное ее изложение содержится в книге [10].

На диод посылается пучок света частотой  $\omega$  в направлении оси  $z$  (рис. 7.9 а). Интенсивность прошедшего пучка  $I$  состоит из двух слагаемых: постоянного с  $I(0)$  и переменного с  $\Delta I(t)$ , модулированного приложенным полем частотой  $f$ . Пропускание образца  $T = A/I_0$  также состоит из двух слагаемых:

$$T_0 = A \exp(-K_0 d) \text{ и}$$

$$\Delta T = -A \exp(-K_0 d) \Delta K(t) d, \quad (7.3.11)$$

где коэффициент  $A$  учитывает потери на отражение от границ диода,  $K_0$  – постоянный коэффициент поглощения,  $\Delta K(t)$  – переменный коэффициент с частотой  $f$ . В  $\Delta T$  учтено, что  $\Delta K(t) d \ll 1$ .

Световой сигнал на выходе диода падает на фотоумножитель,

Электропоглощение обычно измеряется на краю фундаментальной полосы при  $\omega \approx \omega_g$ . При  $\omega \gg \omega_g$ , где  $K_0$  достигает больших величин порядка  $10^4 - 10^5 \text{ см}^{-1}$  используют модуляционный метод – электроотражение [10]. В этом методе электрическое поле частотой  $f$  прикладывается к конденсатору, состоящему из прозрачного диэлектрика и двух электродов, одним из которых является исследуемый полупроводник, второй – прозрачный проводящий слой. Электрическое поле проникает в приповерхностный слой полупроводника и вызывает в нем модуляцию коэффициента отражения  $\Delta R(F, \omega)$ . Указанный метод сводится к определению величины

$$\frac{\Delta R}{R} \propto \Delta K(\omega, F).$$

Ценность этого метода заключается в возможности обнаружения особенностей в спектре отражения, связанных с существованием в плотности состояний разрешенных зон седловых точек первого и второго типа (см. раздел 6.10). При обычном измерении эти особенности не проявляются на непрерывном фоне  $R(\omega)$ . Электроотражение позволяет исключить этот фон и шумы источника света и выявить эти особенности. Так как изломы в плотности состояний в разрешенных зонах имеют различный характер, особенности  $\Delta K(\omega, F)$  должны иметь различную спектральную зависимость, что иллюстрируется рис. 7.10.

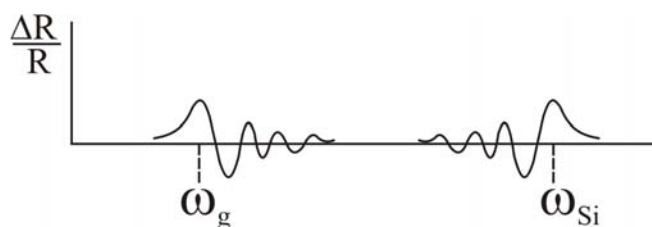


Рис. 7.10. Зависимость электроотражения от частоты в районе  $\omega_g = E_g/\hbar$  и седловой точке первого типа

Измерения электропоглощения и электроотражения с помощью определения отношений  $\frac{\Delta T}{T}$  и  $\frac{\Delta R}{R}$  являются частным случаем модуляционной спектроскопии, изложение которой дано в [10].

#### 7.4. Влияние магнитного поля на электронный спектр полупроводников и магнитооптические эффекты

Свободный электрон, помещенный в постоянное магнитное поле напряженностью  $\vec{H}$  испытывает действие силы Лоренца  $\vec{F} = \frac{e}{c}[\vec{V}\vec{H}]$  и движется по круговой орбите при  $\vec{V} \perp \vec{H}$  с частотой

$$\omega_c = \frac{eH}{mc}. \quad (7.4.1)$$

Частота  $\omega_c$  названа циклотронной частотой после создания американским физиком Лоурэнсом ускорителя электронов – циклотрона, в котором ускорение электронов достигается при одновременном воздействии на электрон магнитного и переменного электрического поля с  $\varepsilon \perp \vec{H}$  и частотой  $\omega = \omega_c$ . По квантовой теории Бора энергия свободного электрона с  $\vec{V} \perp \vec{H}$ , движущегося по круговой орбите, как и в атоме, квантуется из-за квантования момента импульса.

Строгая теория квантования энергии свободного электрона в постоянном магнитном поле была построена Л. Ландау [7].

Для решения задачи использовалось уравнение Шредингера с гамильтонианом

$$\hat{H} = \frac{\left(\hat{\vec{p}} - \frac{e}{c}\vec{A}\right)^2}{2m}, \quad (7.4.2)$$

где  $\hat{\vec{p}} = -i\hbar\nabla$  – оператор импульса,  $\vec{A}$  – векторный потенциал, связанный с магнитным полем  $\vec{H}$  соотношением  $\vec{H} = \text{rot}\vec{A}$ . В декартовой системе координат при  $\vec{H} \parallel z$  компоненты векторного потенциала можно задать в виде:

$$A_y = Hx, \quad A_x = A_z = 0. \quad (7.4.3)$$

Выбор компонент  $A$  в (7.4.3) связан с неопределенностью задания  $\text{rot}\vec{A}$ , так как  $\text{rot}(\vec{A} + \nabla f(x, y, z)) = \text{rot}\vec{A}$ , где  $f$  – скалярная функция координат. Используя компоненты (7.4.3) распишем оператор  $\hat{H}$ :

$$\hat{H} = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} - \frac{e}{mc}\vec{A}\hat{\vec{p}} + \frac{e^2}{2mc^2}A^2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + i\omega_c y\hbar\frac{\partial}{\partial y} + \frac{m\omega_c^2}{2}x^2. \quad (7.4.4)$$

Здесь мы учли коммутативность  $\vec{A}\hat{p} = \hat{p}\vec{A}$ , так как  $\text{div}\vec{A} = 0$ , а также ввели циклотронную частоту  $\omega_c$ . Уравнение Шредингера при этом приобретает вид:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + i\omega_c y \hbar \frac{\partial}{\partial y} + \frac{m\omega_c^2}{2} x^2 \right\} \Psi = E\Psi. \quad (7.4.5)$$

Волновая функция  $\Psi(x, y, z)$  уравнения находится следующим образом:

$$\Psi(x, y, z) = e^{i(k_y y + k_z z)} \chi(x). \quad (7.4.6)$$

После подстановки в (7.4.5) и дифференцирования (7.4.6) по координатам  $y$  и  $z$  задача о нахождении энергии  $E$  сводится к решению уравнения

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{m\omega_c^2}{2} (x - x_0)^2 \right\} \chi(x) = \left( E - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \right) \chi(x). \quad (7.4.7)$$

Это известное уравнение для линейного гармонического осциллятора, испытывающего колебания с частотой  $\omega_c$  относительно точки с координатой  $x_0 = \hbar k_y / m\omega_c$ . Уравнение (7.4.7) – одно из немногих в квантовой механике, решение которых может быть найдено в аналитической форме. В результате получаем собственное значение энергии электрона

$$E = \hbar\omega_c \left( \nu + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}, \quad (7.4.8)$$

где целое положительное число  $\nu = 0, 1, 2, \dots$ , а волновая функция  $\chi(x)$  выражается через полиномы Эрмита степени  $\nu$  [11]. Из (7.4.8) следует, что параболическая зона  $E(\vec{k})$ , найденная в теории Зоммерфельда для свободного электрона, распадается при действии магнитного поля на ряд подзон, каждая из которых соответствует колебательному квантовому числу  $\nu$ . Видно также, что электрон с импульсом  $\hbar k_z$  не испытывает воздействие магнитного поля.

Теория Ландау явилась основой для изучения магнитооптических явлений в полупроводниках и диэлектриках. Большая часть экспериментальных работ была посвящена полупроводникам кубической симметрии с кристаллическими решетками типа алмаза и цинковой обманки. При этом использовалась концепция эффективной массы электронов, позволяющей записать закон дисперсии электронов  $E(\vec{k})$  в экстремумах

разрешенных зон, что дает возможность легко обобщить формулу (7.4.8) с заменой в ней  $m$  на  $m^*$ . В качестве примера приведем строение зон в магнитном поле для простой модели: зона проводимости и валентная зона являются простыми, невырожденными с экстремумами, расположенными в точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна (рис. 7.11). Хотя эта модель не соответствует реальному строению электронных зон в упомянутых кристаллах, она позволяет уяснить многие магнитооптические явления.

При  $H=0$  законы дисперсии в с- и v-зонах равны:  $E_c = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c}$ ,

$$E_v = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_h}.$$

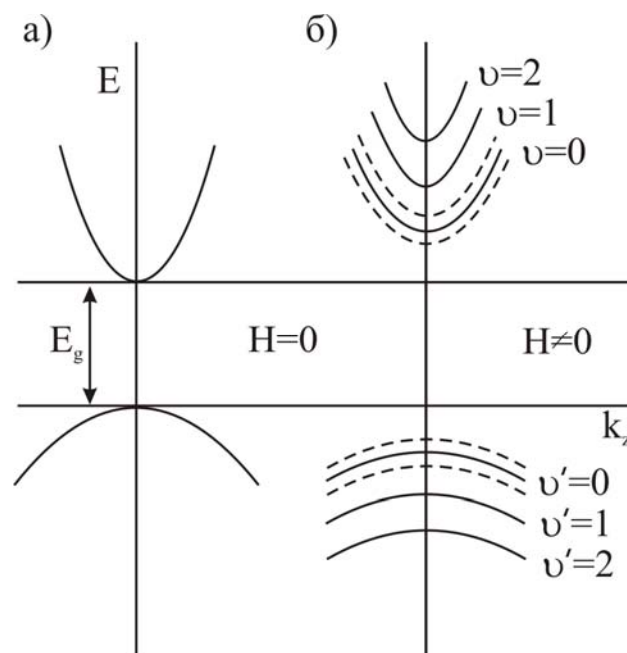


Рис. 7.11. а) Валентная зона и зона проводимости при  $H=0$ ;  
б) расщепление зон на подзоны Ландау при  $H \parallel z$  (сплошные кривые),  
пунктир – расщепление подзон из-за эффекта Зеемана

При  $H \neq 0$  формула (7.4.8) приобретает следующую зависимость  $E(\vec{k})$  с учетом зеемановского расщепления уровней в магнитном поле, дважды вырожденных по спину

$$E_c = E_g + \hbar\omega_c^e \left( \nu + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_e} + m_j \mathbf{g}_c \mu_\beta H,$$

$$E_v = -\hbar\omega_c^h \left( \nu' + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_h} + m_j \mathbf{g}_v \mu_\beta H. \quad (7.4.9 \text{ а,б})$$

Здесь  $\omega_c^{e,h} = \frac{eH}{m_{e,h}c}$  – циклотронные частоты в с- и v-зонах,  $m_e$  и  $m_h$  –

эффективные массы электронов и дырок в них. В последних слагаемых в (7.4.9 а,б)  $m_j$  – магнитное квантовое число, в простых зонах ( $l = 0$ )

$m_j = \pm \frac{1}{2}$ , в случае вырождения зон по орбитальному моменту ( $l \neq 0$ )

$m_j = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}$  и т. д.;  $g_c$  и  $g_v$  – факторы Ланде в двух зонах,  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$  –

магнетон Бора.

При воздействии на полупроводник световой волны с вектором поляризации  $\vec{\varepsilon}$  и волновым вектором  $\vec{q}$  следует рассматривать две конфигурации:  $\vec{q} \parallel \vec{H}, \vec{\varepsilon} \perp \vec{H}$  (конфигурацию Фарадея) и  $\vec{q} \perp \vec{H}, \vec{\varepsilon} \perp u \parallel \vec{H}$  (конфигурацию Фохта). В двух конфигурациях наблюдаются различные магнитооптические явления. При подсветке световой волной с  $\hbar\omega > E_c - E_v$  возникает заполнение нижних подзон Ландау, что позволяет разделить оптические переходы на внутризонные и междузонные.

К внутризонным переходам относится циклотронный резонанс (правило отбора  $\Delta\nu = \pm 1, \Delta m_j = 0$ , конфигурация Фохта) и спиновый резонанс ( $\Delta\nu = 0, \Delta m_j = \pm 1$ , конфигурация Фарадея).

При циклотронном резонансе выполняется закон сохранения энергии  $\hbar\omega = \hbar\omega_c$ . Оценим частоту источника излучения, необходимого для выполнения условия резонанса. При оценке положим  $m_{e,h} = m, H = 1 \text{ кэ}$ , откуда  $\omega \approx 10^{10} \text{ с}^{-1}$ , т. е. для наблюдения резонанса следует использовать источники, разработанные для коротковолнового радиодиапазона, при  $m_{e,h}$  меньших  $m$  применяются также источники для дальней инфракрасной области. При исследовании циклотронного резонанса в полупроводниках следует также учесть в них рассеяние электронов и дырок, приводящих к затуханию колебания частиц при резонансе. Классическая теория Друде-Лоренца позволяет провести вычисление высокочастотной проводимости  $\sigma(\omega)$  для частиц, находящихся в постоянном поле  $\vec{H}$  и испытывающих вынужденные колебания под действием электрического поля частотой  $\omega$ . Уравнение колебаний имеет вид [11]:

$$\frac{d\vec{p}}{dt} + \nu\vec{p} = e\vec{\mathcal{E}} + \frac{e}{c}[\vec{V}\vec{H}]. \quad (7.4.10)$$

Здесь  $\vec{p} = m_e^*\vec{V}$ , импульс электрона,  $\nu$  – частота рассеяния электронов.

Решение (7.4.10) приводит к следующей зависимости  $\sigma(\omega)$ :

$$\sigma(\omega) = \frac{ne^2}{m_e} \frac{(\omega^2 + \omega_c^2 + \nu^2)\nu}{(\omega^2 - \omega_c^2 + \nu^2)^2 + 4\omega^2\nu^2}, \quad (7.4.11)$$

где  $n$  - концентрация электронов. Из формулы (7.4.11) следует, что при  $\omega_c \approx \nu$  зависимость  $\sigma(\omega)$  в сильной степени выполаживается и для наблюдения резонанса необходимо условие  $\omega_c > 10\nu$ . При этом  $\sigma(\omega)$  приобретает Лоренцов контур с максимумом при  $\omega_c$  и полушириной  $\nu$ . Приведенные оценки указывают на довольно жесткие требования, которые должны быть предъявлены к качеству полупроводников и условиям проведения эксперимента для нахождения циклотронных частот. Частота рассеяния электронов в полупроводниках зависит от ряда факторов:

$$\nu = \nu_{e-ph} + \nu_{e-d} + \nu_{e-adm} + \nu_{e-e}, \quad (7.4.12)$$

где  $\nu_{e-ph}$  - частота рассеяния электронов на колебаниях кристаллической решетки,  $\nu_{e-d}$  и  $\nu_{e-adm}$  - частоты рассеяния на дефектах и примесях в кристалле,  $\nu_{e-e}$  - частота рассеяния электронов на электронах. Прежде всего, кристаллическая структура образцов должна быть близкой к идеальной, т. е. иметь наименьшую концентрацию дефектов в виде вакансий и дислокаций и концентрацию примесей, особенно доноров и акцепторов электронов. Таким требованиям отвечает сравнительно небольшое число полупроводников, среди которых  $Ge$  и  $Si$ . Электрон-фононное взаимодействие снижается при уменьшении температуры, что указывает на необходимость проведения опытов при  $T \leq 4,2K$ . Электрон-электронное рассеяние зависит от концентрации электронов и дырок и для их снижения требуется слабая подсветка кристаллов световым пучком.

Поэтому первые эксперименты по циклотронному резонансу были проведены в кристаллах  $Ge$  и  $Si$ , в которых удалось достигнуть указанных требований и выполнено условие  $\omega_c > 10\nu$ . Эксперимент был осуществлен американскими физиками Дж. Дрессельхаузом, А. Кипом и Ч. Киттелем [12] и его результаты явились толчком для дальнейшего изучения электронного спектра полупроводников. Для опытов были взяты кристаллы  $Ge$  и  $Si$ , вырезанные по граням куба. Магнитное поле прикладывалось параллельно плоскости, проходящей через диагонали противоположных граней куба, и составляло угол  $\varphi$  с осью  $\langle 001 \rangle$  (рис. 7.12). Измерения частот  $\omega_c$  проводились в конфигурации Фохта при  $\vec{E} \perp \vec{H}$  в диапазоне  $\varphi$  и от 0 до  $\pi/2$ . Для измерения применялся источник

коротковолнового радиоизлучения с постоянной частотой  $\omega$ , в связи с чем для достижения резонанса  $\omega = \omega_c$  сканировалось магнитное поле в пределах  $0 \div 5 \text{ кэ}$  при фиксированном  $\varphi$ .

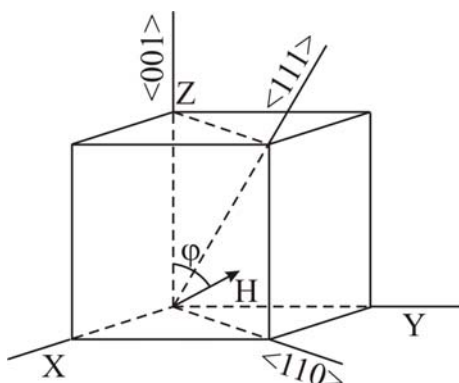


Рис. 7.12. Схема приложения магнитного поля в опытах [12]

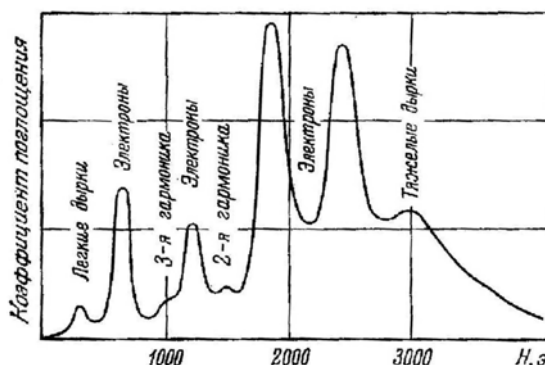


Рис. 7.13. Резонансное поглощение в Ge микроволн с частотой 23 000 Мгц при 4.2 К. Постоянное магнитное поле направлено под углом  $10^\circ$  к плоскости (110) и под углом  $30^\circ$  к оси  $\langle 100 \rangle$

Далее приведем результаты эксперимента на кристаллах Ge. При произвольном угле  $\varphi$  в зависимости  $\sigma(\omega)$  обнаружено пять полос поглощения (рис. 7.13). При идентификации полос следует установить их принадлежность электронам и дыркам, так как при слабой подсветке кристаллов светом с  $\hbar\omega > E_g$  носителями заполняется дно зоны проводимости и верх валентной зоны Ge. Для решения этой задачи облучался СВЧ-излучением, поляризованным по правому и левому кругу. Под действием силы Лоренца при циркулярной поляризации определенного знака вращения поля  $\vec{\mathcal{E}}$  будут ускоряться либо электроны, либо дырки.

Таким приемом удалось разделить полосы поглощения, принадлежащие дыркам и электронам и исследовать их в отдельности. Для дырочных полос обнаружена слабая зависимость  $\omega_c^h$  от  $\varphi$ , установлена принадлежность пиков легким и тяжелым дыркам, заполняющих состояния валентной зоны в окрестности точки Г. Оказалось, что верх валентной зоны находится в точке Г. В этой точке уровень четырехкратно вырожден и при отклонении волнового вектора  $\vec{k}$  от 0 валентная зона распадается на две подзоны легких и тяжелых дырок.

Сложнее выглядит зависимость  $\omega_c(\varphi)$  для электронов: при  $H \parallel \langle 001 \rangle$  в спектре наблюдается один пик, при  $H \parallel \langle 111 \rangle$   $\left( \varphi = \arccos \frac{1}{\sqrt{3}} \right)$  и при  $H \parallel \langle 110 \rangle$   $\left( \varphi = \frac{\pi}{2} \right)$  – две полосы поглощения. При других значениях угла  $\varphi$  – три полосы. На основании этих данных построена зависимость эффективных циклотронных масс для электронов и дырок (рис. 7.14) от  $\varphi$ . Из зависимости  $m_h(\varphi)$  следует, что поверхность постоянной энергии для легких дырок является сферой с центром в точке  $\Gamma$ , в то время  $E(\vec{k}) = const$  для тяжелых дырок имеет более сложный вид: гофрированная сфера, рассчитываемая с помощью формулы (6.9.11).

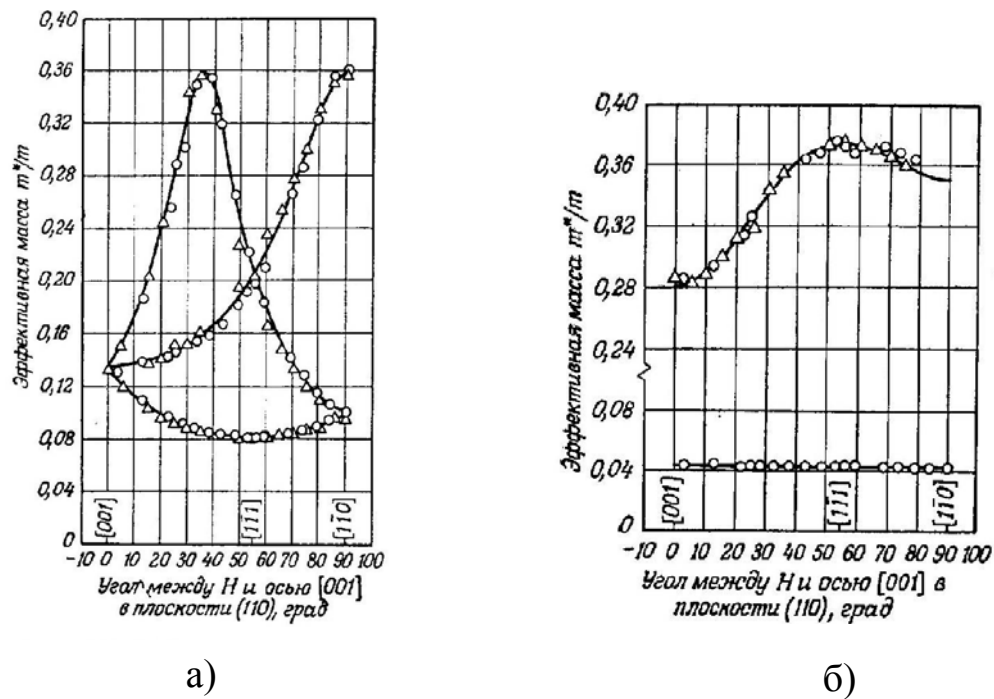


Рис. 7.14. Эффективная масса электронов (а) и дырок (б) германия при 4К для магнитного поля, лежащего в плоскости (110)

Более сложную зависимость  $m_e(\varphi)$  авторы [12] объяснили тем, что наиболее глубокий минимум в простой зоне проводимости расположен в  $L$ -точке зоны Бриллюэна (состояние  $L_1$ ).  $L$ -точка расположена в центре гексагональной грани зоны Бриллюэна для решеток типа алмаза (см. раздел 4.4, рис. 4.16) и таких точек восемь. Группа волнового вектора в этих точках  $D_{3d}$ , что определяет квадратичный анизотропный закон

дисперсии электронов в окрестности  $L$ -точки и поверхность  $E(\vec{k}) = const$  в виде сфероида с осью, параллельной направлению  $\Gamma \rightarrow L$ , и центром в точке  $L$ . (рис. 7.15).

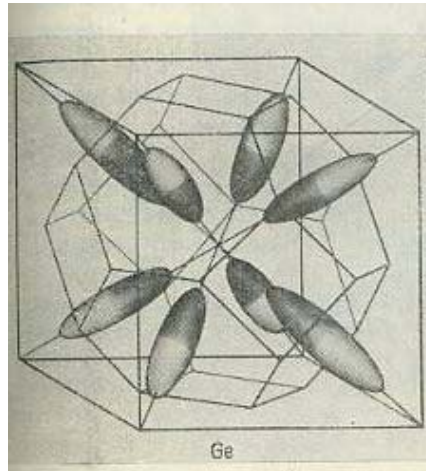


Рис. 7.15. Сфероид постоянной энергии в зоне проводимости германия

Введем угол  $\mathcal{G}$  между направлением оси сфероида и магнитным полем. Решение уравнения

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = \frac{e}{c} [\vec{V}\vec{H}] \quad (7.4.13)$$

с учетом анизотропии эффективных масс приводит к следующей зависимости циклотронной частоты от  $\mathcal{G}$

$$\omega_c = \left| \frac{eH}{c} \left( \frac{\sin^2 \mathcal{G}}{m_{\perp} m_{\parallel}} + \frac{\cos^2 \mathcal{G}}{m_{\perp}^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right|, \quad (7.4.14)$$

где эффективные массы  $m_{\parallel}$  и  $m_{\perp}$  соответствуют закону дисперсии в точке

$L_1$   $E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{k_{\parallel}^2}{m_{\parallel}} + \frac{k_{\perp}^2}{m_{\perp}} \right)$  и волновые вектора  $k_{\parallel}$  и  $k_{\perp}$  отсчитывают от точки

$L$  в направлении параллельно и перпендикулярно оси  $\Gamma \rightarrow L$  в зоне Бриллюэна. Формула (7.4.14) позволяет связать циклотронную массу  $m_e$  с эффективными массами. Всего углов  $\mathcal{G}$  восемь, но для анализа кривых  $m_e(\varphi)$  достаточно использовать четыре угла в верхнем полупространстве волнового вектора. Из рис. 7.15 видно, что при  $\varphi = 0$   $\mathcal{G}_1 = \mathcal{G}_2 = \mathcal{G}_3 = \mathcal{G}_4$  (углы отсчитываются по часовой стрелке) в плоскости  $(k_x, k_y)$  имеем одну

частоту  $\omega_c$ , при  $\varphi = \arccos \frac{1}{\sqrt{3}}$   $\mathcal{G}_1 = 0$ ,  $\mathcal{G}_2 = \mathcal{G}_3 = \mathcal{G}_4$  две частоты и при  $\varphi = \frac{\pi}{2}$   $\mathcal{G}_1 = \mathcal{G}_3$ ,  $\mathcal{G}_2 = \mathcal{G}_4$  также две частоты в полном согласии с опытом.

Таким образом, исследования [12] дают информацию о строении краев разрешенных зон, примыкающих к запрещенному промежутку. Сходные результаты получены для  $Si$ , где установлено, что минимум зоны проводимости в зоне Бриллюэна расположен на оси  $\Gamma \rightarrow X$  (см. гл. 4.4)/

Из внутризонных переходов также следует упомянуть спиновой резонанс, починающийся правилу отбора  $\Delta V = 0$   $\Delta m_j = \pm 1$ , позволяющий определить факторы Ланде  $g_e$  и  $g_v$ .

В числе междузонных переходов упомянем о магнитопоглощении и эффекте Фарадея. Рассмотрим магнитопоглощение для прямых разрешенных переходов. В этом случае для большинства полупроводников III-V и IV-VI соединений, а также для решеток типа алмаза, игнорируя слабые не прямые переходы, можно положить  $k_z = 0$  и при правиле отбора  $\Delta V = 0$ , получим

$$\hbar\omega = E_c - E_v = E_g + \hbar(\omega_c^e + \omega_c^h)\left(\nu + \frac{1}{2}\right) + (m_j^c g_c - m_j^v g_v) \mu_B H, \quad (7.4.15)$$

где  $\omega_c^e + \omega_c^h = \frac{eH}{\mu c}$ ,  $\mu$  – приведенная масса электронов и дырок,  $m_j^c$  и  $m_j^v$  – магнитные квантовые числа в  $c$  и  $v$  зонах. Если не учитывать спиновое слагаемое в формуле (7.4.5) и пренебречь частотой рассеяния  $\nu$ , то в спектре поглощения возникают осцилляции коэффициента поглощения с максимумами при  $\hbar\omega$ , определяемыми первыми двумя слагаемыми в (7.4.15):

$$K(\omega) \propto \sum_{\nu} \left[ \hbar\omega - \left( E_g + \frac{\hbar e H}{\mu c} \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \right) \right]^{-\frac{1}{2}}. \quad (7.4.16)$$

Зависимость  $K(\omega)$  при разных  $H$  иллюстрируется рис. 7.16. на котором в отличие от формулы (7.4.16) введено конечное значение  $\nu$ . Видно, что при  $H \neq 0$  край поглощения смещается на величину  $\hbar_e H / 2\mu c$  и интервал между соседними пиками равен  $\hbar e H / \mu c$ . При  $H = 0$  зависимость  $K(\omega)$  сводится к известной формуле (7.1.11) для прямых разрешенных переходов.

По спектральному положению максимумов  $K(\omega)$  при различных  $H$  и квантовых чисел  $\nu$  с большой точностью можно определить ширину запрещенной зоны при прямых междузонных переходах. Измерения, проведенные на кристалле  $Ge$ , показывают, что прямые  $\hbar\omega_\nu(H)$  при их экстраполяции сходятся в одну точку при  $H=0$  и дают для прямых переходов  $E_g = 0,803 \pm 0,001 \text{ эВ}$  (рис. 7.17). Следует сказать, что такая точность недостижима при обычных оптических измерениях краевого поглощения в полупроводниках.

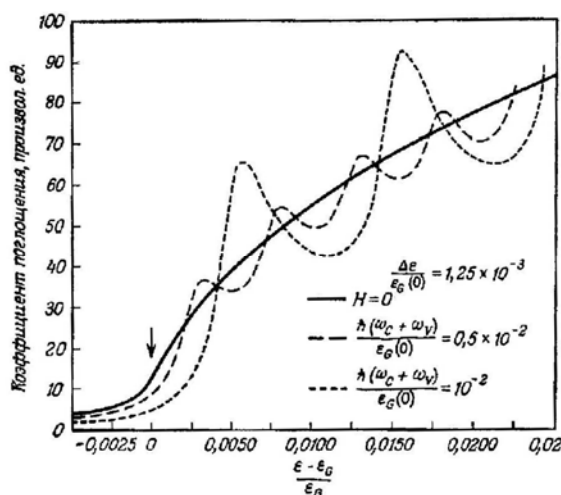


Рис. 7.16. Спектр межзонного поглощения простого полупроводника при  $H=0$  и  $H>0$

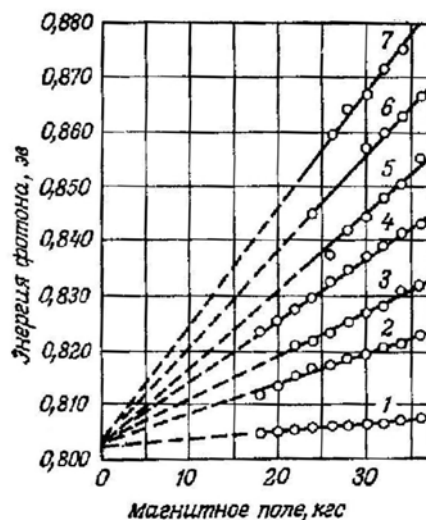


Рис. 7.17. Зависимость энергии, отвечающей минимуму коэффициента пропускания от магнитного поля для последовательных переходов между уровнями Ландау валентной зоны и зоны проводимости в германии (линии сходятся в точку, отвечающую величине запрещенной зоны  $E_g=0.803 \text{ эВ}$ )

Среди магнитооптических явлений, связанных с междузонными переходами, наиболее известен эффект Фарадея – вращение плоскости поляризации световой волны в магнитном поле при ориентации  $\vec{H} \parallel \vec{q}$ . Эффект был обнаружен М. Фарадеем в 1845 г. И с тех пор по этому эффекту проведено множество исследований. Большинство измерений фарадеевского вращения выполнено в области прозрачности веществ. В жидкостях и оптически изотропных твердых телах при сравнительно небольших  $\vec{H}$  в пределах до  $10 \text{ кэ}$ . Установлена линейная зависимость угла поворота плоскости поляризации  $\mathcal{D}$  от  $\vec{H}$  и толщины образца  $d$

$$\mathcal{G} = UHd, \quad (7.4.17)$$

где  $U$  – постоянная Верде является характеристикой вещества и зависит от частоты падающего излучения  $\omega$ . В области прозрачности  $U(\omega)$  обладает нормальной дисперсией. Данные по  $U(\omega)$  содержатся в ряде справочников.

Эффект Фарадея находит простое объяснение, если предположить, что линейно поляризованная волна при  $\vec{H} \parallel \vec{q}$  распадается на две циркулярно поляризованные волны, распространяющиеся по веществу с различными скоростями. В этом случае угол поворота плоскости поляризации на выходе вещества равен

$$\mathcal{G} = \frac{\omega}{2c} d(n_- - n_+), \quad (7.4.18)$$

где  $n_-$  и  $n_+$  – показатели преломления для волн, поляризованных по левому и правому кругу соответственно. Причиной различия  $n_-$  и  $n_+$  является круговой дихроизм  $\Delta K = K_- - K_+$ , возникающий в фундаментальной полосе из-за эффекта Зеемана. Связь между круговым дихроизмом и  $\mathcal{G}$  устанавливается соотношением типа соотношений Крамерса-Кронига (см. гл. 2 и [13])

$$\mathcal{G} = \frac{\omega^2 d}{2\pi n} \int_0^\infty \frac{(n_- K_- - n_+ K_+)}{\omega'(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega', \quad (7.4.19)$$

где учитывается зависимость  $K_\pm(\omega')$  во всем интервале частот,  $n$  – средний показатель преломления.

Следует сказать, что применительно к твердым телам формулы (7.4.18) и (7.4.19) имеют ограниченное применение. При выводе (7.4.18) предполагается, что амплитуды круговых волн совпадают и для многих полупроводников и диэлектриков следует учитывать их различие. При использовании для измерения  $\mathcal{G}$  достаточно монохроматических источников следует также учитывать многократное отражение и интерференцию волн в плоскопараллельных образцах и возникают осцилляции  $\mathcal{G}$  от  $\omega$ . Таким образом, даже для оптически изотропных кристаллов при выходе волн из образца возможно появление их эллиптичности. В общем случае угол  $\mathcal{G} = \mathcal{G}_{об} + \mathcal{G}_{нов} + \mathcal{G}_{инт}$  [14], где  $\mathcal{G}_{об}$  – объемное вращение (формула (7.4.18)), вращение границами образца  $\mathcal{G}_{нов}$  и  $\mathcal{G}_{инт}$  связано с интерференцией света круговых волн при многократном отражении от границ.

Измерения дисперсии  $\mathcal{G}(\omega)$  также осложняются для анизотропных кристаллов низшей и средней сингонии из-за их двулучепреломления. В качестве примера приведем результаты измерения  $\mathcal{G}(\omega)$  в тонких пластинках  $CdS$ , выращенных при реакции в паровой фазе и обладающих осью  $C_6$  на поверхности образца (гексагональная решетка, структура вюрцита) [15]. На кристалл с осью  $\vec{C} \perp \vec{H}$  посылался монохроматический пучок и наряду с измерениями  $\mathcal{G}(\omega)$  исследовалась также интерференция поляризованных лучей в скрещенных поляризаторах. Толщина кристаллов находилась в пределах  $100-10\text{ мк}$ . Измерения  $\mathcal{G}(\lambda)$  и  $I(\lambda)$  были проведены в интервале  $5600-5100 \text{ \AA}$  и крае фундаментальной полосы  $CdS$  (рис. 7.18).

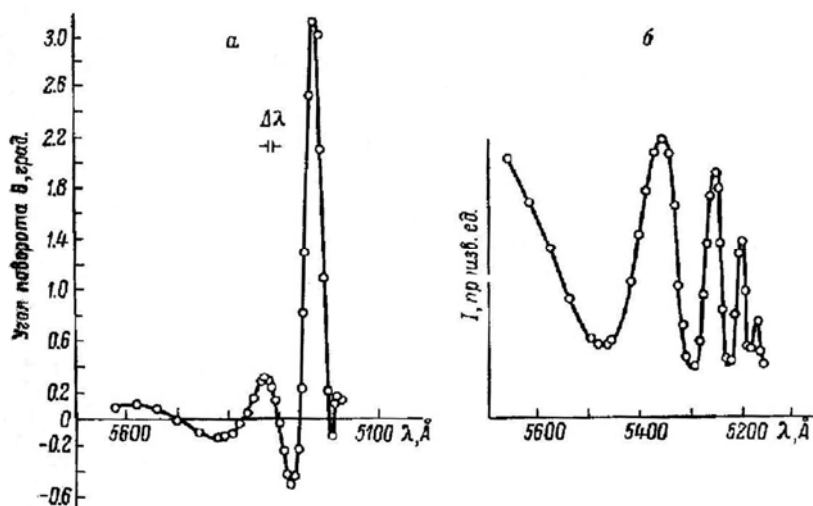


Рис. 7.18. а – эффект Фарадея в монокристалле  $CdS$ ,  
б – распределение интенсивности прошедшего света при  
интерференции поляризованных лучей  
в скрещенных поляризаторах

Видно, зависимость  $\mathcal{G}(\omega)$  сложная и существенно отличается от дисперсии  $\mathcal{G}(\omega)$  в изотропных средах. В частотной зависимости  $\mathcal{G}(\omega)$  наблюдаются осцилляции и резкий всплеск  $\mathcal{G}$  при  $\lambda_0 = 5236 \pm 2 \text{ \AA}$ . Измерение двулучепреломления  $\Delta n = n_e - n_o$  показывают, что при  $\lambda > \lambda_0$   $CdS$  проявляет себя как одноосный положительный кристалл с  $n_e > n_o$ , но при  $\lambda < \lambda_0$  становится отрицательным с  $n_e < n_o$ . Таким образом, при  $\lambda = \lambda_0$  проявляется изотропная точка  $n_e = n_o$ . Отсюда вытекает следующий вывод: двулучепреломление сильно подавляет  $\mathcal{G}(\omega)$  и резкий подъем  $\mathcal{G}$  возможен только в изотропной точке.

Теория, построенная на решении волнового уравнения при распространении плоских волн через кристаллическую пластинку, помещенную в магнитное поле [15, 16] дает следующие формулы для  $\mathcal{G}$  и эллиптичности  $\chi = b/a$  в одноосных кристаллах

$$\mathcal{G} = \frac{\varepsilon_H}{\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}} \sin \frac{\omega}{c} (n_{\parallel} - n_{\perp}) d, \quad \chi = \frac{2\varepsilon_H}{\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}} \sin^2 \frac{\omega}{c} (n_{\parallel} - n_{\perp}) d, \quad (7.4.20)$$

где  $\varepsilon_{\parallel} = n_e^2 = n_{\parallel}^2$ ,  $\varepsilon_{\perp} = n_o^2 = n_{\perp}^2$ ,  $\varepsilon_H$  — недиагональная компонента в тензоре  $\varepsilon$  в магнитном поле  $\varepsilon_H = 0,5(n_{-}^2 - n_{+}^2)$ . Из формулы (7.4.20) видно, что двулучепреломление приведет к значительному подавлению  $\mathcal{G}$ , так как при  $H < 10 \hat{e}y$   $n_{-} - n_{+} \approx 10^{-4}$ , а  $n_e - n_o \approx 10^{-2}$  и длиннопериодическим осцилляциям  $\mathcal{G}(\omega)$ , что согласуется с экспериментом. При  $\Delta n = 0$  формула (7.4.20) сводится к формуле (7.4.18), что приводит к сильному подъему  $\mathcal{G}$  в изотропной точке.

О причине появления изотропной точки в  $CdS$  и зависимости  $\mathcal{G}(\omega)$  в фундаментальной полосе поглощения кристаллов будет сказано ниже в главе посвященной экситонам.

### **7.5. Электронный спектр и оптические свойства графена и графита**

Кристаллы, энергетический спектр электронов которых мы изучали, имеют трехмерную (3D) периодическую структуру. К таким кристаллам принадлежат кристаллы слоистых соединений, для которых связь в слоях ковалентная или ионно-ковалентная, а между слоями слабая, обычно ван-дер-ваальсова межатомная связь. Такие кристаллы легко раскалываются вдоль слоев, и, казалось бы, можно получить очень тонкие, состоящие из одного или нескольких слоев пленки. Однако до XXI века такая задача считалась технически неразрешимой. Получение монослойных металлических пленок невозможно, так как при различных способах из приготовления образованию сплошной пленки предшествует энергетически выгодная стадия образования гранулярной пленки. К слоистым кристаллам с металлической проводимостью принадлежит графит.

В отличие от многих других металлов, формирующихся в кубическую или гексагональную плотноупакованную решетку, графит состоит из слоев, каждый из них состоит из периодически расположенных шестиугольников, по вершинам которых расположены атомы углерода.

Элементарная ячейка графита представляет собой прямоугольную призму с базисными векторами

$$\vec{a}_1\left(\frac{a}{2}; \frac{a\sqrt{3}}{2}; 0\right), \vec{a}_2\left(-\frac{a}{2}; \frac{a\sqrt{3}}{2}; 0\right) \quad \text{и} \quad \vec{a}_3(0, 0, c), \quad (7.5.1),$$

где  $a = 0,246$  нм и  $c = 0,671$  нм. Ячейка содержит 4 атома (рис. 7.19).

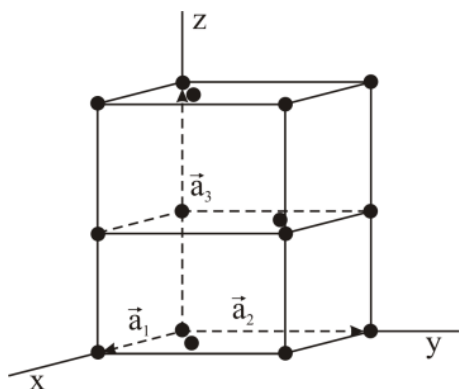


Рис. 7.19. Элементарная ячейка графита

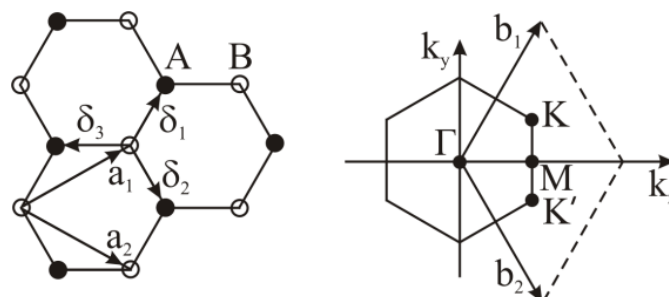


Рис. 7.20. Слева: структура решетки графена ( $\vec{a}_1$  и  $\vec{a}_2$  - базисные вектора ячейки,  $\delta_i$  - вектора между ближайшими соседями). Справа: ЗБ графена. Конусы Дирака смыкаются в точках  $K$  и  $K'$

Основанием призмы является ромб с углом  $\angle \vec{a}_1, \vec{a}_2 = 60^\circ$  и  $\angle \vec{a}_1, \vec{a}_3 = 90^\circ$ . Кристаллический класс графита  $D_{6h}$ . Ближайшие расстояния между атомами углерода в слое  $d_1 = \frac{a}{\sqrt{3}} = 0,142$  нм, в то время как расстояние между слоями  $d_2 = 0,335$  нм. Малая величина  $d_1$  указывает на сильную ковалентную связь между соседними атомами в слое, а большая величина  $d_2$  - на слабую, по-видимому, ван-дер-ваальсову связь между слоями. О последней связи свидетельствует легкое раскалывание графита вдоль слоев.

В свое время американский физик Л. Полинг пришел к выводу, что для объяснения тетраэдрической межатомной связи в кристаллических решетках типа алмаза 4 валентных электрона атома углерода  $2s^2 2p^2$  образуют гибридные  $sp^3$  орбитали, которые формируют между собой ковалентные связи с углами между ними  $109^\circ 28'$ , совпадающими с опытными данными. Заметим, что каждый атом в слое графита связан с тремя атомами углерода и угол между связями равен  $120^\circ$ . Такая связь,

в отличие от решеток типа алмаза, формируется  $sp^2$  орбиталями ( $\sigma$ -орбитали). Четвертая  $p$ -орбиталь ( $\pi$ -орбиталь) ориентирована осью, перпендикулярной слою и между соседними  $\pi$ -орбиталями также возможна ковалентная связь.  $\sigma$ -электроны, связанные между собой завершенной ковалентной связью, формируют глубокую валентную зону, полностью заполненную электронами. Напротив,  $\pi$ -электроны с осями, направленными вдоль оси  $z$ , формируют наполовину заполненную  $\pi$ -зону, так как при взаимодействии  $p_z$ -орбиталей не хватает одного электрона для полного заполнения зоны. Таким образом, графит представляет собой полуметалл с концентрацией электронов около  $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

Энергетический спектр графита рассчитывался задолго до изобретения графена [2, 17, 18]. Первая теория энергетического спектра графита была предложена Уоллесом в 1947 г. [17]. Для расчета уровней энергии им был предложен следующий подход. В качестве исходного уравнения было использовано уравнение Дирака в приближении сильной связи. В отличие от одноэлектронного уравнения Шредингера, уравнение Дирака учитывает релятивистские эффекты, т. е. отношение  $v/c \neq 0$ , спиновые состояния и инвариантность относительно преобразований Лоренца. Уоллес сперва рассчитал энергетический спектр одного слоя графита, т. е. графена по современной терминологии, а затем 3D-графита, с учетом слабого взаимодействия между слоями. При расчете спектра 2D слоя была использована 2D-зона Бриллюэна (рис. 7.20).

В результате расчета Уоллесом установлено, что пустая и заполненная  $\pi$ -зона в 2D слое графита соприкасаются в 6-ти точках 3Б с координатами

$$\vec{K} \left( \frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right) \text{ и } \vec{K}' \left( \frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right) \quad (7.5.2)$$

и закон дисперсии в окрестности этих точек является линейным и зависит от вектора  $\vec{q} = \vec{k} - \vec{K}$

$$E_{\pm}(\vec{q}) = \pm \hbar v_F |\vec{q}| + O[(\vec{q} / \vec{K})^2]. \quad (7.5.3)$$

Как следует из ф (7.5.3), закон дисперсии в этих точках, названных точками Дирака, выглядит в виде конусов (рис. 7.21) и существенно отличается от закона дисперсии в бесщелевых полупроводниках [19], где соприкасаются параболические пустая и валентная зоны. Отметим также, что входящая величина скорости  $v_F$  постоянна и равна  $v_F \approx 10^6$  м/сек., в отличие от параболических зон, где в точках соприкосновения  $v_F = 0$ .

Следует отметить, что в своих расчетах Уоллес не придал значения этим особенностям. 2D-структуры спектра и основное внимание им было

уделено энергетическому спектру графита, важного материала в ядерной физике, замедлителя нейтронов в ядерных реакторах.

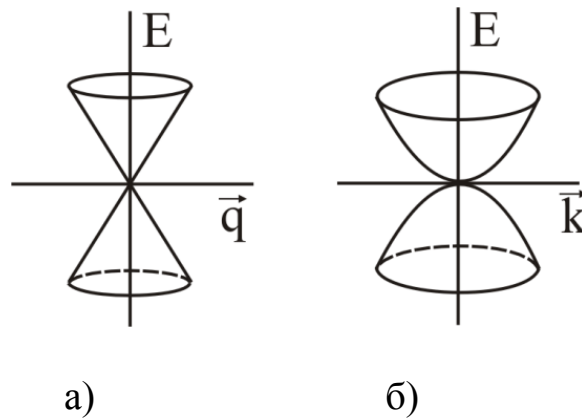


Рис. 7.21. а) Закон дисперсии для фермионов Дирака,  $\vec{q} = \vec{k} - \vec{K}$  ;  
 б) Закон дисперсии в бесщелевых полупроводниках

Энергетический спектр графита также рассчитывался И. Слончевским и П. Вайсом (1958) [18], а также другими авторами [см.2]. С помощью уравнения Шредингера авторы [18] показали перекрытие  $\pi$ -зон в графите с образованием «электронных карманов» в Н-точке ЗБ и дырочных в К-точках. Закон дисперсии  $\pi$ -зон представлен на рис.7.23.

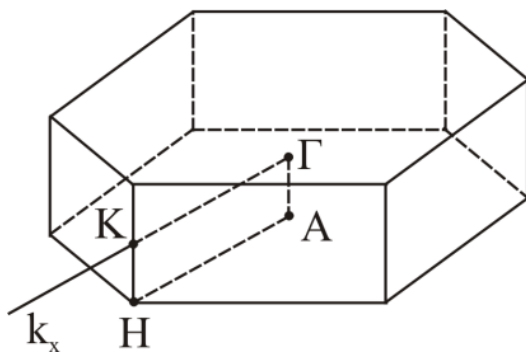


Рис. 7.22. Зона Бриллюэна графита

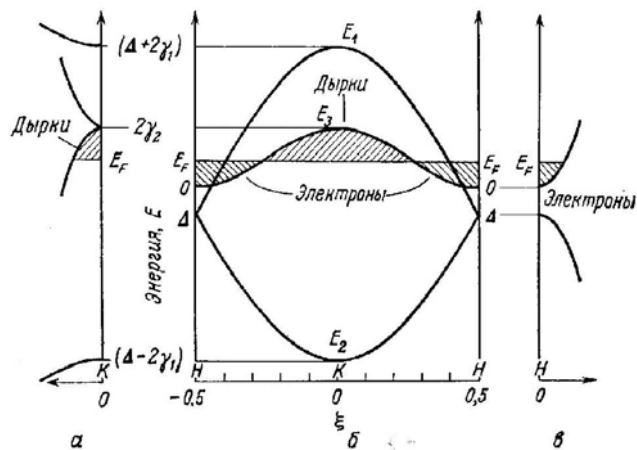


Рис. 7.23. Зависимость энергий  $\pi$ -зон графита от волнового вектора в соответствии с зонной моделью Слончевского-Вейсса

Результаты расчета  $\pi$ -зон в графите свидетельствует об их перекрытии и фактически о том, что графит представляет собой 2D-полуметалл с электронно-дырочной проводимостью вдоль слоев.

Различие в электронных характеристиках 2D и 3D периодических структур покажем на следующих простых примерах. Представьте себе 2D-металлический слой с законом дисперсии  $E = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2)$  (простая квадратная решетка) и повторим задачу Зоммерфельда (см. гл. 6). Введем квантование волнового вектора с помощью циклических условий Борна-Кармана на длине  $L \gg a$ ,  $a$  – период решетки. На  $\vec{k}$ -плоской поверхности площадь, занятая одним разрешенным состоянием  $s = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2$ . Пусть 2D-металл содержит  $n$  электронов на  $\text{см}^2$ . Заполним уровни энергии  $E$  электронами. На  $\vec{k}$ -поверхности электронами заполняется площадь круга  $S = \pi k_F^2$ , содержащей число состояний  $N_{\text{сост}} = S/s = \frac{k_F^2 L^2}{4\pi}$ . Так как каждое состояние заполняется двумя электронами, число электронов, заполняющих уровни, равно  $2 N_{\text{сост}}$  и  $N_{\text{эл}} = L^2 n$ . Вектор  $k_F$  разделяет пустые и заполненные состояния. Отсюда получаем уровень Ферми в 2D металлическом слое

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 = \frac{\pi \hbar^2}{m} n. \quad (7.5.4)$$

Из (7.5.4) видно, что в 2D-металле  $E_F \propto n$ , в то время как в 3D-металле  $E_F \propto n^{2/3}$ , где  $n$  – объемная концентрация электронов. В точности также можно рассчитать плотность состояний в разрешенной 2D-зоне  $g(E) = dN_{\text{сост}} / dE$ .

$$g(E) = \frac{mL^2}{2\pi \hbar^2}. \quad (7.5.5)$$

Например, в зоне проводимости 2D-полупроводника плотность состояния имеет вид ступеньки при  $E \geq E_g$  и не зависит от  $E$ , в то время как в 3D-полупроводнике  $g(E) \propto (E - E_g)^{1/2}$  (гл. 6).

Вплоть до последних десятилетий XX века считалось, что углерод создает два типа кристаллов – алмаз и графит. Однако в 1985 г. обнаружили, что атомы углерода могут создавать большие молекулы, состоящие из 60 атомов, так называемые *фуллерены* [20, 21]. Фуллерен представляет собой полый многогранник, икосаэдр, состоящий из 20 гексагональных и 12 пентагональных граней. Наличие в фуллерене пятиугольных граней свидетельствует о существовании осей симметрии пятого порядка. Точечная группа икосаэдра  $Y_h$  насчитывает 60 элементов, в то время как по раннее сложившимся представлениям наибольшая точечная группа молекул

и кристаллов  $O_h$  состоит из 48 элементов. Фуллерены могут объединяться в кристаллы – фулериты. Обнаружено, что введение некоторых примесей в фулериты приводит к сверхпроводимости с большой  $T_c \approx 30$  K [21].

В 1991 г. обнаружены новые углеродные структуры, так называемые *нанотрубки*. По-видимому, нанотрубки обнаружены при попытках получения свободных пленок графена, для которых характерна гибкость. Односторонние нанотрубки представляют собой свернутый в бесшовный цилиндр лист графена диаметром около 1-10 нм и длиной более 1 мкм.

Бесшовные нанотрубки формируются при сворачивании листа графена по направлению 1 или 2 (рис. 7.24). Сворачивание листа графена происходит относительно осей графена 1 и 2 по правому либо по левому кругу.

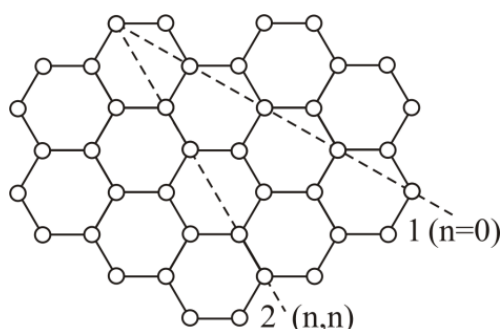


Рис. 7.24. Линии сгиба графена в нанотрубки

Для характеристики трубки вводят *вектора хиральности*

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2, \quad (7.5.6)$$

где  $a_1$  и  $a_2$  – базисные вектора элементарной ячейки графена и  $|C_h|$  равен длине окружности основания трубки. В зависимости от соотношения индексов хиральности  $n$  и  $m$  трубки могут обладать металлической проводимостью ( $n = m$ ) или полупроводниковой ( $m \neq n$ ). Трубки имеют различные торцы, либо имеющие форму кресел (armchair) ( $n = m$ ), либо зигзагообразные ( $n, 0$ ). В настоящее время исследуется возможность применения трубок в микроэлектронике и биотехнологии.

Несмотря на то, что графен появляется в карандашных штрихах, обнаружить его даже с помощью электронной микроскопии невозможно, так как технический или природный графит содержит много примесей и дефектов. Только через 440 лет после изобретения карандаша физикам К. Новоселову и А. Гейму удалось получить слои графена достаточно больших размеров от 10 мкм в одном слое до 100 мкм в нескольких слоях [22].

Первоначальный метод получения графена достаточно прост, но требует некоторых ухищрений. Во-первых, для получения графена

требуется достаточно совершенный кристалл графита с очень небольшим содержанием примесей и дефектов – пиролитический графит, используемый в ядерных реакторах. Во-вторых, в свободном состоянии графеновая пленка свернется в нанотрубку. Новоселов и Гейм предложили простой ручной метод получения графена, основанный на отщеплении слоев с помощью скотча. Затем пленка помещается на подложку из кристаллического кремния, покрытую тонким слоем  $\text{SiO}_2$  и скотч удаляется в соответствующем растворителе.

Авторы [22, 23] инициировали на пленках графена целый ряд электрических и гальванометрических измерений. В зависимости от приложенного напряжения  $V_g$  были измерены удельное сопротивление  $\rho$ , коэффициент Холла  $R_H$  и при низких температурах был изучен коэффициент Шубникова – де-Гааза. Результат измерений  $\rho$  и  $R_H$  показан на рис. 7.25.

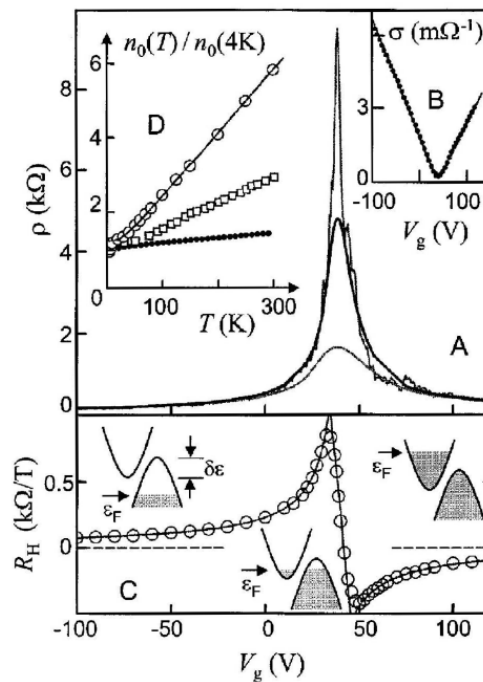


Рис. 7.25. А. Зависимость сопротивления графена от приложенного напряжения  $V_g$  при различных температурах  $T = 5, 70$  и  $300\text{K}$ .

В.  $\sigma(V_g) = 1/\rho$  при  $T = 70\text{K}$ . С. Постоянная Холла  $R_H(V_g)$ . D.

Температурная зависимость концентрации носителей для пленки (А) (верхняя кривая), для более толстой пленки (средняя кривая) и многослойного графена  $d = 5\text{мкм}$  (нижняя кривая)

Зависимость  $\rho(V_g)$  имеет немонотонный вид; при  $V_g = 50$  в наблюдается резкий подъем  $\rho$  до  $10^4$  см при  $T = 5\text{K}$ , но по обе стороны пика сопротивление падает. На кривой зависимости  $R_H(V_g)$  выделяются три

области: при  $V_g < 40$  в в графене преобладает дырочная проводимость, при  $40 \text{ в} < V_g < 50 \text{ в}$  – смешанное состояние, при  $V_g > 50$  в знак носителей изменяется и наблюдается электронная проводимость.

*Из результатов измерения  $\rho(V_g)$  и  $R_h(V_g)$  авторы сделали следующие выводы:*

1. Графен в равновесном состоянии ( $V_g = 0$ ) – 2D полуметалл с небольшой и равной концентрацией электронов и дырок, что определяет высокое сопротивление графена при отсутствии внешнего поля. Уровень Ферми пересекает обе зоны.

2. При приложении поля в прямом направлении ( $V_g > 0$ ) уровень Ферми повышается из-за инжекции электронов. Нижняя зона заполняется электронами, а верхняя частично заполняется ними, что определяет повышение электронной проводимости и снижение  $\rho$ . Напротив, при  $V_g < 0$  в графен инжектируются неравновесные дырки. Электрическое поведение графена напоминает работу биполярного транзистора [24], широко применяемого для цифровых устройств и интегральных схем в микроэлектронике. Предложенная здесь идеальная картина перехода из электронного в дырочное состояние несколько не согласуется с экспериментами и авторы объясняют эти отклонения адсорбцией молекул воздуха. Проведение измерений в вакууме смещает точку переключения в сторону меньших  $V_g$ .

3. Из вольтамперных характеристик и  $R_h$  найдена также подвижность электронов  $\mu$ . Для различных образцов  $\mu$  достигала  $15\,000 \text{ см}^2/\text{в}\cdot\text{сек}$ . при  $300\text{К}$ . На многих однослойных образцах подвижность слабо зависела от температуры и сохраняла большое значение вплоть до  $300\text{К}$ . Сравнение с подвижностью электронов в кремнии ( $\mu \approx 1000 \text{ см}^2/\text{в}\cdot\text{сек}$ ,  $300\text{К}$ ) свидетельствует о рекордной подвижности в графене.

К. Новоселов, А. Гейм и сотр. [22, 23] исследовали в пленках графена эффект Шубникова-де-Гааза, экспериментально обнаруженный его авторами в висмуте при температурах  $\leq 4,2 \text{ К}$  в 1930 г. Эффект заключается в квантовых осцилляциях электрического тока при сканировании напряженности  $H$  постоянного магнитного поля. С момента его обнаружения эффект изучался во многих металлах и вырожденных полупроводниках [25]. Появление осцилляций тока можно объяснить на примере вырожденного n-проводника, уровень Ферми которого расположен в простой С-зоне

с законом дисперсии  $E_c = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$ . При наложении магнитного поля с  $\vec{H} \parallel z$

параболическая С-зона расщепляется на подзоны Ландау с законом дисперсии (см. 7.4)

$$E_c = \hbar\omega_c(\nu + 1/2) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_e}, \quad (7.5.7)$$

где  $\omega_c = \frac{eH}{m_e c}$  – циклотронная частота,  $\nu = 0, 1, 2, \dots$  – колебательное квантовое число. Изменение  $E_c$  влечет за собой изменение плотности состояния  $g(E)$  в С-зоне. Если при  $H = 0$   $g(E) \propto E^{1/2}$ , то при  $H \neq 0$  возникают квантовые осцилляции  $g(E)$ , период которых зависит от  $H$ . Уровень Ферми разделяет подзоны, частично заполненные электронами, и пустые подзоны Ландау. При увеличении напряженности  $H$  максимумы  $g(E)$  пересекают  $E_F$ , что влечет за собой уменьшение числа заполненных нижних подзон. Так как плотность электронного тока зависит от  $g(E)$  и вероятность заполнения зон электронами, возникают осцилляции гальваномагнитного тока. По периоду осцилляции  $\Delta$  можно при заданном  $E_F$  найти эффективную массу электрона  $m_e^*$ , так как  $\Delta = e\hbar / m_e^* E_F$  [19]. В модели параболических зон величина  $m_e^*$  постоянна.

Измерения, проведенные в [23], показали, что в окрестности точек Дирака  $\vec{K}$  и  $\vec{K}'$  эффективная масса носителей тока убывает по закону

$$m^* = \hbar \frac{\sqrt{\pi n}}{v_F} \quad (7.5.8)$$

т. е. найденная эффективная масса не является постоянной величиной и убывает при уменьшении концентрации носителей (рис. 7.26). Этот результат является непосредственным экспериментальным доказательством того, что электронный спектр графена находится с помощью релятивистского уравнения Дирака, а не общепринятого уравнения Шредингера. В точках  $\vec{K}$  и  $\vec{K}'$  на границах ЗБ графена  $m^*$  электронов и дырок стремится к нулевому значению. Авторам удалось получить  $m^*$  около  $0,02 m^*$ .

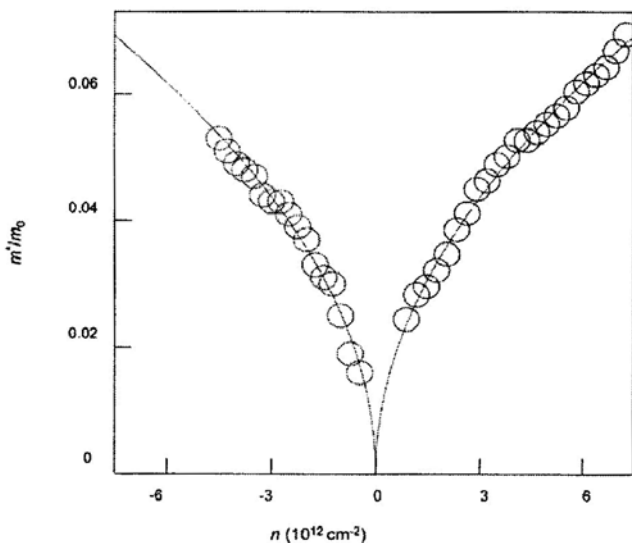


Рис. 7.26. Циклотронная масса носителей заряда в графене в зависимости от их концентрации  $n$ . Положительные и отрицательные  $n$ -электроны и дырки соответственно. Точки – экспериментальные значения, полученные из температурной зависимости осцилляций Шубникова-де-Газа, сплошные кривые – расчет  $m^*$  по формуле (7.5.8)

Высокая химическая устойчивость графена, огромная подвижность электронов и дырок в нем, проявление транзисторного эффекта, очень малая величина  $m^*$  – все эти необычные свойства стимулировали большое количество теоретических и экспериментальных работ, посвященных этому материалу. Начиная с 2004 г. число работ по графену выросло до 2500 в 2010 г., а число цитат до 45 000!

Исследование графена было продолжено по двум направлениям:

1. Разработка различных, более совершенных методов его изготовления.
2. Теоретическое и экспериментальное исследование его физических свойств при внешних воздействиях. Результаты этих исследований до 2010 г. представлены в обзорах [26, 27].

Ручной способ изготовления графена достаточно прост, но трудоемок, и не может быть использован при его промышленном производстве. Появился ряд работ, предлагающих альтернативные методы его получения. К ним принадлежат методы расщепления графита с помощью ультразвука, комбинированный метод, использующий ультразвук и интеркаляцию графита с помощью полярных молекул. Исследуются также возможности эпитаксиального наращивания графена на монокристаллы с близкими параметрами элементарной ячейки, устраняющими дислокации несоответствия. В качестве таких подложек предложены высокоомные кристаллы карбида кремния. Подложки из SiC должны быть специально приготовлены так, чтобы их поверхности состояли из атомов углерода. Автор обзора [27] оптимистично смотрит на перспективы промышленного производства графена, что позволит использовать в микроэлектронике с заменой кремния.

Практическое использование графена в компьютерной техники – это перспективы отдаленного будущего. С другой стороны, в настоящее время можно применять графен в электронной микроскопии, так графеновая пленка, нанесенная на исследуемый объект, в отличие от угольной, не приводит к искажению электронного пучка. Графен можно также использовать для создания прозрачных проводящих электродов для полупроводниковых солнечных элементов. В связи с этим появились работы по изучению оптических свойств графена в видимом и ближнем ИК-диапазоне.

Оптический спектр графена в широком ИК-диапазоне (2 мэВ – 0,8 эВ) был найден с помощью измерения отражательной способности  $R(\omega)$  пиролитического графита [28] и последующей её обработки. По данным эллипсометрии в 0,7-4,5 эВ они нашли высокочастотную проводимость графита  $\sigma(\omega)$  и, используя процедуру расчета оптических констант с помощью соотношений Крамерса-Кронига (см. гл. 2), ими вычислена  $\sigma(\omega)$  в ИК-области. Идеальная проводимость графена (одного слоя графита) найдена по формуле

$G(\omega) = d\sigma(\omega)$ , где  $d = 3,35 \text{ \AA}$  – межслоевое расстояние в графите. В результате этой сложной процедуры авторы [28] нашли, что в ИК-диапазоне  $G(\omega)$  близка в пределах ошибок к  $\frac{e^2}{4\hbar} = 6,08 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}$  в согласно с теоретическими предсказаниями. Ими же также предложена формула для пропускания графитового слоя

$$T = \left(1 + \frac{2\pi G(\omega)}{c}\right)^{-2} = \left(1 + \frac{1}{2}\pi\alpha\right)^{-2}, \quad (7.5.9)$$

где  $\alpha = e^2/\hbar c$  – фундаментальная константа тонкой структуры электронного спектра атомов,  $\alpha = 1/137$ .

Более непосредственно и с большей точностью пропускание слоев графена было измерено в работе [29]. Трудности в измерении  $T$  связаны с малыми размерами слоев (несколько мкм) и небольшим контрастом между слоем и чистой подложкой. Поэтому авторы предварительно проделали большую работу по визуализации графена под оптическим микроскопом. Ими обнаружено, что наибольший контраст в изображении графена достигается при применении узкополосных фильтров на образцах, состоящих из подложки Si, тонкого слоя  $\text{SiO}_2$  и графена. При этом удается определить число слоев в многослойном графене.

Процедура приготовления образцов графена для измерения  $T$  была следующая. Большие по площади графеновые пленки, диаметром до 100 мкм, были получены на оксидированной поверхности кремния, покрытой пленкой ДММА. Путем фотолитографии на поверхность образцов наносилась перфорированная, толщиной 20 мкм, медно-золотая пленка с апертурами диаметром 20, 40 и 50 мкм. Кристаллиты графена центрировались относительно апертур. После растворения ДММА медно-золотая пленка отделялась от подложки вместе с графеном и использовалась для оптических измерений.

Пропускание  $T$  измерялось в пленках графена с числом слоев от 1 до 5 в интервале  $\lambda$  от 400 до 700 нм при нормальном падении света на образцы. Ошибка в измерении  $T$  света существенно меньше ( $\delta \approx 0,1\%$ ), чем в [28], что позволило определить динамическую проводимость графена с высокой точностью ( $G = (101 \pm 0,04)e^2/4\hbar$ ). Результаты измерения  $T$  представлены на рис. 7.27, из которого видно, что поглощательная способность графена  $A = 1 - T = \pi\alpha$ , что согласуется с теоретическими предсказаниями, основанными на решении уравнения Дирака. Авторы [29] также подкрепили этот результат путем расчета  $G$  с помощью золотого правила Ферми.

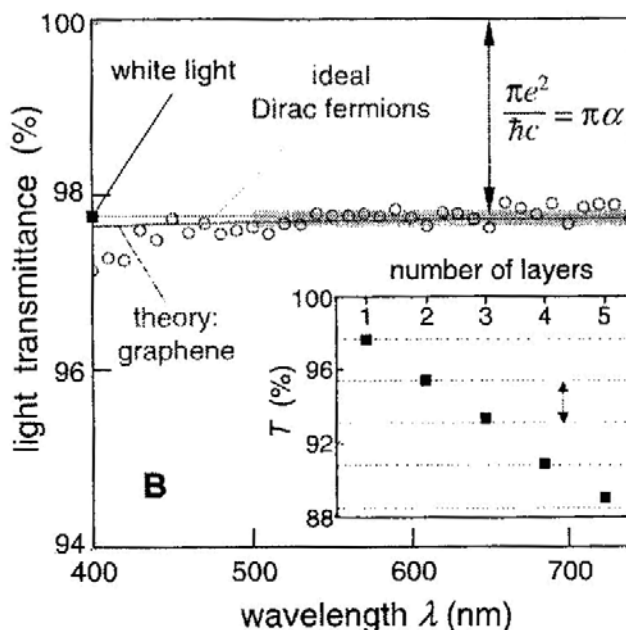


Рис. 7.27. Спектр пропускания однослойного графена (точки).  
 Пунктир: пропускание  $T = (1 + 0,5\pi\alpha)^{-2}$ , ожидаемое для идеальных фермионов Дирака и уточненной теории графена.  
 Вставка: пропускание белого света в зависимости от числа слоев графена (квадраты)

Из рис. 7.27 также следует, что поглощательная способность графена  $A$  увеличивается с ростом числа слоев  $m$ .  $A = m\pi\alpha$ ,  $m = 1, 2, \dots$

Из проведенных оптических измерений следует, что спектр поглощения графена в широком диапазоне частот зависит только от фундаментальных физических констант: заряда электрона  $e$ , скорости света  $c$  и постоянной Планка  $\hbar$  и не зависит от характеристик атома углерода, его массы и заряда ядра. Ситуация здесь сходна с величиной

Ридберга  $R = \frac{me^4}{2\hbar^2}$ , описывающей серию Бальмера неподвижного атома водорода. Интересно проверить этот удивительный результат на других периодических 2D структурах, например, на одном слое слоистого полупроводника BN, имеющего близкую по строению кристаллическую решетку к решетке графита.

### Вопросы и задания к главе VII

1. Докажите, что формула 7.1.12 дает матричный элемент  $V_{if}$  равный нулю, если не выполняется закон сохранения волнового вектора.
2. Используя принцип Кюри, докажите, что при одноосном нагружении кристаллов со структурой цинковой обманки вдоль определенных

- кристаллографических направлений (см. гл. 7.2) точечная группа кристаллов  $T_d$  распадается на кристаллические классы  $D_{2d}$ ,  $C_{3v}$  или  $C_{2v}$ . Покажите, как изменится строение верхней валентной зоны при одноосном нагружении, и установите правила отбора при оптическом поглощении в прямозонных кристаллах.
3. Пусть в окрестности критических точек электронного спектра полупроводников частотная зависимость диэлектрической проницаемости подчиняется уравнению  $\varepsilon(\omega) = a(\omega) (\omega - \omega_{кр})^{1/2} + const$ . Покажите, что модуляция частот  $\omega$  или  $\omega_{кр}$  по закону  $\gamma = c \cdot \cos f t$ , где  $f$  – частота модуляции и  $c$  – ее амплитуда, приводит на выходе модулятора к измерению производной  $d\varepsilon/dx$ . Назовите основные методы модуляционной спектроскопии.
  4. Покажите, что переход в уравнении 7.3.4 от переменной  $z$  к переменной  $\xi$  дает уравнение 7.3.6.
  5. Выведите формулу для плотности состояний в подзонах Ландау, энергия в которых подчиняется закону дисперсии  $E = \hbar\omega_c (\nu + 1/2) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_e}$ .
  6. Из формулы 7.4.16 видно, что коэффициент поглощения  $K(\omega)$  испытывает разрыв при определенных частотах  $\omega$ . Объясните, почему на экспериментальных кривых этот разрыв отсутствует.
  7. Докажите, что эффект Фарадея принадлежит к методам модуляционной спектроскопии при заданном Зеемановском расщеплении атомных линий или экситонных полос в магнитном поле.
  8. Предложите различные схемы определения угла поворота плоскости поляризации при Фарадеевском вращении, в том числе нулевой метод при неподвижном поляризаторе на выходе магнита.

### **Литература к главе VII**

1. Блохинцев Д. И. Основы квантовой механики / Д. И. Блохинцев. – М.: Наука, 1970. – 664 с.
2. Бассани Ф. Электронные состояния и оптические переходы в твердых телах / Ф. Бассани, Дж. Пастори Парравичини. – М.: Наука, 1982. – 391 с.
3. Ярив А. Введение в теорию и приложения квантовой механики / А. Ярив. – М.: Мир, 1984. – 359 с.
4. Смит Р. Полупроводники / Р. Смит. – М.: Мир, 1982 – 558 с.
5. Шокли В. Теория электронных проводников / В. Шокли. – М.: ИИЛ, 1953. – 714 с.

6. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках / Ж. Панков. – М. Мир, 1973. – 456 с.
7. Ландау Л. Д. Квантовая механика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М.: Наука, 1962. – 702с.
8. Franz W. Einfluss eines elektrischen feldes auf eine optische absorptions kante / W. Franz // Zeitschr. Naturforsch. – 1958. – В. 13. – С.484 – 488.
9. Келдыш Л. В. О влиянии сильного электрического поля на оптические характеристики непроводящих кристаллов / Л. В. Келдыш // ЖЭТФ. – 1958. – Т.34. – С. 1138 – 1143
10. Кардона М. Модуляционная спектроскопия / М. Кардона. – М. : Мир, 1972. – 416 с.
11. Ансельм А. И. Введение в теорию полупроводников / А. И. Ансельм. – М.: Наука, 1978. – 615 с.
12. Dresselhaus G. Cyclotron resonance of electrons and holes in silicon and germanium crystals / G. Dresselhaus, A. F. Kip, C. Kittel // Phys. Rev. – 1955. – V. 98. – С. 376 – 381.
13. Мосс Т. Полупроводниковая оптоэлектроника / Т. Мосс, Г. Баррел, Б. Эллис. – М.: Мир, 1976. – 430 с.
14. Милославский В. К. Об особенностях эффекта Фарадея в тонких поглощающих пленках / В. К. Милославский // Оптика и спектроскопия. – 1964. – Т.17, №.3. – С. 413 – 418.
15. Кармазин В. В. Эффект Фарадея в гексагональных кристаллах CdS / В. В. Кармазин, В. К. Милославский // Оптика и спектроскопия. – 1969. – Т.27, №.1. – С. 78 – 84.
16. В. К. Милославский О влиянии многократных отражений на эффект Фарадея в тонких кристаллических пластинках / В. К. Милославский // Оптика и спектроскопия. – 1969. – Т.27, №.2. – С. 328 – 333.
17. Wallace P. R. The band theory of graphite / P. R. Wallace // Phys. Rev. – 1947. – V.71. – P. 622 – 630.
18. Slonczewski I. C. Band structure of Graphite / I. C. Slonczewski, P. R. Weiss // Phys. Rev. – 1958. – V.109. – P. 272 – 285.
19. Цидильковский И. М. Зонная структура полупроводников / И. М. Цидильковский. – М.: Наука, 1978. – 328 с.
20. Ройцин Л. Б. Икосаэдрическая симметрия / Л. Б. Ройцин // Природа. – 1993. – №.8. – С. 10 – 14.
21. Физическая энциклопедия: [в 5 т.]. – Т.5 / под. ред. А. М. Прохорова – М.: Изд. БРЭ, 1998. –С. 378.
22. Novoselov K. S. Electric field effect in atomically thin carbon films / K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov et al. // Science. – 2004. – V. 306. – P. 22 – 28.

23. Novoselov K. S. Two dimensional gas of massless Dirac fermions in graphen / K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov et al. // Nature. – 2005. – V. 438. – P. 197 – 203.
24. Физическая энциклопедия: [в 5 т.]. – Т.5 / под. ред. А. М. Прохорова – М.: Изд. БРЭ, 1998. –С. 155.
25. Физическая энциклопедия: [в 5 т.]. – Т.5 / под. ред. А. М. Прохорова – М.: Изд. БРЭ, 1998. –С. 438.
26. The electronic properties of grafen / A. H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K. S. Novoselov et al // Rev. Mod. Phys. – 2009. – V. 81. – P. 109 – 162.
27. Geim A. K. Graphen: status and prospects / A. K. Geim // Science. – 2009. – V. 323. – P. 1 – 8.
28. Universal optical conductance of graphite/ A. B. Kuzmenko, E. Van Heumen, F. Carbone, D. Van der Marel // Phys. Rev. Letters. – 2008. – V. 100. – 117401 – 117416.
29. Nair R. R. Fine structure constant defines viskal transparency of graphen / R. R. Nair, P. Blaxe et al. // Science. – 2008. – V. 320. – P. 1308 – 1318.

## VIII. ЭКСИТОНЫ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ И ДИЭЛЕКТРИКАХ

### 8.1. Общие соображения

До сих пор мы интерпретировали непрерывные оптические спектры в кристаллах полупроводников и диэлектриков на основе зонной теории, т. е. в одноэлектронном приближении. При  $\hbar\omega > E_g$  под действием света в зоне проводимости и валентной зоне возбуждаются электронно-дырочные пары, и спектр поглощения при сканировании  $\hbar\omega$  приобретает непрерывный характер. Электроны и дырки ведут себя как невзаимодействующие квазичастицы и при приложении к полупроводникам электрического поля возникает электронно-дырочный ток.

Давно замечено, что на краю фундаментальной полосы поглощения полупроводников и диэлектриков наблюдаются узкие полосы поглощения, появление которых противоречит предсказаниям зонной теории, и для их объяснения следует привлекать кулоновское взаимодействие электронов и дырок. Узкие полосы поглощения в твердых телах приписываются экситонам.

*Под экситонами подразумевают* электронные возбуждения в кристаллах в целом нейтральные, как и электронные возбуждения в атомных газах, приводящие впоследствии к появлению дискретных спектров поглощения и излучения. Но из-за сильного межатомного взаимодействия в кристаллах и их трансляционной симметрии экситоны в твердых телах существенно отличаются от электронных возбуждений в атомах.

При построении теории экситонов в кристаллах возникают трудности в количественной интерпретации наблюдаемых спектров, связанные с необходимостью решения многоэлектронной задачи. В связи с этим теория экситонов наиболее полно построена в упрощенных моделях. К таким моделям принадлежат модели экситонов малого и большого радиуса [1]. В первой модели предполагается, что  $aex < a$ , где  $a$  – постоянная решетки, во второй модели  $aex \gg a$ . Теория первой модели разработана советским ученым Я. Френкелем, второй – американским и английским физиками Дж. Ванье и Н. Моттом. Поэтому в научной литературе экситоны первого типа называются *экситонами Френкеля*, второго – *экситонами Ванье – Мотта*.

Первая модель существенна для кристаллов, состоящих из молекул или атомов, связанных между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми силами (молекулярные кристаллы, кристаллы инертных газов). Вторая модель обычно применяется для полупроводников, атомы в которых связаны сильными ковалентными или ионно-ковалентными силами. Существует

также множество кристаллов, к которым указанные модели неприменимы (анизотропные полупроводники и диэлектрики, в которых атомы связаны между собой слабыми и сильными силами) и экситоны в таких кристаллах называются *экситонами промежуточной связи* [1,2]. Теория таких экситонов разрабатывается до настоящего времени.

## 8.2. Экситоны Френкеля

Я. Френкель предложил теорию экситонов малого радиуса для интерпретации спектров молекулярных кристаллов и кристаллов инертных газов при низких температурах их измерения. Идея измерения оптических спектров органических молекул в кристаллах при низких температурах была предложена советским физиком И. Обреимовым и затем реализована киевскими учеными во главе с академиком А. Прихотько. И. Обреимов предложил изучать электронные спектры молекул при их конденсации в кристалл, так как при этом ликвидируется их вращательная структура и при низких температурах снижается уширение линий поглощения из-за снижения колебаний атомов в молекуле и колебаний решетки.

Я. Френкель построил теорию экситонов на модели простой кристаллической решетки, элементарная ячейка которой содержит одну неподвижную молекулу, т. е. все молекулы в кристалле имеют одинаковую ориентацию. При слабом взаимодействии между собой оператор Гамильтона системы молекул может быть представлен в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_o + \hat{V}, \quad (8.2.1),$$

где  $\hat{H}_o$  – гамильтониан невзаимодействующих молекул,  $\hat{H}_o = \sum_i \hat{H}_{oi}$  и  $\hat{H}_{oi}$  – гамильтониан молекулы в  $i$ -узле кристаллической решетки с вектором решетки  $\vec{r}_i$ ;  $\hat{V}$  – оператор, учитывающий слабое взаимодействие молекул друг с другом  $\hat{V} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \hat{V}_{i,j}$ . Здесь  $\hat{V}_{i,j}$  – оператор, описывающий взаимодействие двух молекул, находящихся в узлах с координатами  $\vec{r}_i$  и  $\vec{r}_j$ . Решение уравнения Шредингера при этом находится при условии слабой связи,  $\hat{V} \ll \hat{H}_o$ . В этом случае в нулевом приближении ( $\hat{V} = 0$ ) можно считать, что кристалл состоит из невзаимодействующих молекул (модель ориентированного молекулярного газа) и искомая волновая функция кристалла в основном электронном состоянии имеет вид

$$\Psi_o = A \prod_i \varphi_i(\vec{r}_i), \quad (8.2.2)$$

где  $\varphi_i$  – волновая функция одной молекулы в  $i$ -узле. Решение волнового уравнения дает при этом собственное значение энергии кристалла в основном электронном состоянии  $E_0$ .

Если одна из молекул с номером  $j$  переходит в возбужденное состояние, волновая функция кристалла равна

$$\Psi_{e,j} = A \prod_{i \neq j} \varphi_i^e. \quad (8.2.3)$$

При условии нормирования функции  $\Psi_{e,j}$  мы получим энергию возбужденного состояния кристалла

$$E_{ej}^o = \langle \Psi_{e,j} | \hat{H}_0 | \Psi_{e,j} \rangle. \quad (8.2.4)$$

Разность  $E_{ej}^o - E_0 = \varepsilon_{ej}^o$  соответствует энергии возбуждения молекулы в  $j$ -узле. Так как все молекулы в простой решетке эквивалентны, мы получим одну и ту же энергию  $E_{ej}^o$  независимо от выбора узла. Возникает  $N$ -кратное вырождение возбужденного состояния кристалла с  $N$  элементарными ячейками. Так как энергия  $E_{ej}$  на соседних узлах одна и та же, возбужденное состояние кристалла становится неустойчивым и возможен перенос возбужденного состояния от узла к узлу, если между молекулами в кристалле имеется взаимодействие.

Френкель ввел следующий матричный элемент, определяющий перенос энергии возбужденного состояния от  $i$  до  $j$ -узла.

$$V_{ij}^e = \langle \Psi_{e,j} | \hat{V} | \Psi_{e,i} \rangle = \langle \varphi_j^e \varphi_i | \hat{V} | \varphi_i^e \varphi_j \rangle. \quad (8.2.5)$$

Если матричный элемент  $V_{ij}^e$  не равен 0, то  $N$ -кратное вырождение уровня  $\ell$  должно сняться. Но при  $V_{ij}^e \neq 0$  функция  $\Psi_{e,j}$  уже не будет решением уравнения Шредингера с гамильтонианом  $\hat{H}$  и для нахождения новых волновых функций и собственных значений следует использовать квантовую теорию возмущения. При  $\hat{V} \ll \hat{H}_0$  волновая функция кристалла ищется в виде линейной комбинации функций  $\Psi_{e,i}$ . Из-за трансляционной симметрии кристалла новые волновые функции должны быть базисными функциями оператора трансляции, т. е. как и в методе сильной связи, должны быть представлены в виде

$$\Phi_e(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\vec{k}\vec{r}_i} \Psi_{e,i}, \quad (8.2.6)$$

здесь  $\vec{k}$  – волновой вектор,  $1/\sqrt{N}$  – нормирующий множитель.

С помощью функции  $\Phi_e$  найдем новое значение энергии возбужденного состояния кристалла

$$E_e = \langle \Phi_e | \hat{H} | \Phi_e \rangle = \langle \Phi_e | \hat{H}_0 | \Phi_e \rangle + \langle \Phi_e | \hat{V} | \Phi_e \rangle. \quad (8.2.7)$$

Решение первого интеграла дает следующее значение энергии после подстановки (5)

$$\langle \Phi_e | \hat{H}_0 | \Phi_e \rangle = \frac{1}{N} \sum_i \sum_j e^{i\vec{k}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \langle \Psi_{ej} | \hat{H}_0 | \Psi_{ei} \rangle = \frac{1}{N} E_{ei}^0 \sum_i \sum_j \delta_{ij} = E_e^0, \quad (8.2.8)$$

т. е. энергию возбужденного состояния кристалла в отсутствие взаимодействия между молекулами.

Второй интеграл в (8.27) разобьем на два:

$$\langle \Phi_e | \hat{V} | \Phi_e \rangle = \frac{1}{N} \langle \Psi_{ei} | \hat{V} | \Psi_{ei} \rangle + \frac{1}{N} \sum_i \sum_{i \neq j} e^{i\vec{k}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \langle \Psi_{ej} | \hat{V} | \Psi_{ei} \rangle; \quad (8.2.9)$$

первый интеграл дает поправку к энергии  $E_e^0$  при учете взаимодействия между молекулами  $\Delta E_e$ :

$$\Delta E_e = \frac{1}{N} \sum_i \langle \Psi_{ei} | \hat{V} | \Psi_{ei} \rangle = \langle \Psi_{e0} | \hat{V} | \Psi_{e0} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{m \neq 0} \langle \varphi_{e0} \varphi_{om} | \hat{V}_{om} | \varphi_{e0} \varphi_{om} \rangle. \quad (8.2.10)$$

Здесь учтена эквивалентность молекул во всех узлах, и отличие матричного элемента под знаком суммы от нуля при действии оператора  $\hat{V}_{om}$  на произведение  $\varphi_{e0} \varphi_{om}$ , где  $\varphi_{e0}$  – волновая функция молекулы в нулевом узле, находящейся в возбужденном  $e$ -состоянии, и  $\varphi_{om}$  волновые функции молекул в основном состоянии. При действии оператора  $V$  возможна также поправка к энергии  $\Delta E_o$ , когда все молекулы не возбуждены ( $e = 0$ ). Вторым интеграл из-за трансляционной симметрии кристалла сводится к следующему

$$L_e(\vec{k}) = \frac{1}{2} \sum_{m \neq 0} e^{i\vec{k}\vec{r}_m} V_{om}^e, \quad (8.2.11)$$

где  $m = i - j$  и молекула возбуждена в узле с  $m = 0$ .

Таким образом, энергия, необходимая для возбуждения кристалла

$$\varepsilon_e = \varepsilon_{oe} + D_e + L_e(\vec{k}), \quad (8.2.12)$$

где  $\varepsilon_{oe}$  – энергия возбуждения молекулы в кристалле в отсутствие их взаимодействия

$D_e = \Delta E_e - \Delta E_o$  – поправка к  $\varepsilon_{oe}$  при учете взаимодействия. Эта поправка отрицательна из-за отрицательной величины потенциальной энергии ван-дер-ваальсовых сил. Формула (8.2.12) демонстрирует основные особенности экситона Френкеля: дискретный уровень в молекуле с энергией  $E_e^0$  испытывает сдвиг на величину  $D_e$  и из-за зависимости  $L_e(\vec{k})$  развивается в экситонную зону (рис. 8.1) из-за зависимости  $L_e(\vec{k})$  от волнового вектора.

Ширина экситонной зоны зависит от направления вектора ( $\vec{k}$ ) в пределах первой ЗБ.

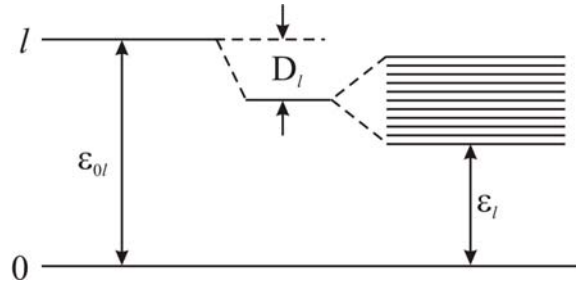


Рис. 8.1. Развитие экситонной зоны в молекулярном кристалле.  $\varepsilon_{0l}$  – энергия возбуждения молекулы из основного (0) в возбужденное (l) состояние.  $\varepsilon_l$  – энергия возбуждения кристалла в экситонную зону

Циклические условия Борна-Кармана приводят к квантованию волнового вектора

$$\vec{k} = 2\pi \left( \frac{n_1}{L_1} \vec{b}_1 + \frac{n_2}{L_2} \vec{b}_2 + \frac{n_3}{L_3} \vec{b}_3 \right), \quad (8.2.13)$$

где  $L_i$  – большие целые числа и  $n_i = 0, \pm 1 \dots \pm L_i$ ,  $b_i$  – базисные векторы элементарной ячейки обратной решетки при больших  $L_i$  (большие кристаллы), расстояние между соседними уровнями настолько мало, что энергию в зоне можно считать квазинепрерывной. Ширина экситонной зоны определяется величиной обменных (резонансных) интегралов

$$V_{om}^e = \left\langle \varphi_{me} \varphi_{oe} \left| \hat{V}_{om} \right| \varphi_{oe} \varphi_{me} \right\rangle, \quad (8.2.14)$$

где  $m = 0 \pm 1 \dots$ , которые в свою очередь убывают с увеличением расстояния между молекулами, т. е. числа  $m_l$ . При ван-дер-ваальсовом взаимодействии

$$\hat{V}_{i,j} = \frac{(\hat{d}_i \hat{d}_j)(r_{ij})^2 - 3(\hat{d}_i \vec{r}_{ij})(\hat{d}_j \vec{r}_{ij})}{|r_{ij}|^5}, \quad (8.2.15)$$

где  $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$  из-за эквивалентности узлов простой решетки  $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_m$ ,  $\hat{d}_i = \hat{d}_j = \hat{d}$  и матричные элементы (8.2.15) равны

$$V_{om}^e = \frac{d_e^2 r_m^2 - 3(\vec{d}_e \vec{r}_m)^2}{r_m^5}, \quad (8.2.16)$$

где  $\vec{d}_e$  – матричный элемент оператора дипольного момента,  $\vec{d}_e = \left\langle \varphi_{oe} \left| \hat{d} \right| \varphi_{oe} \right\rangle$  и

$$V_{om}^e = \frac{d_e^2}{r_m^3} (1 - 3 \cos^2 \varphi_m), \quad (8.2.17)$$

где угол  $\varphi_m = \angle(\vec{d}_e \vec{r}_m)$ . Отсюда следует: нахождение величины  $L_e(\vec{k})$  сводится к нахождению суммы

$$L_e(\vec{k}) = \frac{1}{2} d_e^2 \sum_m \frac{e^{i\vec{k}\vec{r}_m}}{r_m^3} (1 - 3 \cos^2 \varphi_m). \quad (8.2.18)$$

Вычисление суммы вызывает некоторые трудности, так как с ростом  $m$  растет число молекул, входящих в сумму, и ряды сходятся медленно.

Оптические спектры молекулярных кристаллов состоят из узких полос поглощения, возникающих при выполнении закона сохранения энергии  $\hbar\omega = \varepsilon_e$  и волнового вектора  $\vec{q} = \vec{k}$ . Спектр также зависит от направления волнового вектора относительно кристаллографических осей из-за зависимости  $L_e(\vec{k})$  от  $\varphi_m$ .

### 8.3. Давыдовское расщепление

Теория Френкеля разработана для простой кристаллической решетки, содержащей молекулы низкой симметрии. Киевский ученый А. Давыдов обратил внимание на следующую особенность молекулярных кристаллов, точечная группа которых содержит только одномерные неприводимые представления. Этим молекулам присущи в электронном спектре простые, невырожденные электронные уровни. Однако, если молекулы при кристаллизации образуют сложную кристаллическую решетку, содержащую в элементарной ячейке несколько неэквивалентных молекул, в электронном спектре кристаллов возникает расщепление полос поглощения.

Давыдовым построена теория экситонов в сложной кристаллической решетке.

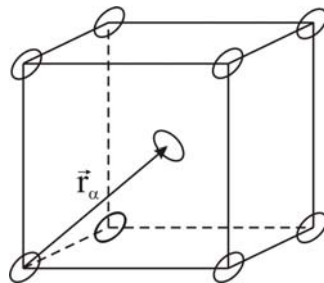


Рис. 8.2. Элементарная ячейка в молекулярном кристалле с двумя неэквивалентными молекулами

Пусть элементарная ячейка содержит  $s$  неэквивалентных молекул. Их положение в кристалле задается вектором  $\vec{r}_{i\alpha} = \vec{r}_i + \vec{r}_\alpha$ , где  $\vec{r}_i$  – вектор решетки,  $\vec{r}_\alpha$  – вектор молекулы в элементарной ячейке (рис. 8.2). Индексы  $i$  – номера элементарных ячеек ( $i = 1, 2 \dots N$ ), и индексы  $\alpha = 1, 2 \dots S$  – номера молекул в ячейке. Оператор, определяющий взаимодействие молекул, равен сумме

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \sum_{ij\alpha\beta} \hat{V}_{i\alpha, j\beta}. \quad (8.3.1)$$

Здесь учитывается взаимодействие молекул в элементарных ячейках  $i$  и  $j$  и неэквивалентных молекул с индексами  $\alpha$  и  $\beta$ . Волновая функция  $e$ -возбужденного состояния кристалла с учетом трансляционной симметрии находится в виде линейной комбинации волновых функций кристалла  $\Psi_{e i\alpha}$  в отсутствие молекулярной связи при возбуждении молекулы в  $i\alpha$ -узле:

$$\Phi_e(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i \sum_\alpha C_\alpha e^{i\vec{k}\vec{r}_{i\alpha}} \Psi_{e i\alpha}. \quad (8.3.2)$$

Проведем решение уравнения, определяющего поправки к энергии  $E_{0e}$  невозмущенного кристалла в состоянии

$$\hat{V}\Phi_e(\vec{k}) = E\Phi_e(\vec{k}). \quad (8.3.3)$$

Для нахождения коэффициентов  $C_\alpha$ , умножим (8.3.3.) на  $\Psi_{e j\beta}$  и проинтегрируем. В итоге получим уравнение для нахождения коэффициентов  $C_\alpha$ :

$$\sum_\alpha C_\alpha \sum_i e^{i\vec{k}\vec{r}_{i\alpha}} V_{ij\alpha\beta} = EC_\beta e^{i\vec{k}\vec{r}_{j\beta}}. \quad (8.3.4)$$

При выводе (8.3.4) мы учли ортонормированность функции  $\Psi_{e j\alpha}$ ,  $\langle \Psi_{e j\beta} | \Psi_{e i\alpha} \rangle = \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta}$ . Матричный элемент

$V_{ij\alpha\beta}^e = \langle \Psi_{e j\beta} | \hat{V}_{ij\alpha\beta} | \Psi_{e i\alpha} \rangle = V_{m\alpha\beta}^e$ , где  $m = i - j$ . Разделим (8.3.4) на  $e^{i\vec{k}\vec{r}_{j\beta}}$  и запишем в более краткой форме:

$$\sum_\alpha C_\alpha L_{\alpha\beta}(\vec{k}) = EC_\beta, \quad (8.3.5)$$

где  $L_{\alpha\beta}(\vec{k}) = \sum_m e^{i\vec{k}\vec{r}_m} e^{i\vec{k}(\vec{r}_\alpha - \vec{r}_\beta)} V_{m\alpha\beta}^e$ . Нетривиальное решение системы  $S$ -однородных уравнений будет иметь место, если

$$\det |L_{\alpha\beta} - E\delta_{\alpha\beta}| = 0. \quad (8.3.6)$$

Решение детерминанта дает  $S$  собственных значений энергий  $E_1, \dots, E_S$ , т. е. один уровень энергии распадается на  $S$ -уровней. Такое

расщепление получило название *Давыдовского расщепления* (Davydov splitting) и вызвано снятием  $N$ -кратно вырожденного простого состояния молекулы из-за межмолекулярной связи в кристалле, состоящего из  $N$  – элементарных ячеек.

Рассмотрим частный случай: две молекулы в элементарной ячейке. Решение (8.3.6) в этом случае дает два значения энергии

$$E_{1,2} = \frac{1}{2} \left[ L_{11} + L_{22} \pm \sqrt{(L_{11} - L_{22})^2 + 4L_{12}L_{21}} \right] \quad (8.3.7)$$

и если молекулы одинаковы, то  $L_{11} = L_{22}$ , и два решения сводятся к следующему:

$$E_{1,2} = L_{11} \pm \sqrt{(L_{12}L_{21})} = \sum_m \left[ (V_{m,11}^e \pm V_{m,12}^e) e^{i\vec{k}\vec{r}_m} \right] \quad (8.3.8)$$

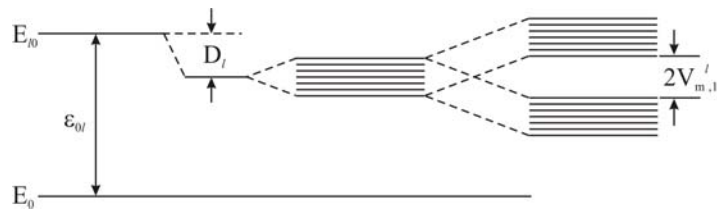


Рис. 8.3. Давыдовское расщепление экситонной зоны в кристалле с элементарной ячейкой, содержащей две одинаковые молекулы.

$V_{m,12}^e$  – энергия расщепления (формула 8.3.9)

Из формулы (8.3.8) следует (с учетом  $E_{o,e}$  и  $D_e$ ), что первое слагаемое в (8.3.8) дает экситонную зону Френкеля (рис. 8.3), а второе слагаемое приводит ее к расщеплению на две зоны, интервал между которыми равен  $2V_{o12}$  (рис. 8.3). Таким образом, энергия света, необходимая для возбуждения кристалла в  $e$ -состояние, определяется следующей формулой:

$$\varepsilon_e = \varepsilon_{oe} + D_e + L_{11}^e(\vec{k}) \pm \sqrt{L_{12}(\vec{k})L_{21}(\vec{k})}. \quad (8.3.9)$$

Если молекулы анизотропные и оси неэквивалентных молекул имеют различное направление, наблюдаемые оптические спектры должны быть поляризованы. Целый ряд органических молекул формируют кристаллы с двумя молекулами в элементарной ячейке (бензол, нафталин, антрацен и др.), и измерения оптических спектров в кристаллах в поляризованном свете обнаруживают в них две поляризованные полосы. [3]. Впервые Давыдовское расщепление было обнаружено в кристаллах дейтеробензола  $C_6D_6$ , в которые вводились молекулы бензола  $C_6H_6$  различной концентрации [4]. Спектры позволили выявить линии поглощения, присущие бензолу. Было обнаружено, что при малых концентрациях наблюдаются пики,

присущие свободной молекуле бензола, но с ростом их концентрации  $x$  в  $C_6D_6$ , отдельные полосы поглощения бензола расщепляются на две, причем величина расщепления линейно зависела от концентрации  $C_6H_6$  в пределах  $x$  от 0 до 0,2.

Кроме Давыдовского расщепления электронных уровней, в кристаллах наблюдается также расщепление Бете, связанное с существованием вырожденных электронных состояний в свободной молекуле. Для того, чтобы выявить различие двух видов расщепления, вернемся к простой решетке молекулярного кристалла. Пусть молекула в кристалле перешла  $e$ -возбужденное вырожденное состояние. В этом случае волновая функция кристалла, где возбуждена  $i$ -молекула, должна быть записана в виде

$$\Phi_e(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\vec{k}\vec{r}_i} \sum_\alpha C_\alpha \Psi_{i\alpha}^e, \quad (8.3.10)$$

где  $\Psi_{i\alpha}^e$  – волновая функция кристалла в отсутствии молекулярного взаимодействия. Если  $S$ -степень возбуждения  $e$ -уровня, индекс  $\alpha = 1, 2 \dots S_m$ . При межмолекулярной связи между молекулами вырождение уровней может сниматься. Здесь следует учитывать два случая. 1. Локальная симметрия кристалла вокруг молекулы выше симметрии молекулы. В этом случае вырождение не снимается. 2. Симметрия кристалла ниже симметрии молекулы. При этом  $e$ -уровень расщепляется на компоненты.

Формальная теория расщепления Бете сходна с теорией Давыдовского расщепления, однако между двумя видами расщепления имеется существенное физическое различие. Давыдовское расщепление наблюдается только в сложной решетке, но может наблюдаться для простых, невырожденных молекулярных уровней, в то время как расщепления Бете наблюдается для вырожденных уровней, но может иметь место в простой решетке.

Подробное изложение теории экситонов малого радиуса содержится в книге А. Давыдова «Теория твердого тела» [5]. В ней содержится много ссылок на теоретические и экспериментальные статьи, посвященные этой проблеме, а также исследуется проблема взаимодействия экситонов с фононами в молекулярных кристаллах.

#### 8.4. Экситоны Ваннье – Мотта

Концепция экситонов большого радиуса была впервые предложена учеными Дж. Ваннье и Н. Моттом. Экситоны Ваннье–Мотта, или экситоны большого радиуса, возбуждаются в полупроводниках и диэлектриках с сильной ковалентной или ковалентно–ионной межатомной связью. Мы покажем формирование экситона на примере простой модели в одноэлектронном приближении. Полупроводник состоит из двух простых зон

с экстремумами в точке  $\Gamma$  и с параболическим законом дисперсии в ее окрестности. Закон дисперсии в зонах

$$E_e = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad \text{и} \quad E_v = -\frac{\hbar k^2}{2m_h},$$

где  $m_e$  и  $m_h$  – эффективные массы электронов в  $c$ -зоне и дырок в  $v$ -зоне. При фотовозбуждении полупроводника с  $\hbar\omega > E_g$  при  $T = 0K$  в нем появляются электроны и дырки. В одноэлектронном приближении они не взаимодействуют. Однако, при возбуждении они могут находиться в различных точках кристалла. В этом случае между разноименными по знаку заряда квазичастицами возможно кулоновское взаимодействие, потенциальная энергия которого при расстоянии между ними  $|\vec{r}_e - \vec{r}_h| \gg a$  ( $a$  – постоянная решетки) равна

$$V(\vec{r}) = -\frac{e^2}{\varepsilon |\vec{r}_e - \vec{r}_h|}, \quad (8.4.1)$$

где  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость кристалла. Для полупроводников с ковалентной связью  $\varepsilon = \varepsilon_0$ . Учет кулоновского взаимодействия приводит нас к многоэлектронной проблеме, не предусмотренной в одноэлектронном приближении. Уравнение Ванье в этом случае имеет вид

$$\left[ \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_{\vec{r}_e} - \frac{\hbar^2}{2m_h} \Delta_{\vec{r}_h} - \frac{e^2}{\varepsilon |\vec{r}_e - \vec{r}_h|} \right) \right] \Psi_{exc} = (E - E_g) \Psi_{exc}. \quad (8.4.2)$$

Из (8.4.2) видно, что при  $V(\vec{r}) = 0$  двухчастичное уравнение распадается на два уравнения, дающие энергии  $E_c$  и  $E_v$ . Решение уравнения достаточно просто, если перейти к новой системе координат [1]:

$$\vec{r} = (\vec{r}_e - \vec{r}_h) \quad \text{и} \quad \vec{R} = \frac{m_e \vec{r}_e + m_h \vec{r}_h}{m_e + m_h}, \quad (8.4.3)$$

где  $R$  – координата центра тяжести экситона. В новых координатах оператор кинетической энергии в (8.4.3) преобразуется к виду

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\vec{r}} - \frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\vec{R}}, \quad (8.4.4)$$

что позволяет записать волновую функцию  $\Psi_{exc}(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$  в виде произведения  $\Psi_{exc}(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = F(\vec{r})\chi(\vec{R})$ . Уравнение (8.4.2) распадается при этом на два

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\vec{R}} \chi(R) = E_1 \chi(R),$$

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\vec{r}} - \frac{e^2}{\varepsilon r} \right) F(\vec{r}) = E_2 F(\vec{r}), \quad (8.4.5a, б)$$

где  $M = m_e + m_\lambda$  и  $\mu$  – приведенная масса электрона и дырки. Уравнение (8.4.5a) сходно с уравнением для свободного электрона и энергия  $E_1$  находится при

$$\chi(R) = e^{i(\vec{K}_{exc} \vec{R})}, \quad E_1 = \frac{\hbar^2 K_{exc}^2}{2M}, \quad (8.4.6)$$

где  $K_{exc}$  – волновой вектор экситона, и масса  $M$  имеет смысл трансляционной массы экситона. Уравнение (8.4.5б) сходно с уравнением для атома водорода и отличается от него только константами  $\mu$  и  $\varepsilon$ , т. е. в решении уравнения для неподвижного атома водорода при решении (8.4.5б) достаточно провести замену  $m$  на  $\mu$  и  $e^2$  на  $e^2/\varepsilon$ . В итоге мы получаем собственную волновую функцию и собственное значение энергии  $E_2$  в следующем виде

$$F(\vec{r}) = F_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad \text{и} \quad E_2 = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \varepsilon^2 n^2}. \quad (8.4.7)$$

Волновая функция записывается в сферической системе координат, где  $R_{nl}(r)$  – нормированная радиальная функция,  $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$  – шаровая функция,  $n$ ,  $l$  и  $m$  – главное, орбитальное и магнитное квантовые числа. Из (8.4.2), (8.4.6) и (8.4.7) следует, что полная энергия экситона

$$E_{exc} = E_g - \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \varepsilon^2 n^2} + \frac{\hbar^2 K_{exc}^2}{2M}, \quad (8.4.8)$$

где  $n = 1, 2, \dots, \infty$ .

При анализе уравнения (8.4.2) мы положили диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon$  независимой от  $r$ . Такой подход возможен, если расстояние между электроном и дыркой существенно больше постоянной решетки  $a$ . В противном случае следует учесть дискретную структуру кристаллической решетки. Для того, чтобы убедиться в постоянстве  $\varepsilon$ , проведем оценку радиуса экситона в его основном состоянии при  $n = 1$  и  $l = 0$ . При этих квантовых числах  $Y_{00}(\vartheta, \varphi) = const$  и радиальная часть функции  $F(\vec{r})$  равна

$$R_{10}(r) = \frac{1}{\sqrt{r_1 a_{exc}^3}} e^{-\frac{r}{a_{exc}}}. \quad (8.4.9)$$

Сравним  $a_{exc}$  с Боровским радиусом атома водорода  $a_B = \hbar^2/m_e^2$ . Замена  $m$  на  $\mu$  и  $e^2$  на  $e^2/\varepsilon$  дает следующую величину:

$$a_{exc} = a_B \frac{m}{\mu} \varepsilon. \quad (8.4.10)$$

Приведем численную оценку  $a_{exc}$  для кристалла германия, в котором  $\mu = 5 \cdot 10^{-3} m$  и  $\varepsilon = 16$ . Так как  $a_B = 0,529 \text{ \AA}$ , имеем  $a_{exc} = 170 \text{ \AA}$  т. е.  $a_{exc} \gg a$  и  $\varepsilon$  можно считать постоянной величиной. Таким образом, экситоны Ваннье-Мотта принадлежат к экситонам большого радиуса.

Мы можем также оценить энергию  $E_2$  используя ридберг  $R = \frac{e^4 m}{2 \hbar^2}$ , имеющий смысл энергии связи электрона с неподвижным протоном в атоме водорода. При  $n = 1$ ,

$$E_2 = -R \frac{\mu}{m \varepsilon^2} = -R_{exc}. \quad (8.4.11)$$

Для кристалла Ge при указанных величинах  $\mu$  и  $\varepsilon$  и  $R = 13,6$  эВ имеем  $R_{exc} \approx 0,0025$ .  $R_{exc}$ , так же, как и ридберг для атома водорода, определяет энергию распада экситона на невзаимодействующие электрон и дырку. Из приведенной оценки  $R_{exc}$  следует, что при комнатной температуре, при которой тепловая энергия  $k_B T \approx 0,025$  эВ, экситон большого радиуса перестает существовать и не проявляется в оптическом спектре поглощения. Для его обнаружения следует охлаждать кристаллы до  $T < 4,2$  К.

Следует сказать, что понятие об экситоне большого радиуса мы ввели на примере модели параболических  $c$ - и  $v$ -зон Бриллюэна. Более общая теория экситонов большого радиуса для произвольного закона дисперсии в зонах была построена Дж. Ваннье [6]. Ваннье предположил, что между полной волновой функцией экситона и одноэлектронными блоховскими волновыми функциями  $\varphi_{c,k_e}$  и  $\varphi_{v,k_h}$  имеет место следующая связь

$$\Phi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = \sum_{k_e} \sum_{k_h} C(k_e, k_h) \varphi_{c,k_e}(\vec{r}_e) \varphi_{v,k_h}(\vec{r}_h). \quad (8.4.12)$$

Кроме того, из-за трансляционной симметрии кристалла экситон, возбужденный в одном из узлов кристаллической решетки, неустойчив и может распространяться по кристаллу с волновым вектором

$$\vec{K}_{exc} = \vec{k}_e - \vec{k}_h. \quad (8.4.13)$$

В итоге Ваннье вывел следующее уравнение для расчета собственных значений энергии и волновых функций экситона при произвольном законе дисперсии в  $c$ - и  $v$ -зонах:

$$\left\{ E_c \left( -\nabla_e - \frac{1}{2} K_{exc} \right) + E_v \left( -\nabla_h + \frac{1}{2} K_{exc} \right) + V(\vec{r}_e, \vec{r}_h) \right\} \Psi_{exc} = (E - E_g) \Psi_{exc}, \quad (8.4.14)$$

где в законах дисперсии в  $c$ - и  $v$ -зонах проведена замена  $\bar{k}_e$  на оператор  $i\nabla_e$ ,  $\bar{k}_h$  на оператор  $i\nabla_h$ , действующие на электрон и дырку соответственно;  $V(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$  – потенциальная энергия взаимодействия электрона и дырки (формула 8.4.1). Волновая функция  $\Psi_{exc}$  в (8.4.14) находится путем Фурье-преобразования коэффициентов  $C(k_e, k_h)$ . Общее решение уравнения (8.4.14) вызывает определенные трудности. Однако, в случае простой модели параболических зон, где  $E_c = \frac{\hbar^2 k_e^2}{2m_e} + E_g$  и  $E_v = -\frac{\hbar^2 k_h^2}{2m_h}$ , уравнение (8.4.14) сводится к уравнению в приближении эффективных масс (8.4.2.), решение которого приведено выше.

### 8.5. Экситоны в полупроводниках

Для характеристики экситонов приведем таблицу для кубических кристаллов бинарных соединений с тетраэдрической межатомной связью (кристаллический класс  $Td$ ), формирующихся из элементов в четвертом ряду таблицы Менделеева. Кристаллы обладают ионно-ковалентной связью с увеличением ионности при переходе от GaAs до CuBr. Введем также данные для Ge. В таблице указаны округленно основные характеристики кристаллов  $E_g$  и оптическая  $\epsilon_\infty$  и статистическая  $\epsilon_0$  диэлектрические проницаемости. Для Ge приводится  $E_g$  в точке  $\Gamma$  для прямых переходов. Бинарные соединения относятся к прямозонным полупроводникам. Характеристиками экситонов являются  $R_{exc}$  и экситонный радиус при  $n = 1$ .

Таблица 8.1.

#### Данные эксперимента.

	Ge	GaAs	ZnSe	CuBr
$E_g, \text{эВ}$	0,8	4,5	2,8	3,1
$\epsilon_\infty$	16	8,5	6	4,1
$\epsilon_0$	16	10,2	8,5	7
$R_{exc}, \text{эВ}$	0,0025	0,005	0,025	0,1
$a_{exc}^0 \text{ \AA}$	170	100	30	16,5

Из приведенной таблицы можно сделать следующие выводы. По мере увеличения ионной доли в ионно-ковалентной связи кристалла бинарных соединений растет запрещенный промежуток  $E_g$ , что косвенно свидетельствует о сокращении в них ширины разрешенных зон. В Ge  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_\infty$  из-за ковалентной связи совпадают. В бинарных соединениях по мере увеличения их ионности обе проницаемости уменьшаются, но разность  $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$

растет. Уменьшение  $\varepsilon_\infty$  естественно объясняется сдвигом края фундаментальной электронной полосы в сторону высоких частот, а увеличение  $\Delta\varepsilon$  определяется вкладом однофононных полос поглощения, возникающих при наличии ионности в кристалле, в дисперсию диэлектрической проницаемости.

При нахождении  $R_{exc}$  и  $a_{exc}$  возникают трудности, связанные с зависимостью этих величин от  $\mu$  и  $\varepsilon$  и с неопределенностью выбора  $\varepsilon$  для бинарных соединений. Величины  $\mu$  для полупроводников со структурой цинковой обманки определяется различными экспериментальными оптическими и магнитооптическими методами, либо по найденным значениям  $m_e$  и  $m_h$ , либо по непосредственному определению  $\mu$  по осцилляциям в магнитопоглощении [6]. Эти данные позволили вычислить  $R_{exc}$  и сравнить эту величину, найденную непосредственно по оптическому поглощению по серийной зависимости экситонных полос с различными главными квантовыми числами  $n$ . Видно, что энергия связи экситонов монотонно возрастает при переходе от Ge к CuVr; при вычислении  $a_{ex}$  в CuVr нами взято  $\varepsilon = \varepsilon_\infty$  [7] и при таком выборе  $a_{ex} = 16,5\text{Å}$ .

Таким образом, из полученных данных следует, что с ростом  $E_g$  возрастает экситонный ридберг  $R_{exc}$  и уменьшается  $a_{exc}$ . Рост  $R_{exc}$  указывает на то, что экситонные полосы поглощения по мере перехода от Ge к CuVr должны наблюдаться при более высоких температурах, чем при  $T < 4.2\text{ K}$ . В GaAs экситонные полосы проявляются при азотных температурах, а в CuVr даже при комнатных [8]. Уменьшение  $a_{exc}$  с ростом  $E_g$  свидетельствует о том, что экситоны большого радиуса должны переходить к экситонам промежуточной связи, которые проявляются в кристаллах диэлектриков с  $E_g > 3\text{эВ}$ .

Построим уровни энергий экситона по формуле (8.4.8). Отсчет энергии экситона проведем от основного состояния кристалла при полностью заполненной электронами  $\nu$ -зоны и пустой  $c$ -зоны. Поскольку проблема экситона относится к многоэлектронной задаче, запишем многоэлектронную функцию кристалла (без учета спина) в виде произведения одноэлектронных блоховских функций

$$\Psi_0 = A \prod_i \varphi_{\nu i}(\vec{k}), \quad (8.5.1)$$

где функции  $\varphi_{\nu i}$  относятся к  $\nu$ -зоне. Так как для каждой функции  $\varphi_{\nu i}(\vec{k})$  в ЗБ находится функция  $\varphi_{\nu i}(-\vec{k})$  и  $\varphi_{\nu i}(\vec{k}) = \varphi_{\nu i}^*(-\vec{k})$ , волновой вектор функции  $\Psi_0$  равен 0.

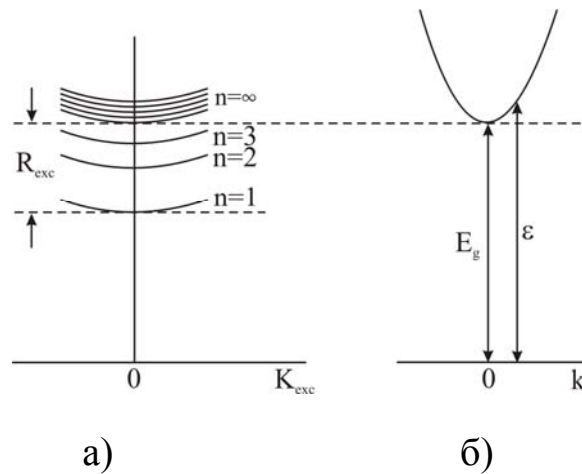


Рис. 8.4. а) Энергетический спектр экситона большого радиуса.

$R_{exc}$  – энергия связи экситон,  $K_{exc}$  – волновой вектор экситона;

б) энергия возбуждения электронно-дырочных пар  $\varepsilon = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}$

Отсюда следует, что в экситонном представлении основному состоянию кристалла соответствует  $K_{exc} = 0$ . Как следует из (8.4.8.) возбужденному состоянию кристалла соответствует экситон с  $n = 1, \ell = 0$  (основное состояние экситона). Зависимость  $E_{exc}(K_{exc})$  создает экситонную зону, ширина которой определяется разностью  $\Delta E = E_{exc}(K_{exc}^{max}) - E_{exc}(0)$ . Такие же зоны формируются для  $n \neq 1$ . Значение  $K_{exc}^{max}$  находится в первой ЗБ. На рис. 8.4.б представлена энергия оптического прямого перехода  $\vec{k}_c = \vec{k}_v = \vec{k}$   $\varepsilon = E_c - E_v = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}$  между краями  $c$ - и  $v$ -зон в двухзонной модели в одно-электронном приближении с совпадающими экстремумами в точке  $\Gamma$ . Сопоставление рис. 8.4.а и б показывает, что уровни экситонов нельзя изображать в схеме зон полупроводника, найденной при решении одноэлектронного уравнения Шредингера. При оптических прямых переходах в двух случаях должен выполняться закон сохранения волнового вектора  $\vec{K}_{exc} = \vec{q}$  и  $\vec{k}_c - \vec{k}_v = \vec{q}$ , где  $q$  – волновой вектор фотона. Так как при электрон-фотонном взаимодействии полагают  $\vec{q} = 0$  в кристаллах при отсутствии взаимодействия экситонов с фононами должны возбуждаться экситоны при  $K_{exc} = 0$ . Отсюда следует, что при возбуждении экситонов должны наблюдаться в оптическом спектре узкие пики, сходящиеся между собой с ростом квантового числа  $n$  при  $\hbar\omega \leq E_g$ . При  $\hbar\omega \geq E_g$  экситоны распадаются на электронно-дырочные пары и возникает непрерывный спектр поглощения.

Впервые экситоны Ваннье-Мотта были обнаружены ленинградским физиком-экспериментатором Е. Гроссом в 1952 г. в кристаллах закиси меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  [9]. При исследовании спектров кристаллов при 4,2 К фотографическим методом Гросс обнаружил, что в спектре поглощения  $\text{Cu}_2\text{O}$  кроме непрерывного спектра, характерного для полупроводников, на краю поглощения наблюдаются узкие линии, сходящиеся к краю межзонного поглощения. Оказалось, что последовательность этих линий образует серию, подчиняющуюся закону сохранения энергии  $\hbar\omega = E_g - \frac{R_{exc}}{n^2}$ , где  $E_g = 2,17$  эВ и  $R_{exc} = 0,10$  эВ. Самое интересное из этих данных: серия начиналась с главного квантового числа  $n = 2, 3, \dots$  и экситонный пик при  $n = 1$  не был обнаружен! Более поздние исследования спектра  $\text{Cu}_2\text{O}$ , проведенные фотоэлектрическим методом рядом авторов, подтвердили результаты Гросса [рис.(8.5)] и выводы теории Ваннье-Мотта.

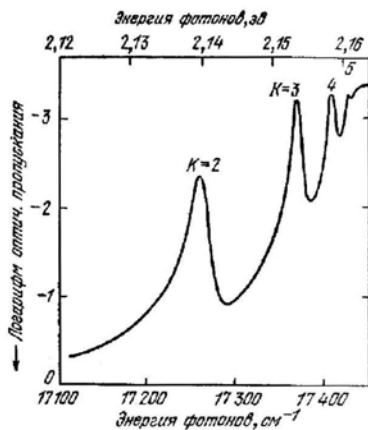


Рис. 8.5. Спектр поглощения  $\text{Cu}_2\text{O}$  при 77К ( $k \equiv n$ )

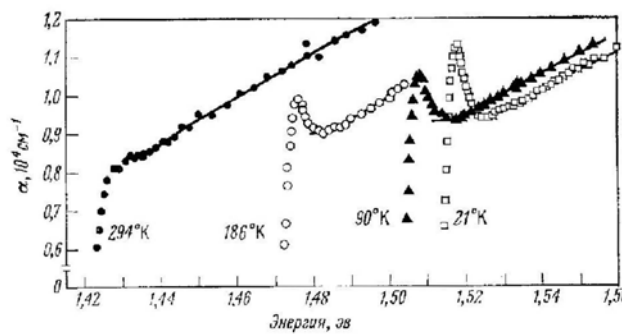


Рис. 8.6. Экситонные максимумы в арсениде галлия при различных температурах

Экситоны в полупроводниках типа цинковой обманки впервые были исследованы в GaAs при различных температурах [10]. Из рис. 8.6 следует, что при комнатной температуре наблюдается непрерывный спектр, соответствующий прямым междзональным переходам.

При понижении температуры на краю сплошного спектра появляется пик поглощения, возрастающий по мере охлаждения кристалла. Этот пик был приписан экситону с  $n = 1$ . Последующие исследования, проведенные в сверхчистых кристаллах GaAs при 1,2 К позволили обнаружить три экситонных пика, постепенно ослабевающих с ростом  $n$ . По положению пиков определена величина  $R_{exc} = 0,005$  эВ и с высокой точностью  $E_g = 1,5195$  эВ.

### 8.6. Теория Эллиотта экситонных спектров поглощения

Исходя из общих физических предположений следует предположить, что между теорией оптических переходов, основанной на одноэлектронном приближении, и теорией экситонов большого радиуса нет резкого перехода, по крайней мере в окрестности энергий, близких к  $E_g$ .

На это указывают теория Ландау и теория Франца-Келдыша, развитые в одноэлектронном приближении для расчета электронных состояний и оптического спектра поглощения при воздействии на полупроводник однородного электрического поля. Действительно, по Ландау, разрешенные одноэлектронные состояния возникают в полупроводниках при  $E < E_g$ , что по Францу-Келдышу приводит к появлению поглощения при  $\hbar\omega < E_g$ .

При оптическом возбуждении электрона и дырки из-за их расположения в различных точках кристалла также появляются внутренние кулоновские поля, которые должны приводить к появлению одноэлектронных состояний при  $E < E_g$ , и, таким образом, влиять на экситонный спектр поглощения. С другой стороны, электрические поля не связанных между собой электрона и дырки (свободные квазичастицы) также должны влиять на структуру непрерывного спектра поглощения, как и однородное электрическое поле в эффекте Франца-Келдыша.

Как упоминалось, строгая теория экситонов большого радиуса, с учетом одноэлектронных состояний, была построена Ванье [6]. Он обратил внимание на то, что волновая функция  $\Psi_{exc}$  в формуле (8.4.2) не является функцией Блоха кристалла, так как последняя имеет вид  $\Psi = e^{i\vec{k}\vec{r}} u(\vec{r})$ , где  $u(\vec{r} + \vec{a}) = u(\vec{r})$  и  $\vec{a}$  – вектор решетки. В то же время  $\Psi_{exc}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} F(\vec{r})$ , где  $F(\vec{r})$  обладает сферической симметрией и при  $\alpha_{ex} \gg \alpha$  не учитывает дискретной структуры кристалла. В то же время экситон как квазичастица должен учитывать трансляционную симметрию кристалла. Более того, при нахождении уровней энергии экситона используются эффективные массы  $m_e$  и  $m_h$ , не равные  $m$ , но понятие эффективных масс вводится на основании одноэлектронной теории, и их существование подтверждается опытными данными. Более подробно теория Ванье изложена в книгах [1,2,11].

На основании выводов из теории Ванье английский физик Р. Эллиот [12] построил теорию оптических переходов в рамках двухзонной модели. Им изучена интенсивность поглощения экситонов при  $\hbar\omega \leq E_g$  и  $\hbar\omega \geq E_g$ . Так как одноэлектронные состояния примешиваются в полную волновую

функцию экситонов при  $E_{exc} < E_g$ , следует учесть, при прямых междузонных переходах ( $K_{exc} = 0$ ) возможны разрешенные и запрещенные переходы. В первом случае матричный элемент оператора импульса  $\bar{p}_{cv}(0)$  не равен нулю, во втором случае  $\bar{p}_{cv}(0) = 0$  (см. гл. 7), и краевое поглощение пропорционально  $|\nabla_{\bar{k}} p_{cv}(0)|^2$ . Из сказанного следует, что при  $\hbar\omega \leq E_g$  интенсивность экситонных полос определяется следующими силами осциллятора:

$$f_n = \frac{2|p_{cv}(0)|^2 \Omega}{m\pi a^3_{exc} n^3 E_{exc}} \quad \text{и} \quad f_n = \frac{2|\nabla_{\bar{k}} p_{cv}(0)|^2 (n^2 - 1)\Omega}{m\pi a^5_{exc} n^5 E_{exc}} \quad (8.6.1.а, б)$$

для разрешенных и запрещенных переходов соответственно. Здесь  $\Omega$  – объем элементарной ячейки,  $n$  – главное квантовое число. При однородном уширении экситонной полосы сила ее осциллятора определяется функцией

$$f = \frac{m\Omega}{4\pi e^2 \hbar^2} \varepsilon_{2m} E_{exc,m} \Gamma, \quad (8.6.2),$$

где  $\varepsilon_{2m} = \varepsilon_2(E_{exc,m})$ ,  $\varepsilon_{2m}$  мнимое число диэлектрической проницаемости,  $\Gamma$  – полуширина экситонной полосы с максимумом при  $E_{exc,m}$ . Формулы (8.6.а, б) хорошо согласуются с экспериментом. Так, для GaAs наиболее интенсивна полоса при  $n=1$ , и более слабые полосы с  $n=2,3$  и выявляются в сверхчистых кристаллах при  $T = 1,2$  К. Так как для GaAs междузонные переходы разрешены, то  $f_2 = 1/8 f_1$  и  $f_3 = 1/27 f_1$  и т. д.

Формула (8.6.1) объясняет отсутствие экситонной полосы с  $n=1$  в закиси меди. В  $\text{Cu}_2\text{O}$  возбуждаются катионные экситоны, так как валентная зона в этом соединении формируется на  $d$ -волновых функциях иона  $\text{Cu}^+$ , а зона проводимости на  $s$ -волновых функциях. Следовательно, оптические переходы между зонами по правилам отбора для дипольно разрешенных переходов ( $\Delta l = \pm 1$ ) являются запрещенными. Отсюда видно, что исследование экситонных спектров позволяет получить дополнительную информацию о строении краев зон в полупроводниках. При  $\hbar\omega \geq E_g$  кулоновская связь электрона и дырки отсутствует, но их кулоновские поля видоизменяют мнимую часть диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_2(\omega)$  к следующему виду:

$$\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_{2,0}(\omega) \frac{\pi x e^{\pi x}}{Sh \pi x} \quad \text{и} \quad \varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_{2,0}(\omega) \frac{\pi x (1 + x^2) e^{\pi x}}{Sh \pi x}, \quad (8.6.3а, б)$$

где формула (8.6.3 а) относится к разрешенным переходам, а (8.6.3 б) – к запрещенным прямым переходам,  $\varepsilon_{2,0}$  – мнимая часть  $\varepsilon$  для двух типов междузонных переходов в отсутствии экситонных эффектов (см. гл. 7.1),  $x = R_{exc}^{1/2} (\hbar\omega - E_g)^{-1/2}$ .

Для прямых разрешенных переходов

$$\varepsilon_{2,0}(\omega) = \frac{2\pi e^2}{m^2 \omega^2} |P_{cv}(0)|^2 \left( \frac{2\mu}{\hbar^2} \right)^{3/2} (\hbar\omega - E_g)^{1/2} = A(\hbar\omega - E_g)^{1/2} \quad (8.6.4)$$

из (8.6.3 а) видно, что при  $\hbar\omega \rightarrow E_g$ ,  $x \rightarrow \infty$  и в пределе

$$\varepsilon_2(\omega) = 2\pi R_{ex}^{1/2} A \quad (8.6.5)$$

т. е. в окрестности  $E_g$   $\varepsilon_2(\omega)$  имеет вид ступеньки. Напротив, при  $\hbar\omega \gg E_g$ ,  $x \rightarrow 0$  и  $\varepsilon_2(\omega) \rightarrow \varepsilon_{2,0}(\omega)$ . Таким образом, зависимость  $\varepsilon_2(\omega)$  во всем диапазоне частот вблизи  $E_g$  приобретает вид (рис. 8.7). При  $(\hbar\omega - E_g) \gg R_{ex}$ , оценки показывают, что  $\varepsilon_2(\omega)$  и  $\varepsilon_{2,0}(\omega)$  практически сходятся при  $\hbar\omega - E_g \approx 10R_{exc}$

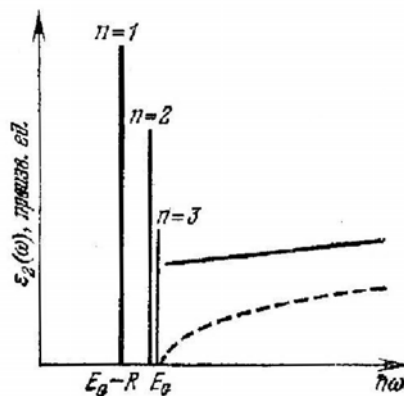


Рис. 8.7. Схематическое представление спектра поглощения экситонов без учета уширения экситонных полос (прямые разрешенные переходы). При  $\hbar\omega > E_g$  – ступенька по формуле (8.6.3а) (сплошная кривая). Пунктир –  $\varepsilon_2(\omega)$  по зонной теории

## 8.7. Экситоны в щелочно-галогидных кристаллах

Как упоминалось, электронные возбуждения, подчиняющиеся модели Ваннье-Мотта, экспериментально были обнаружены и начали интенсивно изучаться во второй половине XX века. Однако, этим исследованиям предшествовало обнаружение и подробное исследование спектров поглощения тонких пленок щелочно-галогидных кристаллов (ЩГК). Изучению

спектров способствовала разработанная спектральная аппаратура для ВУФ–области спектра ( $\lambda < 200\text{мм}$ ). Пионерами в измерении спектров кристаллов были немецкие ученые Р. Поль и Р. Хильш [13].

Они обнаружили, что в ВУФ–спектрах поглощения пленок ЩГК наблюдаются узкие и интенсивные полосы поглощения на фоне сравнительно слабого непрерывного спектра. В качестве примера приведем спектр кристалла KBr, измеренный другими экспериментаторами (рис. 8.8).

В работе [13] предложена простая модель, объясняющая появление первой узкой полосы поглощения в ЩГК, модель переноса, заключающаяся в следующем.

В основном электронном состоянии валентные электроны локализованы на ионах галоида. При резонансном действии ВУФ–света электроны переносятся от иона галоида к положительному иону  $\text{Me}^+$  с образованием двух нейтральных атомов (рис. 8.9)

По Полю и Хильшу энергия, необходимая для этого процесса,

$$\hbar\omega = E - I + \frac{\alpha_M e^2}{a}, \tag{8.7.1}$$

где  $E$  – энергия сродства электрона к иону галоиду,  $I$  – энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к иону металла,  $\frac{\alpha_M e^2}{a}$  – энергия Маделунга, необходимая для удаления электрона из кристалла (см. гл. I).

Формула (8.7.1) в пределах 10 % хорошо согласуется с положением длинноволновых полос для многих ЩГК, однако была подвержена критике, но последующее усовершенствование модели переноса привело к худшему согласованию расчетов с данными эксперимента [1].

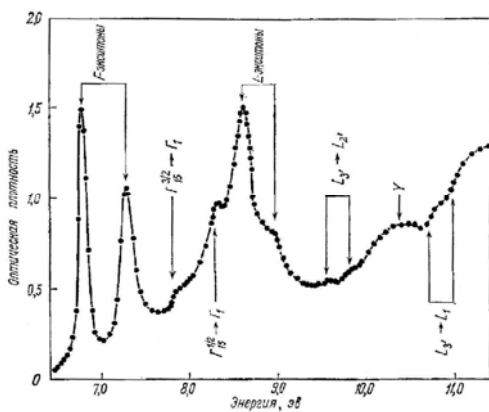


Рис. 8.8. Спектр поглощения KBr, при 80К

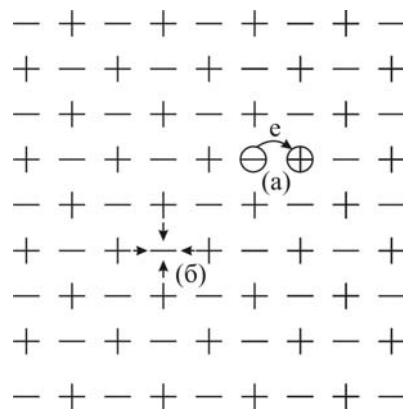


Рис. 8.9. а) модель возбуждения экситона в ЩГК (модель переноса электрона); б) модель формирования полярона

В более поздних работах была сделана попытка объяснить спектры ЩГК на основе модели Ваннье-Мотта [14]. По данным, приведенным в [14], найдены  $R_{exc}(0,28; 0,36 \text{ и } 0,58 \text{ эВ})$  и  $a_{exc}(n=1) (8,31; 7,1 \text{ и } 4,5 \text{ \AA})$  для NaI, KI и RbI соответственно. Однако, данные по  $a_{exc}$  находятся в резком противоречии с моделью экситона большого радиуса, так как величина  $a_{exc}$  близка к постоянной решетки ячеек указанных кристаллов,  $a_{exc} (n=1) \approx a$ , например, в KI  $a = 7 \text{ \AA}$ . Другими словами, экситоны в ЩГК относятся к экситонам промежуточной связи.

В ионных кристаллах взаимодействие электрона с ионами велико, и если лишний электрон появился в решетке, он притягивает к себе положительные и отталкивает отрицательные ионы, т. е. деформирует решетку в ближайшем окружении. Если учесть, что ионы также испытывают движение, то из-за деформации решетки возникает квазичастица, получившая название *полярон*. Теория полярона показывает, что константа связи электрона с решеткой [15]

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar} \left( \frac{m_e}{2\hbar\omega_{L0}} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right), \quad (8.7.2)$$

где  $\omega_{L0}$  – частота продольных оптических колебаний,  $m_e$  – эффективная масса электрона. Из (8.7.2) следует, что наибольшее значение  $\alpha$  приобретает в ионных кристаллах, так как в ионах  $(\epsilon_{\infty}^{-1} - \epsilon_0^{-1})$  имеет наибольшее в них значение. Так как кристалл обладает трансляционной симметрией, локальное состояние полярона неустойчиво и полярон перемещается по решетке с волновым вектором  $\vec{k}$ .

Энергия электрона при этом в простой модели

$$E(\vec{k}) = E_g - \alpha\hbar\omega_{L0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \left( 1 - \frac{\alpha}{6} \right). \quad (8.7.3)$$

Отсюда видно, эффективная масса полярона,  $(\alpha < 6)$ , слабая поляронная связь, возрастает по сравнению с  $m_e$ . Немецкий ученый Г. Хакен применил концепцию полярона к экситонам [16]. Им установлено, что в потенциальной энергии электронно-дырочной связи (8.4.1)  $\epsilon$  зависит от  $r = |\vec{r}_e - \vec{r}_h|$

$$\frac{I}{\epsilon(r)} = \left[ \frac{I}{\epsilon_{\infty}} - \left( \frac{I}{\epsilon_{\infty}} - \frac{I}{\epsilon_0} \right) \left( 1 - \frac{e^{-\frac{r}{\rho_e}} + e^{-\frac{r}{\rho_h}}}{2} \right) \right], \quad (8.7.4)$$

где  $\rho_{e,h} = \left( \frac{\hbar}{2m_{e,h}\omega_{L0}} \right)^{1/2}$  — поляронные радиусы. Из (8.7.4) видно, что при отношении  $r/\rho_{e,h} \gg 1$ ,  $\varepsilon_{(r)} \rightarrow \varepsilon_0$  и применима модель экситонов большого радиуса, но при  $r/\rho_{e,h} \ll 1$ ,  $\varepsilon_{(r)} \rightarrow \varepsilon_\infty$ . Отсюда следует, что водородоподобная модель применима для ЩГК для изучения экситонных полос с главным квантовым числом  $n > 2$ , но как показывают эксперименты, такие полосы из-за их малой силы осциллятора в спектрах поглощения ЩГК не проявляются. При изучении экситонных состояний в ЩГК физики пошли по другому пути: к вычислению законов дисперсии в зонах, примыкающих к запрещенному промежутку, к установлению принадлежности тех или иных полос различным точкам в ЗБ по НП группы волнового вектора (см. рис. 8.8).

### 8.8. Экситоны в анизотропных кристаллах

До сих пор мы изучали экситоны в кубических кристаллах и показали, что с помощью простой модели энергетических зон в полупроводниках экситонные спектры хорошо описываются теорией Ванье в приближении эффективных масс электрона и дырки. Проблема экситонов осложняется для анизотропных кристаллов, принадлежащих к низшим сингониям, так как различие в них параметров элементарных ячеек приводит к анизотропии их оптических свойств, появлению двулучепреломления и дихроизма. В связи с этим следует ожидать различие экситонных спектров при возбуждении экситонов поляризованным светом при его различной ориентации относительно кристаллографических осей.

Наиболее изучены экситонные спектры кристаллов бинарных соединений с кристаллической решеткой типа вюрцита (CdS, ZnO, ZnS, AgI). Указанные соединения принадлежат к гексагональной системе с пространственной группой  $P6_3me$  и кристаллическим классом  $C_{6v}$  [17]. Элементарная ячейка в кристаллах содержит две молекулы CdS и др. Каждый катион в решетке вюрцита образует с четырьмя анионами тетраэдрическую связь, но, в отличие от структур типа сфалерита, межатомные расстояния в тетраэдре различны. Искаженные тетраэдры слегка вытянуты вдоль оси  $C_6$ , что приводит в кристаллах вюрцита к появлению внутрикристаллического поля, направленного вдоль этой оси. Наличие тетраэдрической связи в решетке вюрцита свидетельствует о близости строения электронных зон кристаллов типа сфалерита и вюрцита для заданного соединения (например, ZnS).

Если для кристалла сфалерита с учетом спин-орбитального взаимодействия зона проводимости имеет минимум в точках  $\Gamma$  (состояние  $\Gamma_6$ ),

а валентная зона максимум (состояние  $\Gamma_8(j=3/2)$  и  $\Gamma_7(j=1/2)$ ) (рис. 8.10.), то в решетке вюрцита из-за существования внутрикристаллического поля возникает расщепление 4-х кратно вырожденного уровня  $\Gamma_8$  на уровни  $\Gamma_9$  и  $\Gamma_7$  с энергией расщепления  $\Delta_{kp} = E_A - E_B$  при  $\Delta_{kp} \ll E_{co}$ . При этом разность

$$E_A - E_{B,C} = \frac{1}{2} \left\{ \Delta_{co} + \Delta_{kp} \mp \left[ (\Delta_{co} + \Delta_{kp})^2 - \frac{8}{3} \Delta_{kp} \Delta_{co} \right]^{1/2} \right\}. \quad (8.8.1).$$

Как следует из правил отбора, оптические переходы  $\Gamma_9 \rightarrow \Gamma_7$  разрешены при поляризации  $\vec{\varepsilon} \perp C_6$  и запрещены при  $\vec{\varepsilon} \parallel C_6$  (переходы  $\Gamma_{7v} \Gamma_{7c}$  разрешены в двух поляризациях). Характер междузонных переходов сказывается на экситонных спектрах поглощения.

Приведем в качестве примера экситонный спектр отражения CdS, измеренный при 4,2 К [18].

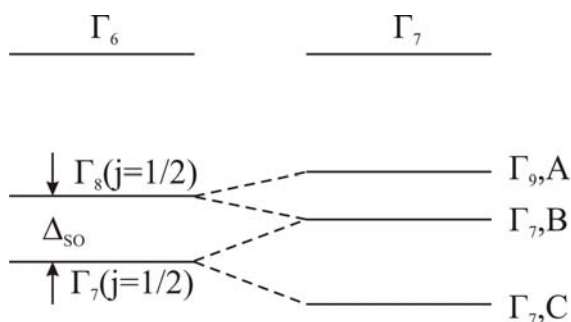


Рис. 8.10. Уровни энергии в точке  $\Gamma$  в кристаллах вюрцита. Верхние уровни на дне  $s$ -зоны, нижние уровни в  $v$ -зоне расщепляются из-за спин-орбитального взаимодействия и внутрикристаллического поля формула (8.8.1)

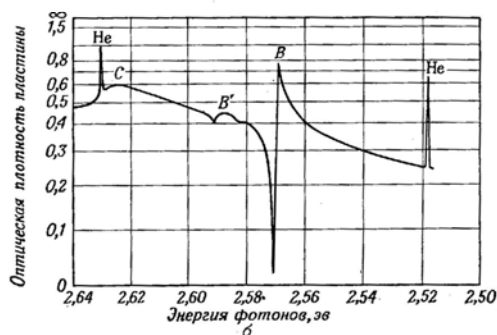
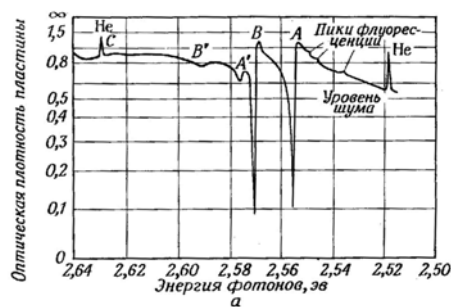


Рис. 8.11. Спектры отражения CdS при 4.2 К для света поляризованного с  $\vec{\varepsilon} \perp \vec{c}$  (а) и  $\vec{\varepsilon} \parallel \vec{c}$  (б). Пики А, В, С соответствуют квантовому числу  $n = 1$ , А' и В' —  $n = 2$ . Линии He указывают на калибровку спектра

Как видно из рис. 8.11.а, при поляризации  $\vec{\varepsilon} \perp C_6$  проявляются  $1s - A$  экситонная полоса при  $\hbar\omega = 2,555$  эВ,  $B$ -полоса при 2,570 эВ, но при  $\vec{\varepsilon} \parallel C_6$ ,  $A$ -полоса полностью исчезает. Этот результат объясняется теорией

Эллиотта [12], по которой оптические переходы, запрещенные для междузонных переходов, приводят к исчезновению экситонной полосы, соответствующей главному квантовому числу  $n = 1$  (формула 8.6.18). Различие экситонных спектров в двух поляризациях объясняет также появление максимума в частотной зависимости угла поворота  $\theta(\omega)$  Фарадеевского вращения при  $\hbar\omega \lesssim E_g$  (см. рис. 7.19 в главе VII), при котором исчезает двулучепреломление в кристалле CdS.

К анизотропным твердым телам принадлежат также сложные полупроводники и диэлектрики, имеющие межатомные связи внутри слоев, но слабое межатомное взаимодействие Ван-дер-ваальсова типа между слоями [19]. К настоящему времени изучены экситонные спектры целого ряда сложных соединений (MoS<sub>2</sub>, GaSe, PbI<sub>2</sub>, CdI<sub>2</sub> и др.). Из-за существенного различия ионно-ковалентных сил связи внутри слоев и слабого межслоевого взаимодействия теоретикам выдвинута концепция двухмерных (2D) экситонов. Теория 2D экситонов была построена на основе модели Ванье-Мотта: экстремумы  $s$ - и  $v$ -зоны расположены в центре 3Б. При этом потенциальная энергия электрон-дырочной связи приобретает вид [2]

$$V(\vec{r}) = -\frac{e^2}{\left[\varepsilon_{\perp}\varepsilon_{\parallel}(x^2 + y^2 + \varepsilon_{\perp}z^2/\varepsilon_{\parallel})\right]^{1/2}} \quad (8.8.2)$$

где  $x = x_e - x_h$  и т. д., оси  $X$  и  $Y$  параллельным слоем, ось  $Z \perp$  слоям  $\varepsilon_{\perp}$  и  $\varepsilon_{\parallel}$  – главные компоненты тензора диэлектрической проницаемости сложного кристалла,  $\varepsilon_{\parallel} < \varepsilon_{\perp}$ . После замены переменных  $x', y' = x, y$  и  $z' = \frac{\mu_{\parallel}}{\mu_{\perp}}z$  полу-

чаем уравнение для огибающей функции

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu_{\perp}}\Delta r' - \frac{e^2}{\left[\varepsilon_{\parallel}\varepsilon_{\perp}(x'^2 + y'^2 + \gamma z'^2)\right]^{1/2}} \right\} F(r') = (E_{exc} - E_g)F(r'), \quad (8.8.3)$$

где  $\mu_{\parallel}$  и  $\mu_{\perp}$  – приведенные массы электрона и дырки для двух направлений в сложном кристалле,

$$\gamma = \frac{\varepsilon_{\perp}\mu_{\perp}}{\varepsilon_{\parallel}\mu_{\parallel}} \quad (8.8.4)$$

параметр анизотропии. При  $\gamma = 1$  уравнение (8.8.3) сводится к уравнению (8.4.5 а) для 3D-экситонов в изотропных или почти оптически изотропных кристаллах. По-видимому, для кристаллов со структурой вюрцита, где имеет место слегка искаженная тетраэдрическая связь, величина  $\gamma \approx 1$  и для

интерпретации экситонных спектров возможно применение теории Эллиотта.

В предельном случае полной анизотропии  $\gamma = 0$  мы приходим к 2D-экситонам, связанные состояния которых без учета трансляции экситонов в плоскости слоя ( $K_{exc}=0$ ) определяются формулой

$$E_{exc} = E_g - \frac{R_{exc}}{(n + 1/2)^2}, \quad (8.8.5),$$

где  $n = 0, 1, 2, \dots$  – главное квантовое число,  $4R_{exc}$  – энергия связи 2D экситона и экситонный ридберг  $R_{exc} = R \frac{\mu_{\perp}}{m(\varepsilon_{\perp}\varepsilon_{\parallel})}$ . Из (8.8.5) видно, что

водородоподобная серия экситонных полос, характерная для 3D экситонов, в сильной степени нарушается. Из общих соображений следует, что  $\varepsilon_{\parallel} < \varepsilon_{\perp}$ , но  $\mu_{\parallel} > \mu_{\perp}$ , т. е.  $\gamma \neq 0$ , что вызывает определенные трудности в решении (8.8.3) ( $\gamma$  – подгоночный параметр) и сравнении теории с экспериментом. Экспериментальное изучение экситонов в слоистых кристаллах усложняется тем, что для получения гладкой поверхности, перпендикулярной слоям, требуется шлифовка кристаллов, приводящая к рассеиванию света, затрудняющего определение  $\varepsilon_{\parallel}$ .

К задаче обнаружения 2D-экситонов близка проблема изучения экситонов в сверхрешетках, представляющих большой интерес в микро- и оптоэлектронике. *Сверхрешетки* – это искусственно приготовленные среды, состоящие из периодически перемежающихся слоев с наноразмерными толщинами  $d_1$  и  $d_2$  и различными  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$ . В отличие от слоистых кристаллов, каждый из слоев в них изотропен, но их малая толщина ( $\sim 1 \div 10$  нм) приводит к квантованию электронного спектра и образованию минизон. В монографии [20], посвященной сверхрешеткам, излагается способ их приготовления, их применения и теория электронного спектра. Экситоны в сверхрешетках изучаются вплоть до настоящего времени. Некоторые новые направления в изучении экситонов приведены в физической энциклопедии [21].

Представляет также интерес изучение спектров *1D-экситонов*. Основное внимание здесь уделяется квантовым нитям нанометрового диаметра [22, 23]. В то же время исследованию 1D-экситонов в анизотропных кристаллах или в цепочных периодических структурах уделяется меньшее внимание. Признаки существования 1D-экситонов были обнаружены в кристаллах неорганических соединений  $Me_2AgI_3$ , (Me: K, Rb, Cs) [24, 25]. Кристаллы этих соединений имеют орторомбическую решетку (кристаллический класс  $D_{4h}$ ) с  $Z = 4$  и параметрами электронной ячейки  $a, b$

и с равными 10,1; 4,78 и 19,32 Å ( $K_2AgI_3$ ); 10,26; 4,89 и 20,06 Å ( $Rb_2AgI_3$ ) и 14,39; 5,02 и 15,16 Å ( $Cs_2AgI_3$ ).

На основании рентгеноструктурных данных атомы  $Me_2AgI_3$  расположены в центре тетраэдров, состоящих из 4-х атомов I, и образуют цепочки, вытянутые вдоль короткой оси  $\bar{b}$  (рис. 8.12).

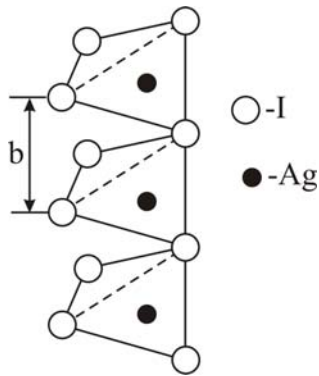


Рис. 8.12. Цепочка из тетраэдров в соединениях  $Me_2AgI_3$ , вытянутая вдоль оси  $\bar{b}$

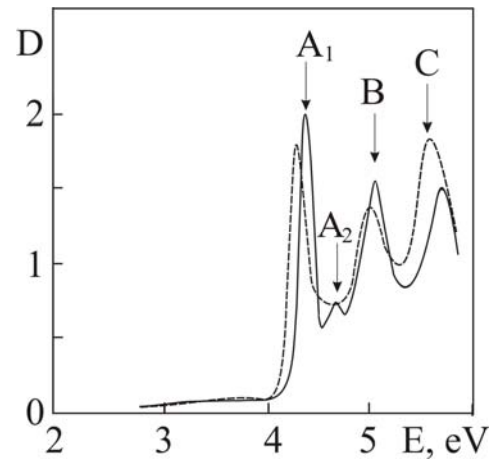


Рис. 8.13. Спектр поглощения тонкой пленки  $Rb_2AgI_3$ : сплошная –  $T = 90\text{ K}$ , пунктир  $T = 290\text{ K}$

Тетраэдрическая связь определяет ионно-ковалентную связь Ag и I. Элементарная ячейка содержит 4 неэквивалентных цепочки. Между ними расположены 8 ионов  $Me^+$ , их положительный заряд оказывает экранирующее действие на межцепочное взаимодействие. Среднее расстояние между цепочками в  $Me_2AgI_3$  около 6,5 Å.

Исследование собственных спектров поглощения показали, что в интервале 4÷6 эВ во всех соединениях наблюдается набор 4-х полос – сильная  $A_1$  полоса, слабая  $A_2$  и две сильных B и C, выделяющиеся на фоне междузонного поглощения (рис. 8.13) [26].

Узость  $A_1$  и  $A_2$  полос указывает на их принадлежность к экситонам. По положению  $A_1$  и  $A_2$  полос можно грубо оценить энергию связи экситонов и ширину запрещенной зоны соединений. Слабая  $A_2$  полоса после ее отделения от  $A_1$  полосы имеет силу осциллятора  $f_{A_2} \approx 0,15f_{A_1}$  и ее можно приписать второй экситонной полосе в серии полос. Оценку энергии связи экситонов можно провести на основании модели Ваннье-Мотта,  $R_{exc} = 4/3(E_{A_2} - E_{A_1})$ , по которой  $f_{A_2} \approx 0,125f_{A_1}$ . Однако, учитывая сильную анизотропию кристаллов  $Me_2AgI_3$ , вторую оценку  $R_{exc}$  проведем по разности  $E_{A_2} - E_{A_1}$  (табл. 2).

Таблица 2.

## Энергии полос даны в эВ.

кристалл	$E_{A_1}$ , эВ	$E_{A_2}$ , эВ	$E_6$ , эВ	$R_{exc}$ , эВ
$K_2AgI_3$	4,43	4,69	5,17	0,34; 0,26
$Rb_2AgI_3$	4,42	4,70	5,08	0,37; 0,28
$Cs_2AgI_3$	4,43	4,74	5,05	0,41; 0,31

Первый столбец в  $R_{exc}$  дает  $R_{exc}$  по модели Ваннье-Мотта, второй столбец по формуле  $R_{exc} = E_{A_2} - E_{A_1}$

Несмотря на неопределенность в оценке  $R_{exc}$  видно уменьшение  $R_{exc}$  с ростом атомного номера щелочного металла в кристаллах, что коррелирует с увеличением параметра  $a = 4,78; 4,89$  и  $5,02 \text{ \AA}$  при переходе от  $K_2AgI_3$  к  $Cs_2AgI_3$ . Все сказанное приводит к выводу, что экситоны в  $Me_2AgI_3$  локализируются в цепочках, состоящих из тетраэдров  $AgI_4^{2-}$ , и, по крайней мере, по своему трансляционному движению имеют характер 1D-экситонов. Что касается экситонного радиуса, то его оценка затруднительна из-за неопределенности выбора эффективной диэлектрической проницаемости, определяющей кулоновскую электронно-дырочную связь. По-видимому, в  $Me_2AgI_3$  проявляются экситоны промежуточной связи, как в щелочно-галогенидных кристаллах (см. [27]).

Другим экспериментом, подтверждающим 1D характер экситонов, является изучение экситонных спектров в твердых растворах  $Rb_{2-2x}Cs_{2x}AgI_3$  [26] и  $Me_2Ag_{1-x}Cu_xI_3$  [27]. Обнаружено, что в растворах первого типа зависимость  $E_{A_1}(x)$  имеет линейный ход и, что необычно, линейная зависимость наблюдается для полуширины  $\Gamma A_1$  – полосы (рис. 8.14)

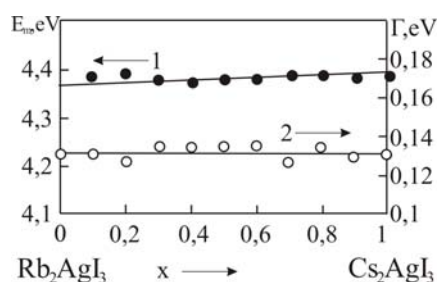


Рис. 8.14. Концентрационная зависимость спектрального положения  $E_m(x)$  (1) и полуширины  $\Gamma(x)$  (2)  $A_1$ -полосы в тонких пленках  $Rb_{2-2x}Cs_{2x}AgI_3$

Этот факт непосредственно указывает на принадлежность экситонов цепочкам и на слабое влияние разупорядочения ионов Rb и Cs на длинноволновый экситонный спектр. Напротив, в растворах второго типа при замещении ионов  $\text{Ag}^+$  ионами  $\text{Cu}^+$  наблюдается появление примесной  $A_0$ -полосы, возрастающей с ростом концентрации Cu, концентрационный прогиб положения  $A_0$  и  $A_1$ -полос, в пределах  $x = 0 \div 0,5$  и существенное увеличение полуширины  $A_1$  и  $A_0$  полос по мере роста  $x$  в указанных пределах (подробнее см. [27]). Все это указывает на разупорядоченность цепочек  $\text{AgI}_4^{2-}$  в кристалле при замещении ионов Ag на ионы Cu и на локализацию низкочастотных экситонов в цепочках. К сожалению, других примеров появления 1D-экситонов в неорганических кристаллах нами по литературным данным не найдено. Отсутствует также теория 1D-экситонов в подобных кристаллах.

### **8.9. Влияние внешних воздействий на экситоны в полупроводниках и диэлектриках**

Так же, как и на оптические междузонные переходы, внешние воздействия оказывают влияние на экситоны. Экситонные спектры зависят от температуры кристаллов, от механических нагрузок, электрических и магнитных полей.

Влияние температуры определяется экситон-фононным взаимодействием, теория которого изложена в книге А. Давыдова [5], где цитируются многочисленные работы, посвященные этой проблеме. Эксперименты также свидетельствуют о значительном влиянии температуры на экситонные полосы полупроводников, что видно из рисунка 8.6, приведенного для GaAs, где видно, что с ростом температуры возникает уширение экситонных полос, примыкающих к  $E_g$  вплоть до их исчезновения при 293 К. Мы приведем в качестве примера температурную зависимость экситонных полос в тонких совершенных пленках диэлектрика CuBr, в котором экситонные полосы наблюдаются в широком интервале температур вплоть до 400 К [28]. Бромистая медь принадлежит к прямозонным диэлектрикам, с экстремумами зон в точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна, и оптические переходы между краями  $v$ - и  $c$ -зон разрешены. Экситонный спектр состоит из двух  $Z_{1,2}$  и  $Z_3$  полос. Первая полоса генетически связана с верхом 4-хкратно вырожденной валентной зоной, вторая – с двукратно вырожденной зоной, отщепленной из-за спин-орбитального взаимодействия. Переходы совершаются в простую  $s$ -типа зону проводимости.

Частотные зависимости действительной  $\epsilon_1$  и мнимой  $\epsilon_2$  частей проницаемости показаны на рисунке 8.15 при различных температурах. Величины  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  найдены с помощью соотношений Крамерса – Кронига,

связывающих пропускание пленок с фазой прошедшей волны [29] и последующего расчета оптических констант  $n$  и  $k$  по пропусканию и вычисленной фазе.

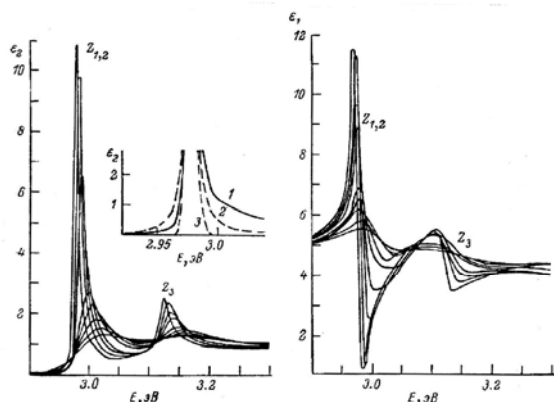


Рис. 8.15. Спектральная зависимость  $\epsilon_2(E)$  и  $\epsilon_1(E)$  CuBr при температурах 90, 140, 180, 210, 260, 290, 330, 370 и 410 К. На вставке 1 – экспериментальная кривая, 2 – лоренцов контур, 3 – гауссов контур

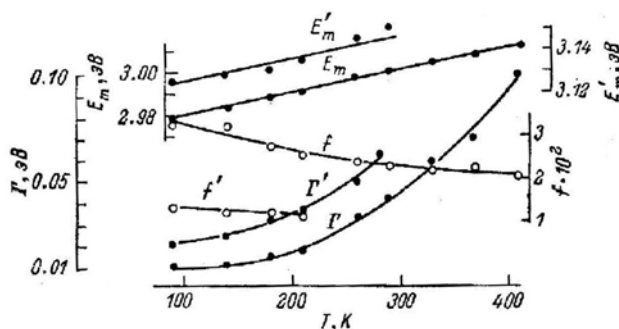


Рис. 8.16. Температурная зависимость основных параметров бесфононных полос  $Z_{1,2}$  и  $Z_3$ : положения  $E_m$  и  $E'_m$ , полуширины  $\Gamma$  и  $\Gamma'$  и силы осциллятора  $f$  и  $f'$

Из рисунка 8.15 видно, что с ростом температуры наблюдается значительное ослабление полосы  $Z_{1,2}$  от  $\epsilon_{1 \max} = 11$  (90 К) до  $\epsilon_{2 \max} = 1,5$  (410 К) при одновременном их уширении. Видно также, что полосы асимметричны, с более крутым низкочастотным и пологим высокочастотным краем. Такая форма полос предусмотрена теорией ЭФВ, по которой экситонная полоса состоит из бесфононной полосы, уширение которой определяется упругими столкновениями экситонов с фононами, и боковой высокочастотной полосы, связанной с неупругими столкновениями экситонов с фононами. Бесфононная полоса симметрична, и ее сила осциллятора  $f$  уменьшается из-за фактора Дебая-Валлера,

$$f = f_0 \exp\left(-\alpha \text{cth} \frac{\hbar \omega_{LO}}{2k_B T}\right).$$

Температурный ход спектрального положения  $E_m$ , полуширины  $\Gamma$  и  $f$ , бесфононных  $Z_{1,2}$  и  $Z_3$  полос представлены на рисунке 8.16, из которого видно, что с ростом  $T$  экситонные полосы смещаются в сторону высоких частот (от 0,01 эВ (90 К) до 0,1 эВ (400 К) для  $Z_{1,2}$ ) а сила осциллятора  $f$  уменьшается.

По известному значению  $\hbar\omega_{LO} = 2 \cdot 10^{-2}$  эВ обнаружено, что зависимость  $\ln f$  от  $\text{cth} \frac{\hbar\omega_{LO}}{2k_B T}$  имеет линейный вид, что позволило определить величину

$\alpha = 0,2$  для  $Z_{1,2}$  и  $Z_3$  полосы и полную силу осциллятора  $f_o$   $Z_{1,2}$  ( $n = 1$ ) полосы ( $f_o = 4,2 \cdot 10^{-2}$ ) и  $Z_3$  ( $n = 1$ ) полосы ( $f_o = 1,7 \cdot 10^{-2}$ ). При  $T = 90$  К рассчитана также частотная зависимость  $\varepsilon_2(\omega)$  в интервале  $\hbar\omega = 2,9 - 3,3$  эВ по известному значению  $R_{\text{exc}}(n = 1) = 0,107$  эВ с помощью формул (8.6.1) и (8.6.3) теории Эллиотта, с учетом поляронного взаимодействия экситонов с решеткой CuBr, при котором эффективная диэлектрическая проницаемость CuBr изменяется от  $\varepsilon_o = 7,5$  до  $\varepsilon_\infty = 4,1$  при  $n \gg 1$  и  $n = 1$  соответственно [30]. Подробности расчета  $\varepsilon_2(\hbar\omega)$  смотри [28]. Наблюдается хорошее согласие рассчитанной зависимости  $\varepsilon_2(\hbar\omega)$  с экспериментальным ходом.

Как упоминалось ранее (см. Гл. 7.2), при направленных механических нагрузках симметрия кристаллов понижается, что позволяет исследовать вырожденные электронные состояния в зонах из-за их расщепления под действием одностороннего сжатия. Метод исследования оптических спектров при одностороннем сжатии неприменим к тонким кристаллам и тонким пленкам полупроводников, осажденным на прозрачные подложки. Однако, если приготовить пленку при высоких  $T_h$ , а измерения спектров проводить при низких  $T_e$ , то в пленке, осажденной на прозрачную подложку при  $T_e$ , возникают напряжение и термическая упругая деформация из-за различия коэффициентов линейного расширения пленки  $\alpha_f$  и подложки  $\alpha_s$

$$\varepsilon_T = \int_{T_e}^{T_h} (\alpha_f(T) - \alpha_s(T)) dT. \quad (8.9.1)$$

Метод введения термических деформаций в пленку является более простым при проведении эксперимента, так как не требует дополнительных устройств для создания одностороннего сжатия, и выбор набора подложек позволяет изучить изменения спектров не только при сжатии пленок, но и при их растяжении. Приведем в качестве примера измерение экситонного спектра поглощения диэлектрика CuI [30], имеющего кубическую решетку типа сфалерита с кристаллическим классом  $T_d$ .

Так же, как и CuBr, иодид меди принадлежат к прямозонным диэлектрикам с экстремумами зон в точке  $\Gamma$  и с 4-кратно вырожденной валентной зоной в этой точке, генетически связанной с  $Z_{1,2}$ -экситонной полосой.

Пленки осаждались на различные сжимающие и растягивающие подложки с известными  $\alpha_s$ . Коэффициент  $\alpha_f$  в интервале  $20^\circ \text{C} \div 400^\circ \text{C}$  равен  $2,5 \cdot 10^{-6}$  град $^{-1}$ . После осаждения в вакууме пленки отжигались при

$T = 100^\circ$ . Электроннографическое изучение их структуры показало, что независимо от подложки пленки текстурированы с осью текстуры, перпендикулярной плоскости пленки. Измерения спектров поглощения в районе  $Z_{1,2}$ -полосы проведено на спектрографе с высоким разрешением при 77 К. При фотографировании спектров образцы помещались в жидкий азот.

На фотографии (рис. 8.17) видно, что сжимающие в плоскости (111) подложки (полиметилметакрилат (ПММК), NaCl и др.) приводят к низкочастотному расщеплению  $Z_{1,2}$ -полосы с более интенсивной низкочастотной компонентой. Напротив, растягивающие подложки (стекло, кварц и др.) приводят к обратной картине.

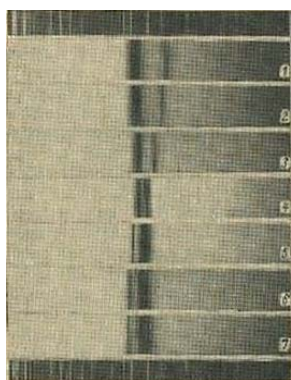


Рис. 8.17. Расщепление экситонной полосы  $Z_{1,2}$  при 77К в пленках CuI на различных подложках. 1 – целлюлоид, 2 – ПММК, 3 – NaCl, 4 – лавсан, 5 – стекло, 6 – сапфир, 7 – кварц

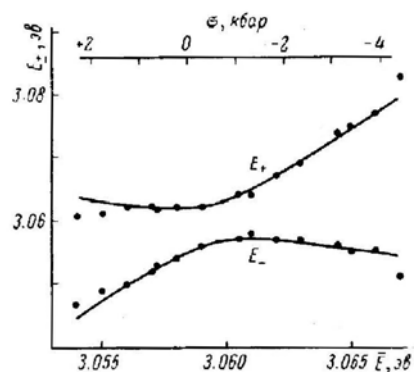


Рис. 8.18. Зависимость компонент  $E_+$  и  $E_-$  от среднего положения  $E = 1/2 (E_+ + E_-)$ . Кривые обработаны по формуле 8.9.2

Для обсуждения данных эксперимента мы привлекли теорию Бира и Пикуса [31], развитую для изучения влияния деформаций на экситонный спектр кубических кристаллов типа алмаза и цинковой обманки. Если кристаллиты в CuI расположены плоскостью (111) параллельно подложке и подвергнуты термическим деформациям, то главные компоненты тензора деформации  $\varepsilon_{ij}$  расположены в плоскости и по направлению  $\langle 111 \rangle$ . В этом случае спектральное положение экситонных пиков  $E_+$  и  $E_-$  (рис. 8.18) вычисляется по формуле

$$E_{+,-} = -\frac{\Delta}{2} \pm \left[ 4\Delta^2 + 3d^2\varepsilon_{xy}^2 - 2\sqrt{3}\Delta d\varepsilon_{xy} \right]^{1/2} + E_{ig}Sp\varepsilon + E_{exc}, \quad (8.9.2)$$

где  $E_{exc}$  – положение экситонного пика при  $\Delta$  и  $d = 0$ ,  $d$  и  $E_{ig}$  – деформационные потенциалы по обозначениям [31],  $\Delta$  – короткодействующий обменный потенциал, появляющийся в теории экситонов Ванье [см. 2], физический смысл которого определяется рождением

экситона при межзонной рекомбинации электрона и дырки,  $\varepsilon_{xy}$  и  $\varepsilon_{ii}$  – компоненты тензора  $\varepsilon_{ij}$  в кристаллографических осях. Величины  $\varepsilon_{xy}$  и  $Sp\varepsilon$  удобно выразить через напряжение в плоскости  $\sigma$  и термическую деформацию  $\varepsilon_T$  [31]:

$$\varepsilon_{xy} = -\frac{\sigma}{6} S_{44} = -\frac{1}{3}(1+\nu)\varepsilon_T, \quad Sp\varepsilon = -2(S_{11} + 2S_{12})\sigma = -(2-\nu)\varepsilon_T, \quad (8.9.3)$$

где  $\nu$  – коэффициент пуассоновского расширения (сжатия) пленки при ее сжатии (расширении) и зависящий от коэффициентов податливости  $S_{ij}$  (в матричной записи), связывающих тензора деформации и напряжения [32].

Так как величины  $d$ ,  $E_{iq}$  и  $S_{ij}$  для CuI неизвестны, при анализе зависимостей  $E_{+,-}$  от  $\sigma$  и  $\varepsilon_T$  мы построим график зависимостей этих энергий от среднего положения экситонного пика  $\bar{E} = 0,5(E_+ + E_-)$

$$\bar{E} = -\frac{\Delta}{2} - \frac{2}{3} \left( \frac{dE_g}{d\sigma} \right)_T \sigma + E_{exc}, \quad (8.9.4)$$

где величина  $\left( \frac{dE_g}{d\sigma} \right)_T = -2,9 \cdot 10^{-6} \frac{\text{эВ}}{\text{бар}}$  известна из опытов по гидростатическому сжатию CuI. Рассчитанные зависимости  $E_+$  и  $E_-$  от  $\bar{E}$  найдены путем подбора неизвестных  $E_{exc}$  и  $\gamma = -\frac{1}{2} dS_{44}$ . Обменный потенциал  $\Delta = -0,0018 \text{эВ}$  найден по минимуму разности  $E_+ - E_-$ . Оказалось, что величина  $\Delta$  на порядок больше, чем для полупроводников с малой шириной запрещенной зоны  $E_g$ . По формуле (8.9.4) найдены также напряжения  $\sigma$  (рис. 8.18). Более подробное обсуждение результатов эксперимента содержится в статье.

При исследовании влияния магнитного поля  $\mathbf{H}$  на экситоны в полупроводниках и диэлектриках следует различать два случая:

$$\hbar\omega_c \ll R_{exc} \quad \text{и} \quad \hbar\omega_c \geq R_{exc}, \quad (8.9.5)$$

где  $\omega_c = \frac{eH}{\mu c}$ . Первое неравенство реализуется при сравнительно малых  $H \leq 10 \text{эВ}$  и энергии связи экситона  $R_{exc} > 0,01 \text{эВ}$  и задача о влиянии  $\mathbf{H}$  на экситоны решается методом квантовой теории возмущения так же, как теория зеемановского расщепления уровней энергии в атомах. Второй случай более сложен и требует учета расщепления энергетических зон на подзоны Ландау. При этом возникает осциллирующее межзонное поглощение, и кулоновская связь электрона и дырки при  $\hbar\omega_c \gg R_{exc}$  приводит к малым поправкам в спектральном положении пиков поглощения. Ситуация осложняется при изучении положения пиков магнитопог-

лощения в зависимости от  $\mathbf{H}$ , так как при малых  $\mathbf{H}$  второе неравенство нарушается. Примером зависимости  $\hbar\omega(\mathbf{H})$  является эксперимент на GaAs (рис. 8.19) [33].

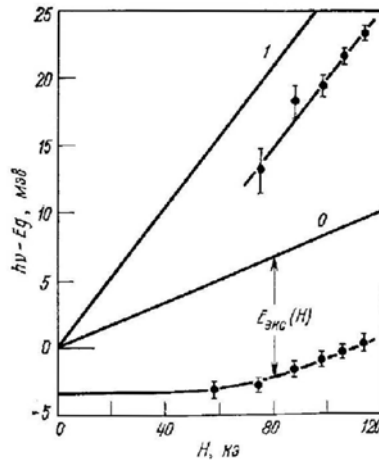


Рис. 8.19 Сдвиг энергии максимумов экситонного поглощения в GaAs, вызванный магнитным полем при 20 К. Сплошные прямые 1 и 2 – энергии уровней Ландау с  $\nu = 1$  и  $\nu = 0$

Из рисунка видно, что при отсутствии экситонов прямые линии, соответствующие длинноволновым пикам поглощения с колебательными квантовыми числами  $\nu = 0$  и 1 (правило отбора  $\Delta\nu = 0$ ) сходятся к  $E_g$ . Однако,  $1S$  экситон в GaAs испытывает диамагнитный сдвиг в сторону низких частот, экспериментальный ход для пика с  $\nu = 0$  нелинеен и при  $\mathbf{H} \rightarrow 0$  сходится к  $\hbar\omega = E_g - R_{\text{экс}}$ .

Теорию влияния  $\mathbf{H}$  на экситоны можно построить, используя простую двухзонную модель полупроводника. Уравнение (8.4.2) в приближении эффективных масс при  $\mathbf{H} \neq 0$  усложняется и приобретает вид

$$\left[ \frac{\left( \hat{p}_e + \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}_e) \right)^2}{2m_e} + \frac{\left( \hat{p}_h - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}_h) \right)^2}{2m_h} - \frac{e^2}{\epsilon |\vec{r}_e - \vec{r}_h|} \right] \Psi_{\text{exc}} = (E - E_g) \Psi_{\text{exc}}, \quad (8.9.6)$$

где  $\hat{p}$  – оператор импульса,  $\vec{A}$  – векторный потенциал, связанный с  $\vec{H}$  ( $\vec{H} = \text{rot} \vec{A}$ ). Уравнение (8.9.3) можно преобразовать, вводя переменные  $\vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_h$  и  $\vec{R} = \frac{m_e \vec{r}_e + m_h \vec{r}_h}{M}$  и преобразуя функцию  $\Psi_{\text{exc}}(\vec{r}_e, \vec{r}_h)$  к виду [2]:

$$\Psi_{\text{exc}}(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = \exp \left\{ i \left[ \vec{K}_{\text{exc}} + \frac{e}{\hbar c} \vec{A}(\vec{r}) \right] \vec{R} \right\} F'(\vec{r}) \quad (8.9.7)$$

где  $F'(\vec{r})$  – огибающая полной волновой функции экситона  $N \neq 0$ . Уравнение (8.9.6) сводится к уравнению для огибающей функции

$$\left[ \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \frac{e}{c} \left( \frac{1}{m_h} - \frac{1}{m_e} \right) \vec{A} \hat{p} + \frac{e^2}{2\mu c^2} \vec{A}^2(\vec{r}) - \frac{e^2}{\epsilon r} - \frac{2e\hbar}{MC} (\vec{K}_{exc} \vec{A}(\vec{r})) \right] F'(\vec{r}) = (E - E_g - \frac{\hbar^2 K_{exc}^2}{2M}) F'(\vec{r}). \quad (8.9.8)$$

При  $\vec{H} = 0$  получаем известное водородоподобное уравнение (8.4.5).

Уравнение (8.9.8) можно применить для нахождения энергии  $E$  при любом соотношении  $\hbar\omega_c$  и  $R_{exc}$ . Однако даже для простой модели зон решение его в аналитической форме вызывает большие трудности [2, 11] и требует различных приближений. Более подробное обсуждение этой проблемы можно найти в книгах [2, 11, 31].

Следует сказать, что простая модель, используемая для вывода уравнения, противоречит реальному строению зон в кристаллах с решеткой сфалерита, где валентная зона имеет вырожденные состояния в точке  $\Gamma$ ; кроме того, она не учитывает спиновые состояния в каждой из зон, учет которых необходим при исследовании магнитооптических эффектов в конфигурации Фарадея. Однако последующие теоретические исследования проблемы спектра экситонов при  $N \neq 0$  в условиях выполнения критерия  $g_{exc} \mu_B N \ll R_{exc}$  позволило вывести уравнения, дающие возможность найти  $g$ -факторы зеемановского расщепления экситонных уровней и вычислить на их основе  $g$ -факторы краев экситонных зон. Более того, в книге Г. Бира и Г. Пикуса [31] проведено также исследование одновременного влияния механических нагрузок и магнитного поля на энергетический спектр экситонов.

Разработанные теории стимулировали эксперименты по определению факторов Ланде экситонов в ряде полупроводников со структурой сфалерита. Приведем в качестве примера исследование Фарадеевского вращения в тонких эпитаксиальных пленках CuBr [34]. Пленки были осаждены на кристаллические пластины NaCl и из-за близости параметров решетки CuBr и NaCl имели ориентацию  $[100] (100) \text{ CuBr} \parallel [100] (100) \text{ NaCl}$ . Однако из-за различия коэффициентов теплового расщепления NaCl и CuBr ( $39$  и  $19 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ ) в пленке возникали термические деформации. В этом случае экситонная полоса  $Z_{1,2}$  CuBr расщеплялась при температуре измерения на две компоненты  $Z_1$  и  $Z_2$ , проявляющиеся в спектре поглощения и Фарадеевском вращении (рис. 8.20)

Здесь же представлены изменения на полосе  $Z_3$ , отщепленной от  $Z_{1,2}$  из-за спин-орбитального взаимодействия. Причиной расщепления является различие главных компонент тензора деформации  $\delta_Z$  и  $\delta = \delta_x = \delta_y$  (в обозна-

чениях статьи). Как видно, спектральная зависимость угла поворота плоскости поляризации  $\theta$  сложна (рис. 8.21) и  $Z_1$ -полосе соответствует максимум  $\theta$ , а  $Z_2$  – глубокий минимум из-за различия знака  $g_{\text{exc}}$  для этих полос.

Для описания зависимости  $\theta(E)$  и определения  $g$ -факторов мы аппроксимировали полосы Лоренцовым контуром и вычислили  $\theta(E)$ ,  $E = \hbar\omega$  по формуле

$$\theta(E) = \frac{E_d}{2\hbar c} \cdot \frac{n\varepsilon_{1n} + \kappa\varepsilon_{2n}}{n^2 + \kappa^2}, \quad (8.9.9)$$

где  $n$  и  $\kappa$  – оптические константы,  $d$  – толщина пленки,  $\varepsilon_{1n}$  и  $\varepsilon_{2n}$  – недиагональные компоненты тензора проницаемости в магнитном поле.

$$\varepsilon_{1n} = \varepsilon_{1n}^o + \sum_i \frac{\varepsilon_{2mi}}{A_i} \Delta E_i \frac{\xi_i^2 - 1}{(1 + \xi_i^2)^2}, \quad \varepsilon_{2n} = 2 \sum_i \frac{\varepsilon_{2mi}}{r_i} \Delta E_i \frac{\xi_i}{(1 + \xi_i^2)^2}. \quad (8.9.10)$$

Здесь  $\xi_i = \frac{2}{\Gamma_i} (E - E_{oi})$ ,  $E_{oi}$  – энергия возбуждения  $i$ -го экситонного пика,  $\Gamma_i$  его полуширина,  $\Delta E_i = g_{\text{exc}i} \mu_B H$ . Для нахождения входящих в (8.9.10) оптических констант и величины  $\varepsilon_{2mi}$  использованы реальная и мнимая части диагональной компоненты  $\varepsilon$ ,

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_o - \sum_i \frac{\varepsilon_{2mi} \xi_i}{1 + \xi_i^2}, \quad \varepsilon_2 = \sum_i \frac{\varepsilon_{2mi}}{1 + \xi_i^2}, \quad (8.9.11)$$

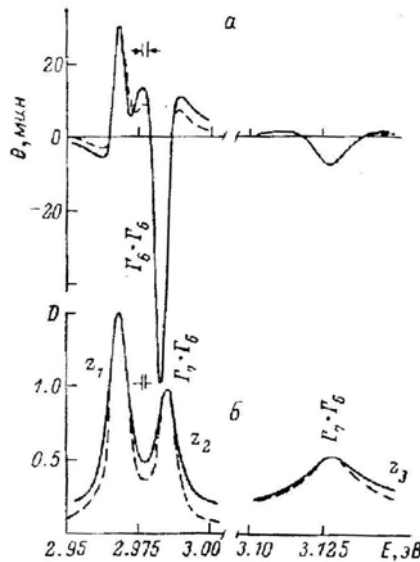


Рис. 8.20. а) спектральная зависимость фарадеевского вращения в  $\text{CuBr}$ .  $H=2$  Тл,  $T=90$  К, сплошная кривая – эксперимент, штриховая – расчет по формуле 8.9.9. б) Спектральная зависимость оптической плотности  $D(E)$ : сплошная кривая – эксперимент, штриховая – расчет по формуле 8.9.10 и формуле 8.9.11

параметры которых подбирались для наилучшего описания спектра оптической плотности (рис. 8.20 б) при  $\varepsilon_o = 5,2$  для  $Z_1$  и  $Z_2$  полос и 4,5 для  $Z_3$ -полосы. По формулам (8.9.10) и (8.9.11) проведен расчет  $\theta(E)$  (рис. 8.20 а), и наилучшее согласие достигнуто при следующих g-факторах 3 экситонных полос  $Z_1, Z_2$  и  $Z_3$ .

$$g_1 = -0,34 \pm 0,05, \quad g_2 = 1,17 \pm 0,1 \quad \text{и} \quad g_3 = 1,02 \pm 0,11.$$

Полученные данные по  $g_{exc}$  были использованы для расчета g-факторов в зоне проводимости  $g_c$  и в валентной зоне  $g_v$  и с помощью теории [31] с учетом термической деформации  $|2b(\delta_z - \delta)| = 14 \text{ мЭВ}$  найденной по расщеплению  $Z_{1,2}$  полосы,  $g_c = 0,94$  и  $g_v = -0,2$ . Сведения о влиянии однородного статического электрического поля на экситоны в кристаллах содержатся в [14]. Основные результаты экспериментальных исследований указывают на расщепление экситонных полос за счет квадратичного и линейного по полю эффекта Штарка, причем наблюдается переход от квадратичного к линейному эффекту с ростом напряженности электрического поля. В работе [35] приводится также обобщение эффекта Франца-Келдыша на экситоны большого радиуса и показано, что учет электронно-дырочной связи способствует значительному усилению электропоглощения.

### **Вопросы и задания к главе VIII**

1. Френкель построил модель экситона малого радиуса на примере кристаллов инертных газов. Однако более поздние эксперименты показали, что в спектрах этих кристаллов наблюдаются экситонные пики, положение которых подчиняется модели экситона большого радиуса. Зная электронные состояния возбужденных изолированных атомов инертных элементов, объясните появление в кристаллах экситонов Ванье-Мотта. Почему Френкель при построении своей теории выбрал в качестве примера кристаллы инертных газов?
2. Объясните, почему в кристаллах дейтеробензола с малой примесью бензола наблюдаются линии поглощения, присущие «свободной» молекуле бензола, но с увеличением концентрации бензола возникает расщепление линий на две компоненты, возрастающее с ростом концентрации примеси.
3. Дайте физическое обоснование использования статической диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_o$  в формулах 8.4.8 и 8.4.9 для кристаллов с преобладающей ковалентной межатомной связью. Докажите, что в кристаллах с преобладанием ионной связи эффективная диэлектрическая проницаемость, определяющая энергию возбуждения основного состояния экситона близка к оптической проницаемости  $\varepsilon_\infty$ .

4. С помощью метода сильной связи постройте строение энергетических зон в закиси меди, примыкающих к запрещенному промежутку, объясняющее отсутствие в спектре поглощения кристалла экситонного пика с главным квантовым числом  $n = 1$ .
5. Рассчитайте контур Фарадеевского вращения (ФВ) экситонной полосы, имеющей лоренцов контур. Объясните появление на контуре ФВ побочных экстремумов.
6. Рассчитайте с помощью формул 8.6.3 а, б частотную зависимость  $\varepsilon_2(\omega)$  при  $\hbar\omega \geq E_g$ . Постройте графически эти зависимости и сравните их с соответствующими зависимостями  $\varepsilon_{2,0}(\omega)$  для прямых разрешенных и запрещенных переходов в отсутствие экситонных эффектов.

### **Литература к главе VIII**

1. Нокс Д. Теория экситонов / Д. Нокс. – Мир.: М., 1966. – 219 с.
2. Бассани Ф. Электронные состояния и оптические переходы в твердых телах / Ф. Бассани, Дж. Пастори Парравичини. – М.: Наука, 1982. – 391 с.
3. Давыдов А. С. Теория молекулярных экситонов / А. С. Давыдов. – М.: Наука, 1968. – 296 с.
4. Брауде В. Л. Спектры поглощения кристаллов обычного и дейтерированного бензола при 20 К / В. Л. Брауде, М. Н. Оноприенко // Оптика и спектр. – 1961. – Т. 10. – С. 634 – 639.
5. Давыдов А. С. Теория твердого тела / А. С. Давыдов. – М.: Наука, 1976. – 639 с.
6. Wannier G. N. The structure of electronic excitation levels in insulating crystals / G. N. Wannier // Phys Rev. – 1937. – V. 52. – P.191 – 196.
7. Цидильковский И. М. Зонная структура полупроводников / И. М. Цидильковский. – М.: Наука, 1978. – 328 с.
8. Милославский В. К. Спектральные характеристики бесфононных экситонных полос бромистой меди / В. К. Милославский, О. Н. Юнакова, Л. Д. Бедикян // Укр. Физ. Журн. – 1983. – Т. 28, №12. – С. 1804 – 1808.
9. Гросс Е. Ф. Оптический спектр экситона / Е. Ф. Гросс, Н. А. Каррыев // ДАН СССР. – 1952. – Т. 84. – С. 261 – 266.
10. Sturge M. D. Optical absorption of gallium arsenide between 0,6 and 2,75 ev / M. D. Sturge // Phys Rev. – 1962. – V. 127. – P. 768 – 773.
11. Маделунг О. Теория твердого тела / О. Маделунг. – М.: Наука, 1980. – 416 с.

12. Elliott R. J. Intensity of optical absorption by excitons / R. J. Elliott // *Phys Rev.* – 1957. – V. 108, №6. – P. 1384 – 1388.
13. Hilsch R. Uber die ersten ultravioletten Eigenfrequenzen einiger kristalle / R. Hilsch, R. W Pohl // *Z. Phys.* – 1928. – V. 48. – P. 384 – 388.
14. Экситоны: [сб. статей / под редакцией Э.И. Рашба и М. Д. Стерджа]. – М.: Наука, 1985. – Гл. 12.
15. Фэн Г. Фотон-электронное взаимодействие в кристаллах / Г. Фэн. – М.: Мир, 1969. – 123 с.
16. Haken H. Die Behandlung des Exzitons nach der Vielelektronentheorie / H. Haken, W. Schottky // *Z. Chem. Phys.* – 1958. – V. 16. – P. 218 – 225.
17. Физика и химия соединений А<sup>II</sup> В<sup>VII</sup>: [сб. статей / под редакцией С. А. Медведева]. – М.: Мир, 1970 – 624 с.
18. Thomas D. G. Exciton spectrum of cadmium sulfide / D. G. Thomas, I. I. Hopfield // *Phys Rev.* – 1959. – V. 116. – P. 576 – 580.
19. Литовченко В. Г. Основы физики полупроводниковых слоистых систем / В. Г. Литовченко. – Киев: Наукова думка, 1980. – 282 с.
20. Херман М. Полупроводниковые сверхрешетки / М. Херман. – М.: Мир, 1989. – 238 с.
21. Физическая энциклопедия: [в 5 т.]. – Т.5 / под. ред. А.М. Прохорова – М.: Изд. БРЭ, 1998. – С.501.
22. Ogawa T. Optical absorption and Sommerfeld factors of one-dimensional semiconductors / T. Ogawa, T. Tagakahara // *Phys Rev B.* – 1991. – V. 44, №16. – P. 8138 – 8144.
23. Geutsch S. Effects of the coulomb interaction on the optical spectra of quantum wires / S. Geutsch, F. Bechstedt // *Phys Rev B.* – 1993. – V. 47, №8. – P. 4315 – 4322.
24. Edamatsu K. Opical constants and excitons of alkali cuprous halide crystals / K. Edamatsu, T. Nanba, M. Ikesawa // *Phys Soc. Jap.* – 1989. – V. 58, №6. – P. 314 – 322.
25. Милославский В. К. Экситонні спектри потрійних сполук / В. К. Милославский, Сунь-Цзя Линь, О. Н. Юнакова // *Укр. Фіз. Журн.* – 1996. – Т. 41, №4. – С. 471 – 475.
26. Юнакова О. Н. Электронный спектр поглощения твердых растворов системы RbI-AgI-CsI / О. Н. Юнакова, В. К. Милославский, Е. Н. Коваленко // *ФНТ.* – 2006. – Т. 32, №10. – С. 1267 – 1272.
27. Милославский В. К. Особенности спектров поглощения тонких пленок твердых растворов соединений M<sub>2</sub>Ag<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>I<sub>3</sub> (M=Rb, Cs) / В. К. Милославский, О. Н. Юнакова, Е. Н. Коваленко // *Опт. и спектр.* – 2007. – Т. 102, №3. – С. 463 – 468.

28. Бедикян Л. Д. Экситон-фононное взаимодействие в CuBr / Л. Д. Бедикян, В. К. Милославский, Л. А. Агеев // Опт. и спектр. – 1980. – Т. 49, №2. – С. 310 – 314.
29. Милославский В. К. Применение дисперсионных соотношений для определения оптических постоянных полупроводниковых слоев по пропусканию / В. К. Милославский, Е. Н. Набойкина // Опт. и спектр. – 1975. – Т. 38, №3. – С. 983 – 987.
30. Агеев Л. А. Влияние термических деформаций и обменного взаимодействия на экситонный спектр CuI. / Л. А. Агеев, В. К. Милославский, Г. И. Максименко // ФТТ. – 1974. – Т. 16, №10. – С. 2894 – 2899.
31. Бир Г.Л. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. / Г.Л. Бир, Г.Е. Пикус. – М.: Наука, 1972. – 584 с.
32. Най Дж. Физические свойства кристаллов / Дж. Най. – М.: ИИЛ, 1960. – 385 с.
33. Оптические свойства полупроводников (полупроводниковые соединения типа  $A^{III} B^V$ ): [ сб. статей / под редакцией Р. Уиллардсона и А. Бира]. – М.: Мир, 1970. – 488 с.
34. Во Хоанг Тхай. Фарадеевское вращение в экситонной области спектра CuBr / Во Хоанг Тхай, В. К. Милославский, В. В. Муссил // ФТТ. – 1982. – Т. 24, №11. – С. 3276 – 3278.
35. Lao X. Differential Electroabsorption / X. Lao, S.A. Newman // Phys Rev B. – 1971. – V. 3. – С. 2571 – 2579.

## IX. ЭЛЕКТРОННЫЙ СПЕКТР ПРИМЕСЕЙ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

### 9.1. Общие замечания

До сих пор мы изучали электронный спектр кристаллов, в которых отсутствуют примеси и дефекты. Но в реальных кристаллах присутствуют чужеродные атомы (примеси) и разнообразные дефекты (вакансии, дислокации и др.). Неконтролируемые примеси и дефекты влияют на электронный спектр кристаллов и оказывают нежелательное воздействие на их физические свойства. Примеси изменяют электропроводность полупроводников, их оптические спектры, о чем упоминалось ранее. Следует сказать, однако, что технология выращивания кристаллов и их последующей обработки, развитая во второй половине XX века, позволила в значительной степени снизить концентрацию примесных центров и нежелательных дефектов. Более того, технологи научились вводить примеси в кристаллы с контролем их концентрации, что послужило основой для создания полупроводниковых приборов в микро- и оптоэлектронике и твердотельных лазеров.

При введении примесных атомов в кристаллы образуются твердые растворы замещения или внедрения в зависимости от соотношения атомных (ионных) радиусов примесного атома и атома основной решетки. Валентность примесных атомов может отличаться от валентности атомов в кристаллах. В случае растворов замещения и при отличии валентности примесных атомов на  $\pm 1$  примесные центры в значительной степени влияют на электропроводность полупроводников, приводят к дырочной или электронной проводимости. Такие примесные центры называются *акцепторами* или *донорами*. В кристаллах IV группы в качестве доноров (акцепторов) выступают атомы V (III) группы периодической схемы элементов. Например, в Ge в качестве доноров служат атомы As, а акцепторов атомы Ga и др. С другой стороны, изовалентные примесные центры (например, Si в Ge) мало влияют на электропроводность полупроводников, но, как правило, обладают неограниченной растворимостью и создают полупроводниковые сплавы.

### 9.2. Доноры и акцепторы в полупроводниках и их электронный спектр

Начнем с первого примера. Пусть атом мышьяка замещает атом Ge в решетке. Как было показано ранее, валентные электроны в Ge  $4s^2 4p^2$  образуют тетраэдрическую связь в кристалле. Так как валентность As определяется 5 электронами  $4s^2 4p^3$ , четыре электрона уходят на образование

ковалентной связи с окружающими атомами Ge, и один электрон оказывается лишним. Допустим далее, что лишний электрон покинул As. При этом электрон, находясь на расстоянии  $r \gg a$  ( $a$  – постоянная решетки) от иона  $As^+$  будет притягиваться к иону  $As^+$ , и потенциальная энергия кулоновских сил притяжения

$$V(r) = -\frac{e^2}{\epsilon r}, \quad (9.2.1)$$

где  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость кристалла. Большое значение  $\epsilon$  в Ge естественно ослабляет силы притяжения. Задача нахождения уровней энергии донора очень сходна с решением задачи об электронных состояниях экситона, но решается в одноэлектронном приближении. Также как и в теории экситона, при  $V(r)$  – вида (9.2.1), мы предположим, что электрон движется относительно иона  $As^+$  по орбите радиуса  $a_d \gg a$  и испытывает также влияние периодического потенциала основной решетки. Учитывая это, следует находить волновую функцию электрона в виде линейной комбинации блоховских функций кристалла  $\varphi(\vec{k}, \vec{r})$ :

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} C(\vec{k}) \varphi(\vec{k}, \vec{r}). \quad (9.2.2)$$

Допустим, что электрон находится в зоне проводимости ( $c$ - зона) с известным законом дисперсии  $E_c(\vec{k})$ . В этом случае уравнение Ванье для примесного центра приобретает вид

$$\left[ E_c(-i\nabla) - \frac{e^2}{\epsilon r} \right] \Psi(\vec{r}) = (E - E_g) \Psi(\vec{r}), \quad (9.2.3)$$

где мы заменили  $\vec{k}$  на оператор  $-i\nabla$ . Допустим далее, что минимум энергии  $c$ -зоны находится в точке  $\Gamma$ -зоны Бриллюэна и электрон при ионизации донора попадает в район с малым  $\vec{k}$ . В этом случае блоховскую функцию в (9.2.2) можно представить в виде  $\varphi(\vec{k}, \vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u(0, \vec{r})$  откуда функция  $\Psi(\vec{r})$  в (3.2.3) становится следующей

$$\Psi(\vec{r}) = \left[ \sum_{\vec{k}} C(\vec{k}) e^{i\vec{k}\vec{r}} \right] u(0, \vec{r}) = F(\vec{r}) u(0, \vec{r}), \quad (9.2.4)$$

где мы ввели функцию  $F(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} C(\vec{k}) e^{i\vec{k}\vec{r}}$ . Как показано в [1], функцию  $u(0, \vec{r})$  можно вынести за оператор  $E_c(-i\nabla)$ , и мы приходим к уравнению для

огibaющей функции  $F(\vec{r})$ . Для параболического закона дисперсии  $E_c(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$  уравнение (9.2.3) приобретает вид

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{e^2}{\epsilon r} \right) F(\vec{r}) = (E - E_g) F(\vec{r}). \quad (9.2.5)$$

Отсюда следует, уровни энергии донора расположены под дном с-зоны и зависят от главного квантового числа  $n = 1, 2, 3 \dots$

$$E_n = E_g - \frac{E_d}{n^2}, \quad (9.2.6)$$

где  $E_d$  – энергия связи электрона с донором

$$E_d = R \frac{m_e}{m \epsilon^2} \quad (9.2.7)$$

$R = 13,6$  эВ,  $m_e$  – эффективная масса электрона. Волновая функция  $F(\vec{r}) = F_{nem}(r, \vartheta, \varphi)$  является видоизменённой функцией атома водорода. В основном состоянии донора ( $n=1$ )

$$F_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_d^3}} e^{-\frac{r}{a_d}}, \quad (9.2.8)$$

где  $a_d = a_B \frac{m}{m_e} \epsilon$  – радиус волновой функции при  $n = 1$ ,  $a_B = \frac{\hbar^2}{m e^2}$  – борковский радиус. Проведем оценку  $E_d$  и  $a_d$  для типичных полупроводников  $E_g \approx 1$  эВ,  $m_e = 0,1m$  и  $\epsilon \approx 10$ . Оценка дает  $E_d \approx 10^{-3}$  эВ и доноры образуют мелкие уровни в запрещенной зоне под дном с-зоны. Величина  $a_d \approx 50 \text{ \AA}$ , что указывает на образовании донорного центра большого радиуса ( $a_d \gg a$ ) и оправдывает использование  $\epsilon$  в (9.2.3).

При известной  $F_{100}$  найдем путем Фурье преобразования коэффициенты  $C(\vec{k})$ :

$$C(\vec{k}) = \frac{B \pi^{1/2}}{\Omega^{1/2} a_d^{5/2}} \frac{1}{(k^2 + a_d^{-2})^2}, \quad (9.2.9)$$

где  $\Omega$  – объем элементарной ячейки. Отсюда видно, что электронные состояния донора в  $\vec{k}$ -пространстве сосредоточены в малой области 3Б вокруг точки  $\vec{k} = 0$ .

Сходное исследование можно провести для электронных состояний акцепторных центров, валентность которых на единицу меньше валентности атомов в кристалле. В кристалле Ge акцептором может быть атом галлия с валентными электронами  $4s^2 4p$  на внешней оболочке. Если атом Ga замещает атом Ge, то для создания полной ковалентной связи с четырьмя атомами Ge не хватает одного электрона. Допустим, что электрон появился в кристалле из-за перехода из  $v$ -зоны в  $c$ -зону. Электрон будет создавать недостающую ковалентную связь с выделением энергии. Но появление электрона в  $c$ -зоне означает рождение дырки в  $v$ -зоне. Так как присоединение электрона к атому Ga означает его превращение в отрицательный ион, возникает кулоновская связь типа (9.2.1) между  $Ga^-$  и дыркой. Теория электронного состояния акцептора сходна с теорией донорного центра, за тем исключением, что в акцепторе движущейся квазичастицей является дырка с эффективной массой  $m_h$ . Для расчета уровней энергии и огибающей функции  $F(\vec{r})$  мы приходим к уравнению типа (9.2.5). При этом отсчет уровней энергии акцептора в той же энергетической шкале, что и для донора, должен проводиться от верха валентной зоны. Таким образом

$$E_n = \frac{E_{ac}}{n^2}, \quad (9.2.10)$$

где  $E_{ac} = R \frac{m_h}{m \varepsilon^2}$  – энергия связи дырки с акцепторным центром, а радиус

основного состояния акцепторного центра  $a_{ac} = a_B \frac{m}{m_h} \varepsilon$ . Уровни энергии

донора и акцептора представим в зонной схеме (рис. 9.1). Для наглядности масштаб в расположении уровней увеличен.

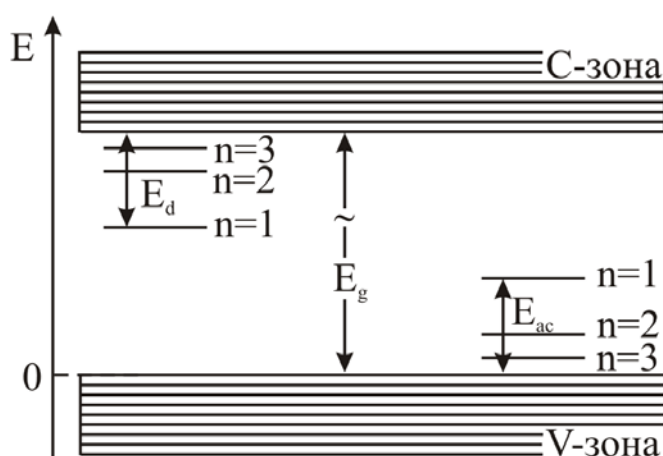


Рис. 9.1. Схематическое изображение уровней энергии донора (слева) и акцептора (справа)

Следует сказать, что для построения теории донора и акцептора была избрана простая модель энергетических зон с экстремумами в точке  $\vec{k} = 0$  зоны Бриллюэна. Мы не учитывали вырождение уровней энергии в  $v$ -зоне и расположение минимумов энергии в Ge и Si в других точках 3Б, группа волнового вектора, в которых ниже группы  $O_h$  и другой закон дисперсии  $E(\vec{k})$ . Эти более сложные случаи разобраны в книгах [1, 2], кардинальных изменений в расположении уровней мелких примесей в запрещенной зоне непрямозонных полупроводников не наблюдается.

Обратимся к определению уровня Ферми в полупроводниках с донорами и акцепторами. Так как при  $T \neq 0$  К доноры наряду с валентной зоной являются дополнительными поставщиками электронов в зону проводимости, следует предположить, что введение в полупроводник доноров с определенной концентрацией  $N_{do}$  приведет к изменению энергии Ферми в запрещенной зоне по сравнению с  $E_F$  в чистом полупроводнике. Так же, как и для чистого полупроводника, мы используем уравнение нейтральности [3]:

$$n = p + N_d^+, \quad (9.2.11)$$

где  $n$  и  $p$  – концентрация электронов и дырок в  $c$ - и  $v$ -зонах и  $N_d^+$  – концентрация опустошенных доноров,  $N_d^+ = N_{do} - N_d$ ,  $N_d$  – число нейтральных доноров при заданной температуре. Как мы показали ранее,  $n$  и  $p$  зависят от  $E_F$

$$n = N_c e^{\frac{E_F - E_g}{k_B T}}, \quad p = N_v e^{-\frac{E_F}{k_B T}}, \quad N_{c,v} = \left\{ \frac{2\pi m_{e,h} k_B T}{\hbar^2} \right\}^{3/2}. \quad (9.2.12)$$

Концентрацию нейтральных доноров мы определим, используя функцию распределения Ферми  $f(E)$  в предположении, что каждый донор поставляет в  $c$ -зону один электрон. Отсюда

$$N_d^+ = N_{do} - N_d = N_{do}(1 - f(E)) = \frac{N_{do}}{1 + e^{\frac{E_F - (E_g - E_d)}{k_B T}}}. \quad (9.2.13)$$

При вычислении  $N_d^+$  мы пренебрегли возбужденными состояниями донора. Используя (9.1.11), (9.1.12) и (9.1.13) мы находим уравнение для нахождения  $E_F$ , введя безразмерную величину  $x = \exp(E_F/k_B T)$ . Таким образом, уравнение нейтральности сводится к кубическому уравнению

$$x N_c e^{\frac{-E_g}{k_B T}} = \frac{N_v}{x} + \frac{N_{do}}{1 + x \exp\left(-\frac{E_g - E_d}{k_B T}\right)}. \quad (9.2.14)$$

При заданных параметрах уравнения можно вычислить температурную зависимость  $E_F$  от  $T$ . Однако рассмотрим предельные случаи:

1. *Низкие температуры,  $E_g \gg k_B T$ .* В этом случае основным поставщиком электронов в  $C$ -зону являются доноры, и  $p \ll N_d^+$ . Полагая  $p = 0$  и вводя новую переменную  $y = x \exp(-E_g / k_B T)$ , мы приходим к квадратному уравнению, решение которого дает

$$e^{\frac{E_F}{k_B T}} = \frac{1}{2} e^{\frac{E_g - E_d}{k_B T}} \left[ -1 + \sqrt{1 + 4 \frac{N_{d_0}}{N_c} e^{\frac{E_d}{k_B T}}} \right], \quad (9.2.15)$$

из которого следует, что при  $N_{d_0} < N_c$  и  $E_d \approx k_B T$

$$E_F = E_g - \frac{E_d}{2} + \frac{1}{2} k_B T \ln \frac{N_{d_0}}{N_c}. \quad (9.2.16)$$

2. Напротив, при высоких температурах, когда поставка электронов в  $c$ -зону истощается и основным поставщиком является валентная зона,  $p \gg N_d^+$ , и мы получаем уровень Ферми чистого полупроводника (6.1211).

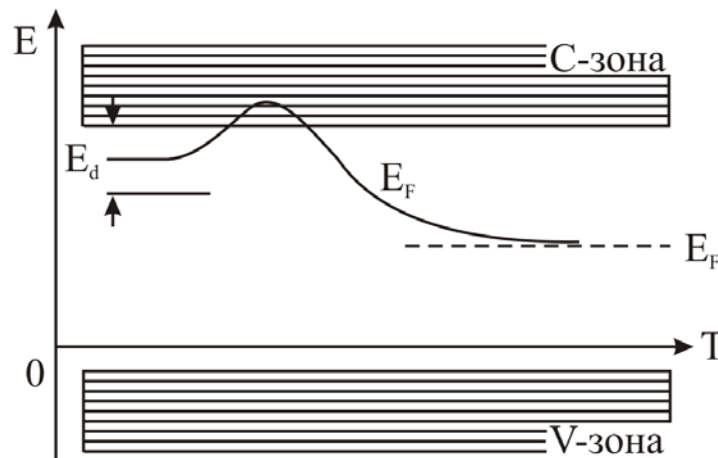


Рис. 9.2. Температурная зависимость уровня Ферми в чистом полупроводнике с донорами (сплошная кривая), штриховая прямая – уровень Ферми в «чистом» полупроводнике,  $E_F = E_g / 2$  при  $k_B T < E_g$

Схематически зависимость  $E_F(T)$  представлена на рис. 9.2. Видно, что при росте низких температур уровень  $E_F(T)$  немного растет и даже попадает на дно  $c$ -зоны, но из-за истощения донорных центров начинает падать и при высоких  $T$  медленно приближается к  $E_F \approx \frac{E_g}{2} + \frac{3}{4} k_B T \ln \frac{m_h}{m_e}$ .

Акцепторы поставляют дырки в валентную зону, из-за чего акцепторные центры приобретают отрицательный заряд. Для вычисления

уровня Ферми в полупроводниках с акцепторами употребляется уравнение нейтральности

$$n + N_{ac}^- = p, \quad (9.2.17)$$

где  $N_{ac}^-$  – концентрация ионов акцептора. Решение этого уравнения сходно с решением (9.2.14), но при этом следует учесть, что вероятность заполнения дырками  $f_h(E) = 1 - f(E)$ , т. е. концентрация нейтральных акцепторов  $N_{ac} = N_{ac,0} [1 - f(E)]$ . Из полученного решения можно сделать следующие выводы относительно уровня Ферми  $E_F$ : 1. При очень низких температурах

$$E_F = \frac{E_{ac}}{2} + \frac{1}{2} k_B T \ln \frac{N_{ac}}{N_v}. \quad (9.2.18)$$

С ростом  $T$   $E_F$  из-за большого появления дырок в  $v$ -зонах несколько опускается, но по мере истощения акцепторов дырками начинает медленно возрастать, и при высоких  $T$  уровень Ферми достигает положения в запрещенной зоне для «чистого» полупроводника.

В более общем случае, когда в полупроводнике существуют доноры и акцепторы, уравнение нейтральности приобретает вид

$$n + N_{ac}^- = p + N_d^+. \quad (9.2.19)$$

Если  $N_{ac}^- = N_d^+$  при низких температурах, то положение  $E_F$  в запрещенной зоне мало зависит от  $T$  и близко к  $E_F$  в безпримесном полупроводнике. Такой полупроводник называется *компенсированным* [3]. Однако существование в таком полупроводнике ионов  $N_{ac}^-$  и  $N_d^+$  влияет на электрические и оптические свойства полупроводника, приводит к снижению электропроводности и появлению хвостов плотности состояний в запрещенной зоне.

### 9.3. Электрические и оптические свойства полупроводников с мелкими примесями

Доноры и акцепторы существенно влияют на электропроводность полупроводников, и при сравнительно большой концентрации доноров на несколько порядков возрастает концентрация электронов в  $s$ -зоне (полупроводник  $n$ -типа), а при большой концентрации акцепторов увеличивается концентрация дырок (полупроводник  $p$ -типа). Возможность создания в полупроводнике неоднородного распределения доноров и акцепторов

привело к созданию  $p$ - $n$  перехода и на его основе к конструированию различных полупроводниковых приборов.

Температурную зависимость электропроводности полупроводника можно описать приближенной формулой

$$\sigma(T) = A(T)e^{\frac{-E_g}{2k_B T}} + B(N_d, T)e^{\frac{-E_d}{2k_B T}}, \quad (9.3.1)$$

где коэффициенты  $A(T) \propto T^{3/2}$  и  $B(N_d, T) \propto N_d^+$  и  $T^{3/2}$ . Из (9.3.1) следует, что при низких  $T$  ( $E_d \geq k_B T$ ) будет преобладать примесная проводимость. Но при высоких  $T$  ( $k_B T \sim E_g$ ) из-за истощения доноров – собственная проводимость. Температурная зависимость электропроводности примесного полупроводника представлена схематически на рис. 9.3.

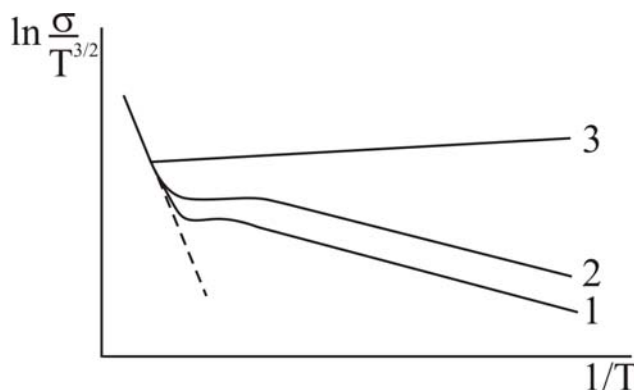


Рис. 9.3. Температурная зависимость электропроводности полупроводника с примесными центрами.

Кривые 1, 2, 3 соответствуют повышению концентрации примесных центров: 1, 2 – малые  $N_{np}$ , 3 – большая  $N_{np}$ .

По линейным участкам определяется  $E_d$  или  $E_{ac}$  при низких  $T$  и  $E_g$  при высоких  $T$

Как видно, в представленных координатах на зависимости  $\ln \frac{\sigma}{T^{3/2}} (T^{-1})$  наблюдается два линейных участка: низкотемпературный пологий и высокотемпературный крутой. По наклону первого участка определяется величина  $E_d$  для донора или  $E_{ac}$  акцептора, по наклону крутого участка величина  $E_g$ . Нелинейный участок между ними соответствует истощению примесного центра.

Представляет также интерес зависимость  $\sigma(T)$  при повышении концентрации примеси. Как видно из рис. 9.3, с ростом  $N_d$  ( $N_{ac}$ ) наблюдается естественный рост примесной проводимости, но, как обнаружено, при больших значениях  $N_d$  или  $N_{ac}$  наклон зависимости  $\ln(\sigma/T^{3/2})$  от  $T^{-1}$

изменяется, и проводимость становится похожей на электропроводность металлов. Превращение полупроводникового хода  $\sigma(T)$  в металлический объясняется взаимодействием примесных центров большого радиуса при больших значениях  $N_d$  или  $N_{ac}$ . Пусть при заданном значении  $N_d$  среднее расстояние между примесными центрами  $\bar{d}$ . При  $\bar{d} \gg a_d$  взаимодействие между донорами отсутствует. Но с ростом  $N_d$   $\bar{d}$  уменьшается и при  $\bar{d} \leq 2 a_d$  возникает связь между соседними донорами. Проведем оценку  $N_d$  для типичных полупроводников, для которых радиус основного состояния донорного центра  $a_d = a_B \frac{m}{m_e} \varepsilon = 5 \cdot 10^{-7}$  см. Предположим для упрощения, что донорные центры расположены по вершинам простой кубической решетки с периодом  $d$ . В этом случае критическое значение  $N_d^*$ , при котором возникает взаимодействие доноров,

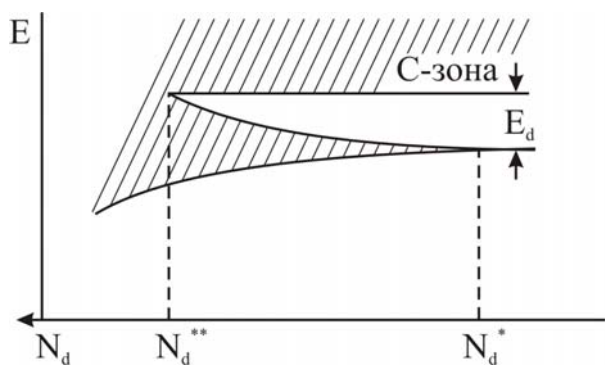
$$N_d^* = \frac{1}{d^3} = \frac{1}{8a_d^3}. \quad (9.3.2)$$

Из (9.3.2) следует, при  $a_d = 5 \cdot 10^{-7}$  см  $N_d^* \approx 10^{17}$  см<sup>-3</sup>, т. е. на 5 порядков меньше концентрации атомов в кристаллической решетке полупроводника. Еще меньше  $N_d^*$  для узкозонных полупроводников.

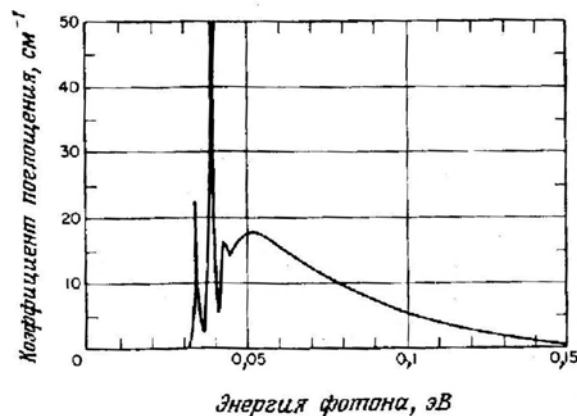
При  $N_d > N_d^{**}$  возникает в указанной модели примесная зона, лежащая под дном  $c$ -зоны, которая расширяется с ростом  $N_d$  (рис. 9.4).

Следует сказать, что примесная зона, в отличие от  $c$ -зоны, не имеет четких границ из-за разброса междонорного интервала  $d$  при хаотическом распределении примеси в кристалле. По мере увеличения  $N_d$  растет концентрация электронов  $n$  в  $c$ -зоне и примесной зоне. При определенной концентрации  $N_d^{**}$  примесная зона сливается с  $c$ -зоной и образуется единая  $c$ -зона, дно которой заполнено электронами. Обычно примесная зона сливается с  $c$ -зоной при  $N_d^{**} \approx 10^{19} \div 10^{20}$  см<sup>-3</sup>. При этом концентрация электронов  $n = N_d$  и уровень Ферми  $E_F$  располагается в единой зоне. Таким образом, образуется вырожденный полупроводник, обладающий металлической проводимостью  $n$ -типа.

Кроме электропроводности мелкие примесные центры влияют на оптические спектры полупроводника. Для обнаружения сериальной зависимости в уровнях энергии донорного и акцепторного центра и определения  $E_d$  или  $E_{ac}$ , необходимо проводить измерения при  $k_B T < E_d, E_{ac}$  и малой концентрации примесных центров. Так как по теоретическим оценкам  $E_d \approx 10^{-3}$  эв,  $E_{ac} \approx 10^{-2}$  эв измерения спектров следует проводить в ИК-области.



*Рис. 9.4. Возникновение и развитие примесной зоны с увеличением концентрации  $N_d$ . При  $N_d \gg N_d^*$  образуется единая с-зона частично заполненная электронами*



*Рис. 9.5. Спектр поглощения акцептора (атомы В) в кремнии. Положение узких пиков подчиняется формуле 9.3.3 при  $E_{ac}=0,045$  эВ. Непрерывный спектр при  $\hbar\omega > E_{ac}$  соответствует оптическому переходу с основного уровня в  $v$ -зону*

Первые измерения были проведены в кристаллах Si, легированных атомами бора. Спектр поглощения акцептора обнаружен в средней части ИК-диапазона и состоит из ряда узких линий, сходящихся к непрерывному спектру (рис. 9.5).

Последовательность узких полос сходится к непрерывному спектру и, как установлено, подчиняется серийной зависимости

$$\hbar\omega_n = E_{ac} \left(1 - \frac{1}{n^2}\right), \quad (9.3.3)$$

где  $n = 2, 3, \dots$ , т. е. первый пик соответствует переходу дырки из основного состояния  $1s$  акцепторного центра возбужденное  $2p$  состояние и т. д. Величина  $E_{ac}$ , найденная из этих измерений, оказалась равной  $0,045$  эВ,

и близка к теоретической оценке  $E_{ac} = R \frac{m_h}{m\epsilon^2}$ , если в качестве  $m_h$  взять массу тяжелой дырки Si, и к значению  $E_{ac}$ , найденному по измерению  $\sigma(T)$ . Однако, если в Si вводить другие акцепторы Al, Ga, In, то как обнаружено по ИК-спектрам, величина  $E_{ac}$  заметно возрастает до  $0,16$  эВ с ростом атомного номера элемента, по-видимому, из-за локальной деформации решетки при атомном радиусе акцептора, большим по сравнению с радиусом атома Si. Измерения спектра выполнены при  $77$  К. При  $290$  К линейчатый спектр полностью исчезает из-за истощения акцепторных центров дырками и заполнением ими верха  $v$ -зоны. В

спектре поглощения возникает непрерывный спектр, связанный со свободными дырками, и занимающий весь ИК-диапазон.

Так как в более узкозонных полупроводниках эффективные массы  $m_e$  и  $m_h$  меньше чем у Si, наблюдение линейчатых спектров, связанных с возбуждением доноров и акцепторов, проводилось при  $T < 4,2$  К и в далекой ИК-области. Кроме спектров в ИК-области мелкие примеси приводят также к возникновению хвостов в спектре поглощения полупроводников при  $\hbar\omega \leq E_g$ , экспоненциально спадающих по мере их удаления от края фундаментальной полосы в сторону меньших частот [5]. Хвосты в  $K(\omega)$  непосредственно связаны с хвостами плотности состояний в  $c$ - и  $v$ -зонах и вызваны оптическими переходами электронов между отрицательно заряженными ионами акцептора и  $c$ -зоной, либо переходами из валентной зоны на пустые уровни доноров.

В сильно легированных донорными центрами полупроводниках при  $N_d > N_d^{**}$ , когда уровень Ферми переходит в  $c$ -зону и проявляется металлическая проводимость, возникает два оптических явления: поглощение свободными электронами, заполняющими дно  $c$ -зоны и сдвиг края фундаментальной полосы поглощения в высокочастотную область.

Первый эффект объясняется теорией Друде (см. гл. 2) при замене массы электрона на  $m_e \neq m$ . В узкозонных полупроводниках с  $E_g < 1$  эВ,  $m_e \leq 0,1m$ , достаточно сравнительно небольшой концентрации доноров и следовательно, электронов ( $n \approx 10^{19} \div 10^{20}$  см<sup>-3</sup>), для появления в ИК-области полосы сильного отражения, отражательная способность которой сходна с таковой для металлов. Но поскольку в полупроводниках

плазменная частота  $\omega_p = \left(\frac{4\pi ne^2}{m_e \epsilon_0}\right)^{1/2}$  меньше, чем у металлов, и зависит от

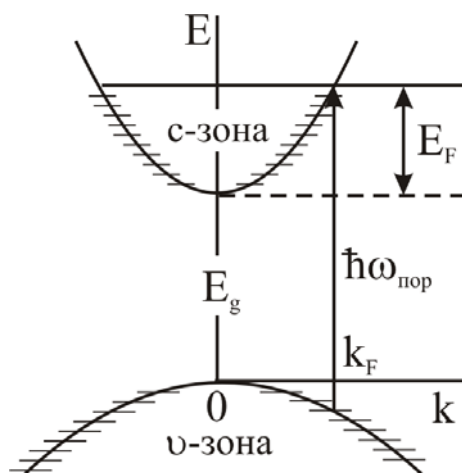
$n$ , высокочастотный край сильного отражения может располагаться при  $\hbar\omega < E_g$  и между полосой сильного отражения и краем фундаментальной полосы возникает область прозрачности.

С другой стороны, Е. Бурштейн и Т. Мосс [6, 7] предсказали и экспериментально обнаружили сдвиг края фундаментальной полосы с ростом  $N_d$ . Эффект Бурштейна-Мосса понятен на простой модели полупроводника с экстремумами зон при  $\vec{k} = 0$  в ЗБ (рис. 9.6).

Поглощение при прямых междוזонных переходах будет наблюдаться между заполненной  $v$ -зоной и пустыми состояниями в  $c$ -зоне, лежащими выше уровня Ферми  $E_F$ . Пороговая энергия для поглощения при переходах равна

$$\hbar\omega_{nop} = E_g + \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_e} \left(1 + \frac{m_e}{m_h}\right), \quad (9.3.4)$$

где  $k_F$  – волновой вектор на поверхности Ферми и в  $\vec{k}$ -пространстве,  $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$  и  $E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_e}$ , (см. гл. VI).



*Рис. 9.6. Оптический переход из  $v$ -зоны в  $c$ -зону при заполнении  $c$ -зоны электронами доноров (эффект Бурштейна-Мосса). Заштрихованы участки зон, заполненные электронами. Край полосы поглощения вычисляется по формуле 9.3.4*

Из (9.3.4) видно, что сдвиг края пропорционален  $n^{2/3}$ . Теория эффекта Бурштейна-Мосса несколько усложняется при вырождении электронных состояний в  $v$ -зоне и для непрямозонных полупроводников. Из-за ступенчатого хода функции распределения Ферми-Дирака следует, что при низких температурах край поглощения при  $\hbar\omega > \hbar\omega_{пор}$  должен обостряться.

В последующих работах было обнаружено, что мелкие доноры могут быть созданы не только в традиционных полупроводниках IV группы и III – V соединений, но и в некоторых полупроводниках (диэлектриках) с большой шириной запрещенной зоны. К таким соединениям принадлежат окислы  $\text{SnO}_2$  ( $E_g=3,98$  эВ),  $\text{ZnO}$  ( $E_g =3,35$  эВ),  $\text{CdO}$  ( $E_g =2,4$  эВ). Высокая электронная проводимость указанных окислов была обнаружена при катодном распылении металлов в кислородно-аргоновой газовой смеси при низких давлениях газа.

При вариации состава смеси на подложки осаждаются тонкие проводящие пленки окислов, удельная проводимость которых может изменяться в широких пределах от  $10^{-4}$  до  $500 \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ . В приготовленных пленках измерялась их толщина, удельная проводимость и постоянная Холла. С помощью последней величины определялась концентрация электронов  $n$  [8, 9].

Оптические измерения спектров поглощения и отражения проводящих плёнок показывают на положение в ИК-области непрерывного спектра с высоким коэффициентом отражения, а в видимой и ближней УФ-области сдвиг края фундаментальной полосы из-за эффекта Бурштейна-Мосса. Между длинноволновым краем с высоким коэффициентом отражения и краем фундаментальной полосы располагается в плёнках  $\text{SnO}_2$  и  $\text{ZnO}$  широкая область прозрачности. Указанные особенности спектров проводящих плёнок свидетельствуют об их практическом применении в качестве прозрачных проводящих электродов и фильтров, отсекающих тепловое ИК-излучение.

Остановимся на особенностях эффекта Бурштейна-Мосса в проводящих плёнках  $\text{CdO}$  и  $\text{ZnO}$  [8, 9], связанного с недостатком кислорода в приготовленных образцах. Недостаток кислорода приводит к появлению анионных вакансий в кристаллической решетке  $\text{MeO}_x$  ( $x < 1$ ), что при их большой концентрации приводит к слиянию примесной зоны с зоной проводимости и образованию вырожденного полупроводника с уровнем Ферми  $E_F$ , расположенным в зоне проводимости, т.е. возникают условия для наблюдения эффекта Бурштейна-Мосса.

Приведем в качестве примера результаты измерений спектров поглощения в плёнках  $\text{CdO}$  с различной концентрацией  $n$ -свободных электронов. Окись кадмия имеет кубическую кристаллическую решетку типа  $\text{NaCl}$  (кристаллический класс  $O_h$ ). Как теоретически ранее установлено,  $\text{CdO}$  имеет в  $\vec{k}$ -пространстве дно зоны проводимости в точке  $\vec{k} = 0$  ЗБ, но верх валентной зоны расположен на оси  $\Gamma \rightarrow L$ . При оптических переходах в районе края фундаментальной полосы должны наблюдаться непрямые переходы при малых значениях коэффициента поглощения  $K$  и прямые междузонные переходы при больших  $K$ . В тонких плёнках  $\text{CdO}$  наблюдается поглощение при больших значениях  $K$  (рис. 9.7) и связано с прямыми разрешенными переходами при  $\vec{k} \approx 0$ . Об этом свидетельствует кривая 1 на рис. 9.7, полученная при малых  $n = 1,3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , ход которой подчиняется формуле  $K(E, n) = \frac{C}{E} (E - E_g)^{1/2}$ , ( $E = \hbar\omega$ ), характерный для разрешенных прямых переходов, где  $E_g = 2,4 \text{ эВ}$ .

Как следует из простой теории эффекта Б-М, коэффициент поглощения при больших  $n$  равен:

$$K(E, n) = K(E, 0) \left[ \exp \frac{E_F - \frac{\mu}{m_e} (E - E_g)}{k_B T} + 1 \right]^{-1}. \quad (9.3.5)$$

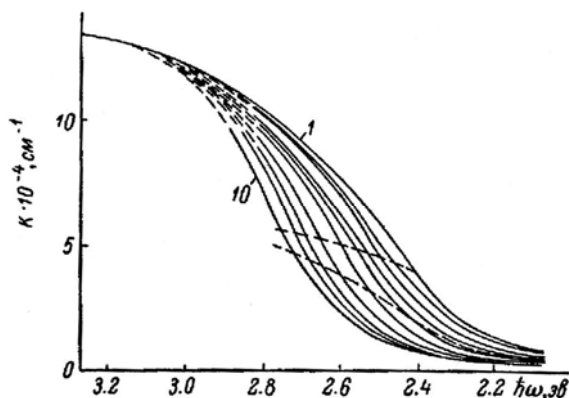


Рис. 9.7. Спектр поглощения окиси кадмия при различной концентрации электронов в  $s$ -зоне. Измерения проведены на 10 образцах с  $n$  от  $10^{17}$  до  $n = 2,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$

Из этой формулы следует, что при пороговой энергии  $E_{\text{пор.}} = \hbar\omega_{\text{пор.}}$  поглощения при малых  $k_B T$  должна наблюдаться при  $K(E, n) = K(E, 0)/2$ .

Однако эксперимент противоречит этому утверждению. Из формулы (9.3.5) следует из-за температурного размытия функции Ферми-Дирака размытие края поглощения при  $E < E_{\text{пор}}$  на величину  $k_B T$ . При комнатной температуре измерения  $k_B T \approx 0,025 \text{ эВ}$ . Но из рис. 9.7 видно, что для всех образцов наблюдается гораздо более медленный спад  $K(E, n)$ , и при  $E < E_{\text{пор}}$  хвост поглощения простирается на  $0,2 \div 0,4 \text{ эВ}$ . Мы предположили, что из-за хаотичного распределения анионных вакансий (или других донорных примесей) в образцах возникают крупномасштабные флуктуации электрического поля, потенциал которых  $\phi$  подчиняется функции распределения гаусса. Из-за возникновения флуктуации поля изменяется положение дна  $s$ -зоны относительно  $E_F$ . С учетом сказанного, зависимость  $K(E, n)$  приобретает следующий вид:

$$K(E, n) = K(E, 0) \frac{1}{\varphi_0 \sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-\varphi^2 (2\varphi_0^2)) d\varphi}{1 + \exp\left[ \frac{\varphi + E_F + (E_g - E) \frac{\mu}{m_e}}{k_B T} \right]}, \quad (9.3.6)$$

где  $\varphi_0$  – среднее квадратичное значение потенциальной энергии. Анализ зависимостей  $K(E, n)$  показывает на лучшее их согласие с (9.3.6) при избранном значении  $\varphi_0$  и на рост величины  $\varphi_0$  с ростом  $n$ ,  $\varphi_0 \propto n^{1/2}$ . Сходные зависимости  $K(E, n)$  были получены в тонких плёнках ZnO, полученных катодным распылением Zn. Но, в отличие от плёнок CdO, проводимость плёнок не устойчива и при вынесении на воздух падает из-за хемадсорбции кислорода. Найден способ стабилизации электропро-

водимости плёнок ZnO путем их обработки в парах индия при 600° С [9]. После указанной обработки были измерены  $K(E, n)$  для различных плёнок ZnO с  $n$  до  $n = 1,3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Эффект Бурштейна-Мосса обнаружен в ZnO впервые, обнаружено также размытие края  $K(E, n)$  с ростом  $n$ , так же, как в CdO и SnO<sub>2</sub>.

В работах [8, 9] установлено также, что интегральное поглощение

$$S = \int_0^{\infty} [K(E, 0) - K(E, n)] E dE \quad (9.3.7)$$

слабо зависит от флуктуации электрического поля в образцах. Использование формул (9.3.5), (9.3.6) и (9.3.7), а также зависимости  $E_F(n)$  показали, что интеграл (9.3.7) равен

$$S = \frac{\pi \hbar e^2 E_p}{n_o c m} n, \quad (9.3.8)$$

где  $n_o$  – показатель преломления,  $E_p = \frac{2|p_{cv}|^2}{m}$ ,  $p_{cv}$  – матричный элемент оператора импульса при прямых междузонных переходах (см. гл. VII). Из формулы (9.3.8) видно, что  $S \propto n$ , что согласуется с экспериментом. По линейной зависимости  $S$  от  $n$  найдена величина  $E_p = 6,35 \text{ эВ}$  для CdO и  $9,4 \text{ эВ}$  для ZnO. Эти величины на основе  $\vec{k} - \vec{p}$  теории (гл. VI) в рамках двухзонной модели для кубических кристаллов позволяют найти эффективную массу электронов

$$\frac{m}{m_e} = 1 + \frac{E_p}{3} \left( \frac{2}{E_g} + \frac{1}{E_g + \Delta_{cv}} \right), \quad (9.3.9)$$

где  $\Delta_{cv} \approx 0,01 \text{ эВ}$ . Учитывая  $E_g = 2,4 \text{ эВ}$  для CdO и  $3,35 \text{ эВ}$  для ZnO из (9.3.9) получаем  $m_e = 0,27m$  (CdO) и  $m_e = 0,265m$  (ZnO). Можно сделать вывод, что Эффект Бурштейна-Мосса дает новые возможности экспериментального определения  $E_p$  и эффективных масс  $m_e$  в полупроводниках.

#### 9.4. F- центры в щелочно-галогидных кристаллах и их спектры

Кроме мелких примесных центров в кристаллах полупроводников и диэлектриков возможно создание глубоких центров, энергия ионизации которых порядка или менее  $E_g$ . Наиболее изучены оптические спектры глубоких примесей в диэлектриках, обладающих большой величиной  $E_g$  и широким спектральным диапазоном их прозрачности. Примеси приводят в области прозрачности к появлению полос поглощения, возрастающих с ростом концентрации примесных центров, а их спектральное

положение и форма зависят от типа примеси. Среди разнообразных примесей наиболее изучены структура и оптические спектры центров окраски в щелочно-галогидных кристаллах и ионов переходных металлов и редкоземельных элементов в ЩГК и кристаллах окислов.

Простейшим центром окраски в ЩГК является F-центр, структура которого надежно установлена [10] и представляет собой анионную вакансию, удерживающую электрон кулоновским притяжением катионами, окружающими вакансию (рис. 9.8).

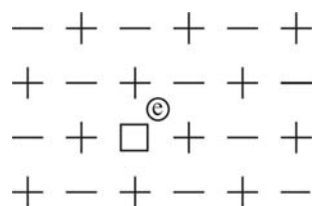


Рис. 9.8. Структура F-центра.  $\square$  – анионная вакансия,  
 $\circ$  – локализованный электрон у вакансии

Следует напомнить, что в кристаллах существуют термодинамические равновесные вакансии, предсказанные Френкелем и Шоттки. Появление таких вакансий определяется тем, что устойчивому состоянию кристалла соответствует минимум свободной энергии кристалла  $F$ , связанной с внутренней энергией  $E$  и энтропией  $S$  соотношением  $F = E - TS$  [11], где  $S$  – безразмерная величина, а  $T$  выражается в энергетической шкале. В кристаллах энтропия определяет разупорядочение решетки и  $S \propto T^3$ . Из  $F(T)$  видно, что число вакансий возрастает с ростом  $T$  и при  $T \rightarrow T_{пл}$  приближается к относительной величине порядка  $10^{-3}$ , так как свободная энергия при этом значительно понижается. По Френкелю вакансия возникает из-за перехода атома в соседнее междоузлие, по Шоттки – на поверхность кристалла.

В ЩГК при обычном нагревании кристалла его прозрачность сохраняется, так как образуется одинаковое число анионных и катионных вакансий по Шоттки и в целом кристалл остается нейтральным. Однако, если кристаллы обрабатывать в парах щелочного металла при высоких  $T$ , то атомы металла соединяются с отрицательно заряженным анионом, появившемся на поверхности и породившем анионную вакансию.

При этом лишний электрон диффундирует внутрь кристалла и захватывается кулоновским полем катионов, окружающих анионную вакансию. Таким образом формируется F-центр.

Полосы поглощения F-центров в ЩГК по спектральному положению зависят от порядкового номера элементов кристалла и с ростом порядкового номера металла (галоида), при неизменном галоиде (металле) смещаются в сторону низких частот. Так в последовательности хлоридов NaCl, KCl, RbCl максимумы полос расположены при 2.7, 2.1 и 2.0 эВ при 20 С.

В отличие от примесных центров в полупроводниках,  $F$ -центры создают широкие полосы поглощения с полушириной  $\Gamma$ , зависящей от температуры. В качестве примера приведем спектр поглощения  $KCl$  с  $F$ -центром, из которого видно, что даже при 30 К полуширина полосы 1эВ и с ростом  $T$  значительно увеличивается. Полосы поглощения имеют также гауссову форму.

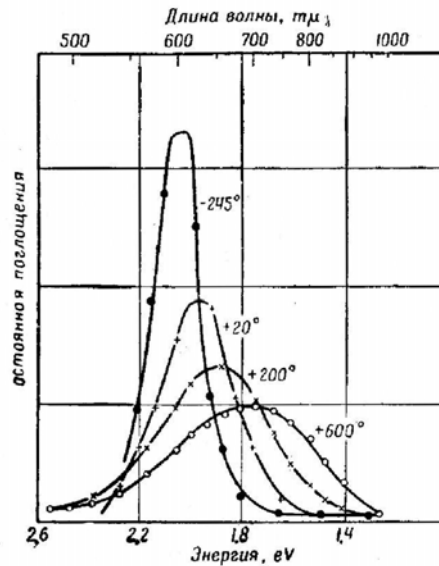


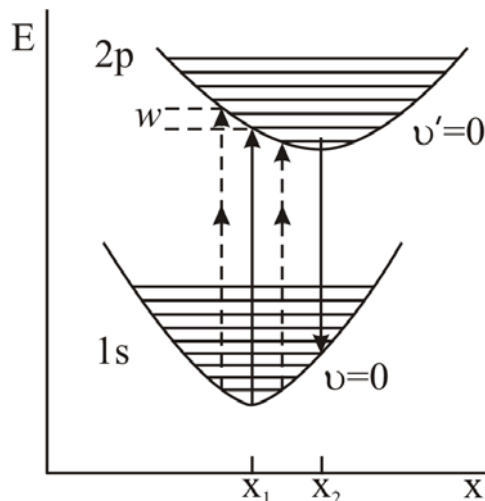
Рис. 9.9. Спектр поглощения кристалла  $KCl$  с  $F$ -центрами при различных температурах

Причину большой полуширины  $F$ -полосы качественно можно объяснить следующим образом. В отличие от донора в полупроводниках, электроны в  $F$ -центре притягиваются кулоновским полем, создаваемым шестью катионами, окружающими анионную вакансию. Волновая функция основного состояния  $F$ -центра имеет  $1s$ -характер и её радиус близок к межатомному расстоянию в ЦГК. На это указывает большая энергия возбуждения  $F$ -полосы (электрон-вольты).

Другими словами,  $F$ -центр не принадлежит к примесным центрам большого радиуса. Локализация электрона вокруг ближайших катионов указывает на то, что  $F$ -центр можно трактовать как квазимолекулярный комплекс, энергия возбуждения которого зависит от взаимного расположения катионов вокруг вакансии, от так называемой конфигурационной координаты.

Так же как и для молекул, построим электронно-колебательный спектр  $F$ -центра в зависимости от конфигурационной координаты  $x$ . На рис. 9.10 откладывается потенциальная энергия  $V(x)$ , форма которой определяется силами притяжения электрона к катионам и межкатионными силами отталкивания. Равновесие сил определяет положение минимумов  $V(x)$  в

основном  $1s$  состоянии  $F$ -центра при  $x = x_1$  и возбужденном  $2p$ -состоянии при  $x = x_2$ . Так как в  $2p$ -состоянии увеличивается радиус волновой функции электрона и её форма, силы притяжения катионов к электрону изменяются, и катионы адиабатически изменяют свое положение до достижения минимума  $V(x)$  при новой конфигурационной координате  $x_2$ .



*Рис. 9.10. Электронно-колебательный спектр квазимолекулярного  $F$ -центра в основном  $1s$ -электронном и  $2p$ -возбужденном электронном состояниях.  $v$  и  $v'$  – колебательные квантовые числа в двух состояниях. Стрелками, направленными вверх, показаны оптические переходы с уровня  $v = 0$  в возбужденное  $2p$ -состояние, приводящие к поглощению света. Стрелкой, направленной вниз, показан переход, приводящий к излучению  $F$ -центра.  $x_1$  и  $x_2$  – конфигурационные координаты при минимумах потенциальной энергии в  $1s$ - и  $2p$ -состояниях*

На рис. 9.10 также отложены уровни колебания  $F$ -центра в двух электронных состояниях, положение которых, отсчитываемое от минимумов  $V(x)$ , в гармоническом приближении равно

$$E_v = \hbar\omega_{1,2}(v + 1/2), \quad (9.4.1)$$

где  $\omega_{1,2}$  – собственная частота колебаний в двух электронных состояниях,  $v$ - колебательное квантовое число,  $v = 0, 1, 2, \dots$

Оптические переходы из  $1s$  в  $2p$  состояние  $F$ -центра при низких температурах,  $k_B T \ll \hbar\omega_{1,2}$ , совершаются из основного колебательного уровня с  $v = 0$ . При переходах выполняется принцип Франка-Кондона: переход совершается без изменения положения ионов, окружающих вакансию, и изображаются на рис. 9.10 прямыми стрелками. Видно, что переход совершается в определенном интервале  $\Delta x_i$ , что приводит к уширению полосы поглощения  $w$  (рис. 9.10). Так как переходы совершаются на высокие колебательные уровни возбужденного электронного состояния,

возникает колебательная релаксация фононов на основной уровень  $\nu' = 0$ . возбужденного  $2p$  состояния с последующим излучением света на пустые уровни  $1s$  состояния. При таком процессе в спектре излучения  $F$ -центров возникают полосы в ближней ИК-области. С ростом  $T$  при  $k_B T > \hbar\omega_{1,2}$  повышается населенность колебательных уровней с  $\nu \neq 0$ , что способствует сдвигу и уширению полос поглощения  $F$ -центра (рис. 9.9).

Строгая квантово-механическая теория  $F$ -центров построена в работах С. Пекара [12], изложение которых можно найти в монографии [14]. В результате этих исследований дано объяснение гауссовой формы полос поглощения, установлено для большинства  $F$ -центров отсутствие бесфононных полос (оптические переходы с  $\Delta\nu = \nu - \nu' = 0$ ), объяснена температурная зависимость спектрального поглощения и полуширины полос поглощения.

После обнаружения  $F$ -центров многочисленными экспериментаторами обнаружены в ЦГК новые центры окраски ( $V$ ,  $M$  и др. центры), обсуждение структуры и спектров которых содержится в сборнике статей [15] и [14]. В этих работах приводятся способы формирования центров окраски различного типа, их преобразования в другие центры при облучении светом с резонансной частотой, превращение  $F$ -центров в мельчайшие металлические частицы и другие эффекты.

Кроме  $F$ -центров в ЦГК могут быть введены атомы одновалентных и других металлов Ag, Cu, Li, Na и др. В кристаллах они замещают катионы основной решетки и выступают как ионы  $Me^+$ . Спектры поглощения примесных катионов обычно располагаются в УФ-области при  $E_m > 4$  эВ и частично перекрываются фундаментальной полосой кристалла – растворителя. Однако спектры люминесценции примесных центров из-за стоксова сдвига располагаются в видимой и ближней УФ-области. Например, в кристаллах CsI(Na), CsI(Tl) и NaI(Tl) положение максимумов полос  $\lambda_m = 420, 550$  и  $415$  нм соответственно. В последних двух кристаллах ионы таллия являются однозарядными  $Tl^+$ .

Благоприятное расположение спектра люминесценции в области прозрачности кристаллов позволило успешно использовать кристаллы в качестве сцинтилляционных счетчиков, регистрирующих различные ядерные частицы (см. [16]).

### **9.5. Спектры ионов переходных металлов и редкоземельных элементов в диэлектриках**

Среди разнообразных переходных металлов мы остановимся на металлах группы железа, атомы которых имеют недостроенную  $3d$ -оболочку,  $3d^k 4s^{1,2}$ , где  $k = 1 \dots 8$ . При введении атомов в кристаллы диэлектриков

образуются растворы замещения, в которых атомы переходных металлов замещают атомы металлов диэлектрика. Часть электронов примесного центра уходят на химическую, ионно-ковалентную связь (4s и часть d электронов) с анионами кристалла, и поэтому примесные центры проявляют себя в виде двухзарядных или трехзарядных катионов. Наиболее подробно исследованы оптические спектры  $3d^2$  и  $3d^3$  ионов в кристаллах с большой  $E_g$  (окислы, фториды и др.) и прозрачных в широком оптическом диапазоне. Обнаружено, что ионы переходных металлов создают в кристаллах полосы поглощения, расположенные в УФ, видимой и ближней ИК-области. Спектральное положение полос свидетельствует об их принадлежности глубоким примесным центрам. Установлено также, что ионы переходных металлов, введенные в различные кристаллы, в целом сохраняют сходство своих спектров.

Исходя из этих признаков, выработан определенный подход в теории расчета уровней энергии и волновых функций  $3d$ -электронов ионов переходных металлов в кристаллах. Предполагается, что оператор Гамильтона в уравнении Шредингера должен быть представлен в виде трех слагаемых [14, 17]

$$\hat{H} = \hat{H}_o + \hat{H}_{so} + \hat{V}_k, \quad (9.5.1)$$

где  $\hat{H}_o$  – оператор, учитывающий кулоновское взаимодействие  $3d$ -электронов с электронами и ядром в свободном ионе,  $\hat{H}_{so}$  – оператор спин-орбитального взаимодействия,  $\hat{V}_k$  – оператор, учитывающий взаимодействие  $3d$ -электронов с электрическим полем отрицательных ионов кристалла, окружающих примесный центр. Это так называемая *теория кристаллического поля*. В этой теории не учитывается электрон-фононное взаимодействие.

При расчете электронного состояния свободного иона учитывается, что на внешней оболочке иона содержится 2 или 3 электрона. Поэтому уровни энергии, найденные с помощью оператора  $\hat{H}_o$  – термы, обозначаются  $^{2S+1}L$ , где  $L$  – квантовое число полного орбитального момента,  $S$  – полный спин,  $2S+1$  – мультиплетность. При расположении термов по энергии руководствуются правилом Хунда: наиболее глубокий терм соответствует наибольшей мультиплетности и наибольшему  $L$  при заданном  $2S + 1$ . Учет спин-орбитального взаимодействия приводит к тонкой структуре электронного спектра, каждый терм расщепляется на несколько подуровней, обозначенных  $^{2S+1}L_J$ , где  $J$  – квантовое число, определяющее полный момент,  $|L-S| \leq J \leq L+S$ . Интервал между подуровнями для  $3d$ -электронов порядка  $10^{-2}$  эВ [18].

Оператор  $V_K$  учитывает действие статического электрического поля на  $3d$ -электроны, создаваемого окружающими примесный центр анионами основной решетки. Величина этого поля зависит от расстояния между примесным ионами и анионами, числа анионов вокруг примесного иона и от симметрии в расположении анионов в кристалле. В теории кристаллического поля предполагается, что заряд аниона сосредоточен в его центре.

В кубических кристаллах ион переходного металла располагается в центре октаэдра с шестью ионами в вершинах, либо тетраэдра с 4-мя анионами. Для  $3d$ -ионов надежно установлено, что при действии поля анионов энергия расщепления термов намного превышает их расщепление из-за спин-орбитального взаимодействия и может достигнуть нескольких эВ. Таким образом, при изучении спектров  $3d$ -ионов в кристаллах, следует прежде всего учитывать действие на катион кристаллического поля, приводящего к так называемому *внутрикристаллическому Штарк-эффекту*. Так как совокупность ионов вокруг примесного иона, лиганда, обладает определенной симметрией, уровни энергии, возникающие при Штарк-эффекте, обозначаются по неприводимым представлениям точечной группы лиганда. Следует отметить, что теория лигандов [19] является более совершенной теорией по сравнению с теорией кристаллического поля, так как учитывает пространственное распределение заряда вокруг аниона и примесного центра.

Приведем в качестве примера электронный спектр иона  $Cr^{3+}$  в кристаллической решетке  $Al_2O_3$ . Соединение  $Al_2O_3$  формируется в гексагональную плотноупакованную решетку (пространственная группа  $R\bar{3}\tilde{N}$ ) корунда. Ионы  $Al^{3+}$  располагаются в решетке в октаэдрическом окружении ионов  $O^{2-}$ . Ионы  $Cr^{3+}$  замещают ионы  $Al^{3+}$  и при введении  $Cr^{3+}$  в прозрачные кристаллы корунда создают в них розовую окраску. Окрашенный ионами  $Cr^{3+}$  кристалл – это рубин.

Спектр поглощения рубина исследовался неоднократно. Установлено, что его окраска определяется сравнительно широкими полосами поглощения в видимой области спектра с максимумами при  $\lambda=0,55$  мкм и  $0,42$  мкм. Кроме этих полос, в спектре рубина обнаружены две узкие и близко лежащие полосы  $R_1$  ( $0,6943$  мкм) и  $R_2$  ( $0,6928$  мкм). Для идентификации наблюдаемых полос и уровней энергии  $Cr^{3+}$  следует знать расположение термов свободного иона по энергии. В соответствии с правилом Хунда имеем следующую последовательность для  $3d^3$  электронов

$${}^4F, {}^4P, {}^2G, {}^2H, \quad (9.5.2)$$

где в соответствии с общепринятыми обозначениями квантовым числом  $L$  даются следующие наименования

0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 .....

S, P, D, F, G, H, I .....

Из последовательности термов (9.5.2) видно, что основному состоянию свободного иона соответствует терм  ${}^4F$ , остальные термы соответствуют возбужденному состоянию. В соответствии теории групп семикратно вырожденный терм  ${}^4F$  по орбитальному моменту  $L$  свободного иона в электрическом поле лиганда симметрии  $O_h$  расщепляется на три уровня  ${}^4A_{2g}$ ,  ${}^4T_{1g}$  и  ${}^4T_{2g}$  – один простой  $A_{2g}$  уровень и 2 трехкратно вырожденных уровня, четных по отношению к операции симметрии. Более подробное изложение нахождения характеров  $HP$  свободного иона и их разложения на характеры  $HP$  представлений группы  $O_h$  можно найти в книге [17]. Характеры  $HP$  – представлений свободного иона в поле сферической симметрии становятся приводимыми в электрическом поле лиганда. Сходным образом находится расщепление термов возбужденного состояния  $3d$ -электронов. В результате ряда теоретических и экспериментальных работ найден энергетический спектр иона  $Cr^{3+}$  в решетке  $Al_2O_3$  (рис. 9.11).

Основным состоянием иона является простой уровень  ${}^4A_{2g}$ . Трехкратно вырожденным уровням  ${}^4T_{1g}$  и  ${}^4T_{2g}$  соответствуют зеленая и фиолетовые полосы поглощения. Установлено также, что слабые и узкие  $R_1$  и  $R_2$  линии соответствуют уровню  ${}^2E_g$  с мультиплетностью 2. Появление этого уровня вызвано расщеплением терма  ${}^2G$  возбужденного состояния иона  $Cr^{3+}$ . В кристаллическом поле терм  ${}^2G$  расщепляется на следующие уровни  ${}^2A_{1g}$ ,  ${}^2E_g$ ,  ${}^2T_{1g}$  и  ${}^2T_{2g}$ . Следует сказать, что расщепление терма  ${}^2G$  настолько велико, что уровень  ${}^2E_g$  в энергетической шкале лежит ниже уровня  ${}^4T_{1g}$  [20]. В свою очередь уровень  ${}^2E_g$  расщепляется на два подуровня, из-за некоторого растяжения октаэдра вдоль оси  $C_3$  в гексагональной решетке  $Al_2O_3$ .

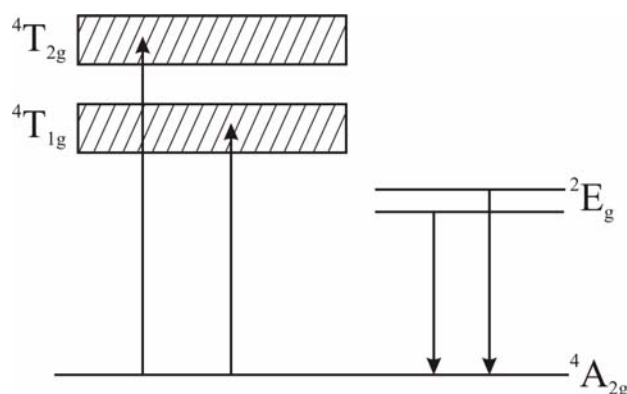
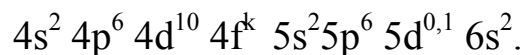


Рис. 9.11. Электронный спектр ионов  $Cr^{3+}$  в кристаллической решетке  $Al_2O_3$ . Стрелками показаны оптические переходы  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  и  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ , приводящие к появлению зеленой и фиолетовой полос поглощения. Переход  ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$  приводит к излучению узких  $R_1$  и  $R_2$  линий в рубине.

Схема уровней объясняет электронный спектр поглощения иона  $Cr^{3+}$  в рубине. По правилам отбора  $\Delta S=0$ , переходы  ${}^4A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  и  ${}^4T_{2g}$  частично разрешены, что приводит к появлению достаточно интенсивных зеленых и фиолетовых полос поглощения. В то же время оптический переход  ${}^4A_{1g} \rightarrow {}^2E_g$  запрещен по спину в электродипольном приближении, и сила осциллятора  $R_1$  и  $R_2$  полос очень мала. Следует также отметить сравнительно большую ширину зеленой и фиолетовой полосы, вызванную колебаниями ионов лиганда.

Уникальное расположение уровней энергии иона  $Cr^{3+}$  в рубине и характер оптических переходов между ними позволили Ч. Таунсу и А. Шавлову предложить рубин для создания лазера на твердом теле [21], и первый твердотельный лазер на рубине был создан Т. Мейманом [22] в 1960 г.

Редкоземельные металлы имеют близкие химические свойства и поэтому в периодической системе элементов помещаются в один квадрат. Всего насчитывается 15 редкоземельных элементов, группа лантана (лантаноиды) с порядковыми номерами от 57 до 71. Атомы редких земель на последних трех оболочках имеют следующую последовательность электронов



При введении  $P3$ -атомов в кристаллы неорганических соединений образуются растворы замещения с катионами кристалла и внешние  $5d^1 6s^2$  электроны формируют химическую связь с окружающими  $P3$ -атом анионами. Таким образом в кристаллах атомы превращаются в двух- или трехкратно положительно заряженные ионы.

Характерным для  $P3$ -ионов являются недостроенные  $4f^k$  оболочки (кроме иттербия  $Yb$  и лютеция  $Lu$ ) и  $k$  принимает значения от 0 ( $La$ ) до 13 ( $Tm$ ). Экспериментально обнаружено, что  $P3$ -ионы, будучи введенными в кристаллы, обладающие широкой областью прозрачности, образуют узкие полосы поглощения, спектральное положение которых ниже по частоте ширины запрещенной зоны кристалла-растворителя. Положение этих полос очень слабо зависит от выбора кристалла. Отсюда сделан вывод, что полосы поглощения связаны с возбуждением  $4f$ -электронов [23, 24] многоэлектронных  $P3$ -ионов.

Также как и для  $3d$ -электронов при расчете уровней энергии электронов  $P3$ -ионов следует исходить из уравнения Шредингера с гамильтонианом (9.5.1). Однако при вычислении собственных функций и собственных значений энергии  $4f$ -электронов учитывается, что энергия спин-орбитального взаимодействия для  $P3$ -ионов велика (порядка  $0,1 \div 1$  эВ), в то время как

внутрикристаллическое поле приводит к слабому расщеплению уровней свободного иона (рис. 9.12).

Причина последнего заключается в сильном экранировании  $4f^k$ - электронов электронами на внешних  $5s$  и  $5p$  оболочках. Экранирование в значительной степени ослабляет поле лигандов, действующее на  $4f$ -электроны.

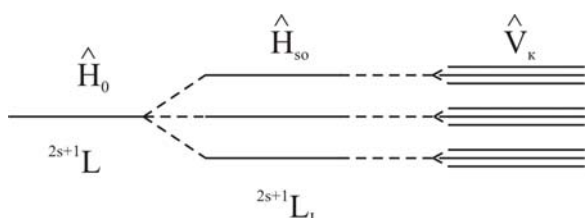


Рис. 9.12. Схема расщепления  $4f^k$  уровней  $R_3$ -ионов в кристаллах диэлектриках под действием спин-орбитального взаимодействия и внутрикристаллического поля лигандов

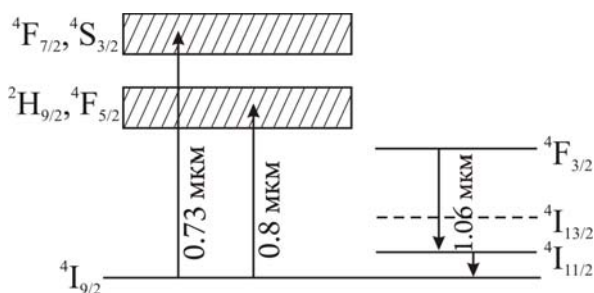


Рис. 9.13. Электронный спектр ионов  $Nd^{3+}$ , замещающих ионы иттрия в гранате  $Y_3Al_5O_{12}$ . Стрелками указаны оптические переходы, приводящие к поглощению и излучению света. Переход  $4I_{11/2} \rightarrow 4I_{9/2}$  безизлучательный

Таким образом электронный спектр  $4f$ -электронов в кристаллах можно трактовать как спектр свободного иона, уровни энергии которого имеют тонкую структуру, вызванную внутрикристаллическим Штарк-эффектом. Классификация уровней свободного иона определяется квантовыми числами  $S, L$  и  $J$ , где  $J$  – квантовое число полного момента, принимающего значение  $|L-S| \leq J \leq L + S$ . При оптических переходах в дипольном приближении разрешены переходы с  $\Delta S = 0$ ,  $\Delta L = \pm 1$ , и  $\Delta J = \pm 1, 0$ . Следует также отметить, что оптические переходы  $5s$  и  $5p$ -электронов происходят при больших энергиях, чем  $4f$ -электронов. Поэтому в ближней ИК и в видимой области наблюдаемые полосы поглощения соответствуют возбуждению  $4f^k$ -электронов. Как правило, эти же переходы запрещены в дипольном приближении, однако в приближении более высокого порядка (квадрупольные и др. переходы) разрешены.

Приведем в качестве примера электронный спектр ионов  $Nd^{3+}$  в иттриево-алюминиевом гранате  $Y_3Al_5O_{12}$  ( $YAG$ ). Ионы  $Nd^{3+}$  имеют ионный радиус  $1,13 \text{ \AA}$ , близкий к радиусу  $1,06 \text{ \AA}$  трехвалентного иона  $Y^{3+}$ , но значительно больший радиуса  $Al^{3+}$  ( $0,56 \text{ \AA}$ ), в связи с чем примесный ион  $Nd^{3+}$  замещает ионы  $Y^{3+}$  в решетке граната. Электронный спектр

$Nd^{3+}$ , содержащий незаполненную  $4f$ - оболочку, имеет основное состояние  ${}^4I_{9/2}(I \rightarrow L=6)$ .

При облучении кристалла светом образуется две сравнительно широкие полосы поглощения при  $\lambda=0,73$  и  $0,8$  мкм, разрешенные по спину ( $\Delta S = 0$ ). Обозначение уровней полос показано рис. 9.13. Но из-за отсутствия правил отбора по  $\Delta L$  и  $\Delta J$  переходы на основное состояние  ${}^4I_{9/2}$  запрещены. Тем не менее, время жизни этих уровней сравнительно мало из-за безизлучательных переходов ( $\tau \approx 10^{-7}$  с) и возбужденные состояния быстро релаксируют на уровень  ${}^4F_{3/2}$ . Переходы  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ,  ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  также запрещены, и время жизни  ${}^4F_{3/2}$  уровня  $2.3 \cdot 10^{-4}$  с. Однако при переходах электронов с уровня  ${}^4F_{3/2}$  на нижние уровни, эти уровни быстро опустошаются из-за излучения фононов, так как интервал между ними всего 5 мкм. Таким образом между уровнем  ${}^4F_{3/2}$  и  ${}^4I_{11/2}$  возникает инверсия населенности, что является условием генерации вынужденного излучения. Таким образом, гранат YAG с ионами  $Nd^{3+}$  применяется до настоящего времени как лучший твердотельный лазер с наименьшим порогом оптической накачки и с генерацией вынужденного излучения на длине волны  $\lambda = 1,06$  мкм.

Вторым направлением применения P3-ионов является исследование антистоксовой люминесценции с большим антистоксовым сдвигом (см. книгу [25] и ссылки в ней). P3-ионы вводятся в качестве примесных центров в различные кристаллы с большой шириной запрещенной зоны, окислы и фториды металлов. Богатый набор уровней P3-ионов позволяет использовать различные способы их возбуждения, в результате ступенчатых переходов излучения низких частот (двух фотонное поглощение, кооперативная люминесценция [26] и др.) и наблюдать люминесценцию при значительно больших частотах.

Приведем в качестве примера исследование AC фотолюминесценции в кристаллах  $SrF_2$  допированных ионами  $Er^{3+}$ . Ион эрбия имеет электронный спектр, представленный на рис. 9.14. Под действием света с длиной волны 970 нм  $4f$  электроны  $Er^{3+}$  испытывают двойной резонанс, в результате которого электроны переходят из основного состояния  ${}^4I_{15/2}$  на уровень  ${}^4I_{11/2}$  и с уровня  ${}^4I_{11/2}$  на уровень  ${}^4F_{7/2}$ . Вследствие такого двухступенчатого перехода, в ближней ИК- области возникает полоса поглощения с максимумом при 970 нм. Установлено, что населенность  ${}^4F_{7/2}$  уровня квадратично зависит от интенсивности возбуждающего излучения. Уровень  ${}^4F_{7/2}$  быстро опустошается из-за безизлучательного перехода на близлежащий уровень  ${}^4S_{3/2}$ . Люминесценция наблюдается в видимой области спектра при  $\lambda_m = 540$  нм в результате перехода  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ . Таким образом, налицо антистоксова люминесценция с большим антистоксовым сдвигом. Проведенный эксперимент указывает на

возможность использования двухступенчатых переходов в  $P3$ -ионах для изготовления счетчиков ИК-фотонов и преобразования невидимого теплового излучения в видимое.

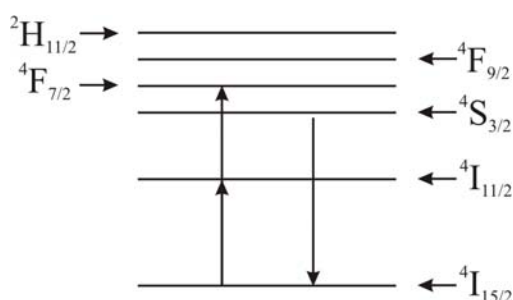


Рис. 9.14. Электронный спектр ионов эрбия  $Er^{3+}$  в кристаллах  $SrF_2$ . Стрелками показаны двухступенчатые оптические переходы  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ,  ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ , приводящие к поглощению ИК-света ( $\lambda=970$  нм) и оптический переход  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  с излучением видимого света ( $\lambda=540$  нм)

### Вопросы и задания к главе IX

1. Укажите атомы, которые могут быть использованы в качестве доноров и акцепторов в арсениде галлия. При подборе атомов учтите их радиусы.
2. Запишите уравнение для вычисления уровней энергии и волновых функций акцепторного центра.
3. Проведите расчет зависимости от температуры уровня Ферми в полупроводнике с акцепторными центрами. Постройте график зависимости  $E_F$  от  $T$ .
4. Дайте вывод формулы 9.3.5, показывающей сдвиг края собственной полосы поглощения вырожденного полупроводника с электронной проводимостью. Постройте на основании этой формулы частотную зависимость  $K(\omega, n)$  при заданной концентрации электронов  $n$ . Покажите, как изменится эта зависимость, если валентная зона состоит из подзон тяжелых и легких дырок.
5. С помощью формул, приведенных во II и VI главах для свободных электронов и формулы 9.3.5 рассчитайте частотный интервал, в котором возникает прозрачность вырожденного полупроводника  $n$ -типа. Расчет проведите при следующих параметрах электронного спектра –  $E_g = 3,5$  эВ,  $m_e = 0,25 m$ ,  $m_h = 0,5 m$  и при концентрации электронов  $n = 10^{20} \text{ см}^{-3}$  и температуре  $T = 300$  К.
6. Пусть доноры введены в часть полупроводника и граница между областью легированной донорами и областью свободной от них

прямолинейна. Покажите, что в приграничной области возникает потенциальный барьер, высота которого зависит от ширины запрещенного промежутка  $E_g$ . Найдите высоту потенциального барьера и покажите, что при малой концентрации донорных центров величина  $E_g$  сохраняется на всем протяжении полупроводника.

7. В модели конфигурационных координат и при параболической аппроксимации потенциальной энергии F-центра в основном и возбужденном состояниях выведите формулу, определяющую стоков сдвиг полосы излучения F-центра относительно полосы поглощения. Установите связь сдвига полосы излучения с полушириной полосы поглощения.

### **Литература к главе IX**

1. Маделунг О. Теория твердого тела / О. Маделунг. – М.: Наука, 1980. – 416 с.
2. Бассани Ф. Электронные состояния и оптические переходы в твердых телах / Ф. Бассани, Дж. Пастори Парравичини. – М.: Наука, 1982. – 391 с.
3. Блекмор Дж. Статистика электронов в полупроводниках / Дж. Блекмор. – М.: Мир, 1964. – 302 с.
4. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках / Ж. Панков. – М.: Мир, 1979. – 456 с.
5. Мосс Т. Полупроводниковая оптоэлектроника / Т. Мосс, Г. Баррел, Б. Эллис. – М.: Мир, 1976. – 431 с.
6. Burstein E. Anomalous optical absorption limit in InSb / E. Burstein // Phys.Rev. – 1954. – V. 93. – P. 632 – 640.
7. Moss T. S. Optical properties of semiconductors / T. S. Moss // Proc. Phys. Soc. – 1958. – V. B67. – P. 775 – 785.
8. Милославский В. К. Использование эффекта Бурштейна-Мосса для определения параметров энергетического спектра CdO / В. К. Милославский, О.И. Шкляревский // Физика и техника полупроводников. – 1971. – Т. 5, №5. – С. 926 – 930.
9. Miloslavsky V. K. The Burstein-Moss effect in polycrystalline ZnO films / V. K. Miloslavsky, P. S. Poqrebniak // Phys Stat. Sol. – 1972. – V. 51. – P. k94 – k96.
10. Мотт Н. Электронные процессы в ионных кристаллах / Н. Мотт, Р. Герни. – М.: ИИЛ, 1950. – 304 с.
11. Ландау Л. Д. Статистическая физика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М.: Наука, 1964. – 367 с.
12. Пекар С. И. Теория F-центров / С. И.Пекар // ЖЭТФ. – 1950. – Т. 20. – С. 510 – 517.

13. Huang K. Theory of light absorption and non-radiative transitions in F-centers / K. Huang, A. Rhys // Proc. Soc. – 1950. – V. A 204. – P. 406 – 414.
14. Стоунхэм А.С. Теория дефектов в твердых телах [в 2 т.]. – Т.1, 2 / А.С. Стоунхэм. – М.: Мир, 1978. – Т. 1, 569 с., Т. 2, 357 с.
15. Центры окраски в щелочно- галоидных кристаллах: [ сб. статей / перевод А. С. Хейнмана и К. Б. Толпыго]. – М.:ИИЛ, 1958. – 341 с.
16. Глобус М. Е. Неорганические сцинтилляторы. Новые и традиционные материалы / М. Е. Глобус, Б. В. Гринев. – Харьков: Акта, 2000. – 402 с.
17. Маррел Дж. Теория валентности / Дж. Маррел, С. Кеттл, Дж. Теддер. – М.: Мир, 1968. – 521 с.
18. Фриш С. Е. Оптические спектры атомов / С. Е. Фриш. – М.-Л.: ГИФМЛ, 1963. – 640 с.
19. Бальхаузен К. Введение в теорию лигандов / К. Бальхаузен. – М.:Мир, 1964. – 360 с.
20. Карлов Н. В. Лекции по квантовой электронике / Н. В. Карлов. – М.: Наука, 1988. – 335 с.
21. Schawlow A. L. Infrared and optical masers / A. L. Schawlow, C. H. Towns // Phys Rev. – 1958. – V. 112. – P. 1940 – 1945.
22. Maiman T. H. Stimulated optical radiation in ruby / T. H. Maiman // Nature. – 1960. – V. 187. – P. 493 – 498.
23. Каминский А. А. Физика и спектроскопия кристаллов / А. А. Каминский. – М.: Наука, 1986. – 272 с.
24. Kaplyanskii A. A. Spectroscopy of solids containing rare earth ions / A. A. Kaplyanskii, R. M. Macfarlane. – Amsterdam, 1987. – 439 с.
25. Чукова Ю. П. Антистоксова люминесценция и новые возможности ее применения / Ю. П. Чукова. – М.: Сов. Радио, 1980. – 193 с.
26. Овсянкин В. В. Кооперативная сенсibilизированная люминесценция в кристаллах, активированных редкоземельными элементами / В. В. Овсянкин, П. П. Феофилов // Письма в ЖЭТФ. – 1966. – Т. 4. – С. 471 – 474.

**ДЛЯ ЗАМЕТОК**

**ДЛЯ ЗАМЕТОК**

Навчальне видання

**Милославський Володимир Костянтинович**  
**Агєєв Леонід Опанасович**

## **СПЕКТРОСКОПІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА**

Навчальне видання для студентів старших курсів,  
аспірантів та наукових працівників

(Рос. мовою)

Коректор *І. Ю. Агаркова*  
Комп'ютерне верстання *О. О. Літвінова*  
Макет обкладинки *О. В. Будник*

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 14,87. Тираж 200 пр. Зам. № 30/12

Видавець і виготовлювач  
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,  
61022, м. Харків, пл. Свободи, 4.  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3367 від 13.01.2009

Видавництво ХНУ імені В. Н. Каразіна  
Тел. 705-24-32