

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 выбранной 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

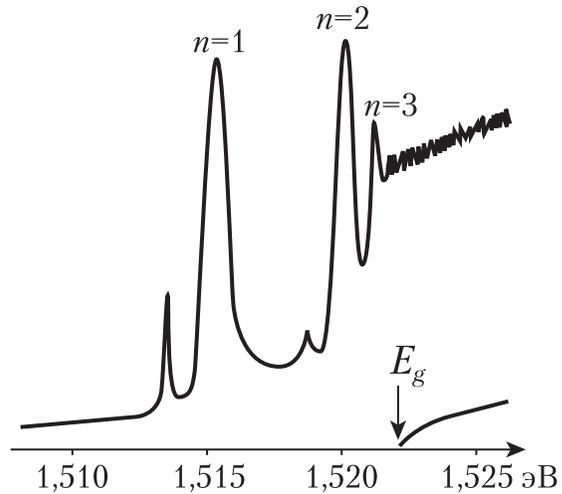


Рис. 8. Спектр поглощения арсенида галлия при $T=2$ К (экситонные резонансы с $n=1, 2, 3$).

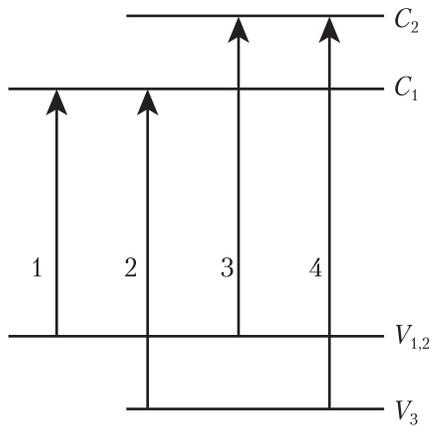


Рис. 9. Схема переходов между валентными подзонами и зонами проводимости в закиси меди Cu_2O . Переходам 1 – 4 соответствуют экситонные серии, в спектре поглощения желтой серии экситона (переход 1) наблюдается более 10 линий.

в поглощении, поэтому они исследовались по спектрам отражения. В этих сериях удастся наблюдать лишь по две линии, что тем не менее позволяет определить положение экстремумов зон и получить сведения об эффективных массах носителей (т.е. о зависимости энергии от квазиимпульса), которые для этих зон трудно получить методом циклотронного резонанса. Для исследования особенностей спектров за краем первого фундаментального перехода, дающих информацию о плотности электронных состояний и симметрии соответствующих электронных зон, применяется метод модуляционной спектроскопии, основанный на том, что регистрируются не сам коэффициент поглощения (отражения), а его производная по определенному параметру (переменное электрическое поле и др.). Эта методика позволяет четко выявить слабые особенности.

В реальном спектре линии однородно и неоднородно уширены вследствие конечного времени жизни экситонного состояния, взаимодействия с фононами, нарушений периодичности кристаллической решетки и других причин. Экситонные уровни, соответствующие переходам в высоко расположенные пустые зоны, находятся на фоне сплошного поглощения первого межзонного перехода. В таком случае возможна автоионизация экситона — вместо него могут появиться горячие дырка в верхней валентной зоне и электрон в нижней зоне проводимости (переход в континуум). Этот дополнительный канал аннигиляции приводит к значительному уширению экситонных уровней, не относящихся к первому межзонному переходу. Пусть вероятность перехода в континуум равна $(1-\gamma)$, вероятность аннигиляции экситона с излучением $w_1=1/\tau_1$, вероятность перехода в континуум $w_2=1/\tau_2$, где τ_1 и τ_2 — соответствующие времена. Тогда $\gamma = w_1/(w_1 + w_2)$. Если $1/\tau = 1/\tau_1 + 1/\tau_2$, $\tau = \gamma\tau_1$ или $\tau = (1-\gamma)\tau_2$, ширина линии $\Delta E = h/\tau = h/(\alpha\tau_1)$, тогда как ее ширина без учета автоионизации $\Delta E_0 = h/\tau_1$, т.е. $\Delta E/\Delta E_0 = 1/\gamma$, где γ всегда меньше единицы, если автоионизация возможна.

4.2. Анизотропные кристаллы

Спектры экситонов в анизотропных (некубических) кристаллах оказываются более сложными, поскольку низкая симметрия кристаллического поля приводит как к дополнительному расщеплению энергетических зон (обычно валентной зоны), так и к расщеплению самих экситонных уровней, в частности, к частичному снятию

l -вырождения. Наиболее актуально рассмотрение гексагональных кристаллов с решетками типа вюртцита W (симметрия C_{3v}) — CdS и CdSe группы II–VI, нитридов группы III–V и тетрагональных кристаллов с решеткой рутила (симметрия D_{4h}) — SnO₂, TiO₂, GeO₂. Экситонные спектры поглощения и люминесценции сульфида и селенида кадмия будут рассмотрены позже, сейчас мы ограничимся общей характеристикой. В кубических кристаллах групп IV, III–V и II–VI валентная зона расщеплена спин-орбитальным взаимодействием на две компоненты (верхняя дважды вырождена, нижняя невырождена). В гексагональном кристалле вырождение верхней компоненты снимается кристаллическим полем. Как говорилось выше, в кристаллах с симметрией вюртцита наблюдаются три близких по энергии межзонных перехода и, соответственно, три экситонных серии А, В и С. Межзонный переход и примыкающая к нему экситонная серия поляризованы одинаково: А перпендикулярно оси шестого порядка, В и С — параллельно этой оси. По изложенным выше причинам серия А содержит самые узкие линии, которые наблюдаются до $n=4$ и хорошо укладываются в водородоподобную серию. В двуокиси олова наблюдается одна водородоподобная серия линий до $n=6$, поляризованная перпендикулярно оси четвертого порядка, в поляризации параллельной этой оси край поглощения расположен выше по энергии и является бесструктурным. В обеих группах кристаллов уровни экситонов типа s ($l=0$), p_0 ($l=1$) и $p_{\pm 1}$ ($l=1$) имеют различные энергии, так что тонкая структура серий является сложной (вырождение уровня $p_{\pm 1}$ снимается только магнитным полем). В кубических кристаллах вырождение по l также снимается, но не кристаллическим полем, а вследствие других причин, в частности, экситон-фононным взаимодействием.

Для определения собственных значений энергии экситонных уровней следует учесть анизотропию диэлектрической проницаемости и эффективных масс. Отметим, что эффективная масса носителя может быть анизотропной и в кубическом кристалле. Ярким примером этого является очень сильная зависимость от направления в k -пространстве величины эффективной массы электронов в области непрямого минимума зоны проводимости кремния и германия.

В одноосном кристалле можно так выбрать направления осей в k -пространстве, что $\mu_x = \mu_y \neq \mu_z$ ($\mu_x = \mu_y = \mu_1$, $\mu_z = \mu_2$) и $\varepsilon_x = \varepsilon_y \neq \varepsilon_z$ ($\varepsilon_x = \varepsilon_y =$

ε_1 , $\varepsilon_z = \varepsilon_2$), и если ось кристалла направлена вдоль z , оператор Гамильтона имеет вид

$$\frac{\hbar^2}{2\mu_1}(\Delta_x + \Delta_y) - \frac{\hbar^2}{2\mu_2}\Delta_z - \frac{e^2}{(\varepsilon_1\varepsilon_2)^{\frac{1}{2}}\left(x^2 + y^2 + \left[\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}\right]z^2\right)^{\frac{1}{2}}}. \quad (7)$$

Если ввести переменные $x=u$, $y=v$ и $z=(\mu_2/\mu_1)^{\frac{1}{2}}w$, где значки 2 и 1 обозначают направления вдоль оси и перпендикулярно к ней, гамильтониан (7) преобразуется в

$$\frac{\hbar^2}{2\mu_1}(\Delta_u + \Delta_v + \Delta_w) - \frac{e^2}{(\varepsilon_1\varepsilon_2)^{\frac{1}{2}}(u^2 + v^2 + A_1w^2)^{\frac{1}{2}}}, \quad (8)$$

где $A_1 = (\mu_1\varepsilon_1/\mu_2\varepsilon_2)$, $\alpha = (1-A_1)$ называется параметром анизотропии.

Существуют приближенные методы расчета собственных значений энергии $E_{n|l|m}(\alpha)$ гамильтониана (8), результаты которых позволяют по экспериментально измеренному расщеплению экситонных уровней, например p_0 и $p_{\pm 1}$, вычислить параметр α . Чтобы был понятен масштаб расстояний между компонентами тонкой структуры приведем значения энергий для трех компонент уровня с $n=2$ А-серии экситона в CdS при $T=2$ К:

$$E_s = 2,5753; \quad E_{p_0} = 2,57508; \quad E_{p_{\pm 1}} = 2,57575 \text{ эВ.}$$

5. МЕЖЗОННЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ БЕЗ УЧЕТА ЭКСИТОННОГО ЭФФЕКТА

5.1. Матричный элемент перехода зона-зона и коэффициент поглощения

Нашей целью является определение зависимости вероятности оптического возбуждения экситона от главного квантового числа n , которая определяет относительные интенсивности линий экситонной серии в спектре поглощения, а также вклад экситонного эффекта в поглощение за краем перехода зона-зона. Однако мы начнем с рассмотрения переходов зона-зона без учета экситонного эффекта.

Коэффициент поглощения $K(\omega)$ определяется частотной зависимостью мнимой части диэлектрической проницаемости ε_2 ($\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$). При наличии внешнего поля обычное выражение для кинетической энергии электронов следует заменить на

$$\sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{2m} \left(p_i + \frac{e}{c} A(r_i, t) \right)^2 \right],$$

где p_i — оператор импульса, $A(r_i, t)$ — вектор-потенциал электромагнитного поля. Если пренебречь нелинейными эффектами, то гамильтониан взаимодействия N электронов с полем излучения имеет вид

$$H_{eR} = \frac{e}{mc} \sum_{i=1}^N A(r_i, t) \cdot p_i.$$

Вероятность межзонного оптического перехода (частотная зависимость поглощения) определяется выражением

$$H_{eR} = \frac{e}{mc} \sum_{i=1}^N A(r_i, t) \cdot p_i, \quad (9)$$

где Ψ_c и Ψ_v — блоховские функции зонных состояний, $M_{cv} = \langle \Psi_c | H_{eR} | \Psi_v \rangle$ — матричный элемент дипольного момента оптического перехода между зонами валентной v и проводимости c , $E_v(k)$ и $E_c(k)$ — энергии начального и конечного состояний электронов. Подставив в H_{eR} вектор-потенциал $A(r, t) = A_0 e^{iqr} e^{i\omega t}$ и проинтегрировав по времени, получим вероятность межзонного перехода в единицу времени:

$$\frac{2\pi}{h} \left(\frac{eA_0}{mc} \right) \left| \langle \Psi_c(k_c) | \vec{e} \cdot \exp(iqr) \cdot p | \Psi_v(k_v) \rangle \right|^2 \delta[E_c(k_c) - E_v(k_v) - h\nu].$$

Рассмотрим теперь матричный элемент $M_{cv} = \langle \Psi_c | H_{eR} | \Psi_v \rangle$. Если подставить в него блоховские функции обеих зон и объединить экспоненциальные члены, то окажется, что матричный элемент отличен от нуля при выполнении условия $\vec{k}_c = \vec{k}_v + \vec{q}$, т. е. в зонной схеме переходы являются вертикальными с точностью до q .

Число переходов $W(\nu)$, вызываемых светом в единице объема за единицу времени светом с частотой ω , можно получить, просуммировав по всем возможным значениям k . Разрешенные значения k заполняют зону Бриллюэна кристалла с единичным объемом с плотностью $\frac{1}{(2\pi)^3}$, так что

$$W(\nu) = \frac{2\pi}{h} \left(\frac{eA_0}{mc} \right)^2 \sum_{v,c \text{ з.б.}} \int \frac{2dk}{(2\pi)^3} \cdot \vec{e} \cdot \vec{M}_{cv} / \nu^2 \delta[E_c(k_c) - E_v(k_v) - h\nu]. \quad (10)$$

Интегрирование в (10) производится по первой зоне Бриллюэна, множитель 2 учитывает два возможных направления спина.

Установим связь между $W(\nu)$ и оптическими характеристиками кристалла. Они определяются диэлектрической проницаемостью $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ или комплексным показателем $\varepsilon = \varepsilon^{1/2}$, $\varepsilon = n_0 + i\chi$, где n_0 — показатель преломления, χ — показатель поглощения. Измеряемый экспериментально коэффициент поглощения $K = 2\kappa\omega/c$ или $K = \omega\varepsilon_2/n_0c$. Плотность энергии в электромагнитной волне $u = n_0^2 A_0 \omega^2 / 2\pi c^2$. Поскольку электромагнитное излучение распространяется со скоростью c/n_0 , коэффициент поглощения, который по определению есть отношение энергии, поглощаемой в единицу времени в единичном объеме, к потоку энергии, может быть записан как

$$K(\nu) = \frac{h\nu W(\nu)}{u(c/n_0)}.$$

Таким образом, для коэффициента поглощения имеем:

$$K(\nu) = \frac{2\pi e^2}{n_0 c m^2 \nu} \int_{v,c \text{ з.б.}} \frac{2dk}{(2\pi)^3} \left| \vec{e} \cdot \vec{M}_{cv}(k) \right|^2 \delta[E_c(k_c) + E_v(k_v) - h\nu] \quad (13)$$

и для ε_2 учетом (9):

$$\varepsilon_2 = \frac{e^2}{m^2 \nu^2} \sum_{v,c \text{ з.б.}} \frac{2dk}{(2\pi)^3} \left| \vec{e} \cdot \vec{M}_{cv} \right|^2 \delta[E_c(k_c) + E_v(k_v) - h\nu]. \quad (14)$$

5.2. Прямой разрешенный переход

Матричный элемент M_{cv} можно разложить по степеням k :

$$M_{cv} = M_{cv} \Big|_{k=0} + \frac{\partial M_{cv}}{\partial k} \Big|_{k=0} k + \dots \quad (15)$$

Если межзонный переход разрешен в дипольном приближении, то матричный элемент $M_{cv}(k)$ в $k=0$ отличен от нуля и в окрестностях этого экстремума может считаться постоянным, остальные члены можно не учитывать ввиду их относительной малости. Коэффициент поглощения в таком **прямом разрешенном** переходе пропорционален приведенной плотности состояний, которая для параболических зон растет как $E^{1/2}$:

$$K(\nu) = 0 \quad \text{при } h\nu < E_g,$$

$$K(\nu) = \frac{2\pi e^2}{m^2 \nu n_0 c} \cdot \frac{1}{\bar{e} \cdot \bar{M}_{cv}(0) / \nu^2} \cdot \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2\mu}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad \text{при } h\nu > E_g.$$

5.3. Прямой запрещенный переход

Если $M_{cv}|_{k=0} = 0$, переход называется **прямым запрещенным**, в этом случае, как следует из (14), M_{cv} растет пропорционально k при отходе от $k=0$. В этом случае коэффициент поглощения можно представить как

$$K(\nu) = \frac{2\pi e^2}{n_0 c m^2 \nu} \int_{v,c \text{ з.б.}} \frac{2dk}{(2\pi)^3} \cdot \left| \bar{e} \frac{\partial \bar{M}_{cv}(k)}{\partial k} \right|_{k=0} \cdot k^2 \delta[E_c(k_c) + E_v(k_v) - h\nu]. \quad (16)$$

Поскольку энергия и импульс связаны соотношением $E_{c,v} = \hbar^2 k^2 / 2m_{c,v}$, в случае запрещенного перехода зависимость от энергии становится более сильной, так что

$$K(\nu) = 0 \quad \text{при } h\nu < E_g,$$

$$K(\nu) = \frac{2\pi e^2}{m^2 \nu n_0 c} \left| \frac{\partial M_{cv}}{\partial k} \right|_{k=0}^2 \cdot \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2\mu}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (h\nu - E_g)^{\frac{3}{2}} \quad \text{при } h\nu > E_g.$$

Соответствующим образом с учетом экситонного эффекта изменяется и частотная зависимость для $\epsilon_2(\omega)$.

5.4. Непрямой переход

Если абсолютные максимум валентной зоны и минимум зоны проводимости расположены в разных точках зоны Бриллюэна, переход называется **непрямым**. Во всех известных случаях максимум валентной зоны находится в центре зоны Бриллюэна (Γ -точка), а минимум зоны проводимости находится либо на границе зоны Бриллюэна, либо близко к границе. Столь большое различие импульсов электронов и дырок в этих экстремальных точках делает необходимым участие в оптическом переходе фотона, который обеспечивает выполнение закона сохранения импульса.

В задаче о коэффициенте поглощения света при непрямом переходе рассматриваются две стадии — прямое виртуальное возбуждение электрона в зону проводимости и его последующий переход (рассеяние) в непрямой минимум зоны проводимости в результате

взаимодействия электрона с фононом [переходы (1) и (2) на рис. 10]. Для вероятности такого процесса в единицу времени имеем:

$$W(\nu) = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{mc} \right)^2 \left| \frac{\langle \Psi_{ck_2} / V_{eL}(k_{phon}, r) / \Psi_{\beta k_1} \rangle \langle \Psi_{\beta k_1} / \bar{e} \cdot p / \Psi_{vk_1} \rangle}{E_{\beta}(k_1) - E_v(k_1) \pm \hbar\omega_{phon}} \right|^2 \times$$

$$\times \left(n_{phon} + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right) \delta[E_c(k_2) - E_v(k_1) \pm \hbar\omega_{phon} - h\nu] \quad (17)$$

Здесь два матричных элемента в (17) соответствуют прямому оптическому переходу из максимума валентной зоны с $k=k_1$ в виртуальное состояние β и рассеянию из β в минимум зоны проводимости с $k=k_2$, оператор $V_{eL}(k_{phon}, r)$ описывает электрон-фононное взаимодействие. Очевидно, что этот процесс имеет сильную температурную зависимость ($\hbar\omega_{phon}$ и n_{phon} — энергия и концентрация фононов). Для коэффициента поглощения получим:

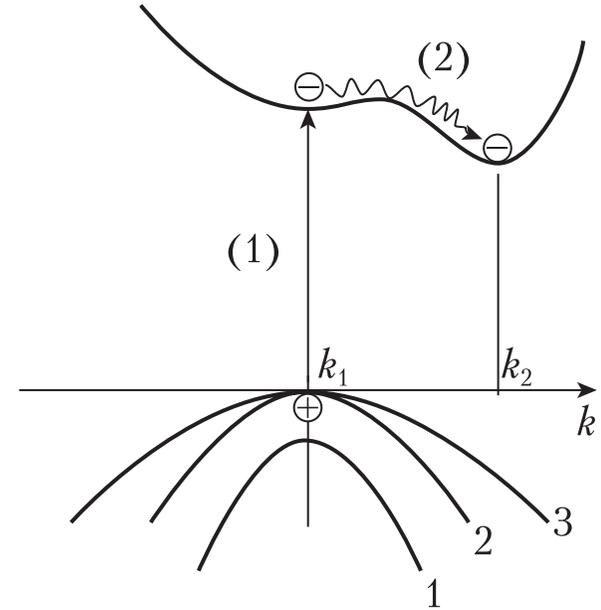


Рис. 10. Схема возбуждения электрона в зону проводимости в непрямозонном кристалле. Прямой виртуальный переход (1) и рассеяние на фононе в непрямом минимум (2) соответствуют квантовомеханическому описанию процесса.

$$K(\nu) = \frac{2\pi e^2}{n_0 c m^2 \nu} \int_{з.Б.} \int_{з.Б.} \frac{2}{(2\pi)^3 (2\pi)^3} dk_1 dk_2 \times$$

$$\times \left| \frac{\langle \Psi_{ck_2} | V_{eL}(k_{phon}, r) | \Psi_{\beta k_1} \rangle \langle \Psi_{\beta k_1} | \vec{e} \cdot \vec{p} | \Psi_{\nu k_1} \rangle}{E_{\beta}(k_1) - E_{\nu}(k_1) \pm \hbar \omega_{phon}} \right|^2 \times$$

$$\times \left(n_{phon} + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right) \delta [E_c(k_2) - E_{\nu}(k_1) \pm \hbar \omega_{phon} - h\nu]$$

Будем считать, что величина

$$C = \left| \frac{\langle \Psi_{ck_2} | V_{eL}(k_{phon}, r) | \Psi_{\beta k_1} \rangle \langle \Psi_{\beta k_1} | \vec{e} \cdot \vec{p} | \Psi_{\nu k_1} \rangle}{E_{\beta}(k_1) - E_{\nu}(k_1) \pm \hbar \omega_{phon}} \right|^2 \quad (18)$$

слабо зависит от значений k_1 и k_2 вблизи экстремумов. Это справедливо, если энергетический знаменатель в (17) не слишком мал, что соответствует реальной ситуации в известных непрямозонных кристаллах. Тогда выражение для коэффициента поглощения примет вид

$$K(\nu) = \frac{2\pi e^2 C}{n_0 c m^2 \nu} \int_{з.Б.} \int_{з.Б.} \frac{2}{(2\pi)^3 (2\pi)^3} dk_1 dk_2 \times$$

$$\times \left(n_{phon} + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right) \delta [E_c(k_2) - E_{\nu}(k_1) \pm \hbar \omega_{phon} - h\nu] \quad (19)$$

Если считать, что зоны параболичны, то $E_c(k_2) = \hbar^2 k^2 / 2m_c + E_g$, $E_{\nu}(k_1) = -\hbar^2 k^2 / 2m_v$, где значения k в каждом случае отсчитываются от своей точки экстремума. После подстановки и интегрирования с помощью формулы $\int_a^b g(x) \delta[f(x)] dx = \sum_{x_0} g(x_0) \left| \frac{df}{dx} \right|_{x=x_0}^{-1}$ получим:

$$K(\nu) = \frac{e^2 C}{32\pi^5 n_0 c m^2 \nu} \left(\frac{2m_v}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2m_c}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left(n_{phon} + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right) (h\nu - E_g^i \pm \hbar \omega_{phon})^2. \quad (20)$$

Здесь E_g^i — ширина непрямой запрещенной зоны, $\hbar \omega_{phon}$ равно энергии фонона соответствующей оптической или акустической ветви с импульсом, равным $k_2 - k_1$. Поглощение с рождением фонона начинается с $h\nu > E_g^i + \hbar \omega_{phon}$, а поглощение с уничтожением фонона — с $h\nu > E_g^i - \hbar \omega_{phon}$.

Таким образом, согласно (20) край поглощения непрямозонного кристалла имеет две компоненты, расстояние между порогами которых равно удвоенной энергии фонона, участвующего в переходе. Если в переходе могут участвовать фононы из разных ветвей, а также их комбинации (многофононные процессы), число таких

пар ступеней соответственно увеличивается. Интенсивность ступеней определяется симметрией фонона (этот вопрос мы обсудим ниже), а также силой взаимодействия электронов с конкретным типом колебаний решетки. Зависимость коэффициента поглощения от энергии фотона является более сильной, чем в прямом переходе, поскольку возрастает роль плотности состояний — в отличие от прямого перехода между начальным и конечным состояниями при непрямом переходе нет однозначного соответствия, благодаря участию третьей частицы (фонона).

Температурная зависимость спектра является ярко выраженной, поскольку в коэффициент поглощения входит множитель $n_{phon}^{+1/2 \pm 1/2}$, так что процесс с уничтожением фонона пропорционален n_{phon} , а с рождением фонона — $n_{phon} + 1$ (это является свойством бозе-частиц). Напомним, что концентрация фононов связана с температурой следующим образом:

$$n_{phon} = \frac{1}{\exp(\hbar \omega / k_B T) - 1}. \quad (21)$$

Температурная зависимость отношения интенсивностей двух ступеней поглощения, как и отношение интенсивностей стоксовской и антистоксовской компонент в комбинационном (рамановском) рассеянии света, определяется формулой (21).

6. МЕЖЗОННЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ С УЧЕТОМ ЭКСИТОННОГО ЭФФЕКТА (ОПТИЧЕСКОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ ЭКСИТОНОВ).

6.1. Экситонный спектр кристаллов с прямым разрешенным межзонным переходом

Если рассмотреть вероятность W перехода в дискретные экситонные состояния, то для прямого разрешенного перехода получим:

$$W(\nu) = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{mc} \right)^2 \delta k_{ex} \left| \vec{e} \cdot \vec{M}_{cv} \Big|_{k=0} \right|^2 \left| \Psi_n(0) r_{eh} \Big|_{r_{eh}=0} \right|^2 \delta \left[h\nu - \left(E_g - \frac{R_{ex}}{n^2} \right) \right],$$

где δk_{ex} соответствует сохранению импульса при превращении фотона в экситон.

Огибающая функция $\psi_{nlm}(0)=\psi_{nlm}(r_{eh})|_{r=0}$ отлична от нуля для s -состояний и пропорциональна $(\pi r_{eh}^3 n^3)^{-1/2}$. Таким образом, интенсивность экситонных линий с ростом n спадает как n^{-3} т.е. интенсивность головной линии экситонной серии оказывается значительно больше остальных. В области с большими n линии расположены так тесно, что они в реальной ситуации перекрываются, и эту область можно рассматривать как квазиконтинуум. Расстояние между линиями в области больших n уменьшается как n^{-3} , а интенсивность линий спадает также как n^{-3} , т. е. коэффициент поглощения в этом квазиконтинууме постоянен.

Выше порога поглощения зона-зона кулоновское взаимодействие не приводит к образованию связанных состояний электрона и дырки, однако оно увеличивает вероятность переходов, вследствие чего коэффициент поглощения возрастает и его зависимость от энергии фотонов (форма края) существенно меняется (можно говорить и о соотношении диэлектрических проницаемостей без учета экситона $\epsilon_2(\omega)$ и $\epsilon_{2ex}(\omega)$). Теоретически показано, что для учета кулоновского взаимодействия выше порога поглощения $\epsilon_2(\omega)$ надо ввести дополнительный множитель $\pi x e^{\pi x} / (sh \pi x)$, где $x = [R_{ex} / (h\omega - E_g)]^{1/2}$. Если рассматриваемая область находится далеко за краем перехода зона-зона, $h\omega - E_g \gg R_{ex}$, x мало, вклад экситонов тоже мал, и $\epsilon_{2ex}(\omega) = \epsilon_2(\omega)$. Вблизи от края, где $h\omega - E_g \gg R_{ex}$ и $x \gg 1$, $\epsilon_{2ex}(\omega) = 2\pi x \epsilon_2(\omega)$.

К типу кристаллов с прямым разрешенным переходом относятся все кристаллы группы II-VI и многие кристаллы группы III-V (GaAs, InSb, InAs, InP, GaSb).

6.2. Экситонный спектр кристаллов с прямым запрещенным межзонным переходом

Выше уже говорилось, что электронные блоховские функции зон валентной и проводимости могут иметь такую симметрию, что матричный элемент $M_{cv}(k)|_{k=0} = 0$. Тогда межзонный оптический переход является прямым запрещенным, и следует использовать второй член разложения $M_{cv}(k) \frac{\partial M_{cv}}{\partial k} \Big|_{k=0}$ k который при отходе от нуля растет пропорционально k . В этом случае вероятность перехода в дискретные экситонные состояния

$$W(v) = \frac{2\pi}{h} \left(\frac{eA_0}{mc} \right)^2 \delta k_{ex} \left| \vec{e} \cdot \vec{M}_{cv} \Big|_{k=0} \right|^2 \left| \vec{e} \frac{\partial}{\partial r} \psi(r_{eh}) \Big|_{r=0} \right|^2 \delta \left[h\nu - \left(E_g - \frac{R_{ex}}{n^2} \right) \right]. \quad (22)$$

Для связанных состояний $\frac{\partial \psi}{\partial r_{eh}} \Big|_{r=0} \sim [(n^2-1)/(\pi r_{eh}^5 n^5)]^{1/2}$, и эта зависимость определяет силу осцилляторов для переходов в экситонные состояния. Производная волновой функции при $r=0$ отлична от нуля для орбитальных состояний p -типа. Отсюда следует, что интенсивность экситонной линии с $n=1$ равна нулю, и в дипольном приближении спектр начинается с линии $n=2$. Интенсивность линий уменьшается с ростом n медленнее, чем в экситонной серии прямого разрешенного перехода. Коэффициент поглощения для переходов в экситонные состояния и в континуум с $h\nu > E_g$ для прямых запрещенных переходов приблизительно на два порядка меньше, чем для прямых разрешенных переходов.

При $h\nu > E_g$ для учета кулоновского взаимодействия коэффициент поглощения надо умножить на $\frac{\pi x (1+x^2) e^{\pi x}}{sh \pi x}$, где $x = [R_{ex} / (h\nu - E_g)]^{1/2}$.

К кристаллам с прямым запрещенным переходам относятся Cu_2O , Ag_2O , SnO_2 , TiO_2 (рутил), GeO_2 .

6.3. Экситонный спектр кристаллов с непрямым разрешенным переходом

Рассмотрим случай невырожденных параболических зон с экстремумами в $k=0$ (валентная зона) и $k=k_0$ (зона проводимости):

$$E_c(k_e) = \hbar^2 (k_e^2 - k_0^2) / 2m_c + E_g, \quad E_v(k_h) = -\hbar^2 k_h^2 / 2m_v.$$

В таком кристалле возможно оптическое возбуждение экситонов с импульсом k_0 при участии фонона, имеющего такой же по модулю импульс. Расчеты для не прямых переходов аналогичны приведенным выше, но с введением функции $\psi(r_{eh})$, описывающей относительное движение частиц в экситоне, дают следующее выражение для коэффициента экситонного поглощения с $n=1$:

$$K(\nu) = \frac{2\pi e^2 C |\psi(r_{eh})|_{r=0}^2}{n_0 c m^2 \nu} \int_{\text{з.б.}} \frac{2}{(2\pi)^3} dk_{ex} \times \\ \times \left(n_{phon} + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right) \delta(\hbar\nu - E_g^i + R_{ex} \pm \hbar\omega_{phon}).$$

В этой зависимости появился квадрат модуля волновой функции экситона, поскольку вероятность перехода пропорциональна вероятности нахождения электрона и дырки в одной и той же точке пространства. Выполнив интегрирование, получаем:

$$K(\nu) = C_1 (\hbar\nu - E_g^i + R_{ex} \pm \hbar\omega_{phon})^{\frac{1}{2}} |\psi(r_{eh})|_{r=0}^2 \left(n_{phon} + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right), \\ C_1 = \frac{C}{\nu} \cdot \frac{2\pi e^2}{n_0 m^2} \cdot \frac{2}{(2\pi)^3} \left(\frac{m_c + m_v}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (23)$$

Таким образом, зависимости от энергии для непрямых переходов зона-зона без учета экситонов и для непрямого экситонного поглощения сильно отличаются друг от друга. Следует ожидать, что по мере продвижения от начала непрямого экситонного поглощения в область больших энергий экситонный вклад будет ослабляться и зависимость от энергии фонона будет меняться от корневой к квадратичной, проходя через промежуточную область, где вклады дискретных экситонных состояний и несвязанных электронов и дырок сравнимы. Характерные значения коэффициента поглощения для непрямых переходов на порядки меньше, чем для прямых разрешенных, это определяется необходимостью участия в процессе третьей частицы — фонона и слабостью экситон-фононного взаимодействия в типичных полупроводниковых кристаллах. Температурные зависимости для непрямых экситонов в (23), естественно, остаются теми же самыми, что и для непрямых переходов с рождением несвязанных электронов и дырок.

К непрямозонным кристаллам относятся такие важные вещества как **Si, Ge, AlAs, GaP, SiC, некоторые нитриды группы III-V**.

Рассмотрение непрямых запрещенных переходов неактуально, поскольку экспериментально этот вопрос не изучался. Если такие межзонные переходы и реализуются в каких либо соединениях, соответствующее поглощение является очень слабым.

7. ЭКСИТОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ ВЫСОКОЙ МУЛЬТИПОЛЬНОСТИ

Вероятность оптического перехода можно записать как

$$W \sim \left| \int \psi_c \frac{e}{mc} \vec{e} A_0 \sum_{j=x,y,z} e^{iqr_j} p_j \psi_v dV \right|^2, \quad (24)$$

где $A=A_0 e^{iqr_j}$ описывает электромагнитную волну, усредненную по времени. В том случае, когда можно ограничиться дипольным приближением, в разложении $e^{iqr_j}=1+iqr_j+\dots$ мы обычно ограничиваемся первым единичным членом, поскольку r_j здесь ограничивается размером кристаллической ячейки, при этом волновой вектор фотона q мал, а длина волны света, соответственно, велика.

Может получиться так, что при подстановке вместо экспоненты единицы вероятность перехода окажется нулевой, и в этом случае необходимо учитывать в разложении экспоненты следующие члены, соответствующие квадрупольному, октупольному и т. д. вкладам. Эти вклады существуют всегда, но поскольку члены пропорциональные $\int \psi_c q r \frac{\partial}{\partial r} \psi_v dV$ на порядки меньше, чем члены, пропорциональные $\int \psi_c \frac{\partial}{\partial r} \psi_v dV$, при ненулевом дипольном моменте перехода последние в (24) можно не учитывать. Итак, квадрупольный переход имеет малую силу осциллятора, по этой причине линия с $n=1$ в экситонных сериях прямого запрещенного перехода является слабой. Ранее мы говорили об ортоэкситонных и параэкситонных (триплетных и синглетных) состояниях. В закиси меди триплетный экситон запрещен и в квадрупольном приближении, так что вторую компоненту экситона с $n=1$ в поглощении вообще наблюдать не удастся.

В заключение этого раздела остановимся на простых соотношениях, которые описывают симметрические свойства возбуждений и помогают понять, в каких случаях дипольный момент перехода отличен от нуля или равен нулю. Обратимся к примеру закиси меди Cu_2O с симметрией O_h (полная симметрия куба, есть центр инверсии). Межзонный переход происходит в центре зоны Бриллюэна (Γ -точка), симметрия зон и колебаний решетки характеризуется соответствующими четными или нечетными неприводимыми представлениями (НП) Γ_i^\pm . В экстремумах зон блоховские

функции электронов имеют симметрию Γ_7^+ (валентная зона) и Γ_6^+ (зона проводимости). Если $n > 1$, то возможен переход в p -состояние экситона, орбитальная волновая функция которого имеет симметрию Γ_4^- , и надо рассмотреть прямое произведение $\Gamma_7^+ \times \Gamma_4^- \times \Gamma_6^+ = \Sigma \Gamma_4^-$. Это произведение содержит нечетное НП Γ_4^- , по которому в группе O_h преобразуется дипольный момент er , так что переход дипольно разрешен. Для состояния с $n=1$ возможно только s -состояние с симметрией Γ_1^+ , в прямом произведении $\Gamma_7^+ \times \Gamma_1^+ \times \Gamma_6^+ = \Sigma \Gamma_6^+$ все НП четные, так что в дипольном приближении переход запрещен. В этом произведении есть представление Γ_5^+ , оно соответствует квадрупольному переходу, который и проявляется в поглощении как слабая первая линия экситонной серии. Триpletное экситонное состояние имеет симметрию Γ_2^+ , оно запрещено и в квадрупольном приближении, поэтому его удастся наблюдать только в специальных условиях (в магнитном поле, где оно смешивается с квадруполем, или в люминесценции, поскольку состояние Γ_2^+ является самым нижним состоянием свободного экситона и поэтому хорошо заселяется при оптическом возбуждении).

Рассмотрим требования к симметрии фононов, участвующих в не прямых оптических переходах. Если рассматривается не прямой переход зона-зона без учета экситонного эффекта, то НП, соответствующее дипольному переходу, должно содержаться в прямом произведении, сомножителями которого являются НП валентной зоны (Γ -точка), зоны проводимости (L , X или другая точка зоны Бриллюэна) и фонона. При учете экситонного эффекта следует добавить еще один множитель — НП, соответствующее симметрии орбитальной волновой функции экситона. Для реализации дипольных не прямых переходов с участием s -экситонов (симметрия орбитальной функции Γ_1^+) требования к симметрии фонона будут те же, что и для перехода зона-зона без учета экситонного эффекта.

8. ЭКСИТОНЫ ВО ВНЕШНИХ ПОЛЯХ

8.1. Экситон в магнитном поле

Если система находится в поле действия векторного потенциала A , то согласно правилам квантовой механики импульс электрона

p следует заменить выражением $(p \pm eA/c)$. В соответствии с этим получаем для экситона гамильтониан

$$\left\{ -\frac{1}{2m_e} \left[p_e - \frac{e}{c} A(r_e) \right]^2 - \frac{1}{2m_h} \left[p_h + \frac{e}{c} A(r_h) \right]^2 - \frac{e^2}{\epsilon r_{eh}} \right\} \Psi = E \Psi \quad (25)$$

$$p_e = -i\hbar \nabla_e, p_h = -i\hbar \nabla_h.$$

Преобразуем (25) следующим образом:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_e - \frac{\hbar^2}{2m_h} \Delta_h - \frac{e^2}{\epsilon r_{eh}} - \frac{ie\hbar}{2m_e c} A(r_e) \nabla_e - \frac{ie\hbar}{2m_h c} \nabla_e A(r_e) + \frac{ie\hbar}{2m_h c} A(r_h) \nabla_h + \frac{ie\hbar}{2m_h c} \nabla_h A(r_h) + \frac{e^2}{2m_e c^2} [A(r_e)]^2 + \frac{e^2}{2m_h c^2} [A(r_h)]^2 \right\} \Psi = E \Psi$$

Учитывая, что дивергенция A равна нулю, получим:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_e - \frac{\hbar^2}{2m_h} \Delta_h - \frac{e^2}{\epsilon r_{eh}} - \frac{ie\hbar}{2m_e c} A(r_e) \nabla_e + \frac{ie\hbar}{2m_h c} A(r_h) \nabla_h + \frac{e^2}{2m_e c^2} [A(r_e)]^2 + \frac{e^2}{2m_h c^2} [A(r_h)]^2 \right\} \Psi = E \Psi$$

Для магнитного поля известно соотношение $H = \text{rot} A$, отсюда $A(r) = \frac{1}{2} [H, r]$.

Перейдем к координатам, соответствующим центру тяжести экситона R и радиусу экситона r_{eh} и с помощью простых преобразований получим:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta - \frac{e^2}{\epsilon r_{eh}} + \frac{ie\hbar}{c} \left(\frac{1}{m_e} - \frac{1}{m_h} \right) A(r_{eh}) \nabla + \frac{e^2}{2\mu c^2} A^2(r_{eh}) - \frac{2e\hbar}{(m_e + m_h)c} A(r_{eh}) k \right] \Psi(r_{eh}, R) = \left[E - \frac{\hbar^2 k^2}{2M} \right] \Psi(r_{eh}, R). \quad (26)$$

I | | II | | III | | IV | |

Волновая функция экситона в магнитном поле имеет вид:

$$\Psi(r_{eh}, R) = \exp \left\{ i \left[k - \frac{e}{\hbar c} A(r_{eh}) \right] R \right\} \psi(r_{eh}), \quad (27)$$

тогда как в нулевом магнитном поле волновая функция экситона

$$\Psi(r_{eh}, R) = \exp(ikR) \psi.$$

В правой части (26) E включает энергию взаимодействия электрона и дырки между собой и энергию взаимодействия экситона с внешним магнитным полем, $\frac{\hbar^2 k^2}{2M}$ — кинетическая энергия экситона как целого.

Рассмотрим, чему соответствуют в (26) четыре составляющие, обозначенные римскими цифрами.

I — экситон в нулевом поле,