



Санкт-Петербургский
Государственный
Университе

Приоритетный
национальный проект
«ОБРАЗОВАНИЕ»



**Проект «Инновационная образовательная среда
в классическом университете»**

Пилотный проект № 22 «Разработка и внедрение
инновационной образовательной программы
«Прикладные математика и физика»»

Физический факультет

Кафедра Физики Твёрдого Тела

В.Ф. Агемян

ОСНОВЫ ФОТОНИКИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КРИСТАЛЛОВ И НАНОСТРУКТУР

Учебно-методическое пособие

Санкт-Петербург
2007

Агеян В.Ф. Основы фотоники полупроводниковых кристаллов и наноструктур. СПб.: КМЦ ФФ. — 133 с.: илл.

Рецензент: д.ф.м.н. Смирнов М.Б.

В учебно-методическом пособии рассмотрены строение электронных зон основных групп полупроводниковых кристаллов, взаимодействие света с кристаллами, экситонные эффекты, воздействие внешних полей, особенности оптических свойств низкоразмерных кристаллических структур, основные типы полупроводниковых устройств, применяемых в оптоэлектронике.

Пособие предназначено для студентов 5–7-го курсов, аспирантов, соискателей и других обучающихся в области физики твердого тела, физики полупроводников и полупроводниковых наноструктур.

ВВЕДЕНИЕ

ОПТИЧЕСКИЕ методы исследования кристаллов на протяжении многих десятилетий дают важнейшую информацию о структуре кристаллов, системе их электронных уровней, о колебательных состояниях и т. д.. В частности, исследование люминесценции позволяет изучать механизмы энергетической и спиновой релаксации электронных возбуждений, взаимодействие электронов с фононами и другие свойства в процессе перехода кристалла из неравновесного возбужденного состояния в равновесное. Оптическая спектроскопия позволяет изучать как фундаментальные свойства кристаллов, так и свойства конкретного кристалла или сложной кристаллической структуры. Возможности оптической спектроскопии прогрессируют по мере создания все более совершенных и специализированных спектральных приборов, лазеров, регистрационных систем, криотехники и т. д. В последние десятилетия на первое место по значимости вышли методы выращивания и исследования полупроводниковых наноструктур, их применение в электронике и оптоэлектронике. Настоящее пособие основано на курсе лекций, который читается в рамках магистерской программы на кафедре Физики Твердого Тела Физического факультета СПбГУ и ставит целью дать общее представление об электронных свойствах полупроводниковых кристаллов и наноструктур, об их исследовании оптическими методами и применении в оптоэлектронике. Пособие является основой, дающей базу для углубленного изучения конкретных фундаментальных и прикладных вопросов фотоники кристаллов и кристаллических наноструктур.

Часть I.

ОБЪЕМНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ КРИСТАЛЛЫ

1. СВЕДЕНИЯ О ЗОННОЙ СТРУКТУРЕ ВАЖНЕЙШИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КРИСТАЛЛОВ

Индивидуальные свойства взаимодействия с фотонами различных кристаллов определяются в большой степени их зонной структурой. Естественно, что в каждом конкретном случае важную роль играют такие факторы, как примеси и прочие дефекты, содержащиеся в исследуемом образце, способ возбуждения, температура и т. д. Фундаментальные оптические характеристики спектров диктуются шириной запрещенной зоны, структурой и взаимным расположением в k -пространстве экстремумов верхних валентных зон и нижней зоны проводимости, эффективными массами электронов и дырок (формой зон в области экстремумов). В связи с этим ниже приведены параметры верхних валентных зон и нижней зоны проводимости для некоторых полупроводниковых кристаллов групп IV, III–V и II–VI, имеющих важное практическое значение и являющихся модельными объектами в научных исследованиях оптических, фотоэлектрических и электрофизических свойств непроводящих кристаллов (данные представляются для комнатной температуры — 300 К). Экстремумы валентных зон во всех случаях находятся в центре зоны Бриллюэна (Γ -точка). При классификации

кристаллов по типу межзонного перехода имеют в виду переход, соответствующий минимальному энергетическому зазору между валентной зоной и зоной проводимости.

1.1. Кристаллы с непрямым межзонным переходом

Кремний, Si, структура алмаза:

Ширина запрещенной зоны для непрямого перехода $E_g^i = 1,12$ эВ,

Ширина запрещенной зоны для прямого перехода (Γ -точка) $E_g^d = 3,4$ эВ,

Минимум зоны проводимости расположен в направлении $\Gamma-L$ ($\langle 100 \rangle$) на расстоянии 0,85 от центра зоны Бриллюэна (положение границы зоны принято за единицу) — всего 6 эквивалентных экстремумов.

Энергия спин-орбитального расщепления валентной зоны $\Delta E_{so} = 0,044$ эВ.

Эффективные массы легкой и тяжелой дырок: $m_{lh} = 0,16m_0$ и $m_{hh} = 0,49m_0$. Эффективная масса дырки спин-орбитально отщепленной зоны: $m_{so} = 0,24m_0$.

Эффективная масса электрона в непрямом минимуме имеет сильную анизотропию: вдоль $\langle 111 \rangle$ $m_e^l = 0,98m_0$, в перпендикулярном направлении $m_e^t = 0,19m_0$. Для электрона эффективная масса плотности состояний (density-of-state) равна 0,36 m_0 , для дырок — 0,81 m_0 .

Германий, Ge, структура алмаза:

Ширина запрещенной зоны для непрямого перехода $E_g^i = 0,665$ эВ,

Ширина запрещенной зоны для прямого перехода (Γ -точка) $E_g^d = 0,8$ эВ,

Минимум зоны проводимости расположен в направлении $\Gamma-X$ ($\langle 111 \rangle$) на границе зоны Бриллюэна (4 эквивалентных экстремума).

Энергия спин-орбитального расщепления валентной зоны $\Delta E_{so} = 0,29$ эВ.

Эффективные массы легкой и тяжелой дырок: $m_{lh} = 0,043m_0$ и $m_{hh} = 0,33m_0$. Эффективная масса дырки спин-орбитально отщепленной зоны: $m_{so} = 0,084m_0$.

Эффективная масса электрона в непрямом минимуме так же, как и в кремнии, имеет сильную анизотропию: вдоль $\langle 100 \rangle$ $m_e^l = 1,59m_0$, в перпендикулярном направлении $m_e^t = 0,082m_0$. Для

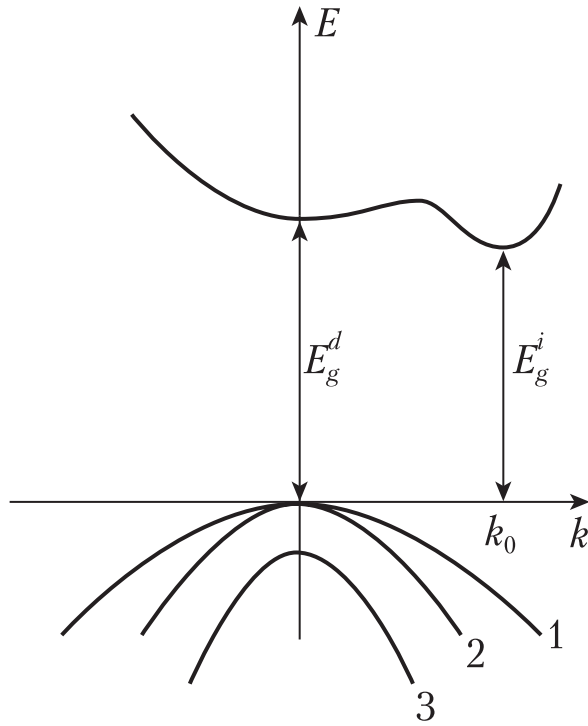


Рис. 1. Схема экстремумов энергетических зон в непрямозонном полупроводнике со структурой алмаза и сфалерита (Ge, Si, GaP, AlAs).

электрона эффективная масса плотности состояний равна $0,22m_0$, для дырок — $0,34m_0$.

Фосфид галлия, GaP, структура сфалерита (цинковой обманки):

Ширина запрещенной зоны для непрямого перехода $E_g^i = 2,26$ эВ,

Ширина запрещенной зоны для прямого перехода (Γ -точка) $E_g^d = 2,6$ эВ,

Минимум зоны проводимости расположен в области X-точки зоны Бриллюэна.

Энергия спин-орбитального расщепления валентной зоны $\Delta E_{so} = 0,08$ эВ.

Эффективные массы легкой и тяжелой дырок: $m_{lh} = 0,4m_0$ и $m_{hh} = 0,79m_0$. Эффективная масса электрона в непрямом минимуме: вдоль $\langle 100 \rangle$ $m_e^l = 1,12m_0$, в перпендикулярном направлении $m_e^t = 0,22m_0$. Эффективная масса электрона в прямом минимуме: в Γ -точке $m_e^r = 0,09m_0$. Для электрона эффективная масса плотности состояний равна $0,22m_0$, для дырок — $0,34m_0$.

Упрощенная зонная схема для кубических кристаллов с непрямым межзонным переходом приведена на рис. 1, k_0 — значение квазиимпульса электрона в экстремуме.

1.2. Кристаллы с прямым межзонным переходом

Арсенид галлия, GaAs, структура сфалерита (цинковой обманки):

Ширина запрещенной зоны для прямого перехода $E_g^d = 1,42$ эВ, абсолютный минимум зоны проводимости находится в Γ -точке.

Ширина запрещенной зоны для непрямого перехода в точке L на границе зоны Бриллюэна $E_g^i = 1,71$ эВ, т. е. ближайший не прямой минимум зоны проводимости лежит на $0,29$ эВ выше минимума Γ -точки.

Энергия спин-орбитального расщепления валентной зоны $\Delta E_{so} = 0,34$ эВ.

Эффективная масса электрона в Γ -точке $m_e^r = 0,063m_0$.

Эффективные массы легкой и тяжелой дырок: $m_{lh} = 0,085m_0$ и $m_{hh} = 0,51m_0$. Эффективная масса дырки спин-орбитально отщепленной зоны: $m_{so} = 0,15m_0$.

Эффективная масса электрона в непрямом минимуме так же, как в кремнии и германии, имеет сильную анизотропию: вдоль $\langle 111 \rangle$ $m_e^l = 1,9m_0$, в перпендикулярном направлении $m_e^t = 0,075m_0$. Для дырок эффективная масса плотности состояний (density-of-state) равна $0,53m_0$, для электронов в L-точке — $0,56m_0$.

Арсенид индия, InAs, структура сфалерита (цинковой обманки):

Ширина запрещенной зоны для прямого перехода $E_g^d = 0,35$ эВ, абсолютный минимум зоны проводимости находится в Γ -точке.

Ширина запрещенной зоны для непрямого перехода в точке L на границе зоны Бриллюэна $E_g^i = 1,08$ эВ, т. е. ближайший не прямой минимум зоны проводимости лежит на $0,73$ эВ выше минимума Γ -точки.

Энергия спин-орбитального расщепления валентной зоны $\Delta E_{so} = 0,41$ эВ.

Эффективная масса электрона в Γ -точке $m_e^{\Gamma} = 0,023m_0$.

Эффективные массы легкой и тяжелой дырок: $m_{lh} = 0,026m_0$ и $m_{hh} = 0,41m_0$. Эффективная масса дырки спин-орбитально отщепленной зоны: $m_{so} = 0,16m_0$.

Для дырок эффективная масса плотности состояний (density-of-state) равна $0,41m_0$, для электронов в L -точке — $0,29m_0$.

Фосфид индия, InP, структура сфалерита (цинковой обманки):

Ширина запрещенной зоны для прямого перехода $E_g^d = 1,34$ эВ, абсолютный минимум зоны проводимости находится в Γ -точке.

Ширина запрещенной зоны для непрямого перехода в точке L на границе зоны Бриллюэна $E_g^i = 1,93$ эВ, т. е. ближайший не прямой минимум зоны проводимости лежит на $0,59$ эВ выше абсолютного минимума Γ -точки.

Энергия спин-орбитального расщепления валентной зоны $\Delta E_{so} = 0,11$ эВ.

Эффективная масса электрона в Γ -точке $m_e^{\Gamma} = 0,08m_0$.

Эффективные массы легкой и тяжелой дырок: $m_{lh} = 0,09m_0$ и $m_{hh} = 0,6m_0$. Эффективная масса дырки спин-орбитально отщепленной зоны: $m_{so} = 0,17m_0$.

Для дырок эффективная масса плотности состояний равна $0,6m_0$, для электронов в L -точке — $0,63m_0$.

Теллурид кадмия, CdTe, структура сфалерита (цинковой обманки):

Ширина запрещенной зоны для прямого перехода $E_g^d = 1,50$ эВ, абсолютный минимум зоны проводимости находится в Γ -точке.

Энергия спин-орбитального расщепления валентной зоны $E_{so} = \text{эВ}$.

Эффективная масса электрона в Γ -точке $m_e^{\Gamma} = 0,11m_0$.

Эффективные массы легкой и тяжелой дырок: $m_{lh} = m_0$ и $m_{hh} = m_0$. Эффективная масса дырки спин-орбитально отщепленной зоны: $m_{so} = 0,17m_0$.

Для дырок эффективная масса плотности состояний равна $0,6m_0$, для электронов в L -точке — $0,63m_0$.

Упрощенная зонная схема для кубических кристаллов с прямым межзонным переходом приведена на рис. 2.

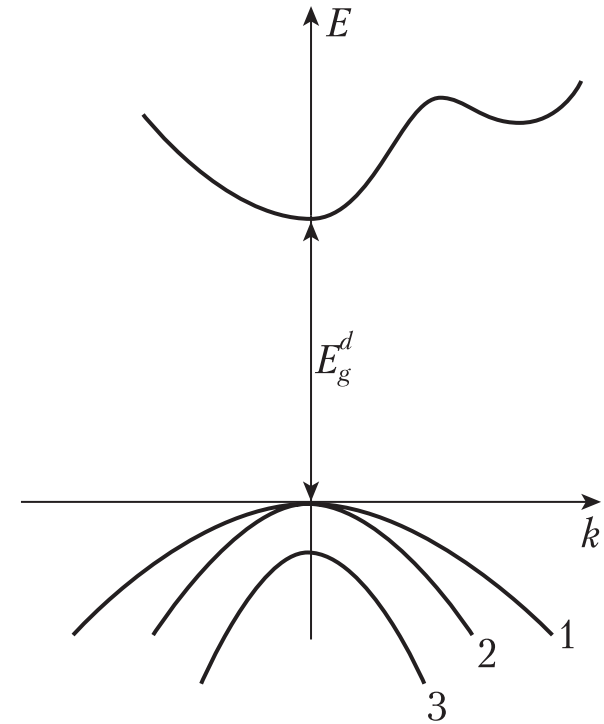


Рис. 2. Схема экстремумов энергетических зон в прямозонном полупроводнике со структурой сфалерита (GaAs, InAs, InP, InSb, CdTe и др.).

Гексагональные кристаллы с прямым межзонным переходом:

Нитрид галлия, GaN, структура вюртцита:

Ширина запрещенной зоны $E_g^d = 3,50$ эВ, переход поляризован перпендикулярно полярной оси, абсолютный минимум зоны проводимости находится в Γ -точке, валентная зона расщеплена на три подзоны А, В, С (спин-орбитальное расщепление и расщепление в кристаллическом поле), расстояния между подзонами А и В составляет $0,005$ эВ.

Сульфид кадмия, CdS, структура вюртцита:

Ширина запрещенной зоны $E_g^d = 2,53$ эВ, переход поляризован перпендикулярно полярной оси, абсолютный минимум зоны проводимости находится в Γ -точке, валентная зона расщеплена на три

подзоны А, В, С (спин-орбитальное расщепление и расщепление в кристаллическом поле), расстояния между подзонами А и В составляет 0,017 эВ.

Эффективная масса электрона в Γ -точке $m_e^\Gamma = 0,11m_0$.

Эффективные массы дырки верхней валентной подзоны вдоль полярной оси и перпендикулярно к ней составляют $5m_0$ и $0,7m_0$.

Селенид кадмия, CdSe, структура вюртцита:

Ширина запрещенной зоны для прямого перехода $E_g^d = 1,74$ эВ, переход поляризован перпендикулярно полярной оси, абсолютный минимум зоны проводимости находится в Γ -точке, валентная зона

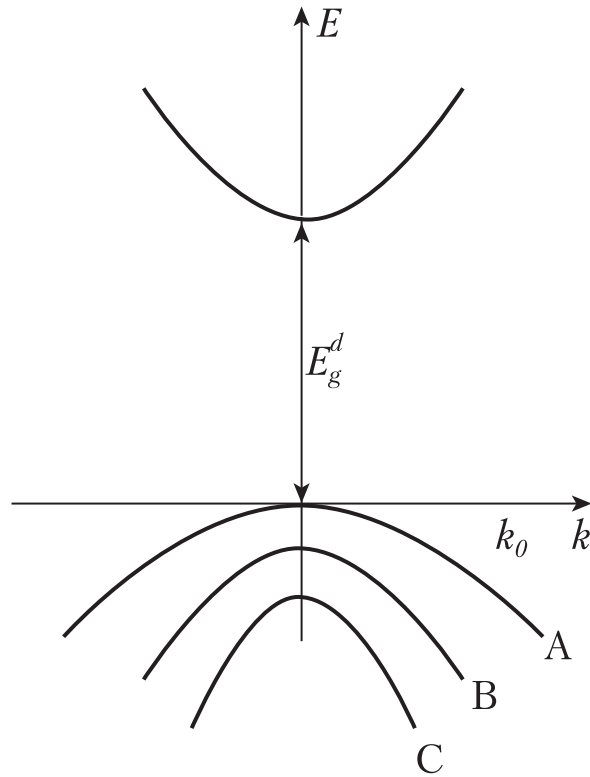


Рис. 3. Схема экстремумов энергетических зон в полупроводнике со структурой вюртцита (GaN, CdS, CdSe, ZnS и др.).

расщеплена на три подзоны А, В, С, расстояния между подзонами А и В равно 0,025 эВ.

Эффективная масса электрона в Γ -точке $m_e^\Gamma = 0,11m_0$.

Эффективные массы дырки вдоль полярной оси и перпендикулярно к ней составляют $2,5m_0$ и $0,4m_0$.

Окись цинка, ZnO, структура вюртцита:

Ширина запрещенной зоны для прямого перехода $E_g^d = 3,2$ эВ, абсолютный минимум зоны проводимости находится в Γ -точке переход поляризован перпендикулярно полярной оси. Эффективная масса электрона в Γ -точке $m_e^\Gamma = 0,32m_0$, приведенная эффективная масса дырки составляет $0,27m_0$.

Упрощенная зонная схема для гексагональных кристаллов приведена на рис. 3.

Все кристаллы группы II–VI являются **прямозонными**. Отметим, что кристаллы этой группы **ZnS** и **ZnSe** в зависимости от условий роста могут иметь как кубическую, так и гексагональную структуру.

Валентная зона в рассмотренных выше кристаллах является сложной, она состоит из трех подзон. В кубическом кристалле две верхние подзоны 1 и 2 вырождены в Γ -точке, дисперсия этих зон

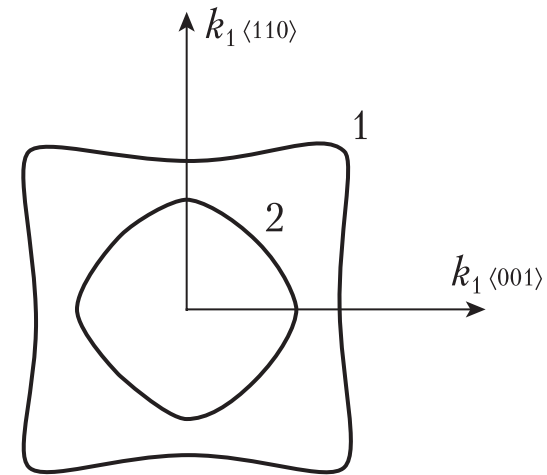


Рис. 4. Форма изоэнергетических сечений верхних валентных подзон кристаллов со структурой алмаза и сфалерита (тяжелые и легкие дырки).

зависит от направления в k -пространстве (рис. 4). Вблизи от экстремума дисперсия может быть описана следующими выражениями:

$$E_{1,2} = A_0 k^2 \pm \left[B_0^2 k^4 + C_0 (k_x^2 k_y^2 + k_y^2 k_z^2 + k_z^2 k_x^2) \right]^{\frac{1}{2}},$$

$$E_3 = -\Delta E_{so} + A_0 k^2,$$

где значения параметров A_0 , B_0 и C_0 определены экспериментально для конкретного кристалла в опытах по циклотронному резонансу.

2. ЭКСИТОННЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ — ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

Концепция экситона была предложена Френкелем в 30-е годы двадцатого века. Френкель определил экситон как возбуждение узла кристаллической решетки, которое вследствие периодичности потенциала решетки не может оставаться локализованным. Такое возбуждение (экситон малого радиуса) мигрирует по кристаллу, но заряд при этом не переносится, так как зарядовое состояние узла при возбуждении не изменяется. Отметим, что экситонный эффект выходит за рамки одноэлектронного приближения, что приводит к соответствующему изменению энергетического спектра кристалла по сравнению с одноэлектронной схемой энергетических зон. Возбуждение с радиусом локализации порядка одной постоянной решетки реализуется в молекулярных кристаллах, где каждый узел может иметь сложную электронную структуру. В дальнейшем были развиты представления об экситонах, радиус которых велик по сравнению с постоянной решетки — это характерно для типичных полупроводниковых кристаллов (экситон Ванье-Мотта). Существует и промежуточный случай, который реализуется, например, в щелочно-галоидных кристаллах.

Будем считать атомы жестко закрепленными и запишем волновую функцию невозбужденного кристалла как линейную комбинацию атомных волновых функций основного состояния

$$\Phi_0(R_i) = C \phi_{0R1}(r_1) \phi_{0R2}(r_2) \dots \phi_{0Ri}(r_i) \dots \phi_{0RN}(r_N),$$

где R_i и r_i — координаты атомов и электронов. При возбуждении i -го атома решетки (переход $0 \rightarrow l$) волновая функция примет вид

$$\Phi_L(R_i) = C \phi_{0R1}(r_1) \phi_{0R2}(r_2) \dots \phi_{LRi}(r_i) \dots \phi_{0RN}(r_N),$$

и энергия кристалла изменится на величину

$$E_{ii}^l = \int \Phi_j^*(R_i) H_0 \Phi_l(R_i) dr_1 dr_2 \dots dr_i \dots dr_N,$$

где \hat{H}_0 — оператор Гамильтона. Все узлы решетки эквивалентны, неважно, какой узел возбужден, так что E_{ii}^l и $\Phi_L(R_i)$ N раз вырождены, а возбуждение мигрирует по кристаллу, если волновые функции соседних атомов перекрываются. Это движение характеризуется волновым вектором k , и волновая функция экситона малого радиуса имеет вид, аналогичный виду функции Блоха:

$$\Phi_l(R_i, k) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N e^{ikR_i} \Phi_l(R_i).$$

Энергия кристалла с учетом миграции представляется как

$$E_l(k) = \int \Phi_l^*(R_i, k) H_0 \Phi_l(R_i, k) dr_1 dr_2 \dots dr_i \dots dr_N = E_{ii}^l + \sum_{i \neq i'} e^{ik(R_i - R_{i'})} E_{ii'}^l.$$

Это выражение может быть упрощено соответствующим выбором начала координат ($R_{i'} = 0$):

$$E_{ii}^l + \sum_{i \neq i'} e^{ikR_i} E_{ii'}^l.$$

Видно, что недиагональные матричные элементы $E_{ii'}$ и вектор k определяют вклад в энергию, связанный с движением экситона. Дисперсионная зависимость $E(k)$ позволяет ввести эффективную массу экситона аналогично тому, как это делается для электронов и дырок. Вектор k в пределах одной зоны Бриллюэна (интервал $0 \rightarrow \pm\pi/a_0$, a_0 — постоянная кристаллической решетки) имеет N дискретных значений, которые в объемном кристалле квазинепрерывны, т. е. настолько тесно расположены, что неразрешимы экспериментально, поскольку N — очень большое число.

3. ЭКСИТОН БОЛЬШОГО РАДИУСА В ПОЛУПРОВОДНИКОВОМ КРИСТАЛЛЕ (ЭКСИТОН ВАНЬЕ-МОТТА)

3.1. Модель экситона большого радиуса

Нас, в первую очередь, интересуют такие характеристики экситона как волновая функция, энергия связи, эффективный радиус. Кристалл можно рассматривать как сплошную среду с диэлектрической проницаемостью ϵ и эффективными массами электронов и дырок m_e и m_h . В случае большого расстояния между электроном и дыркой их взаимодействие, формирующее экситон, можно считать чисто кулоновским. Уравнение Шредингера для экситона имеет следующий вид:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_e - \frac{\hbar^2}{2m_h} \Delta_h - \frac{e^2}{\epsilon r} \right] \Psi = E \Psi.$$

От координат электрона и дырки удобно перейти к радиусу-вектору r_{eh} , соединяющему эти координаты (радиус экситона) и положению его центра тяжести $R = (m_e r_e + m_h r_h) / (m_e + m_h)$ (рис. 5).

Это позволяет разделить движение центра тяжести и внутреннее «движение» электрона и дырки друг относительно друга. В новых координатах уравнение примет вид:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_R - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_r - \frac{e^2}{r_{eh}} \right] \Psi = E \Psi, \quad (1)$$

где $\mu = m_e m_h / (m_e + m_h)$ — приведенная масса экситона, $M = m_e + m_h$. Обменные эффекты в уравнении (1) не учитываются. Волновую функцию можно представить как произведение функций, зависящих от r_{eh} и R и описывающих упомянутые выше два типа движения:

$$\Psi(R, r_{eh}) = \psi(R) \phi(r).$$

Разделив обе части уравнения (1) на $\Psi(R, r)$, получим

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \cdot \frac{1}{\psi(R)} \Delta_R \psi(R) - \frac{1}{\phi(r_{eh})} \left[\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_r \phi(r_{eh}) + \frac{e^2}{\epsilon r} \phi(r_{eh}) \right] = E, \quad (2)$$

где E — полная энергия экситона. Сумма обеих частей уравнения постоянна, но зависят они от разных переменных, так что каждая

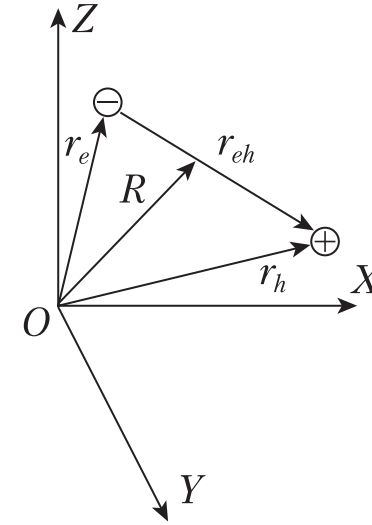


Рис. 5. Радиусы-векторы, используемые для описания экситонных состояний большого радиуса в полупроводниковых кристаллах (см. текст).

часть тоже равна постоянной величине, и уравнение (2) можно разделить на два:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2M} \cdot \frac{1}{\psi(R)} \Delta_R \psi(R) &= W \psi(R), \\ -\frac{1}{\phi(r_{eh})} \left[\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_r \phi(r_{eh}) + \frac{e^2}{\epsilon r} \phi(r_{eh}) \right] &= E_n \phi(r_{eh}). \end{aligned}$$

Первое уравнение описывает поступательное движение экситона как частицы с массой $M = m_e + m_h$ и волновой функцией $\psi(R) = C e^{ikR}$, на которую можно, как и на электронную волновую функцию, наложить граничные условия (волновая функция одинакова на противоположных границах кристалла) и получить квазинепрерывность волнового вектора k в зоне Бриллюэна, и так же определить k с точностью до вектора обратной решетки (квазиимпульс экситона).

Второе уравнение является водородоподобным, оно дает энергетические уровни «атома» с зарядами eZ , где $Z = 1/\epsilon^{1/2}$ и массами составляющих его частиц m_e и m_h . Для энергий связи состояний, характеризуемых главным квантовым числом n , получим

$$E_n = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \varepsilon^2 n^2}, \quad E_1 = R_{ex} = \frac{\mu}{m_0} \cdot \frac{1}{\varepsilon^2} Ry,$$

где Ry — постоянная Ридберга для атома водорода равная 13,6 эВ, R_{ex} — ее аналог, «экситонный Ридберг».

Волновые функции этого уравнения являются водородоподобными с вырождением по орбитальному квантовому числу l :

$$\phi(r_{eh}) = \phi_{nlm}(r_{eh}),$$

здесь m — магнитное квантовое число (спиновые состояния мы не рассматриваем).

С учетом кинетической энергии поступательного движения полную энергию экситона можно представить как

$$E_g - R_{ex}/n^2 + W = E_g - R_{ex}/n^2 + \hbar^2 k^2 / (2M).$$

Далее мы увидим, что существуют причины для снятия l -вырождения в экситоне (это вырождение есть в атоме водороде, но снимается в водородоподобных атомах).

3.2. Параметры экситонов большого радиуса

Эффективный радиус экситона r_{eh} отличается от боровского радиуса $r_B = 0,053$ нм на множитель $\varepsilon m_0 / \mu$, так что $r_{eh} = r_B (\varepsilon m_0 / \mu)$. Оценим типичные значения энергии связи R_{ex} и радиуса r_{eh} для экситона с $n=1$ в типичном полупроводниковом кристалле, например, в арсениде галлия **GaAs**. **Эффективные массы электрона и легкой дырки:** $m_e = 0,067 m_0$, $m_h = 0,35 m_0$, статическая диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 12$, таким образом, $r_{eh} = 10$ нм, что во много раз превосходит значение постоянной решетки a_0 (далее r_{eh} будет обозначать радиус экситона с $n=1$). Для энергии связи экситона в **GaAs** получаем $R_{ex} = 0,003$ эВ.

Волновая функция основного состояния экситона

$$\psi_{100}(r) = (\pi r_{eh})^{-3/2} \exp(-r/r_{eh}),$$

фурье-образ этой функции

$$A(k) = \frac{2\pi r_{eh}^2}{(\pi r_{eh}^3)^{1/2}} \cdot \frac{1}{[1 + (kr_{eh})^2]^2}.$$

Если принять за k_s радиус шара с объемом равным объему первой зоны Бриллюэна, то отношение значений фурье-образов в центре зоны Бриллюэна и на ее границе будет равно

$$\frac{A(k_s)}{A(0)} = \frac{1}{[1 + (k_s r_{eh})^2]^2}. \quad (3)$$

Если использовать значения r_{eh} , типичные для полупроводников, отношение (3) имеет порядок $10^{-4} - 10^{-5}$, что оправдывает применение метода эффективной массы для основного состояния экситона. Волновые функции состояний с $n > 1$ делокализованы в координатном пространстве еще сильнее, следовательно, их фурье-образы локализованы в еще более ограниченных областях k -пространства.

3.3. Эффективная диэлектрическая проницаемость

Обсудим вопрос о том, какое значение диэлектрической проницаемости следует использовать для определения энергии связи и радиуса экситона Ванье. Различие между значениями статической (низкочастотной) ε_0 и оптической (высокочастотной) ε_∞ проницаемостями в ионных кристаллах велико, в ковалентных кристаллах — незначительно [вспомним соотношение частот продольных и поперечных колебаний решетки: $\omega_{LO} = (\varepsilon_0 / \varepsilon_\infty)^{1/2} \omega_{TO}$].

Круговую частоту ω_{eh} , с которой изменяется направление вектора r_{eh} , соединяющего точки расположения электрона и дырки, можно оценить с помощью известных соотношений для углового момента:

$$\mu \nu r_{eh} = \hbar, \quad \mu \omega_{eh} r_{eh}^2 = \hbar, \quad \mu = \hbar / (\omega_{eh} r_{eh}^2).$$

Рассмотрим различные диапазоны значений ω_{eh} , сопоставляя их с характерными частотами кристалла.

1) $\omega_{eh} > \omega_e$, где $\omega_e = E_g / \hbar$ — характерная резонансная частота для электронов и дырок.

Это нереальный случай, когда ни электроны, ни ионы не успевают реагировать на изменение направления r_{eh} , и диэлектрическая проницаемость равна единице.

2) $\omega_e < \omega_{eh} < \omega_{LO}$, в этом случае электроны успевают реагировать на изменение направления r_{eh} , но ионы — нет, так что в кулоновский член входит высокочастотное значение проницаемости ε_∞ .

3) $\omega_{eh} < \omega_{LO}$ — ионы успевают подстраиваться под изменение направления r_{eh} , и следует использовать ϵ_0 .

Отметим, что в первом случае значение r_{eh} настолько мало, что потенциал нельзя рассматривать как кулоновский, потому что $r_{eh} = [\hbar^2 / (\mu E_g)]^{1/2}$ при типичных для полупроводникового кристалла параметрах близок по величине к постоянной решетки. Это явно некулоновский случай: при r_{eh} , стремящемся к нулю, следует говорить об аннигиляции электрона и дырки, которая сопровождается выделением конечной энергии, в то время как $e^2 / [\hbar^2 / (\mu E_g)]^{1/2} \rightarrow \infty$, если $r_{eh} \rightarrow 0$.

Рассмотрим переход от ϵ_0 к ϵ_∞ . Если $\omega_{eh} = [\hbar / (\mu r_{eh})]^{1/2} = \omega_{LO}$, то $r_{eh} = [\hbar / (\mu \omega_{LO})]^{1/2}$, типичное значение ω_{LO} составляет $150 \div 400 \text{ см}^{-1}$. Кулоновский потенциал представляется в виде $V_k = e^2 / [\epsilon(r_{eh}) r_{eh}]$, где

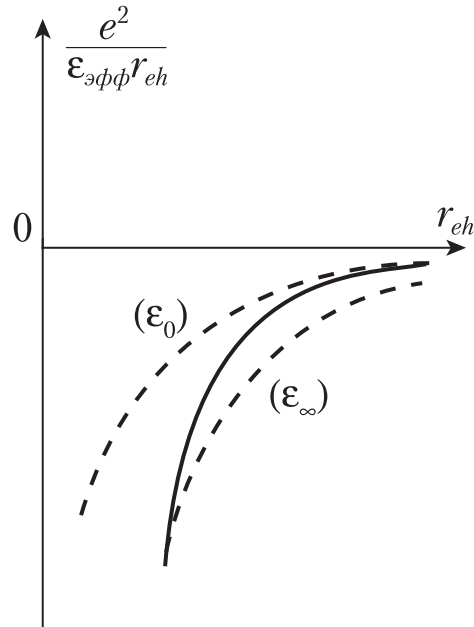


Рис. 6. Эффективный кулоновский потенциал, описывающий электронно-дырочное взаимодействие в экситоне (сплошная линия). Штриховыми линиями показаны кулоновские потенциалы с низкочастотным и высокочастотным значениями диэлектрической проницаемости.

важен правильный выбор $\epsilon(r_{eh})$. Для этого можно использовать следующее выражение:

$$1/\epsilon(r_{eh}) = \{1/\epsilon_\infty - (1/\epsilon_\infty - 1/\epsilon_0)[1 - \exp(-r_{eh}/\rho_e)/2 + \exp(-r_{eh}/\rho_h)/2]\}, \quad (4)$$

где $\rho_e = [\hbar / (\mu r_e)]^{1/2}$, $\rho_h = [\hbar / (\mu r_h)]^{1/2}$.

При больших r_{eh} $1/\epsilon(r_{eh}) \rightarrow 1/\epsilon_0$, при малых r_{eh} $1/\epsilon(r_{eh}) \rightarrow 1/\epsilon_\infty$, между этими значениями r_{eh} находится переходная область. Для экситонных уровней с большими n , естественно, годится значение ϵ_∞ , но, как увидим далее, не во всех полупроводниках это справедливо для основного состояния экситона с $n=1$. Графически кулоновский потенциал с эффективным значением $\epsilon(r_{eh})$ (4) представлен на рис. 6 сплошной линией.

Более подробное рассмотрение потенциала взаимодействия электрона и дырки приводит к отличию энергий для экситонных уровней с одинаковым главным квантовым числом n , но с различными орбитальными числами l , т. е. l — вырождение, имеющее место в атоме водорода, снимается, и ситуация становится похожей на случай водородоподобного атома, где энергия уровня зависит от величины l .

3.4. Уровни энергии и спектр поглощения экситона

На рис. 7 приведена схема экситонных зон около $k=0$ и дисперсионная зависимость для фонона. Вследствие необходимости выполнения закона сохранения импульса поглощению фотона с рождением экситона соответствуют точки пересечения дисперсионных зависимостей экситона и фонона, так что в спектре поглощения наблюдается водородоподобная серия линий, энергетические положения которых представляются простым выражением

$$E_g - R_{ex} / n^2,$$

т. е. пределом серии является порог перехода зона-зона E_g . При поглощении фотона в прямозонном кристалле рождается экситон с малым импульсом, поскольку выполняется закон сохранения импульса. Импульс фотона в видимой области спектра равен 10^5 см^{-1} , тогда как границе зоны Бриллюэна соответствует квазиимпульс порядка 10^8 см^{-1} .

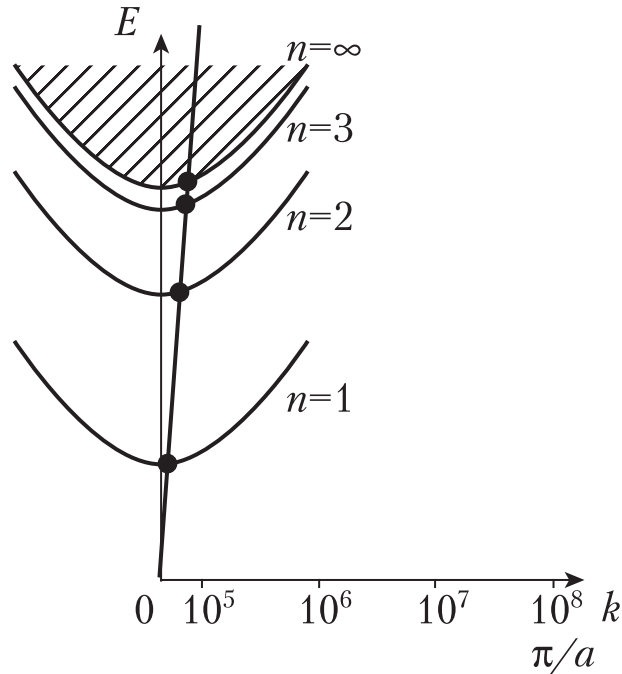


Рис. 7. Дисперсионные зависимости экситонных зон и фотона. Точки пересечения соответствуют линиям спектра поглощения экситона.

4. СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ЭКСИТОНА В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КРИСТАЛЛАХ

4.1. Кубические кристаллы

Для получения четких спектров экситонного поглощения необходимо иметь кристаллы высокого качества с правильно подобранной толщиной, низкотемпературный оптический криостат и спектральный прибор с достаточным разрешением. Рассмотрим экситонные спектры некоторых прямозонных полупроводников.

Закись меди Cu_2O (кубический кристалл, группа O_h , содержащая все элементы симметрии куба)

Линейчатый спектр поглощения, который был интерпретирован как спектр возбуждения экситонов большого радиуса, впервые

наблюдался именно в закиси меди в 1951 г. Этот кристалл до сих пор важен как модельный объект для исследования экситонов (изучение когерентных свойств экситонов, сверхтекучести экситонов и т.д.). Параметры Cu_2O : $m_e=1,0m_0$, $m_h=0,6m_0$, $\epsilon_\infty=6,3$, $\epsilon_0=7,5$, «экситонный Ридберг» довольно велик, поэтому в спектре поглощения при $T=4$ К удается наблюдать более 10 (!) линий, энергии которых определяются как

$$h\nu_n = (2,17 - 0,097/n^2) \text{ эВ}. \quad (6)$$

Это так называемая «желтая» серия. Зависимость (6) дает правильные положения линий, начиная с $n=2$, однако экспериментальное значение энергии линии с $n=1$ оказывается существенно меньшим, т. е. уровень оказывается более глубоким. Причиной является то, что для определения энергии связи довольно глубокого нижнего состояния уже нельзя использовать высокочастотное значение ϵ_∞ [см (4)]. Действительно, для $n=1$ $r_{eh} = 1,2$ нм, что ненамного больше постоянной решетки, а с точки зрения энергетических соотношений $R_{ex} = 0,097$ эВ больше энергии LO фононов решетки Cu_2O .

Арсенид галлия GaAs имеет группу симметрии T_d (решетка типа сфалерита, или цинковой обманки ZB), т. е. это кубический кристалл без центра инверсии. Параметры GaAs уже приводились: $m_e=0,067m_0$, $m_{hh}=0,35m_0$, $\epsilon=12$, тип связи близок к ковалентному, так что значения ϵ_∞ и ϵ_0 близки. $R_{ex}=0,003$ эВ, так что это типичный случай мелких экситонных состояний с радиусом основного состояния около 10 нм, что во много раз больше постоянной решетки, при $T=2$ К в поглощении уверенно наблюдаются три экситонные линии (рис. 8).

В последнее время удалось получить спектры экситонов в кристаллах InAs и даже InSb, где значение R_{ex} не превышает 1 мэВ.

Рассмотрим на примере Cu_2O экситонные состояния, связанные с переходами зона-зона для высоко лежащих зон, когда соответствующие экситонные резонансы находятся на фоне сплошного поглощения первого межзонного перехода, имеющего порог $E_g=2,17$ эВ (схема переходов приведена на рис.9). Цифрами 1, 2, 3 и 4 обозначены межзонные переходы с образованием желтой, зеленой, голубой и синей серии экситонов, названных так по цветам соответствующих им спектральных областей. Ширина экситонных линий нарастает от желтой серии к синей, причина этого обсуждается ниже. Отметим, что обе коротковолновые серии трудно наблюдать