

Оптика твердого тела и наноструктур



Тимошенко Виктор Юрьевич

*Московский Государственный Университет
им. М. В. Ломоносова, Физический факультет
Кафедра ФНТиСП*

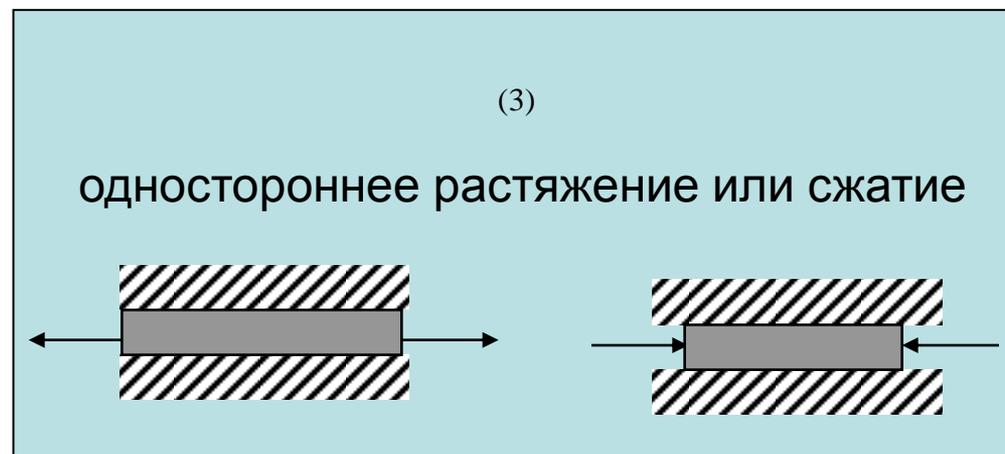
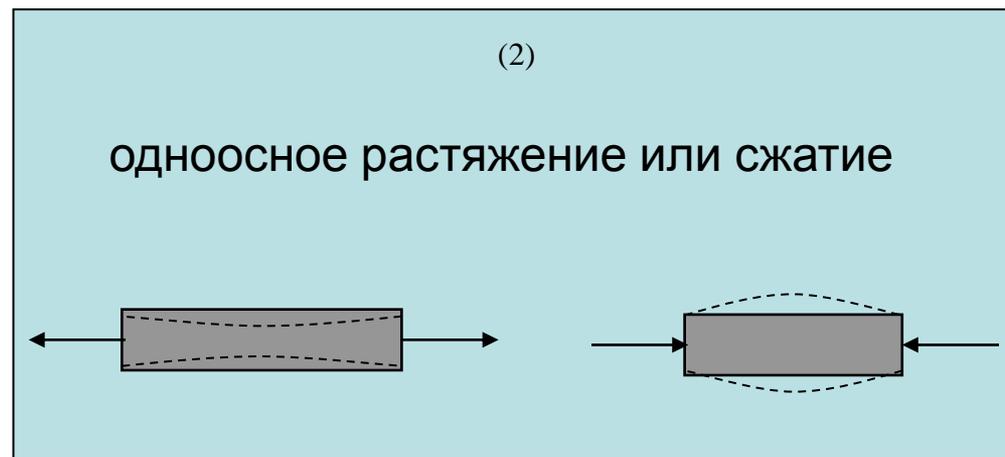
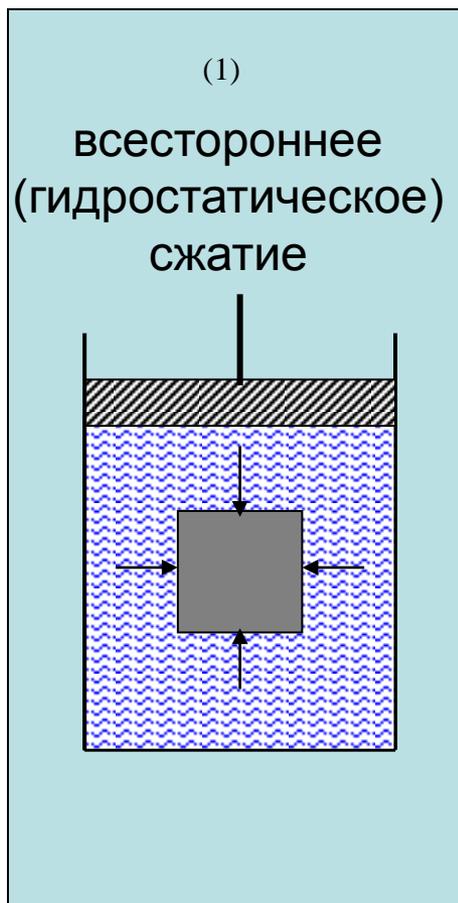
Лекция 6. Влияние внешних воздействий на оптические свойства твердых тел

- Изменение энергетического спектра кристалла при деформации. Деформационный потенциал. Фазовый переход Мотта при деформации.
- Влияние нагрева. Свойства полупроводников в расплавленном состоянии.
- Полупроводник в электрическом поле, туннелирование, эффекты Зиннера и Франца-Келдыша. Электро- и фото-отражение.
- Влияние магнитного поля на энергетический спектр кристаллов. Уровни Ландау. Циклотронный резонанс. Магнито-осцилляционный эффект. Вращение плоскости поляризации.

Модификация оптических свойств полупроводников при физических воздействиях

Влияние давления

Основные способы деформации кристалла:



Влияние давления

При произвольной деформации, вызываемой давлением P , происходит изменение расстояния между атомами в решетке кристалла.

Такое смещение, которое, вообще говоря, различно для разных направлений в кристалле приводит к смещению энергии каждого i – го экстремума энергетических зон и в 1-м приближении может быть описано следующим выражением:

$$\Delta E_i = C_{ij} P_j$$

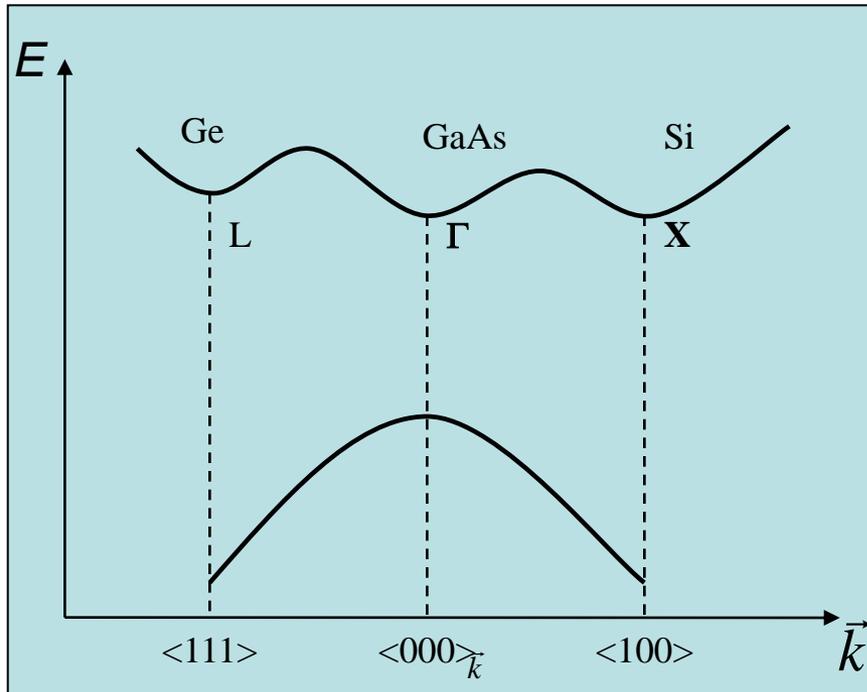
где C_{ij} – деформационный потенциал, P_j ($j=x,y,z$) – механическое напряжение

Рассмотрим вначале случай **гидростатического сжатия**.

Изменение запрещенной зоны E_g зависит от того, в какой точке зоны Бриллюэна имеет место минимальный зазор между дисперсионными кривыми для дырок и электронов.

Оказывается, что для полупроводников с кубической решеткой величины C_{ij} близки для различных материалов и определяются лишь тем, для какой i -й точки они рассматриваются.

Влияние гидростатического сжатия



Запрещенная зона для прямозонных полупроводников, например, GaAs, InP, CdTe и др., соответствует Γ -точке. Для непрямозонных Si и GaP – точке X, для Ge – L-точке

Энергетические зазоры в точках Γ и L всегда возрастают, в точке X сокращаются.

При достаточно больших давлениях точка X может опуститься ниже точки Γ .

Точка	Направление \vec{k}	$C_i = \frac{\partial E_g}{\partial P} = \frac{\partial (E_C - E_V)}{\partial P}$ (10^{-11} эВ/Па)
Γ	$\langle 000 \rangle$	12
X	$\langle 100 \rangle$	-1.5
L	$\langle 111 \rangle$	5

В InP положение экстремумов зоны проводимости в точках X и Γ уравнивается при $P_{крит} = 40$ кбар = $4 \cdot 10^4$ атм = $4 \cdot 10^9$ Па.

При $P > P_{крит}$ непрямозонный (в нормальных условиях) полупроводник становится прямозонным.

Влияние гидростатического сжатия

Для **c-Si** при некотором давлении P_m энергетический зазор между валентной зоной и зоной проводимости исчезает, что означает фазовый переход полупроводник-металл (**фазовый переход Мотта**)

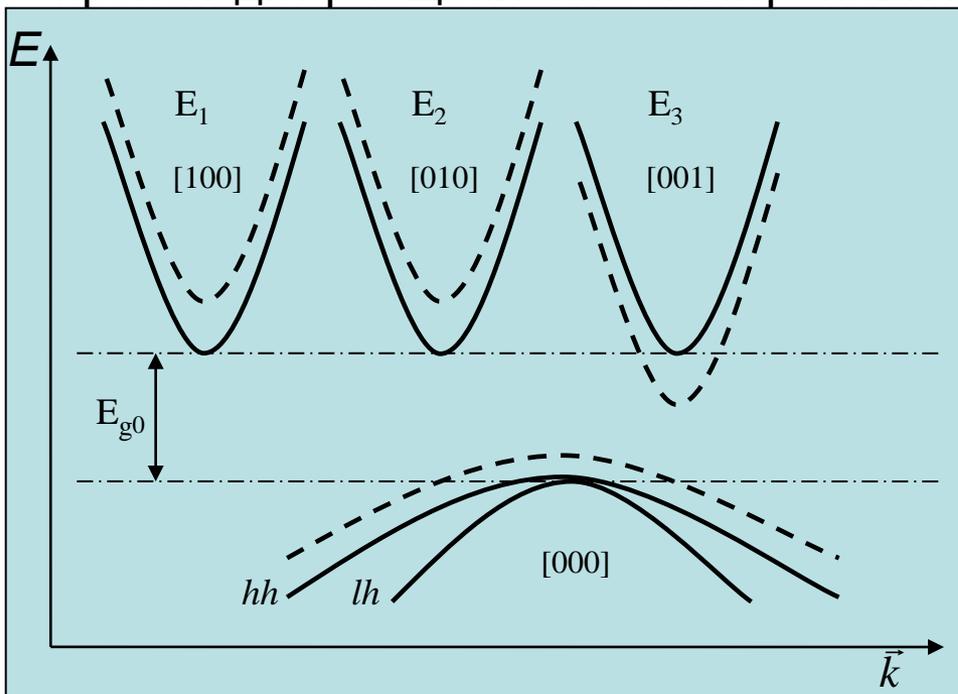
$$P_m = \frac{E_{g0}}{C_X} = \frac{1}{1.5 \cdot 10^{-11}} \approx 6 \cdot 10^9 \text{ Па} \approx 60 \text{ кбар} = 6 \cdot 10^4 \text{ атм.}$$

Микроскопической причиной такого фазового перехода является уменьшение расстояния между атомами в решетке кристалла. Заметим, что в случае фазового перехода Мотта в системе экситонов также определяющим является зависимость от расстояния между частицами.

Давление, изменяющее дисперсионные зависимости для электронов и дырок, меняет также абсолютные энергии мелких примесей и экситонов, связанных с соответствующими зонами и долинами. При этом, поскольку данные энергетические уровни смещаются вместе с краями соответствующей зоны, то существенного изменения энергии ионизации экситонов и примесей не происходит. С другой стороны, при смене точки абсолютного минимума с X на Γ изменение энергий ионизации будет происходить вследствие изменения эффективной массы носителей заряда.

Влияние одноосного сжатия (растяжения)

Могут возникать более существенные изменения симметрии кристалла, чем при гидростатическом сжатии. В результате, при одноосной деформации происходит расщепление электронных и дырочных уровней энергии.



Рассмотрим в качестве примера c-Si, зона проводимости которого имеет 6 эквивалентных долин. При одноосном сжатии вдоль направления [001] соответствующий минимум зоны проводимости E_3 смещается вниз, а E_1 и E_2 – вверх по шкале энергий, ибо вдоль направлений [100] и [010] имеет место растяжение.



Следовательно, для c-Si при любом виде одноосной деформации значение E_g уменьшается, и при достаточно больших P возможен *фазовый переход Мотта*.

При этом кардинально изменяются оптические свойства. Так, для c-Si коэффициент отражения в видимой и ИК области возрастает с 30-35% до 80%, а коэффициент поглощения в широком спектральном интервале проявляет зависимость, характерную для модели Друде.

Влияние нагрева

Зависимость ширины запрещенной зоны от температуры

Увеличение температуры кристалла ведёт к его расширению и, следовательно, к смещению краёв энергетических зон. У большинства полупроводников ширина запрещённой зоны E_g уменьшается с ростом T , причём при $T > T_D$, где T_D – температура Дебая, эта зависимость – линейная.

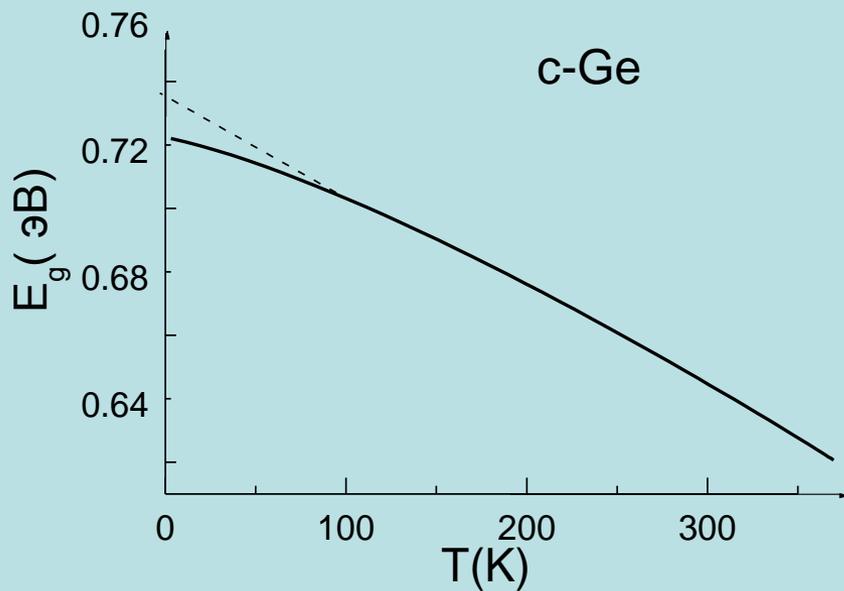
Существует следующая эмпирическая формула, описывающая зависимость $E_g(T)$ в широком интервале температур:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{AT^2}{T + B}$$

где $E_g(0)$ – это величина E_g при $T=0$, а A и B – константы.

<i>Полупроводник</i>	<i>$E_g(0)$ (эВ)</i>	<i>$A \cdot 10^{-4}$ (эВ/К)</i>	<i>B (К)</i>
Ge	0.7412	4.56	210
Si	1.1557	7.02	1108
GaAs	1.5216	8.81	572

Зависимость ширины запрещенной зоны от температуры



Подобную зависимость имеют большинство полупроводников групп AIV, AIIIV, а также ряд полупроводников AIIIVI, например, CdTe, ZnS, ZnO, CdS.

При изменении T происходит сдвиг края оптического поглощения.

Для прямых разрешённых переходов с понижением T происходит сдвиг края α в сторону больших $h\nu$: $\alpha(h\nu) \propto \sqrt{h\nu - E_g(T)}$

Для непрямозонных полупроводников температурная зависимость ещё более чувствительна к изменению температуры вследствие участия процессов с поглощением фононов: $\alpha(h\nu) \sim [h\nu - E_g(T) \pm h\nu_{\text{phon}}]^2$

Аномальную температурную зависимость имеют некоторые полупроводники из группы AIIIV, а именно халькогениды свинца: PbS, PbSe, PbTe, которые являются прямозонными с минимальным зазором в точке L . Для этих полупроводников E_g возрастает с T .

Так, например, для PbS: $E_g(290\text{K}) = 0.41$ эВ, $E_g(77\text{K}) = 0.31$ эВ и $E_g(4\text{K}) = 0.29$ эВ. Это свойство PbS используется в фотодетекторах на его основе.

Влияние электрического поля

Электрическое поле влияет на энергию носителей заряда в полупроводнике, что сказывается на вероятности и спектре оптического поглощения. Пусть тонкий с толщиной $d \ll L_{\text{экp}}$ образец полупроводникового кристалла находится в однородном электрическом поле с напряжённостью \vec{E} .

Потенциальная энергия носителя заряда (электрона или дырки) будет изменяться по закону:

$$U(\vec{r}) = U_0(\vec{r}) + q\vec{E}\vec{r}$$

где $U_0(\vec{r})$ - периодическая с периодом решетки функция, соответствующая потенциальной энергии в случае $\vec{E} = 0$.

Если $q\vec{E}\vec{r}$ изменяется с координатой значительно медленнее, чем $U_0(\vec{r})$, То собственные значения энергии носителя имеют вид:

$$E(\vec{k}) = E_0(\vec{k}) + q\vec{E}\vec{r}$$

где $E_0(\vec{k})$ - зависимость энергии носителя заряда от волнового вектора (дисперсионная кривая) в отсутствие электрического поля.

Таким образом, в электрическом поле дисперсионные зависимости энергии носителей заряда зависят также от их координат.

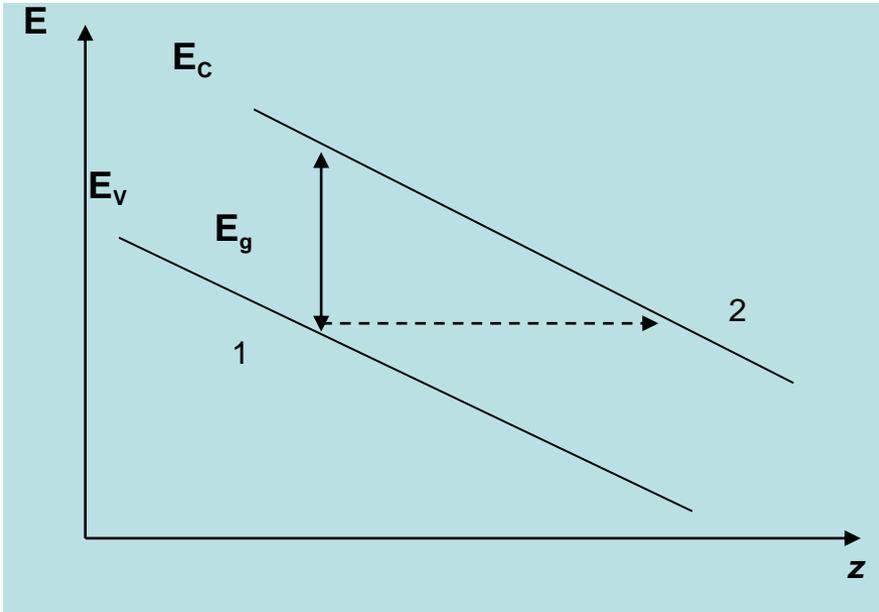
Влияние электрического поля

Пусть электрическое поле направлено по z . Тогда для электронов ($q = -e$) потенциальная энергия имеет вид:

$$E(\vec{k}) = E_0(\vec{k}) - eEz$$

Следовательно, энергетические зоны, не меняясь в k -пространстве, претерпевают наклон вдоль координаты z :

Для полупроводника в электрическом поле *отсутствует запрещённая зона* энергий в привычном смысле этого понятия, и носитель заряда *может туннелировать* из валентной зоны в зону проводимости.



Вероятность туннелирования $1 \rightarrow 2$ зависит от ширины $\Delta z = \frac{E_g}{eE}$ и высоты E_g *треугольного потенциального барьера*:

$$W = W_0 \exp(-E_0/E)$$

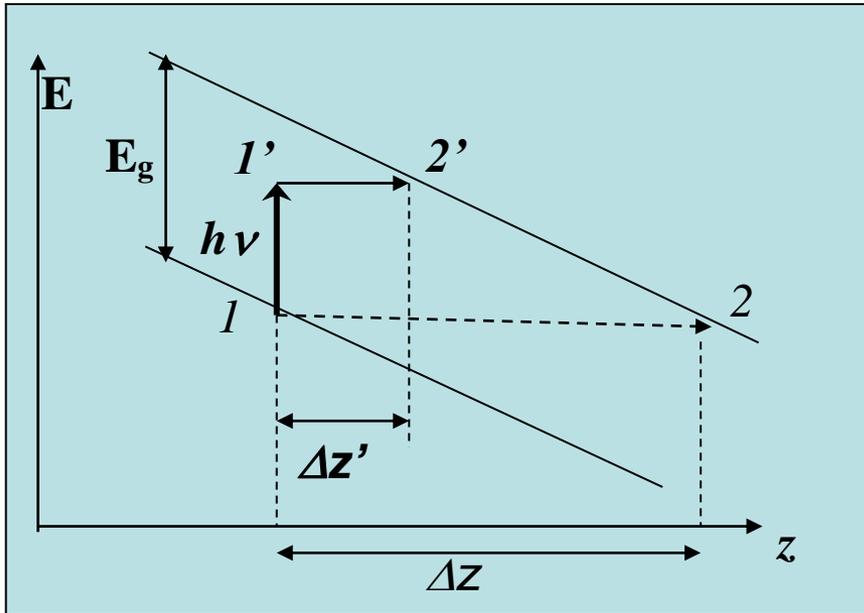
где $E_0 = \frac{(8m_r^*)^{1/2} E_g^{3/2}}{3e\hbar}$, m_r^* - *приведенная эффективная масса*.

При $E_g = 1 \text{ эВ}$, $m_r^* = 0.1m_0$; $E_0 = 10^7 \text{ В/см}$. В полях $E > 0.1E_0$ вероятность образования свободных электронов становится заметной.

Такой эффект наблюдается экспериментально и называется **эффектом Зинера**.

Влияние электрического поля

При поглощении кванта с $h\nu$ ширина барьера уменьшается до $\Delta z' = \frac{E_g - h\nu}{eE}$.



Изменение коэффициента поглощения света в полупроводнике во внешнем электрическом поле вследствие туннелирования электронов при поглощении фотонов называется **эффектом Франца-Келдыша**.

В случае $h\nu \rightarrow E_g$ вероятность туннелирования может сильно возрастать.

Для $h\nu \leq E_g$ справедливо следующее выражение

$$W \sim \exp \left[- \frac{(8m_r^*)^{1/2} (E_g - h\nu)^{3/2}}{3e\hbar E} \right]$$

Коэффициент поглощения для прямых переходов имеет вид:

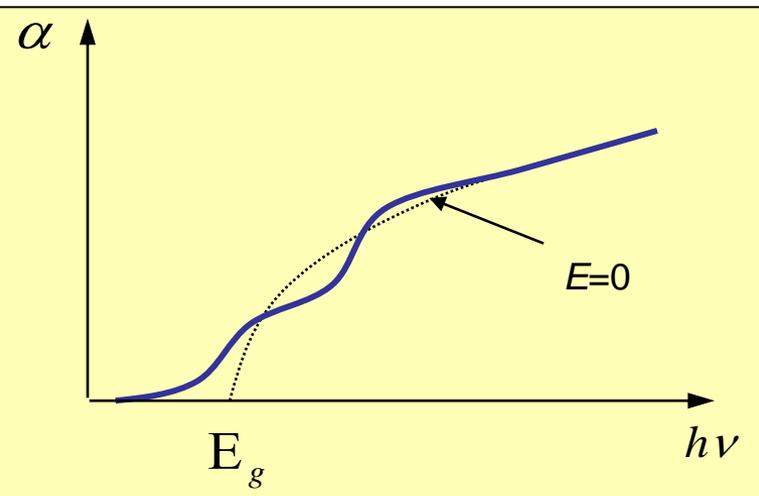
$$\alpha(h\nu, E) \approx \frac{AE_r^{3/2}}{\nu(E_g - h\nu)} \exp \left[- \frac{3}{4} \left(\frac{E_g - h\nu}{E_r} \right)^{3/2} \right]$$

где $E_r = \left(\frac{e^2 E^2 \hbar^2}{2m_r^*} \right)^{1/3}$

Формула справедлива для относительно слабых полей, где $E_r \ll E_g - h\nu$ и описывает эффект Франца-Келдыша, который обычно проявляется как сдвиг края поглощения полупроводников в электрических полях с $E \geq 1 \text{ кВ/см}$.

Влияние электрического поля: модуляционная спектроскопия

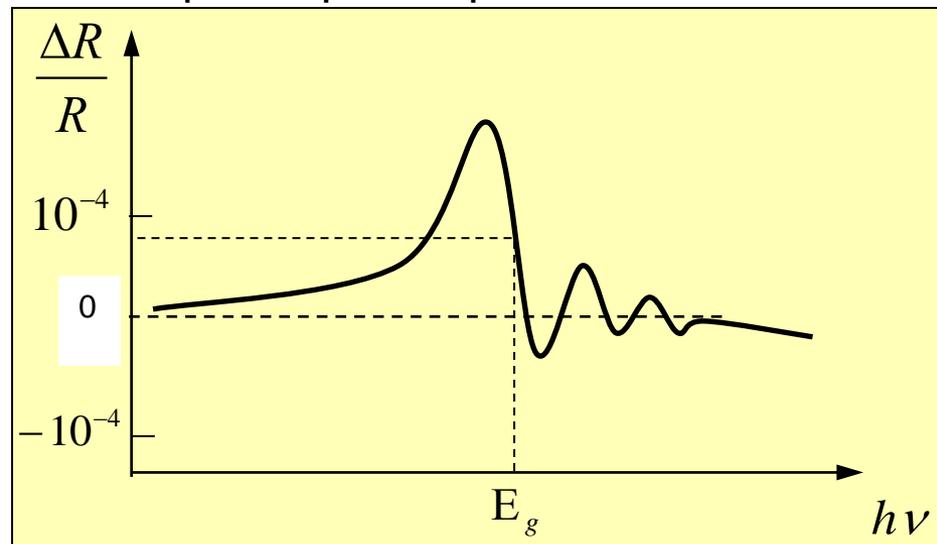
Эффект Франца-Келдыша приводит к модуляции спектра коэффициента отражения. Например, для прямого разрешенного перехода спектр имеет вид:



Видно, что для $h\nu > E_g$ величина $\alpha(h\nu)$ осциллирует.

Это, так называемые, осцилляции Франца-Келдыша, которые обычно наблюдаются в спектрах электро- и фотоотражения

При фотоотражении модулируется поверхностное электрическое поле. Так как R – функция комплексного показателя преломления $\tilde{n} = n + ik$, а $\alpha = 2\omega k/c$, то модуляция α сопровождается модуляцией коэффициента отражения: $\Delta\alpha \propto \Delta k \propto \Delta R$



По данным модуляционной спектроскопии можно находить не только значения E_g и других критических точек в зоне Бриллюэна, но и величину напряженности электрического поля в приповерхностной области полупроводника

Модификация оптических свойств полупроводников при физических воздействиях

Влияние магнитного поля

Изменение энергетического спектра носителей заряда в магнитном поле

Квантово-механическое решение задачи о движении электрона в полупроводнике во внешнем магнитном поле \mathbf{B} , направленном вдоль оси \mathbf{z} , приводит к следующему виду дисперсионной зависимости:

$$E_n^\pm = E_c + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_e^*} \pm \frac{1}{2} \beta g B + \hbar \omega_{ce} \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad n=0,1,2,3,\dots$$

где k_z – проекция волнового вектора электрона на направление магнитного поля, магнетон Бора, g – фактор Ланде, $\omega_{ce} = \frac{Be}{m_e^*}$ циклотронная частота для электрона.

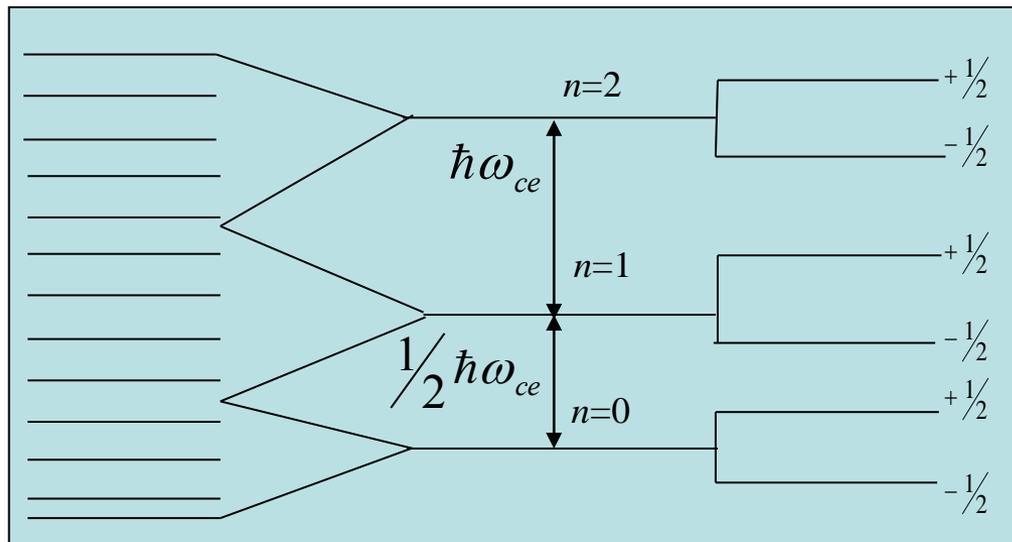
$$\beta = \frac{e\hbar}{2m_0}$$

Аналогичное выражение справедливо для , в частности, для дырок, циклотронная частота которых равна $\omega_{ch} = \frac{Be}{m_h^*}$.

Происходит перестройка энергетического спектра полупроводника вследствие квантование энергии носителя заряда при движении в плоскости, перпендикулярной направлению поля, а также появляются подуровни с энергией спинового магнитного момента. Говорят, что происходит перестройка электронного спектра в **систему уровней Ландау**.

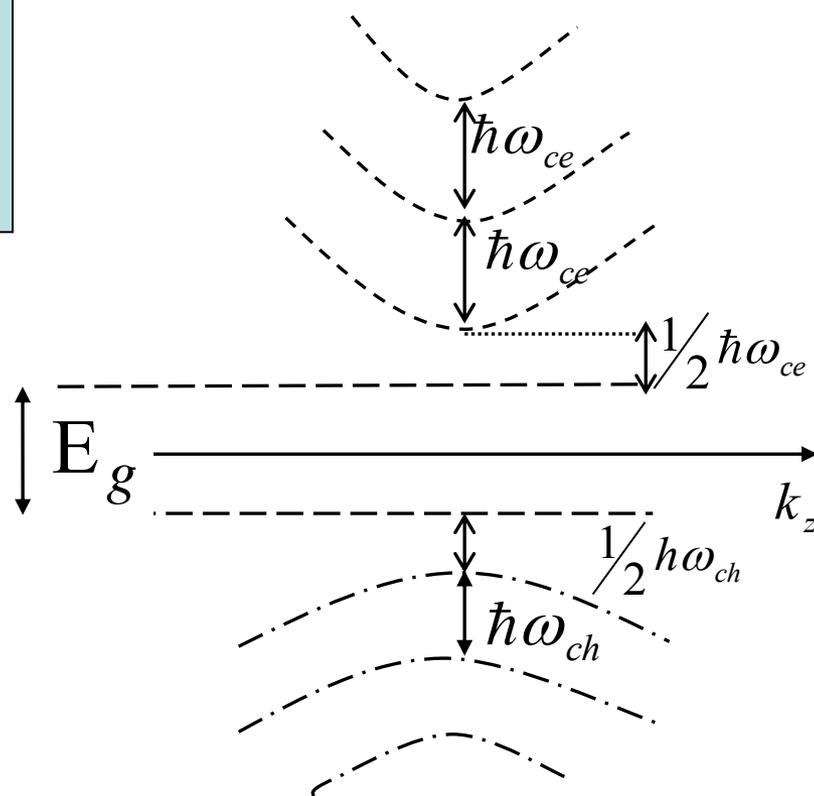
Влияние магнитного поля на энергетический спектр носителей заряда

Пренебрегая движением носителей в направлении z , энергетический спектр превращается в «лестницу Ландау»:



При классическом решении задачи о движении заряда под действием силы Лоренца: а) отсутствует нулевая энергия, б) движение по циклотронной орбите должно сопровождаться потерей энергии (излучением), в) отсутствует спиновое расщепление уровней энергии. Квантово-механическое рассмотрение является более полным и правильным, т.к. хорошо согласуется с экспериментом.

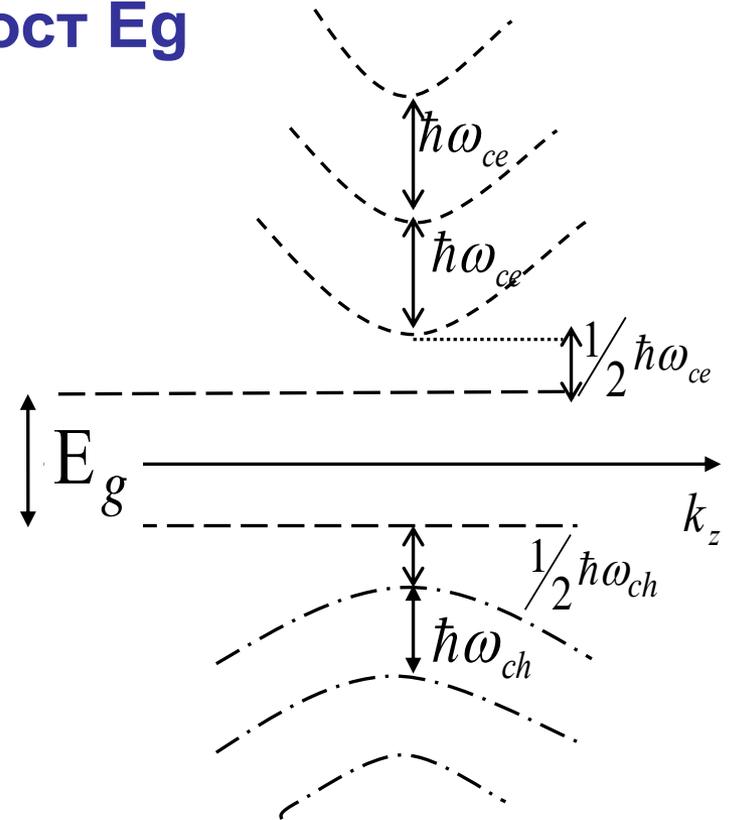
При учете свободного движения носителя заряда по направлению магнитного поля, пренебрегая спиновым расщеплением, картина дисперсионных зависимостей выглядит, как показано на рисунке ниже:



Циклотронный резонанс и рост E_g

Правила отбора для переходов между электронными или дырочными уровнями Ландау задаются условием: $\Delta n = \pm 1$

Данное условие соответствует, так называемому, **циклотронному резонансу**, который хорошо известен из классического рассмотрения. В магнитных полях с индукцией $B < 1$ Тл циклотронная частота соответствует СВЧ диапазону электромагнитных волн. Однако, в импульсных магнитных полях с $B \sim 100$ Тл циклотронный резонанс приводит к поглощению излучения в ИК области спектра.



Одним из главных эффектов действия магнитного поля на полупроводник является **увеличение ширины его запрещенной зоны**, что проявляется в сдвиге края межзонного поглощения в сторону больших энергий на величину:

$$\Delta E_g = \frac{1}{2} \hbar\omega_{ce} + \frac{1}{2} \hbar\omega_{ch} = \frac{1}{2} \hbar Be \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_n^*} \right) = \frac{Be\hbar}{2m_r^*}$$

Увеличение ширины запрещенной зоны пропорционально величине поля и обратно пропорционально приведенной массе носителей заряда.

Эффект магнитопоглощения

В магнитном поле спектр поглощения представляет собой «размытый» линейчатый спектр, как показано на рисунке на примере GaAs:

Это **эффект магнито-поглощения** или **магнито-осцилляционный эффект**, для наблюдения которого необходимо условие:

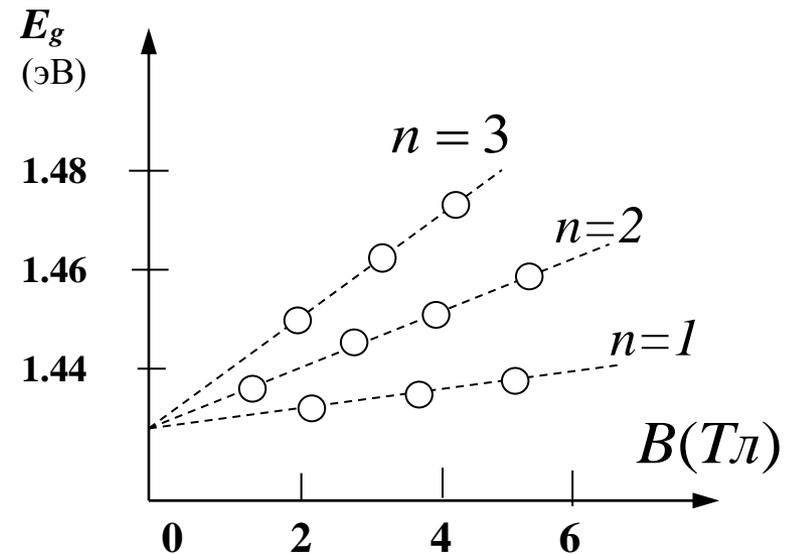
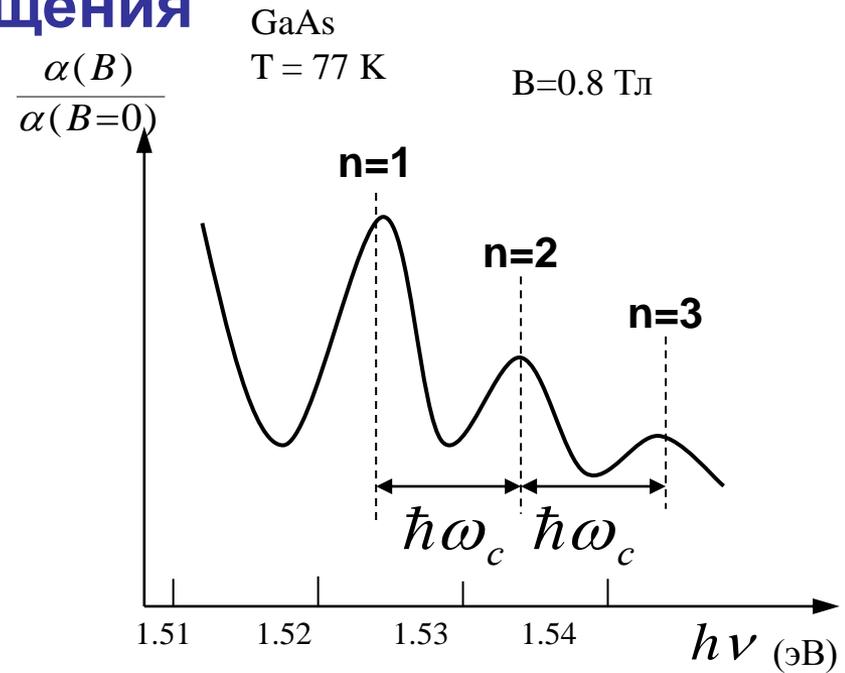
$$\hbar\omega_c \gg kT$$

то есть нужны низкие температуры **T** или высокие поля **B**.

Эффект магнито-поглощения легче наблюдать для прямых переходов.

По зависимости положения *n*-го максимума от **B** можно с высокой точностью **определять ширину запрещенной зоны** для многих полупроводников, как показано на рисунке для c-GaAs при T=300 К.

Существенным достоинством обсуждаемого метода определения **E_g** является то, что в сильных полях точные измерения возможны даже при повышенных температурах.



Влияние магнитного поля на плотность состояний

Существенным достоинством обсуждаемого метода определения ширины запрещенной зоны является то, что в сильных полях точные измерения возможны даже при повышенных температурах.

Полупроводник	E_g (эВ) T=300 К
GaAs	1.43
Si	1.12
Ge	0.803

Таким образом, влияние магнитного поля на поглощение света при сводится к **сдвигу края поглощения в высоко-энергетическую сторону** (из-за увеличения E_g) и **магнито-осцилляционному эффекту**. Оба этих эффекта являются результатом квантования уровней энергии носителя заряда при движении в плоскости, перпендикулярной вектору \mathbf{B} , что, по-существу, означает изменение плотности состояний. Действительно данная величина для электронов в магнитном поле принимает вид:

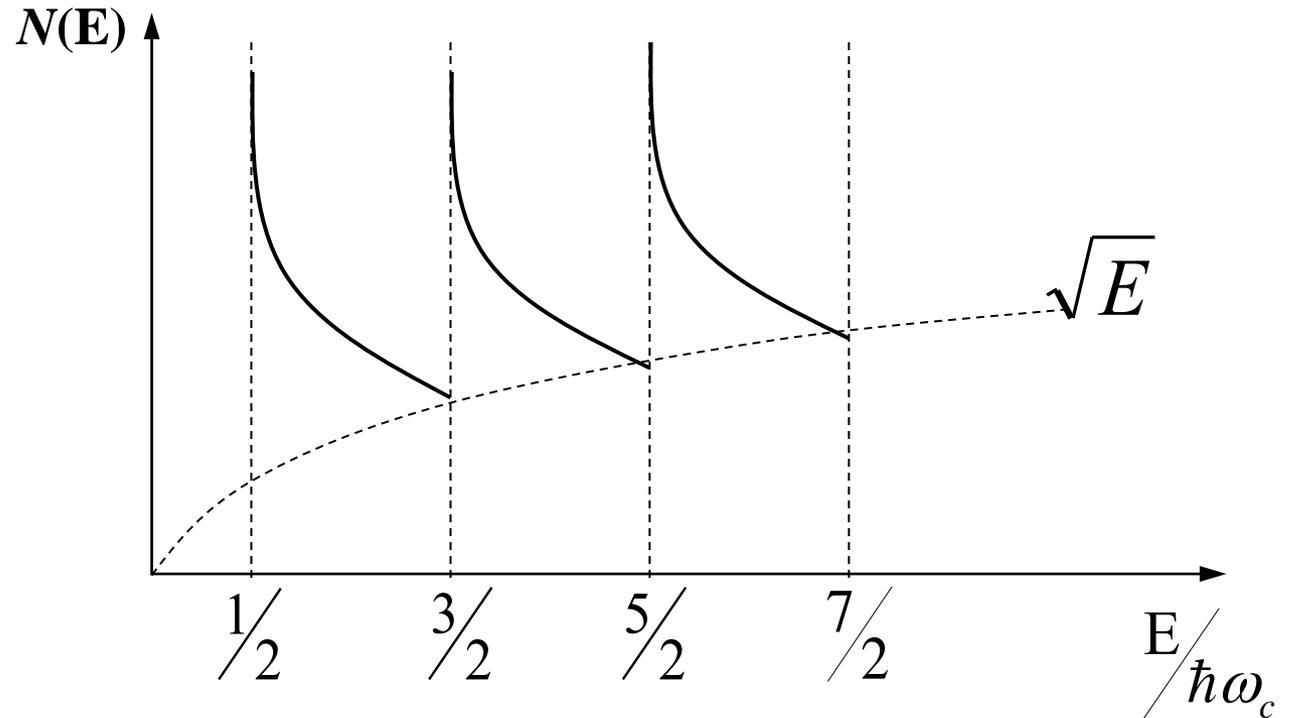
$$N(E) = \frac{eBV \sqrt{2m_e^*}}{4\pi^2 \hbar^2} \sum_n \frac{1}{\sqrt{E - (n + 1/2)\hbar\omega_c}}$$

Вместо характерной в отсутствие поля зависимости типа $N \propto \sqrt{E}$ появилась

зависимость вида $N \propto \frac{1}{\sqrt{E}}$, что означает переход от 3D к 1D размерности !

Влияние магнитного поля на плотность состояний

Таким образом, влияние магнитного поля на поглощение света на плотность состояний имеет вид:



Такое изменение $N(E)$ свидетельствует о **понижении размерности электронной подсистемы полупроводника в магнитном поле с 3D к 1D**. Понять данный эффект можно, если учесть, что для носителей заряда свободное движение возможно только в направлении магнитного поля, тогда как в перпендикулярной ему плоскости оно квантовано.

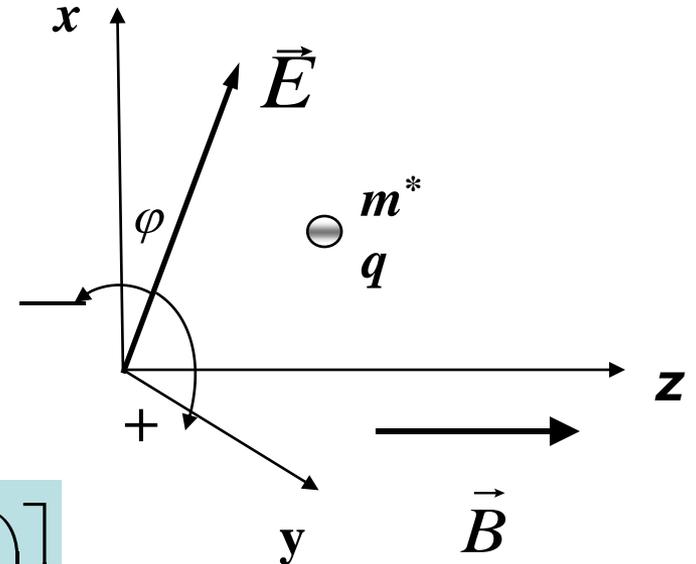
Влияние магнитного поля

Внутризонное поглощение и вращение плоскости поляризации

Влияние магнитного поля на внутризонные оптические переходы удобно рассматривать, используя квазиклассический подход (модель Друде-Лоренца)

Пусть магнитное поле с индукцией B направлено по оси z , а падающая на полупроводник в направлении оси z плоская электромагнитная волна, поляризована по кругу. Представим напряженность электрического поля E световой волны в виде:

$$\vec{E}_{\pm} = \vec{E}_0 \exp(\pm i\varphi) = \vec{E}_0 \exp\left[\pm i\omega\left(t - \frac{\tilde{n}_{\pm}z}{c}\right)\right]$$



знаки “+” и “-” соответствуют правой и левой поляризации света.

$$\tilde{n}_{\pm} = n_{\pm} + i\kappa_{\pm}$$

Влияние магнитного поля

Внутризонное поглощение и вращение плоскости поляризации

Уравнения движения носителя с зарядом q ($q=\pm e$) и массой m^* в электрическом поле с напряженностью \mathbf{E} и в магнитном с индукцией \mathbf{B} можно записать в виде:

$$\begin{cases} m^* \frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{m^*}{\tau} \frac{dx}{dt} = qE_0 \exp\left(-\frac{\omega \kappa_{\pm} z}{c}\right) \cos\left[\omega\left(t - \frac{n_{\pm} z}{c}\right)\right] + qB \frac{dy}{dt} \\ m^* \frac{d^2 y}{dt^2} + \frac{m^*}{\tau} \frac{dy}{dt} = \pm qE_0 \exp\left(-\frac{\omega \kappa_{\pm} z}{c}\right) \sin\left[\omega\left(t - \frac{n_{\pm} z}{c}\right)\right] - qB \frac{dx}{dt} \end{cases}$$

где $\tilde{n}_{\pm} = n_{\pm} + i\kappa_{\pm}$

Умножим второе уравнение системы на i и введем (комплексную амплитуду).

$$\tilde{S} = x + iy$$

Тогда получим:

$$\tilde{S} = \frac{qE_0}{m} \frac{\exp\left[\pm i\omega\left(t - \frac{z\tilde{n}_{\pm}}{c}\right)\right]}{-\omega^2 \pm i\omega\tau^{-1} \pm \omega\omega_c}$$

где $\omega_c = \frac{eB}{m^*}$ циклотронная частота.

Влияние магнитного поля

Внутризонное поглощение и вращение плоскости поляризации

Далее введём комплексную поляризацию среды

$$\tilde{P} = qN\tilde{S}$$

где N – концентрация носителей заряда, и получим:

$$\tilde{n}^2 = \tilde{\varepsilon} \approx \varepsilon(0) + \frac{\tilde{P}}{\varepsilon_0 E_0}$$

$\varepsilon(0) \equiv \varepsilon(B=0)$ учитывает прочие процессы например, взаимодействие света с колебаниями решётки.

$$\tilde{n}_{\pm}^2 = \varepsilon(0) - \frac{Nq^2}{\varepsilon_0 \omega m^* (\omega \mp i\tau^{-1} \mp \omega_c)}$$

$$\tilde{n}_{\pm}^2 = n_{\pm}^2 - \kappa_{\pm}^2 + 2in_{\pm}\kappa_{\pm}$$

$$\tilde{\varepsilon}_{\pm} = \varepsilon'_{\pm} + i\varepsilon''_{\pm}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon'_{\pm} = n_{\pm}^2 - \kappa_{\pm}^2 = \varepsilon'(0) - \frac{Nq^2(\omega \mp \omega_c)}{\varepsilon_0 m^* \omega [(\omega \mp \omega_c)^2 + \tau^{-2}]} = \varepsilon'(0) - \frac{\omega_p^2(\omega \mp \omega_c)}{\omega [(\omega \mp \omega_c)^2 + \tau^{-2}]} \\ \varepsilon''_{\pm} = 2n_{\pm}\kappa_{\pm} = \varepsilon''(0) \pm \frac{Nq^2}{\varepsilon_0 m^* \omega \tau [(\omega \mp \omega_c)^2 + \tau^{-2}]} = \varepsilon''(0) \pm \frac{\omega_p^2}{\omega \tau [(\omega \mp \omega_c)^2 + \tau^{-2}]} \end{array} \right.$$

Если n_{\pm} изменяется с частотой света слабо, а $\varepsilon''(0) \approx 0$, то κ_{\pm} имеет резонансную особенность при $\omega = \omega_c$. Это – циклотронный резонанс, обсуждавшийся ранее.

Влияние магнитного поля

Внутризонное поглощение и вращение плоскости поляризации

Кроме того, в магнитном показател преломления зависит от направления круговой поляризации:

$$n_{\pm} = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\varepsilon'_{\pm} + \sqrt{\varepsilon'_{\pm}{}^2 + \varepsilon''_{\pm}{}^2} \right)}$$

$$\begin{cases} \varepsilon'_{\pm} = \varepsilon'(0) - \frac{\omega_p^2 (\omega \pm \omega_c)}{\omega [(\omega \pm \omega_c)^2 + \tau^{-2}]} \\ \varepsilon''_{\pm} = \varepsilon''(0) \pm \frac{\omega_p^2}{\omega \tau [(\omega \pm \omega_c)^2 + \tau^{-2}]} \end{cases}$$

Следовательно в магнитном поле показатель преломления различается для право- и левоциркулярно-поляризованного света. Из-за такого различия будет происходить **поворот плоскости поляризации линейно-поляризованного света – эффект Фарадея**.

Величина угла поворота плоскости поляризации для образца толщиной d дается следующим выражением:

$$\theta = \Delta n d \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega d}{c} (n_- - n_+) = \frac{Ne^3 B \lambda_0^2 d}{8\pi^2 c^3 \varepsilon_0 n(\lambda_0) m^*} \sim B \cdot N \cdot \lambda_0^2 \cdot d$$

Величина угла поворота плоскости поляризации пропорциональна индукции магнитного поля, концентрации носителей заряда, толщине образца и квадрату длины волны света.

Квадратичная зависимость от λ_0 имеет то же происхождение, что и зависимость для коэффициента поглощения на свободных носителях заряда

Контрольные вопросы к Лекции 6:

- Какие существуют виды деформации?
- Что такое деформационный потенциал?
- Что такое фазовый переход Мотта при деформации?
- Как влияет нагрев на величину запрещенной зоны полупроводников?
- Как изменяется зонная структура полупроводников в электрическом поле?
- В чем заключаются эффекты Зинера и Франца-Келдыша и где они применяются?
- Что такое уровни Ландау?
- В чем заключается циклотронный резонанс?
- Что такое магнито-осцилляционный эффект и для чего он может быть использован?
- Почему происходит вращение плоскости поляризации света в полупроводниках в магнитном поле?