

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 $\Gamma_7^+ \times \Gamma_4^- \times \Gamma_6^+ = \Sigma \Gamma_8^-$. 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 $\Gamma_7^+ \times \Gamma_1^+ \times \Gamma_6^+ = \Sigma \Gamma_8^+$ 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:

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

$$I \quad | \quad II \quad | \quad III \quad | \quad IV \quad |$$

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,

II — эффект Зеемана

III — диамагнитный сдвиг

IV — штарковский сдвиг в квазиэлектрическом поле, возникающем вследствие движения в магнитном поле экситона, обладающего дипольным моментом.

Проанализируем более подробно II, III и IV члены уравнения (24). II член можно представить в виде

$$\frac{ieh}{c} \left(\frac{1}{m_e} - \frac{1}{m_h} \right) A(r_{eh}) \nabla = -\frac{e}{2c} \left(\frac{1}{m_e} - \frac{1}{m_h} \right) HL; L = [r_{eh}, -ih\nabla],$$

где L — оператор орбитального момента. Если мы имеем дело, например, с p -типом экситона ($l=1$), то для магнитного квантового числа m возможны три значения $-1, 0, +1$, и наблюдается зеемановский триплет. Сдвиги боковых компонент в магнитном поле составляют

$$\Delta V = \pm \frac{\mu_B^{eh} H}{h}, \text{ где } \mu_B^{eh} \text{ — магнетон Бора для экситона. Существенно,}$$

что зеемановское расщепление не зависит от главного квантового числа n , т.е. оно должно быть одинаковым для всех членов экситонной серии с одинаковыми орбитальными квантовыми числами l . Для получения правильной картины расщепления экситонных уровней в магнитном поле следует учесть спин экситона. Полный магнитный момент включает в себя орбитальный и спиновый вклады, причем орбитальный вклад, как следует из (24), зависит от разности обратных эффективных масс электрона и дырки. Спиновый g -фактор является линейной комбинацией g -факторов электрона и дырки $a_e g_e + a_h g_h$, где коэффициенты зависят от волновых функций зонных состояний. Для свободного электрона спиновое расщепление составляет $g=2$, однако в кристалле g -фактор может меняться в очень широких пределах в зависимости от особенностей зонной структуры конкретного кристалла. В узкозонных полупроводниках с малыми эффективными массами носителей (например, в InSb) его значение доходит до нескольких десятков. Электронный g -фактор кристалла определяется соотношением

$$g = 2[1 + (1 + m_0/m_e)] \frac{\Delta}{\Delta + E_g},$$

где Δ — величина спин-орбитального расщепления валентной зоны.

III член описывает диамагнитный сдвиг в сторону больших энергий, в отличие от I члена он квадратичен по полю и по радиусу

экситона, вследствие чего очень быстро нарастает с увеличением n , приблизительно как n^4 (экситонная серия сдвигается в область высоких энергий и «расширяется»).

IV член, как уже говорилось, связан с движением экситона, его можно преобразовать следующим образом:

$$-\frac{2eh}{m_e + m_h} A(r_{eh}) k = -\frac{e}{c} \left[\frac{hk}{m_e + m_h} H \right] r_{eh} = -\frac{1}{c} [v, H] d.$$

Здесь $d = e r_{eh}$ — дипольный момент экситона, а $-\frac{1}{c} [v, H]$ — элект-

рическое поле, возникающее в системе координат движущихся заряженных частиц. Если у кристалла отсутствует центр инверсии, то d не равно нулю. Видно, что величина сдвига зависит от скорости движения экситона, его дипольного момента и напряженности поля. Опыты по определению этого вклада в энергию экситона были проведены в кристалле CdS, где дипольный момент экситона направлен по полярной оси шестого порядка. Обращает на себя внимание то, что знак сдвига в квазиэлектрическом поле изменяется, если изменить направление одного из трех векторов — внешнего поля, полярной оси или скорости (импульса) экситона. Импульс экситона в момент его рождения определяется импульсом поглощенного фотона. Таким образом, легко представить себе, что надо изменить в эксперименте, чтобы изменился знак энергетического сдвига, благодаря чему его можно выделить на фоне других магнитных эффектов. В кристалле CdS были поставлены опыты по компенсации квазиэлектрического поля внешним электрическим полем — по сдвигу одной из экситонных линий наблюдалось прохождение через ноль суммы этих двух полей.

В заключение раздела рассмотрим на качественном уровне вопрос о том, как соотносятся результаты, полученные для энергии экситонов в магнитном поле, с трансформацией в поле плотности состояний зон валентной и проводимости. В магнитном поле монотонно возрастающая как корень квадратный из энергии плотность электронных состояний преобразуется для движения в плоскости перпендикулярной магнитному полю в систему эквидистантных уровней Ландау (УЛ). Расстояния между УЛ равны циклотронной энергии, а положения, отсчитанные от энергии края соответствующей зоны в нулевом поле, определяются как

$$E_N^{e,h} = \left(N + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_c^{e,h} \quad (28)$$

Здесь $\omega_c^{e,h} = \frac{eH}{m_{e,h}}$ — циклотронные частоты электронов и дырок

(спиновые расщепления зонных состояний, которые, как мы видели выше, могут быть очень значительными, в этом выражении не учтены). Если по горизонтальной оси отложить напряженности магнитного поля, а по вертикальной — энергию, то УЛ, соответствующие (28), образуют «веер» прямых линий (рис.11). Ниже энергии E_g располагается система экситонных уровней, претерпевающих в поле расщепления и диамагнитные сдвиги. Важно отметить, что проведенное выше рассмотрение эффекта Зеемана относится к случаю слабого магнитного поля, которое является возмущением.

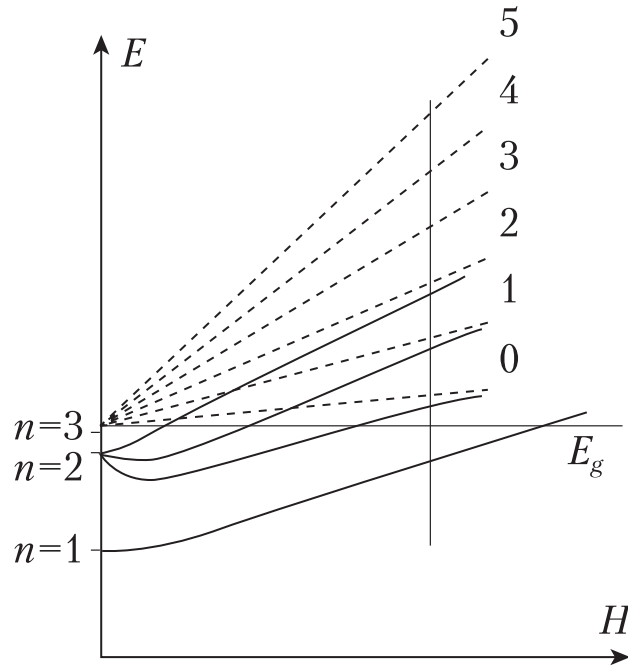


Рис. 11. Схема электронных уровней кристалла в магнитном поле. Веер сплошных прямых представляет уровни Ландау для зонных состояний, штриховыми линиями показаны зеемановские расщепления и диамагнитные сдвиги дискретных экситонных уровней.

Это означает, что изменение энергии экситонного уровня в поле значительно меньше энергии связи соответствующего состояния. В сильном поле диамагнитные сдвиги экситонных уровней становятся линейными, т. е. экситонные уровни уже ведут себя подобно УЛ. По мере увеличения поля каждая компонента магнитного расщепления экситонного уровня подстраивается к определенному УЛ, так что в сильном поле к каждому УЛ примыкает система (серия) линий так называемых диамагнитных экситонов — ДЭ (на рис.11 это показано для экситонов с $n=1$ и 2). В области сильного поля, критерием которого является соотношение

$$\hbar\omega_c^{e,h} > R_{ex} \quad (29)$$

(циклотронная энергия больше экситонного Ридберга), энергетический спектр представляет собой последовательность УЛ, около каждого из которых сформировалась серия ДЭ, не перекрывающаяся с состояниями, относящимися к другому УЛ. Структура серии ДЭ принципиально отличается от обычной водородоподобной серии, ее рассмотрение выходит за рамки настоящего курса.

Из соотношения (29) можно оценить значения магнитных полей, соответствующих условию $\hbar\omega(\omega_c^e + \omega_c^h) = R_{ex}$ для различных полупроводниковых кристаллов: Cu_2O — 2,106 Гс, GaAs — 105 Гс, Ge — 104 Гс и т. д. Приведенные значения относятся к уровню экситона с $n=1$, естественно, что для состояний с $n>1$ критическое поле ниже в n^{-2} раз. Вспомним, что по мере роста H от нуля энергия связи экситонных уровней возрастает (условно говоря, предел серии, которому соответствует $n=\infty$, смещается быстрее, чем ниже лежащие уровни), так что стабилизируются все новые и новые экситонные состояния, из уровней которых и формируются серии ДЭ. В поле $H||z$ движение электронов и дырок остается неограниченным в направлении z (кинетический член $\hbar^2 k_z^2 / 2m_{e,h}$), в перпендикулярной плоскости оно ограничивается циклотронными орбитами, радиусы которых не зависят от параметров кристалла и уменьшаются как $H^{-1/2}$. По этой причине в сильном магнитном поле по мере уменьшения циклотронных радиусов ДЭ становятся одномерными, поскольку о пространственном разделении электрона и дырки можно говорить лишь в направлении, параллельном вектору магнитного поля.

Решить задачу о вычислении уровней энергии экситонов в магнитном поле произвольной величины удастся только численными

методами. Наиболее сложным для теории и эксперимента является случай «среднего» поля, когда трудно установить соответствие между конкретными зеемановскими компонентами экситонных уровней и УЛ. Экспериментально спектры магнитопоглощения наиболее подробно исследовались в кристаллах GaAs , Cu_2O , CdTe .

8.2. Экситон в электрическом поле

При наложении на кристалл электрического поля с напряженностью F к гамильтониану добавляется член $e(Fr_{eh})$, соответствующий взаимодействию дипольного момента экситона с полем, и если $F \parallel z$, то

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + eFz_{eh}.$$

Изменение волновых функций и энергий свободных электронов в электрическом поле (эффект Франца–Келдыша), естественно, влияет на экситон, поскольку этими функциями описываются свойства составляющих его частиц, а энергетически экситон привязан к краю фундаментального поглощения. На дискретных уровнях экситона, наблюдается эффект Штарка, для описания которого можно использовать результаты, полученные для атома водорода. Энергия расщепления крайних компонент уровня с главным квантовым числом n дается для атома водорода следующим выражением:

$$\Delta E = 3h^2 n(n-1)F / (em_0 Z_0), \quad (30)$$

где eZ_0 — заряд ядра, равный для водорода единице. Если заменить m_0 на приведенную массу экситона и использовать эффективный заряд e/ϵ , то получится расщепление, на порядки большее, чем в атоме водорода. Кроме расщепления (30), наблюдается слабый квадратичный по полю сдвиг уровней атома водорода

$$\delta E = h^2 F^2 / (2m_0^2 e^6 Z_0),$$

который для линии H_α составляет около $0,1 \text{ эВ}$ при напряженности поля 40 кВ/см . Естественно, что для экситона и этот сдвиг на порядки больше, чем для атома. На рис. 12 видно, что в отличие от атома водорода в экситоне кристалла CdS снято вырождение по l (кристалл анизотропен), так что в слабом поле сдвиги экситонных подуровней квадратичны по F . В более сильных полях, где сдвиги

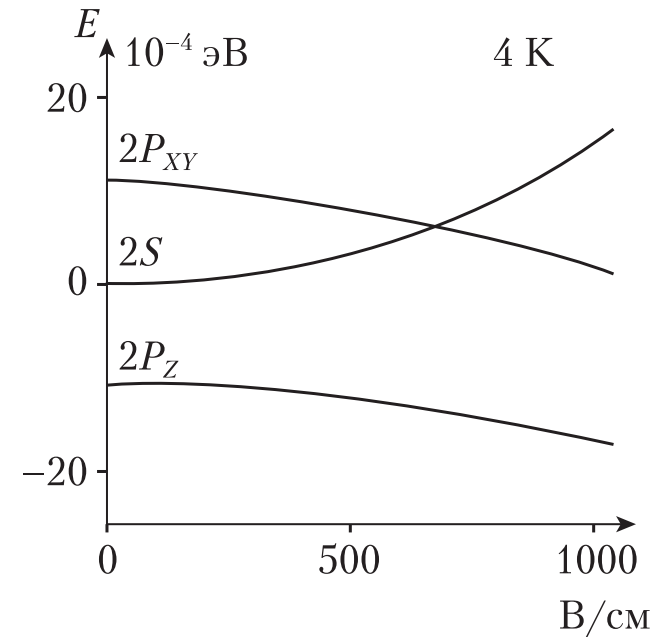


Рис. 12. Эффект Штарка на экситонных линиях поглощения в сульфиде кадмия (состояния с $n=2$ серии А).

существенно превышают первоначальное расщепление, они становятся линейными по полю.

В сильных электрических полях происходит диссоциация экситонов, что проявляется в размытии и исчезновении экситонных линий, начиная с больших n . Величина поля, в котором происходит диссоциация конкретного экситонного состояния, определяется тем, что произведение заряда электрона и разности потенциалов на расстоянии, равном диаметру экситона, должна превышать энергию связи соответствующего экситонного состояния.

Когда кристалл помещается во внешнее поле, симметрия поля, действующего на электронную систему, понижается. Электрическое поле является нечетным возмущением, в частности, кристалл с центром инверсии в поле лишается этого элемента симметрии. Это приводит к тому, что происходит смешивание волновых функций s - и d -состояний с p -состояниями, вследствие чего дипольно запрещенные экситонные переходы разрешаются и соответствующие им

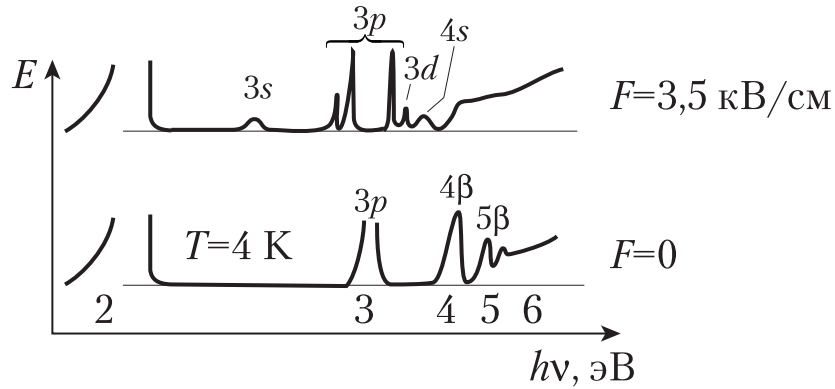


Рис. 13. Влияние электрического поля на экситонное поглощение в закиси меди (эффект Штарка на уровнях желтой серии с $n \geq 2$). Для сравнения приведен спектр поглощения в отсутствие электрического поля F . $T=4$ К.

линии появляются и усиливаются с ростом F . На рис. 13 приведены спектры поглощения желтой серии экситона кристалла закиси меди в нулевом поле и при $F = 3,5$ кВ/см. Видно, что в таком поле линия экситона с $n=3$ состоит из нескольких компонент, а состояния экситона с $n \geq 4$ диссоциированы. Кроме основных переходов в p -состояния появляются и усиливаются переходы в s - и d -состояния, запрещенные в нулевом поле. Рассмотрим для примера действие электрического поля, имеющего в кубическом кристалле Cu_2O (группа O_h) симметрию полярного вектора Γ_4^- , на квадрупольные ns -состояния Γ_2^+ (параэкситон) и Γ_5^+ (ортоэкситон). Пусть поле направлено по оси 4-го порядка, тогда симметрия кристалла в поле понижается до C_{4v} . Неприводимое представление Γ_5^+ в новой группе симметрии распадается на два, одно из которых соответствует симметрии вектора, т. е. является дипольно активным. Таким образом, возбуждению ортоэкситона типа ns в электрическом поле соответствует дипольно разрешенный переход — волновая функция экситона $ns(\Gamma_5^+)$ смешивается в волновой функции дипольных np -состояний и линии поглощения ортоэкситона усиливаются с ростом F . Представление Γ_2^+ преобразуется в группе C_{4v} в представление, которое является дипольно неактивным, т.е. параэкситонные $ns(\Gamma_2^+)$ -состояния остаются в электрическом поле дипольно неактивными. Аналогичное рассмотрение можно провести для случаев, когда поле F прикла-

дывается вдоль других кристаллографических направлений. Эти простые выводы целиком подтверждаются экспериментами по исследованию спектра поглощения желтой серии экситона в закиси меди во внешних полях

9. ЭКРАНИРОВАНИЕ ЭКСИТОНОВ

Если в кристалле имеется заметная концентрация свободных зарядов (электронов или дырок), то кулоновское взаимодействие электрона и дырки, составляющих экситон, ослабляется. Этот эффект называется экранированием. Если экранирование существенно для основного состояния экситона, то кулоновский потенциал $V_k = e^2/(\epsilon r_{eh})$ следует заменить потенциалом Юкавы

$$V_{scr} = [e^2/(\epsilon r_{eh})] \exp(-r_{scr}/r_{eh}), \quad (31)$$

где r_{scr} — радиус экранирования, r_{eh} — радиус экситона. Для классического описания экранирования справедлива формула Дебая-Хюккеля

$$r_{scr} = [\kappa_B T / (4\pi e^2 n_0)]^{1/2},$$

где n_0 — концентрация свободных носителей. В вырожденном случае энергетический параметр, зависящий от температуры заменяется энергией Ферми E_F и получается выражение следующего вида (формула Томаса-Ферми):

$$r_{scr} = [E_F / (4\pi e^2 n_0)]^{1/2}.$$

Из (31) следует, что экранирование становится существенным, когда r_{scr} уменьшается до значений, сравнимых с r_{eh} . Ясно, что при увеличении n_0 экранирование становится существенным для все более глубоких экситонных уровней (от больших n к малым).

Рассмотрим как пример экранирование экситонов в германии, легированном сурьмой (Ge:Sb). Германий является удобным объектом для изучения экранирования экситонов, так как можно взять тонкий образец и исследовать область прямого перехода в Γ -точке k -пространства, где наблюдается четкий пик экситона с $n=1$. При этом донорные электроны находятся в абсолютном минимуме зоны проводимости, расположенном в L -точке, т. е. зона проводимости в Γ -точке этими электронами не заселяется и не происходит искаже-

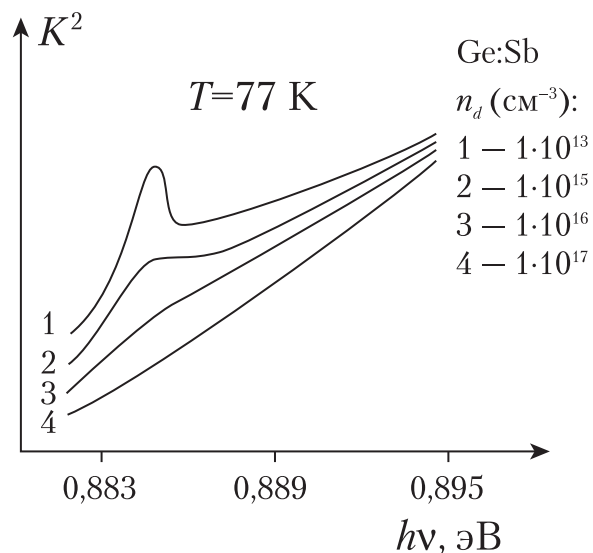


Рис. 14. Эффект экранирования экситона в спектре поглощения германия по мере возрастания концентрации донорной примеси (сурьмы). Уровень легирования указан справа.

ния края прямого межзонного перехода вследствие заполнения зон в области экстремумов электронами и дырками (эффект Бурштейна). Энергии непрямого и прямого переходов E_{gi} и E_{gd} при температуре жидкого азота 77 К составляют 0,774 и 0,888 эВ соответственно, так что зазор равный 0,114 эВ достаточно велик, температурного заселения электронами прямого экстремума из непрямого не происходит. К тому же энергия связи прямого экситона в германии довольно велика, и температурная ионизация доноров происходит при значительно более низких температурах, чем диссоциация прямых экситонов. Сурьма является мелким донором с энергией ионизации около 0,002 эВ, так что при 77 К доноры уже ионизированы.

На рис.14 видно, как в спектре поглощения германия происходит постепенное исчезновение линии прямого экситона с ростом концентрации доноров n_d от $1 \cdot 10^{13}$ до $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Зная параметры кристалла Ge, можно определить энергию и радиус прямого экситона и определить в классическом приближении значение экспо-

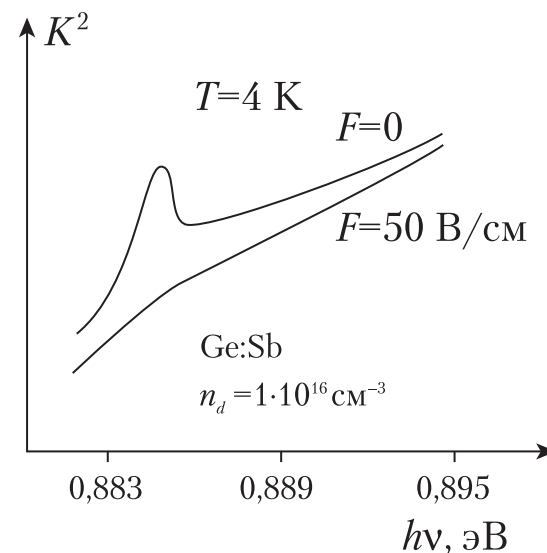


Рис. 15. Экранирование экситона в спектре низкотемпературного поглощения германия, легированного сурьмой, при приложении слабого электрического поля.

нциального множителя в (31) для различных значений n_d при 77 К, когда все доноры ионизированы. При 4 К доноры нейтральны, свободных электронов мало, и спектры Ge:Sb мало отличаются для малых и больших концентраций сурьмы. Если же приложить к кристаллу электрическое поле F с напряженностью 50 В/см, то доноры ионизируются, и в этом случае в сильно легированном кристалле экситоны экранируются (рис.15), а в слабо легированном спектр практически не изменяется. Напомним, что энергия связи «прямого» экситона в Ge намного больше энергии связи «непрямых» экситона и донора, именно это позволяет при 77 К наблюдать экситонную полосу в условиях, когда «непрямой» донор уже подвергся тепловой ионизации.

Свободные носители можно создавать и сильным световым импульсом, но в этом случае необходима техника, позволяющая регистрировать спектры поглощения в течение короткого интервала времени, когда еще не произошла рекомбинация носителей заряда. Если экспериментальная техника дает возможность регистриро-

вать спектры за промежутки времени, значительно более короткие, чем время жизни носителей в зонах и сравнимые с временами внутрizonного остывания носителей, можно исследовать влияние на экранирование средней скорости свободных носителей при их постоянной концентрации. Установлено, что горячие носители экранируют кулоновское взаимодействие слабее, чем холодные. Таким образом эффект максимален, когда носители уже значительно остыли, но их концентрация еще успела уменьшиться существенно за счет межзонной рекомбинации.

Рассмотрим уравнение Шредингера с потенциалом V_{scr} (31):

$$\Delta\Psi + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(-E - \frac{e^2}{\epsilon r_{eh}} \cdot \exp\left[-\frac{r_{eh}}{r_{scr}}\right] \right) \Psi = 0. \quad (32)$$

Если экранирование слабо, то $\exp(-r_{scr}/r_{eh}) \approx 1 + r_{scr}/r_{eh}$. Тогда уравнение (32) приобретает вид

$$\Delta\Psi + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(-E - \frac{e^2}{\epsilon r_{eh}} + \frac{e^2}{\epsilon r_{scr}} \right) \Psi = 0$$

или

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta\Psi - \frac{e^2}{r_{eh}} = \left(E - \frac{e^2}{\epsilon r_{scr}} \right) \Psi$$

Таким образом, учет экранирования приводит к тому, что граница континуума в поглощении сдвигается от $\hbar\nu = E_g$ к $\hbar\nu = E_g - e^2/(\epsilon r_{scr})$, что может рассматриваться как сужение запрещенной зоны при возрастании концентрации электронов или дырок [$E'_g = E_g - e^2/(\epsilon r_{scr})$]. Экситонные уровни, «привязанные» к краю поглощения при это тоже сдвигаются, и кроме того, происходит рассмотренное выше экранирование. Это приводит не только к сдвигу границы континуума, но и к изменению зависимости коэффициента поглощения от энергии фотонов вследствие ослабления экситонного эффекта.

Свободные электроны и дырки могут создаваться в кристалле фотоинжекцией, электрической инжекцией, легированием. Естественно, что на концентрацию носителей в легированном кристалле влияют внешние поля и температура. Изменение во времени концентрации неравновесных носителей вследствие рекомбинации после импульсного возбуждения определяется в большой степени типом оптического перехода зона-зона, поскольку времена релаксации в кристаллах с прямыми и непрямыми, разрешенными и запрещенными межзонными переходами различаются на порядки.

10. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА ЭКСИТОННЫХ СОСТОЯНИЙ

Температурное изменение ширины запрещенной зоны хорошо описывается формулой Варшни $E_g(T) = E_g(0) + \frac{BT^2}{C + DT}$, где B , C и D — константы, при этом значение C близко к дебаевской температуре. Таким образом, при низких температурах зависимость является квадратичной с превращением в линейную при температурах выше дебаевской. С ростом температуры диэлектрическая проницаемость и эффективная масса носителей в типичных полупроводниках как правило слабо растут (постоянная решетки увеличивается, перекрытие электронных волновых функций ослабляется, решетка становится «мягче»), энергия связи экситона меняется незначительно. Можно заключить, что температурное смещение экситонных полос соответствует зависимости $E_g(T)$.

В экситоне возможно параллельное и антипараллельное расположение спиновых моментов электрона и дырки (триплетные и синглетные состояния).

$\uparrow\uparrow$ ($S=1$) ортоэкситон, $\uparrow\downarrow$ ($S=0$) параэкситон.

Энергии этих состояний отличаются на величину обменного взаимодействия $E_{exch} = J_{exch} |\psi_{eh}|^2$, где величина обменного интеграла, пропорциональная перекрытию волновых функций электрона и дырки, уменьшается с ростом n как n^{-3} , т.е. она существенна для нижнего экситонного состояния, например, обменное расщепление уровня $n=1$ в закиси меди превышает 10 мэВ. Экситон с некоторыми оговорками можно рассматривать как бозе-частицу, т.е. для системы экситонов актуально изучение Бозе-конденсации. В состоянии теплового равновесия экситоны с невысокой плотностью имеют максвелловское распределение по энергии. При большом темпе генерации горячих носителей (и экситонов) может возникнуть ситуация, когда экситоны не охлаждаются до температуры решетки, но успевают придти в тепловое равновесие друг с другом. В этом случае температура решетки (фононной системы) и температура экситонов различны, что можно, как мы увидим далее, экспериментально установить по спектрам люминесценции экситонов. Возможна ситуация, когда экситоны до момента аннигиляции не

достигают теплового равновесия. Горячий хвост экситонного распределения может оказаться по энергии выше значения E_g , в этом случае возможен автоионизационный переход электрона и дырки в несвязанное состояние, однако в этом процессе требуется сохранение импульса, что возможно только за счет взаимодействия с фононами.

11. ЭКСИТОН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И ЕГО СПЕКТРАЛЬНОЕ ПРОЯВЛЕНИЕ

Мы уже видели, что непрямые оптические переходы реализуются благодаря взаимодействию электронной системы кристалла с колебаниями его решетки. Поскольку экситон состоит из слабо связанных друг с другом электрона и дырки, рассмотрение экситон-фононного взаимодействия базируется на хорошо разработанной теории электрон-фононного взаимодействия. Мы не будем рассматривать в этом курсе детали электрон-фононного взаимодействия (ЭФВ) и ограничимся самыми общими представлениями. Известны две подхода — метод деформационного потенциала и модель Фрелиха. Метод деформационного потенциала описывает ЭФВ как результат воздействия на зонные электронные функции сжатия и растяжения кристаллической решетки упругими волнами. Модель Фрелиха, актуальная для кристаллов со значительной долей ионности, основана на взаимодействии электрона с электрическим полем, возникающем при оптических колебаниях решетки.

Экситон-фононное взаимодействие многообразно проявляется в оптических спектрах полупроводников. Оно в значительной степени определяет форму спектра и его температурное поведение вплоть до диссоциации экситонов. Для кристаллов с сильным ЭФВ характерен поляронный эффект, суть которого заключается в значительной деформации кристаллической решетки вследствие ее взаимодействия с электроном (экситоном). Такая деформация приводит к образованию потенциальной ямы, которая при достаточной глубине может привести к автолокализации электрона при низких температурах. Сильный поляронный эффект характерен для кристаллов, в которых один из носителей, обычно это дырка, имеет большую массу, которые существенно (на порядок и более)

превосходящую массу второго носителя заряда. В типичных полупроводниках поляронный эффект довольно слаб, однако при точных измерениях массы методом циклотронного резонанса даже в кристаллах с типом связи близким к ковалентному обычно делается поправка на поляронный эффект.

Взаимодействие с акустическими фононами, энергии которых начинаются от нуля, приводят к появлению так называемых фононных крыльев у экситонной линии. При низких температурах это крыло распространяется в сторону высоких энергий в поглощении и в сторону низких энергий в люминесценции. Протяженность акустического крыла сравнительно невелика, так как с ростом волнового вектора фонона вероятность его взаимодействия с экситоном уменьшается.

Рассмотрим проявление взаимодействия оптических фононов с экситонами на примере спектров поглощения и люминесценции экситонов в прямозонных кристаллах закиси меди и сульфида кадмия.

В спектре поглощения достаточно толстых кристаллов закиси меди с обеих сторон от квадрупольной линии $n=1$ четко проявляются пары ступеней сплошного поглощения. Каждая пара ступеней соответствуют рождению или уничтожению оптических фононов, поэтому между бесфононной линией $n=1$ и краем ступени существует энергетический зазор, равный энергии оптического фонона около Γ -точки ($k_{ex} = k_{phon} + q$, и если k_{ex} и q малы, k_{phon} тоже мал). Определим симметрию фононов, которые могут образовать сравнительно интенсивные ступени, для чего процесс должен быть разрешен в дипольном приближении. Квадрупольная линия прямого экситона имеет симметрию Γ_5^+ , значит в прямом произведении $\Gamma_5^+ \times \Gamma_{phon} = \Sigma \Gamma_k$ должно содержаться НП диполя Γ_4^- группы O_h . Это условие выполняется для фононов с симметрией Γ_3^- и Γ_4^- (в последнем случае фонон сам имеет симметрию диполя и может быть обнаружен в спектре решеточного поглощения закиси меди). Экспериментально наблюдаются фонон Γ_3^- (110 см^{-1}) и фононы Γ_4^- ($155, 630$ и 660 см^{-1}). Для аналога закиси меди кристалла Ag_2O наблюдаются фононные реплики с Γ_3^- (74 см^{-1}) и Γ_4^- ($93, 390$ и 410 см^{-1}). Как и в случае рассмотренных выше непрямых межзонных переходов, низкоэнергетические ступени при низких температурах вымораживаются вследствие уменьшения концентрации фотонов в кристалле.

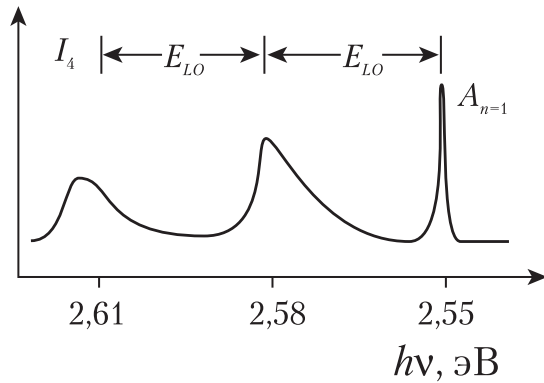


Рис. 16. Люминесценция кристалла CdS при $T=77$ К – свободный экситон A_{n-1} и его реплики с излучением одного и двух LO-фононов.

В спектре поглощения CdS наблюдаются, как говорилось выше, три серии экситонных линий, поляризованные различным образом. Эти линии также сопровождается фоновыми ступенями. Рассмотрим проявление фононов в спектре люминесценции экситонов. Если кристалл содержит даже небольшое количество примесей (доноров, акцепторов, изоэлектронных), в люминесценции при низких (гелиевых) температурах может преобладать излучение экситонов, связанных на примесях. При повышении температуры экситоны делокализуются, и в излучении всегда преобладают свободные экситоны. На рис. 16 показан спектр излучения свободных экситонов в кристалле CdS, где сильно проявляются фоновые реплики (аннигиляция экситонов с рождением фотона и рождением или уничтожением фонона). Рассмотрим энергетическое положение и форму бесфононных линий и их фоновых реплик (повторений) в люминесценции свободных экситонов.

В спектре сульфида кадмия энергетическое расстояние между линиями A_{n-1} и B_{n-1} (головные члены экситонных серий, связанных с двумя верхними валентными подзонами) составляет 52 см^{-1} , что равно $k_B T$ при температуре жидкого азота $T=77$ К. Таким образом, при более низких температурах в условиях термического равновесия уровень B_{n-1} заселен слабо, в люминесценции наблюдаются, в основном, бесфононная линия A_{n-1} и ее реплики с рождением LO-фононов. Полоса первого фононного повторения имеет характерный асимметричный вид, полоса второго фононного повторения имеет

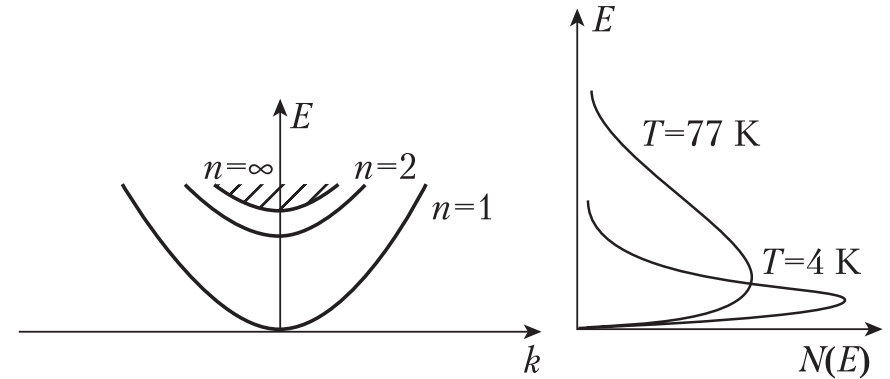


Рис. 17. Схематическое представление заселенности $N(E)$ нижней экситонной зоны $n=1$ в оптически возбужденном кристалле при различных температурах.

несколько иную форму. Аналогичный вид имеет спектр люминесценции свободных экситонов в Cu_2O и других кристаллах со значительным экситон-фононным взаимодействием. При понижении температуры контуры фоновых повторений сужаются.

Выясним, чем определяется форма полосы фононного повторения с участием оптического фонона. Заселенность экситонной зоны определяется плотностью состояний пропорциональной $E_k^{1/2}$ и распределением экситонов по энергии (рис. 17). Доля экситонов $dN(E_k)$ с определенным значением кинетической энергии к общему числу экситонов N определяется соотношением

$$\frac{dN(E_k)}{N} = E_k^{1/2} \exp\left(-\frac{E_k}{k_B T}\right) dE_k, \quad (33)$$

здесь $E_k = \hbar^2 k^2 / 2M$. В бесфононном излучении из всего энергетического спектра экситонов могут участвовать только экситоны с малым импульсом равным импульсу фотона ($\mathbf{k}_{ex} = \mathbf{q}$). В процессе с участием фононов такого ограничения нет, и в излучении принимают участие все заселенные состояния экситонной зоны ($\mathbf{k}_{ex} = \mathbf{q} + \mathbf{k}_{phon}$). Форму полосы первого фононного повторения можно представить следующим образом:

$$I(E_k) = f_{eL}(k) f[E_{phon}(k_{phon})] E_k^{1/2} \exp\left(-\frac{E_k}{k_B T}\right) dE_k. \quad (34)$$

Если считать, что 1) дисперсия оптических фононов по энергии мала, т. е. $E_{phon}(k_{phon}) \approx const$, и 2) вероятность взаимодействия экситона с фононом слабо зависит от k , то форма однофононной полосы излучения имеет простую форму (33). Сравнение с экспериментом показывает, что форма однофононных полос хорошо описывается максвелловским контуром, некоторые расхождения наблюдаются лишь около резкого низкоэнергетического края полосы, соответствующего состояниям с малыми k . Энергия фотона в контуре излучения первой фононной реплики, соответствующая экситону с энергией E_k определяется из

$$h\nu = E_g - R_{ex} + E_k - E_{phon}.$$

Что касается второй фононной реплики, когда в процессе участвуют два фонона ($k_{ex} = q + k_{phon}^{(1)} + k_{phon}^{(2)}$), то в полупроводниках, где ЭФВ невелико, она слабее первой реплики. Зависимость, описывающая форму второй реплики, имеет более сложный вид по сравнению с (34). Энергия фотона, соответствующая экситону с кинетической энергией E_k , в контуре излучения второй фононной реплики определяется из соотношения

$$h\nu = E_g - R_{ex} + E_k - E_{phon}^{(1)} - E_{phon}^{(2)},$$

где $E_{phon}^{(1)}$ и $E_{phon}^{(2)}$ могут соответствовать состояниям из одной или различных фононных ветвей. Фононные реплики позволяют определить кинетическое распределение экситонов и судить о том, успевает ли установиться равновесное распределение экситонов по энергиям и соответствует ли температура экситонов температуре решетки (т. е. фононного резервуара). Этот момент оказывается существенным в условиях сильного оптического возбуждения, а также при очень коротких временах жизни экситонов, что реализуется в образцах с большой вероятностью безызлучательной аннигиляции экситонов. В последнем случае тепловое равновесие в системе экситонов не успевает установиться, такая ситуация наблюдалась в пленках CdS низкого качества. В этих пленках люминесценция во много раз слабее, чем в хороших кристаллах, а интенсивность линии $B_{n=1}$ по отношению к интенсивности линии $A_{n=1}$ гораздо больше, чем это следует из больцмановской формулы. Если же экситоны живут долго, возможна ситуация, когда распределение экситонов является максвелловским, т. е. в системе экситонов достигается термодинамическое равновесие, но между экситонами и фоно-

нами такое равновесие отсутствует — температура экситонов выше температуры решетки. Это возможно при высокой концентрации экситонов (и электронов), когда они сильно взаимодействуют друг с другом. При низкой концентрации экситонов они друг с другом не взаимодействуют, и равновесие в их системе достигается только через взаимодействие с фононами. В этом случае следует ожидать, что электронная (экситонная) температура и температура решетки будут одинаковы.

До сих пор мы говорили о люминесценции свободных экситонов в кристаллах с прямым межзонным переходом. Отличительной особенностью спектра люминесценции в непрямозонном кристалле является отсутствие (как и в спектре поглощения) бесфононных излучательных переходов, поскольку без участия третьей частицы невозможно сохранить полный момент системы. Из соотношения $k_{ex} = q + k_{phon}$ следует, что энергия фонона, участвующего в излучательном переходе со дна экситонной зоны ($k_{ex} = k_0$) должна соответствует энергии фононной ветви для такого же значения k_{phon} . Ранее мы пренебрегали дисперсией оптических фононных ветвей, но она все же существует, и ее ход известен для хорошо исследованных кристаллов. Так что, определив по спектрам точное значение энергии фонона, участвующего в переходе (для этого следует измерить расстояние между низкоэнергетическими краями стоксовской и антистоксовской компонент в люминесценции или между краями ступеней в поглощении), можно проверить экспериментально положение экстремума зоны проводимости. Расчеты показывают, что экстремумы валентных зон всегда расположены в $k=0$, что касается экстремумов зон проводимости, то в кремнии и алмазе для них определены значения $k_0 = 0,76$ по направлению $\langle 100 \rangle$ (направление $\Gamma - X$ в зоне Бриллюэна), в германии — $k_0 = 1$ в точке L на границе зоны Бриллюэна (размер зоны π/a_0 здесь нормированы на единицу). Данные, полученные из оптических спектров экситонов, подтвердили эти выводы. Оказалось, что наиболее точные измерения делаются по репликам акустических фононов, поскольку акустические ветви имеют сильную зависимость энергии от k_{phon} . В отличие от прямых экситонных переходов, в непрямозонном кристалле фононная реплика с участие акустического фонона отстоит на конечное расстояние от энергетического положения бесфононной экситонной линии на расстояние — оно равно энергии акустического фонона с $k_{phon} = k_0$.

Как и в поглощении, в люминесценции кремния хорошо проявляются реплики, соответствующие ТО и ТА фононам, а также более слабые двухфононные реплики. В спектре алмаза обнаружены реплики с участием ЛО, ТО и ТА фононов и двухфононных комбинаций. В алмазе мало спин-орбитальное расщепление валентной зоны ($\Delta_{so} = 7$ мэВ), так что при азотной температуре в излучении участвуют две экситонные серии и, соответственно, фононные реплики состоят из дублетов.

12. ГОРЯЧАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЭКСИТОНОВ

Если энергия возбуждающего кванта $h\nu_e$ значительно превосходит ширину запрещенной зоны кристалла, первоначально происходит генерация горячих носителей, которые, остывая, достигают области экстремума, где связываются в экситоны. Другим возможным механизмом является рождение с участием фонона горячего экситона, который далее релаксирует на дно экситонной зоны. В обоих случаях время релаксации (10^{-11} – 10^{-12} с) очень мало по сравнению с временем жизни экситона (10^{-8} с), и в соответствии с этим основная люминесценция происходит со дна экситонной зоны. Этим можно объяснить «привязку» люминесценции, в отличие от рассеяния света, к электронным уровням кристалла, а не к энергии возбуждающего фотона. Тем не менее, некоторое количество экситонов успевает аннигилировать с излучением фотона до достижения дна экситонной зоны, и эта горячая компонента люминесценции привязана к энергии возбуждающих кристалл фотонов. В качестве механизма генерации горячих экситонов с большим импульсом рассматривается возбуждение экситона с испусканием оптического фонона в точку экситонной зоны с большим k . Далее возможны два варианта ухода из определенной точки экситонной зоны — 1) релаксация в более низкую по энергии точку экситонной зоны с излучением фонона или 2) переход на фотонную ветвь с излучением света (точки 1–5 на рис.18). Самым быстрым каналом релаксации по экситонной ветви является излучение оптических фононов, обладающих большой энергией. Благодаря этому образуется спектр горячей люминесценции — система линий, отстоящих от возбуждающей линии на энергии, кратные энергиям оптических фононов E_{phon} (ЛО-фононы в кристаллах группы II–VI): $h\nu_e - mE_{phon}$,

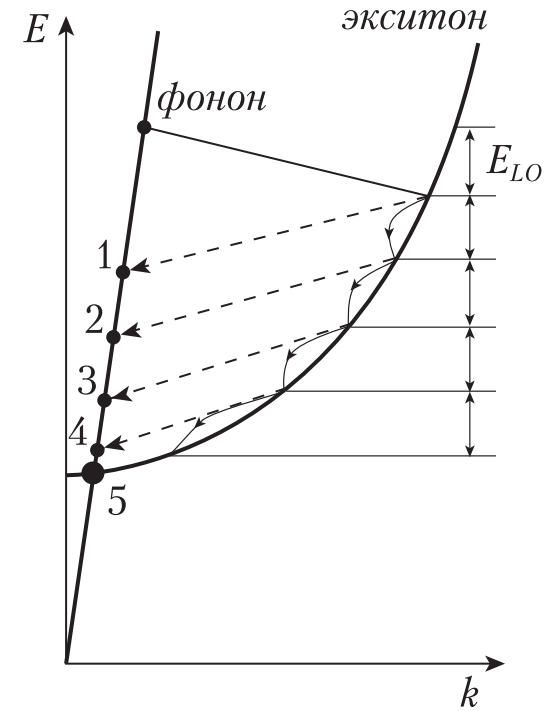


Рис. 18. Релаксация горячих экситонов, созданных при поглощении фотонов и рождении фононов. Показаны два возможных механизма — релаксация по экситонной зоне с испусканием ЛО-фононов и обратные переходы в фононные состояния 1–4. В точке 5 происходит аннигиляция термализованных экситонов.

где $m = 2, 3, \dots$ (рис. 19). Этот спектр отличается от рамановского рассеяния, во-первых, характерной для экситонного спектра сильной температурной зависимостью и, во-вторых, отсутствием в спектре компоненты с энергией $h\nu_e - E_{phon}$ с $m=1$.

Таким образом, с момента возникновения возбуждения начинается его релаксация по энергии и импульсу. Отметим, что мы рассматриваем релаксацию импульса по величине, а не по направлению, поскольку вектор импульса экситона (также как электрона и дырки) может полностью релаксировать после первого же акта рассеяния на фононах и других несовершенствах кристаллической решетки.

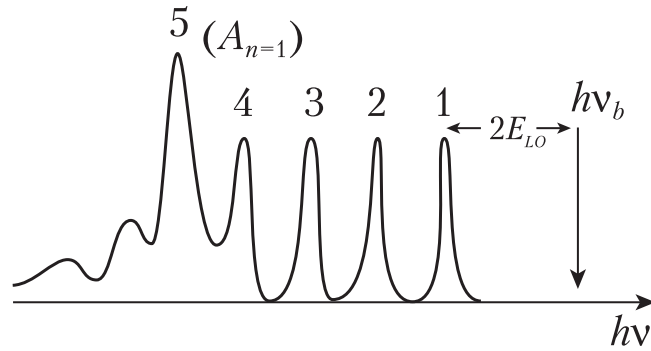


Рис. 19. Спектр излучения горячих (1–4) и термализованных экситонов (5), $h\nu_g$ – энергия возбуждающего фонона (см Рис. 18). Интенсивность полос горячих экситонов увеличена на схеме на порядки.

Релаксация экситона происходит и с излучением акустических фононов, но этот механизм значительно более медленный вследствие малой энергии акустических фононов в области малых импульсов. В процессе релаксации на ЛО-фононах **наступает момент**, когда превышение энергии экситона относительно дна зоны оказывается меньше энергии ЛО-фонона, и далее релаксация идет только с участием акустических фононов, т. е. время остывания экситона значительно увеличивается. Таким образом, быстрая релаксация в нижнюю точку экситонной зоны возможна при энергии квантов возбуждения

$$h\nu_g = E_g - mE_{phon}, \quad (35)$$

где $m = 1, 2, \dots$. В кристаллах группы II–VI при плавном изменении энергии кванта $h\nu_g$ наблюдалось периодическое изменение интенсивности экситонной люминесценции, при этом пики интенсивности коррелируют с выполнением условия (35) для различных m .

13. ЭКСИТОННЫЙ ПОЛЯРИТОН

13.1. Экситонный поляритон без учета пространственной дисперсии

Рассмотрим более подробно взаимодействие электромагнитной волны с кристаллом, имеющим экситонные резонансы. Ограничимся одной экситонной резонансной частотой ω_0 и будем рассматривать экситон как покоящийся лоренцовский осциллятор (это разумно, так как свет рождает экситоны с малым импульсом). Уравнение движения для частицы с массой M имеет вид:

$$M(\ddot{U} + \gamma\dot{U} + \omega_0^2 U) = eA, \\ A = A_0 \exp[i(\omega t - qr)].$$

Смещение ищем в виде $U = U_0 \exp[i(\omega t - qr)]$, тогда

$$U_0 = \frac{eA_0}{M} \cdot \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega}.$$

Далее получает частотную зависимость $\varepsilon(\omega)$:

$$D = \varepsilon A = A + 4\pi P,$$

$P = neU$ – поляризация (дипольный момент единицы объема),

$$D = A + 4\pi neU = A + \frac{4\pi e^2 n}{M} A \cdot \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} = \left[1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \right] A,$$

$$\omega_p = \left[\frac{4\pi e^2 n}{M} \right]^{1/2} - \text{плазменная частота.}$$

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega}.$$

Более реальной является модель с несколькими резонансами ω_{i0} , соответствующими им затуханиями γ_i и эффективными зарядами $e(F_i)^{1/2}$. В этом случае диэлектрическая проницаемость имеет вид:

$$\varepsilon_1 = 1 + \sum_i \frac{F_i \omega_p^2 (\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_{i0}^2 - \omega^2)^2 + \gamma_i^2 \omega^2}. \quad (36)$$

Далее для простоты будем считать затухание слабым и ограничимся в ε реальной частью, т. е. положим $\varepsilon = \varepsilon_1$.

Рассмотрим теперь уравнения Максвелла для среды с диэлектрической проницаемостью, имеющей экситонные резонансы.