

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.

$$\text{rot}\vec{H} = \frac{\varepsilon}{c} \cdot \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \sigma \vec{A},$$

$$\text{rot}\vec{A} = -\frac{1}{c} \cdot \frac{\partial \vec{H}}{\partial t},$$

$$\text{div}D = 0, \quad \text{div}H = 0,$$

$$\vec{H} = \vec{H}_0 \exp i(\omega t - qr), \quad \vec{A} = \vec{A}_0 \exp i(\omega t - qr).$$

Из этих уравнений можно получить следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \left[\frac{c^2 q^2}{\omega}, H_0 \right] &= \left(\varepsilon + \frac{4\pi\sigma}{i\omega} \right) A_0, \\ \left[\frac{c^2 q^2}{\omega} A_0 \right] &= H_0 \\ \left(\frac{c^2 q^2}{\omega^2} A_0 \right) &= \left(\varepsilon + \frac{4\pi\sigma}{i\omega} \right) A_0, \text{ откуда } \frac{c^2 q^2}{\omega^2} = \varepsilon + \frac{4\pi\sigma}{i\omega}. \end{aligned} \quad (37)$$

Далее имеем:

$$\text{div}H = (q, H) = 0,$$

$$\text{div}D = \text{div}\varepsilon A = (q, \varepsilon A) = \varepsilon(q, A) = 0.$$

Выражение для ε можно упростить, если считать, что зависимость от частоты в (33) определяется одним резонансом $\omega_0 = \omega_{01}$, около которого исследуется частотная зависимость ε , остальные слагаемые в (36) как слабо меняющиеся при изменении ω можно включить в постоянное (фоновое) значение ε^* . Получим:

$$\left(\varepsilon^* + \frac{f^2}{\omega_0^2 - \omega^2} \right) (q, A) = 0, \quad (38)$$

где $f = (F_{01} \omega_p)^{1/2}$.

Из (38) получаем следующие варианты:

- 1) $\varepsilon \neq 0$, тогда $(q, A) = 0$ — поперечная волна,
- 2) $\varepsilon = 0$, тогда $(q, A) \neq 0$ — продольная волна.

Понятно, что второе условие выполняется лишь для одного определенного значения частоты $\omega = \omega_L$, при котором

$$\varepsilon = \varepsilon^* + \frac{f^2}{\omega_0^2 - \omega_L^2} = 0,$$

Далее $(\omega_0^2 - \omega_L^2) + f^2/\varepsilon^* = 0$, $(\omega_L - \omega_0)(\omega_0 + \omega_L) = f^2/\varepsilon^*$, и если считать, что ω_L близка к резонансной частоте ω_0 , то $\omega_0 + \omega_L \approx 2\omega_0$, и мы получаем

$$\begin{aligned} \omega_L - \omega_0 &= \frac{f^2}{2\varepsilon^* \omega_0}, \\ \omega_L &= \omega_0 + \frac{f^2}{2\varepsilon^* \omega_0}. \end{aligned} \quad (39)$$

Таким образом, частота ω_L , соответствующая продольной волне больше, чем первоначально введенная резонансная частота поперечной волны ω_0 .

Рассмотрим поперечную волну, в которой смещения частиц перпендикулярны вектору фотона q . Если в ранее полученном выражении

$$\frac{c^2 q^2}{\omega^2} = \varepsilon + \frac{4\pi\sigma}{i\omega}$$

положить $\sigma = 0$ (непроводящий кристалл), то

$$\frac{c^2 k^2}{\omega^2} = \varepsilon = \varepsilon^* + \frac{f^2}{\omega_0^2 - \omega^2}, \quad (40)$$

и, решив квадратное уравнение (40), получим:

$$\omega^{1,2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[B \mp \left(B^2 - \frac{4\omega_0^2 c^2 k^2}{\varepsilon^*} \right)^{1/2} \right]^{1/2}, \quad B = \omega_0^2 + \frac{f^2 + c^2 k^2}{\varepsilon^*},$$

эти зависимости дают дисперсию $\omega^{1,2}(k)$ двух ветвей поляритона — смешанного светоэкситонного состояния кристалла возникшего при взаимодействии кристалла, имеющего экситонные резонансы, электромагнитной волной. Рассмотрим асимптотику ветвей по ω :

$$\omega \ll \omega_0 \quad \frac{c^2 k^2}{\omega^2} = \varepsilon^* + \frac{f^2}{\omega_0^2} = \varepsilon_0, \quad \omega = \frac{ck}{\varepsilon_0^{1/2}},$$

т. е. имеем фотон, распространяющийся в среде с диэлектрической проницаемостью ε_0 .

$$\omega \gg \omega_0 \quad \frac{c^2 k^2}{\omega^2} = \varepsilon^*, \quad \omega = \frac{ck}{\varepsilon^{*2}},$$

это соотношение тоже описывает фотон, но в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ^* , эта фотонная дисперсионная прямая идет под бóльшим углом к горизонтальной оси.

Теперь перейдем к асимптотике по k . Перепишем (40) в виде

$$\frac{\omega^2}{c^2 k^2} = \frac{1}{\epsilon^* + \frac{f^2}{\omega_0^2 - \omega^2}}.$$

Если k велико, то $\frac{1}{\epsilon^* + \frac{f^2}{\omega_0^2 - \omega^2}} \ll 1$, и поскольку ϵ^* не очень большая величина, $\frac{f^2}{\omega_0^2 - \omega^2} \gg 1$, отсюда $\omega \rightarrow \omega_0$. Если k стремится к нулю,

$$\text{то } \omega^{1,2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(B \mp B)^{\frac{1}{2}}, \omega^{(1)}=0, \\ \omega^{(2)} = \sqrt{B} = \left(\omega_0^2 + \frac{f^2}{\epsilon^*}\right)^{\frac{1}{2}} = \omega_0 \left(1 + \frac{f^2}{\omega_0^2 \epsilon^*}\right)^{\frac{1}{2}},$$

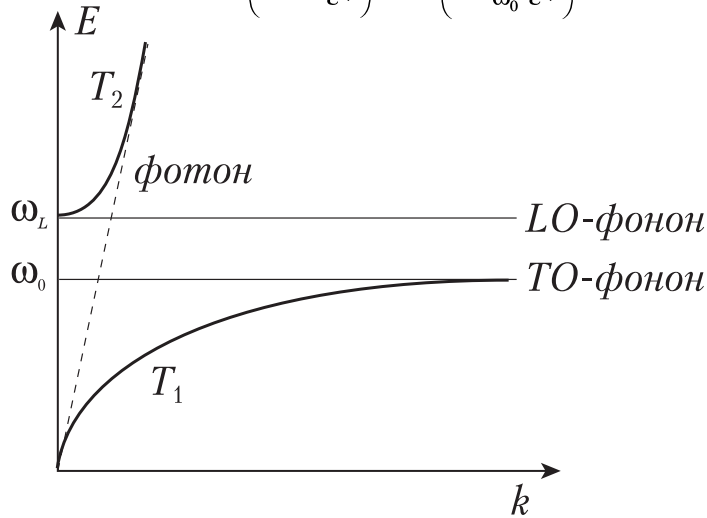


Рис. 20. Дисперсия поляритона (без учета пространственной дисперсии). ω_0 и ω_L — поперечная и продольная частоты экситона, T_1 и T_2 — нижняя и верхняя поляритонные ветви.

и если $\frac{f^2}{\omega_0^2 \epsilon^*} \ll 1$, то $\omega^{(2)} = \omega_0 \left(1 + \frac{f^2}{2\omega_0^2 \epsilon^*}\right) = \omega_0 + \frac{f^2}{2\omega_0 \epsilon^*} = \omega_L$. Поскольку значение f имеет порядок единицы и ϵ^* равно нескольким единицам, условие означает, что $\omega_0^2 \gg 1$. Таким образом, $\omega^{(2)} = \omega_L$. Характерные частоты ω_0 и ω_L и дисперсии нижней T_2 верхней T_1 поляритонных ветвей представлены на рис. 20.

Расщепление частоты экситонного резонанса на продольную и поперечную компоненты определяется силой осциллятора переходов. В случае дипольно разрешенного перехода (экситон $A_{n=1}$ в CdS) продольно-поперечное расщепление Δ_{LT} составляет несколько миллиэлектрон-вольт и хорошо спектрально разрешается. Если переход дипольно запрещен и сила осциллятора мала (пример — квадрупольный $1s$ -экситон желтой серии в Cu_2O), то расщепление наблюдать не удастся, несмотря на малую ширину линии.

13.2. Пространственная дисперсия и ее влияние на поляритон

При самом простом описании свойств среды вводится диэлектрическая постоянная, следующим шагом является введение частотной дисперсии $\epsilon(\omega)$, учитывающей зависимость амплитуды колебаний частиц от частоты внешней силы. Если не учитывать затухание γ , то фазовый сдвиг ϕ между возмущением и реакцией среды,

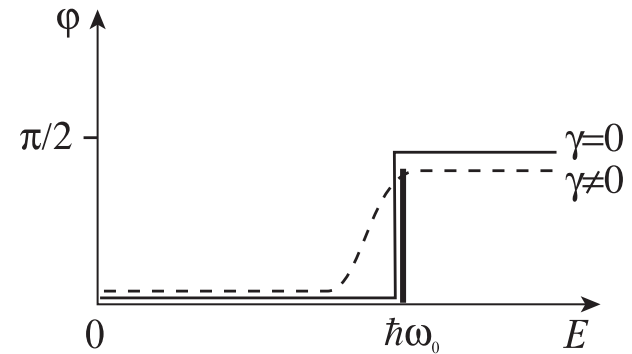


Рис. 21. Фазовый сдвиг между воздействием на среду и ее реакцией в зависимости от соотношения энергии (частоты) воздействия и энергии собственного резонанса среды ω_0 (γ — параметр, характеризующий внутреннее трение — затухание).

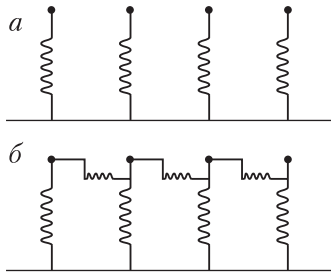


Рис. 22. Простейшее представление системы осцилляторов для демонстрации локальной (а) и нелокальной (б) связи.

ω , но и волнового вектора фотонов q . Введение зависимости от q является по сути дела учетом нелокальности — поляризация среды в данной точке определяется значением поля не только в этой точке, но и в некоторой ее окрестности. Такая связь характерна для сверхпроводников, например, ток в законе Ома для сверхпроводников определяется полем в окрестности с радиусом порядка куперовской пары. Нелокальность поляризации определяется возможностью переноса энергии с помощью механизмов, отличных от электромагнитной волны. На рис. 22 приведены простейшие механические модели осцилляторов с локальной (а) и нелокальной (б) связью. В первом случае колебания осциллятора определяются фазой волны только в той точке, где расположен осциллятор, во втором случае осциллятор «чувствует» состояние соседних осцилляторов. Если вместо $\varepsilon(\omega)$ используется $\varepsilon(\omega, q)$, диэлектрическая проницаемость зависит от величины и направления вектора q . ПД не проявляется, когда поле постоянно, т. е. при $q=0$.

Диэлектрическая проницаемость кристаллов без учета ПД описывается тензорами Пранга: $D = \varepsilon_{ik} A$, где D — индукция, A — величина внешнего поля. Матрицы тензоров ε_{ik} для кристаллов различной симметрии выглядят следующим образом:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \text{— триклинная система,}$$

имеющей резонанс ω_0 , равен нулю при частоте возмущения $\omega \ll \omega_0$. При переходе ω через ω_0 фаза скачком изменяется от 0 до $\pi/2$, после чего амплитуда колебаний быстро затухает и осциллятор перестает давать заметный вклад в $\varepsilon(\omega)$. При наличии затухания фаза нарастает при подходе к резонансной частоте, как это показано на рис. 21.

Более точное описание взаимодействия электромагнитного поля со средой требует учета пространственной дисперсии (ПД), это означает, что ε уже является не только функцией частоты

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & \varepsilon_{13} \\ 0 & \varepsilon_{22} & 0 \\ \varepsilon_{31} & 0 & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \text{— моноклинная система,}$$

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \text{— ромбическая система,}$$

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\parallel} \end{pmatrix} \text{— тетрагональная и гексагональная системы}$$

$$\begin{pmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon \end{pmatrix} \text{— кубическая система.}$$

Если учитывать ПД, то выражения для ε становятся более сложными, поскольку появляются члены разложения в ряд по степеням q :

$$\varepsilon(\omega, q) = \varepsilon_{ik}(\omega) + i\gamma_{ijl}(\omega)q_l + \dots \text{ для кристаллов без центра инверсии и}$$

$$\varepsilon(\omega, q) = \varepsilon_{ik}(\omega) + \alpha_{ijlm}(\omega)q_l q_m + \dots \text{ для кристаллов с центром инверсии,}$$

поскольку в этом случае должно выполняться условие $\varepsilon(\omega, q) = \varepsilon(\omega, -q)$, т.е. линейный по q член отсутствует. Приведенное выражение для ε объясняет давно известное явление гиротропии, т.е. вращения плоскости поляризации света кристаллическим кварцем и некоторыми другими низкосимметричными кристаллами, не имеющими центра инверсии.

Примером проявления ПД является зависимость $\varepsilon(\omega, q)$ в области квадрупольной линии экситона 1s желтой серии закиси меди. Несмотря на то, что кристалл Cu_2O является кубическим, его свойства изотропны лишь в дипольном приближении, но квадрупольное поглощение зависит от направления распространения и поляризации света. Линия 1s не поляризована при $q \parallel \langle 100 \rangle$ и $q \parallel \langle 111 \rangle$, но в первом случае сила осциллятора перехода в три раза больше. При $q \parallel \langle 110 \rangle$ линия имеет 100% поляризацию с $\vec{e} \parallel \langle \bar{1}00 \rangle$. Согласно рассмотренным выше выражениям для $\varepsilon(\omega)$ эта анизотропия должна привести к зависимости диэлектрической проницаемости от на-

правления. Ранее мы видели, что квадрупольное поглощение формально появляется лишь при учете конечности q , т. е. это эффект пространственной дисперсии. Поправки, появляющиеся при учете ПД, имеют порядок величины a_0/λ (отношение постоянной кристаллической решетки к длине волны света), в кристаллах с центром инверсии эта величина еще меньше — $(a_0/\lambda)^2$. Эти поправки, однако, имеют принципиальное значение, так как приводят к новым эффектам (пример — проявление в спектрах переходов с мультипольностью выше дипольной). В области коротких волн эффекты ПД должны усиливаться, кроме того, если в вакууме $\lambda=\lambda_0$, то в среде следует рассматривать соотношение $a_0 n_0/\lambda_0$, где n_0 — показатель преломления.

Обсудим вопрос о том, как изменится дисперсия поляритонных ветвей при учете ПД, т. е. в том случае, когда волновой вектор экситона отличен от нуля (движущиеся осцилляторы). С учетом затухания мы имели для $\varepsilon(\omega)$ следующее выражение:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon^* + \frac{F_1 \omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega},$$

ω_0 — частота поперечного экситона. Теперь вводится экситонная зона с $\omega_0(k_{ex}) = \omega_0 + \hbar k_{ex}^2/2M$, и если ω находится в окрестности ω_0 , то $\omega_0^2 - \omega^2 = 2\omega(\omega_0 - \omega)$ и можно перейти к

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon^* + \frac{F_1 \omega_p^2}{2\omega \left[\left(\omega_0 + \frac{\hbar^2 k_{ex}^2}{2M} \right) - \omega \right] + i\gamma\omega},$$

где член появившийся в знаменателе благодаря учету волнового вектора экситона, линеен по ω , как и затухание. Если затухание мало, то учет ПД оказывается существенным, так что эффекты ПД следует изучать в кристаллах высокого качества при низких температурах. На рис. 23 приведены дисперсионные ветви экситонного поляритона с учетом ПД. Видно, что для значений $\omega_1 > \omega_L$ существуют два значения k_{ex} , т. е. на одной частоте в кристалле распространяются две волны. Поскольку $k_{ex} = 2\pi/\lambda = 2\pi n_0/\lambda_0$, два значения k_{ex} эквивалентны двум показателям преломления, появляется так называемая добавочная волна.

Если взять известные соотношения $n_0^2 - k_1^2 = \varepsilon(\omega)$, $n_0 k_1 = \frac{2\pi\sigma}{\omega}$, где k_1 — показатель поглощения, то исключив k_1 , получим биквадратное уравнение

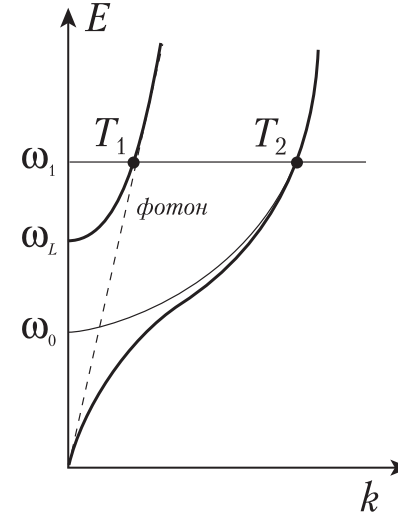


Рис. 23. Дисперсия экситонного поляритона с учетом пространственной дисперсии (частотам $\omega_1 > \omega_L$ соответствуют два типа волн с различными волновыми векторами).

$$n^4 - n^2 \varepsilon(\omega) + 4\pi^2 \sigma(\omega)^2 / \omega^2 = 0. \quad (41)$$

Для показателя преломления n_0 , действительными корнями уравнения (41) при $\sigma=0$ и $\varepsilon(\omega) = \varepsilon^* + \frac{F_1 \omega_p^2}{2\omega(\omega_0 - \omega)}$ являются

$$n^{\pm 2} = \frac{1}{2} \left[\frac{2Mc^2}{\hbar\omega} \left(1 - \frac{\omega}{\omega_0} \right) + \varepsilon^* \right] \pm \left\{ \frac{1}{4} \left[\frac{2Mc^2}{\hbar\omega} \left(1 - \frac{\omega}{\omega_0} \right) + \varepsilon^* \right]^2 + \frac{F_1 Mc^2 \omega_p^2}{\hbar\omega c} \right\}^{1/2}. \quad (42)$$

Зависимости n^+ и n^- представлены на рис. 24а, их асимптотами при $\omega \rightarrow -\infty$ и $\omega \rightarrow \infty$ являются $\left[\varepsilon_{ph}^{1/2} + \frac{F_1}{\omega_0^2} \right]^{1/2}$ и $\varepsilon_{ph}^{1/2}$. Если учесть ПД, т. е. ввести в уравнение (42) зависимость ε от k_{ex} , дисперсионные зависимости показателя преломления от частоты примут вид, представленный на рис. 24б, где одному значению ω соответствуют два показателя преломления n^+ и n^- .

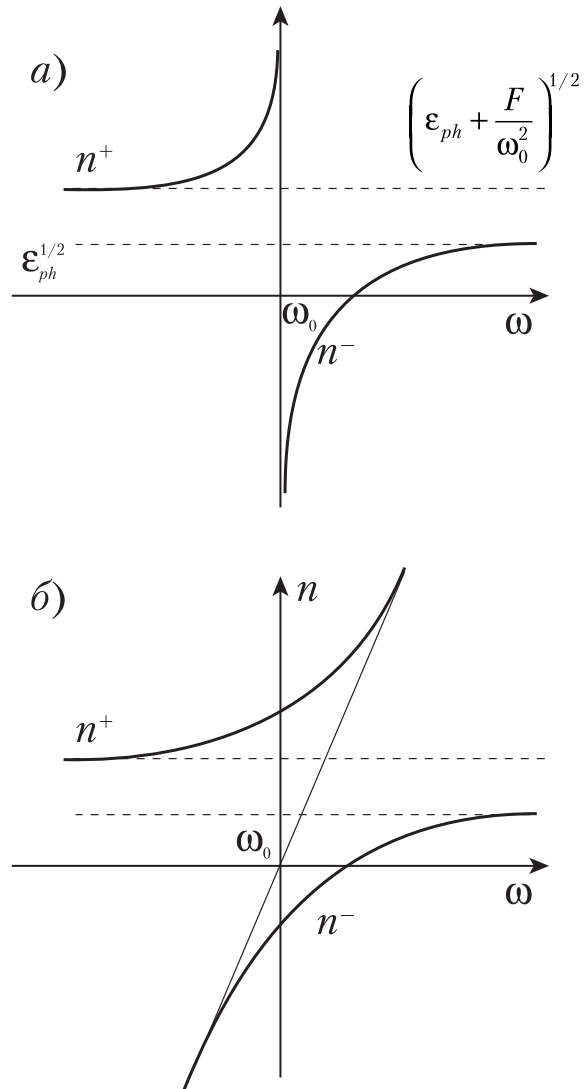


Рис. 24 Дисперсия показателя преломления кристалла в области собственного резонанса ω_0 без учета (а) и с учетом (б) эффекта пространственной дисперсии.

14. СВЯЗЫВАНИЕ ЭКСИТОНОВ НА ПРИМЕСЯХ

14.1. Типы экситонно-примесных комплексов и их параметры

В реальных кристаллах, решетка которых несовершенна, нарушения периодичности могут создавать локальные потенциалы, связывающие экситоны. Для полупроводников актуально связывание экситона на типичных примесях (иначе говоря, образование экситонно-примесного комплекса — ЭПК) — нейтральном доноре, нейтральном акцепторе, ионизированном доноре, ионизированном акцепторе, изоэлектронной примеси. По энергетическому расстоянию между линиями связанных и свободных экситонов (ВЕ и ФЕ) можно спектроскопически определить энергию связи экситона с примесью $E_{ЭПК}$. Возможные типы электронных состояний и соответствующие им энергии возбуждения в кристалле, содержащем доноры, показаны на рис. 25. Поясним обозначения: D_0 — нейтральный донор, (D^+,e) — ионизированный донор и электрон в зоне проводимости, (D_0,x) и (D^+,x) экситоны, связанные на нейтральном и ионизированном доноре, $D_0(e,h)$ — донор нейтрален, электрон в зоне проводимости и дырка в валентной зоне, $D_0(x)$ — то же, но пара связана в экситон, (D,h) — отрицательно заряженный донор и дырка в валентной зоне; E_g — ширина запрещенной зоны, E_D — энергия связи донора, E' — энергия сродства электрона к нейтральному донору.

Ниже кратко рассматриваются наиболее существенные вопросы — критерий устойчивости ЭПК, значения $E_{ЭПК}$, модели

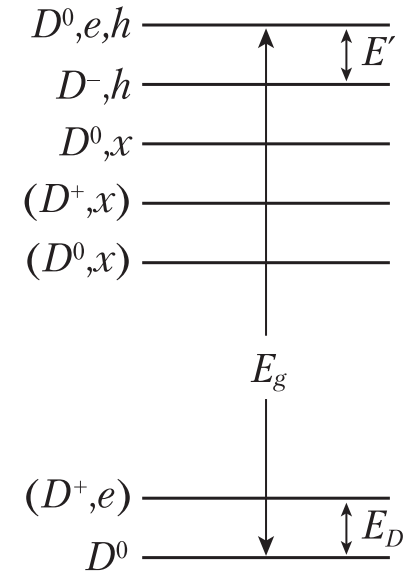


Рис. 25. Схема энергетических уровней кристалла, содержащего доноры — образование заряженных доноров, свободных и связанных экситонов, свободных электронов и дырок (обозначения см. текст).

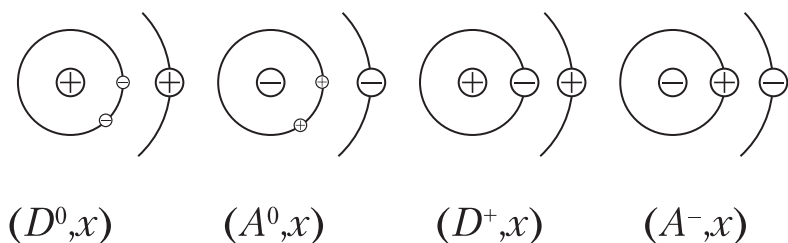


Рис. 26. Схемы строения экситонно-примесных комплексов на основе нейтральных и ионизированных доноров и акцепторов.

ЭПК, сила осциллятора переходов в связанные экситонные состояния, проявление связанных экситонов в спектрах поглощения и люминесценции, расщепление их уровней в магнитном поле.

При рассмотрении доноров, акцепторов и экситонов подчеркивалась аналогия с атомом водорода, поэтому естественно провести некоторую аналогию между экситоном, связанным на нейтральном доноре или акцепторе, и молекулой водорода. Это сходство усиливается, когда эффективные массы электрона и дырки значительно отличаются друг от друга (случай $\sigma = m_e/m_h \ll 1$ или $\gg 1$). Расчеты показывают, что комплексы экситон-нейтральный донор (D^0x) и экситон-нейтральный акцептор (A^0x) устойчивы при любом значении σ , однако энергии связи существенно зависят от величины σ : энергия связи экситона с D^0 максимальна при $\sigma = m_e/m_h \ll 1$ и асимптотически приближается к нулю при росте σ , для комплекса (A^0x) результат является аналогичным с перестановкой m_e и m_h . Для связывания экситона на ионизированной примеси результат вариационных расчетов существенно иной — комплекс экситон-ионизированный донор (D^+x) устойчив при $\sigma > 0,3$, комплекс экситон-ионизированный акцептор (A^-x) устойчив при $\sigma^{-1} > 0,3$, откуда, в частности, следует, что в конкретном кристалле одновременное существование возможно для (D^0x) и (A^0x), но невозможно для (A^-x) и (D^+x). Структура четырех типов ЭПК схематически изображена на рис. 26. Представляет интерес на примере A^0 и (A^0x) в кремнии сравнить радиусы орбиты дырки на акцепторе a^* , орбиты a двух дырок в (A^0x) и орбиты b электрона в (A^0x) (см таблицу, E_i — энергия связывания дырки на соответствующей акцепторной примеси).

Что касается изоэлектронной примеси, то в некоторых случаях возмущение оказывается достаточно сильным и атом примеси спо-

Si : AO	E_i (эВ)	a^* (нм)	a (нм)	b (нм)
Si : B	0,046	1,71	1,87	5,15
Si : Al	0,067	1,12	1,30	4,33
Si : Ga	0,071	1,11	1,22	4,21
Si : In	0,154	0,51	0,77	3,49

собен локализовать экситон (азот в фосфиде галлия). Однако чаще мы сталкиваемся с ситуацией, когда локализовать экситон способно лишь определенное число близко расположенных изоэлектронных примесей (кластер), этот вопрос будет рассмотрен ниже (локализация экситонов в твердых растворах).

Перейдем к оценке $E_{\text{ЭПК}}$ и ее сравнению с экспериментальными данными. Энергия связи молекулы водорода W_{H_2} составляет 4,5 эВ, постоянная Ридберга $R_H = 13,6$ эВ, т. е. $W_{H_2}/R_H = 0,33$, так что можно предположить, что при малых значениях σ , характерных для самых важных полупроводниковых кристаллов, энергия связи экситона на нейтральном доноре составляет 0,2–0,3 от энергии связи электрона на доноре. Таким же образом можно провести оценку энергии связи экситона на нейтральном акцепторе, но следует учесть, что масса дырки, как правило, значительно больше массы электрона.

Для комплексов (D^+x) и (A^+x) энергию связи можно оценить, сравнив R_H с энергией связи электрона с нейтральным атомом водорода, с энергией связи электрона с позитронием 0,75 эВ, а также с энергией диссоциации иона молекулы водорода H_2^+ , равной 2,79 эВ. Можно показать, что диссоциация ЭПК на основе ионизированных примесей происходит путем последовательного отрыва электрона и дырки, а не путем отрыва экситона как целого.

Волновые функции экситонов, связанных на донорах и акцепторах, строятся на основе блоховских функций свободных носителей. Ввиду малости энергий связи ЭПК их оптическое возбуждение зависит от типа межзонного оптического перехода — в кристалле с разрешенным переходом линии связанного экситона на порядки интенсивнее, чем в случае запрещенного межзонного перехода. Может показаться, что в отличие от люминесценции сильного поглощения связанные экситоны создать не могут, так как в типичном случае концентрация примесей на много порядков меньше концентрации атомов основной решетки (поглощение света соответствует прямому созданию ЭПК). Однако, установлено, что оптический пе-

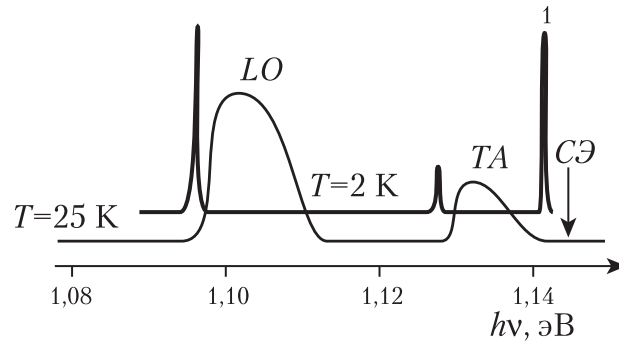


Рис. 27. Спектр излучения свободных ($T=25$ К) и связанных ($T=2$ К) экситонов в германии, легированном мышьяком. LO и TA – реплики с участием фононов.

переход с возбуждением экситона на примеси имеет гигантскую силу осциллятора f_{be} ввиду того, что экситон охватывает большое пространство. Существует соотношение

$$f_{be} = \left(\frac{E'_g}{E_i} \right)^2 f_{ex}, \quad (43)$$

где E'_g имеет порядок ширины запрещенной зоны (т. е. $E'_g \gg E_i$), f_{ex} — сила осциллятора перехода с возбуждением свободного экситона. При концентрации примеси 10^{16} см^{-3} интенсивность линий ЭПК согласно (43) всего лишь в 10^2 раз меньше интенсивности линий свободного экситона, тогда как концентрации атомов основной решетки и примеси отличаются в 10^6 раз.

ЭПК были впервые обнаружены в спектрах люминесценции кремния, легированного различными примесями. На рис. 27 приведены спектры Si:As, полученные при 2 и 25 К. Видно, что при высокой температуре фоонные повторения люминесценции LO и TA имеют асимметричную максвелловскую форму, характерную для свободных экситонов (кинетическое распределение), бесфоонное излучение свободных экситонов в непрямозонном кристалле отсутствует (позиция указана стрелкой). При низкой температуре в излучении присутствуют очень узкая линия, которая интерпретируется как бесфоонное излучение ЭПК, и ее фоонные повторения, которые тоже являются узкими линиями, поскольку связанные экситоны неподвижны. Одновременно исчезают фоонные повторения свободного экситона, откуда можно сделать вывод о том, что при низ-

ких температурах свободный экситон в Si:As связывается на донорах мышьяка до того как произойдет его излучательная аннигиляция. Одним из оснований для интерпретации низкотемпературного спектра как излучения ЭПК послужило то, что в энергетическое положение узких линий зависит от типа примеси, но в то же время эти спектры не удается интерпретировать как переходы примесной зоны. Кроме энергетического положения линий FE и BE сведения о $E_{ЭПК}$ можно получить из температурной зависимости интенсивностей соответствующих излучательных переходов. Для Si:As экспериментальное значение $E_{ЭПК}$ оказалось равным 0,0065 эВ, т. е. $E_{ЭПК} \approx 0,1E_D$.

Для наиболее важных полупроводниковых кристаллов известны энергии связи для ЭПК, образованных различными донорами и акцепторами. На рис. 28 представлены такие данные для кремния (соотношение между E_D и E_A и соответствующими $E_{ЭПК}$). Видно, что соотношение является линейным, и из этого можно сделать определенные выводы. Модель ЭПК действительно соответствует схемам, приведенный на рис. 26. Если бы нейтральная примесь и экситон были связаны поляризационными силами, то энергия связи была

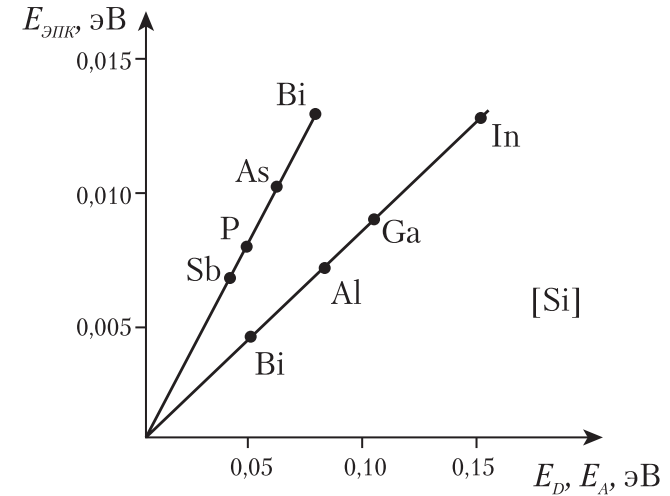


Рис. 28. Энергии связи электронов на донорах и дырок на акцепторах (горизонтальная ось) и экситонов на нейтральных донорах и акцепторах (вертикальная ось) для различных примесей в кремнии.

бы больше для больших примесных атомов, имеющих большую поляризуемость (In).

Благодаря гигантской силе осциллятора ЭПК по их спектрам излучения можно определять природу неконтролируемых примесей в очень чистых полупроводниковых кристаллах с уровнем примесей до 10^{11} см^{-3} . Так, например, оказалось, что в сверхчистом кремнии неконтролируемой примесью является, как правило, алюминий. Люминесценция ЭПК позволяет даже измерять сечение ядерных реакций: при облучении кремния альфа-частицами или атомами дейтерия в спектре возникает и постепенно усиливается линия экситонов, связанных на фосфоре. Этому соответствуют реакции $\text{Si}_{14}^{28} + \text{He}_2^4 = \text{P}_{15}^{31} + p$ и $\text{Si}_{14}^{28} + d = \text{P}_{15}^{28} + n$, где p , d и n — протон, дейтерий и нейтрон.

Для кристаллов группы II–VI приблизительно выполняются соотношения $E_{\text{ЭПК}} = 0,2E_D$ и $E_{\text{ЭПК}} = 0,1E_A$, простые расчеты не дают точного согласия с экспериментом, однако этого ожидать и не следует, поскольку валентные зоны в кристаллах типа алмаза, сфалерита и вюрцитита являются сложными. При анализе ЭПК необходимо учитывать спиновые состояния частиц. В этом отношении ситуация с (D^0x) проще, чем с (A^0x), по той же причине. В комплексах (D^+x) и (A^+x) возможны параллельная и антипараллельная ориентации спинов электрона и дырки, и ожидается дублетное обменное расщепление уровней, однако следует учесть, что интеркомбинационные переходы (т. е. переходы с изменением спинового момента) запрещены.

Вопрос об ЭПК с участием изоэлектронной примеси тесно связан с проблематикой твердых растворов. В том случае, когда геометрические размеры и энергия электронного сродства (электроотрицательности) у иона основной решетки и замещающей его изоэлектронной примеси сильно различаются, возможно связывание экситона на одиночной примеси. Рассмотрим фосфид галлия GaP с различными примесями V группы. Разницы электроотрицательностей пар P-Sb и P-Bi составляют 0,2 и 0,3 эВ, соответствующие значения $E_{\text{ЭПК}}$ составляют 0,048 и 0,097 эВ. Разница электроотрицательностей в паре P-N еще больше — 0,9 эВ, однако энергия связи экситона на азоте составляет всего 0,011 эВ. Причина такого несоответствия связана с сильным искажением кристаллической решетки вокруг атома азота вследствие большого различия ионных радиусов азота и фосфора (0,08 и 0,13 нм). Дублетное обменное расщепление в

ЭПК на атоме Sb в GaP равно 0,002 эВ, в поглощении наблюдаются сильная синглетная линия и слабая триплетная, в люминесценции при низкой температуре наблюдается только нижняя триплетная компонента, при повышении температуры проявляется верхняя синглетная компонента, которая становится даже более интенсивной, благодаря большей силе осциллятора перехода без изменения спинового момента.

В ряде кристаллов наблюдаются спектры ЭПК, образованных с участием сложных дефектов. Примером может служить серия линий излучения экситонов, связанных на азотных парах различного радиуса в GaP. Эта серия сходится в коротковолновую сторону к линии экситона, связанного на одиночном атоме азота. Самой длинноволновой, естественно, является линия ЭПК с участием азотной пары, радиус которой соответствует наименьшему расстоянию между анионами в решетке.

Система, состоящая из близко расположенных друг к другу нейтрального донора и акцептора, в принципе, может рассматриваться как экситон, связанный на донорно-акцепторной паре (ДАП). В такой системе два связывающих центра имеют противоположные заряды, вследствие чего энергия перехода уменьшается по мере увеличения радиуса ДАП, т. е. линии излучения сходятся в длинноволновую сторону (ДАП с бесконечно большим радиусом).

В ЭПК, включающем более двух электронов или дырок, возможны Оже процессы, когда энергия аннигиляции электрона и дырки идет полностью или частично на увеличение энергии третьей частицы [например, на перевод в (D^0x) донорного электрона в возбужденное состояние или его отрыв от донора]. Этот процесс, в частности, приводит к уменьшению на порядки экспериментально наблюдаемого радиационного времени жизни комплексов (D^0x) и (A^0x) по сравнению с теоретическими оценками (от микросекунд до десятков наносекунд). В случае переходов третьей частицы на дискретные уровни донора или акцептора, формирующего ЭПК, в спектре наблюдается серия линий излучения, сходящихся в длинноволновую сторону, протяженность серии определяется энергией ионизации примеси.

В определенных случаях можно управлять соотношением ионизированных и нейтральных примесей. Такие опыты ставились на кристаллах CdS, где инфракрасной подсветкой доноры переводились из нейтрального состояния в ионизированное, что сопровож-

далось изменением интенсивностей соответствующих ЭПК. Аналогичным образом спектр реагирует на электрические поля, внешние или встроенные, которые способны ионизировать примеси.

14.2. Магнитооптика экситонно-примесных комплексов

Исследование расщепления и сдвигов линий поглощения и излучения **ВЕ** в магнитном поле позволяет определить тип ЭПК и уточнить значения g -факторов для электронов и дырок (g_e и g_h). Если рассматривать комплекс (D^0x), то нижним состоянием является D^0 , и магнитное расщепление определяется g_e , после образования (D^0x) моменты электронов взаимно компенсируются, и расщепление определяется величиной g_h . В комплексе (A^0x) наоборот, расщепление основного и возбужденного состояний зависят соответственно от g_h и g_e . На рис. 29 показано дублетное расщепление уровней в поле H и приведена схема переходов между магнитными подуровнями в пог-

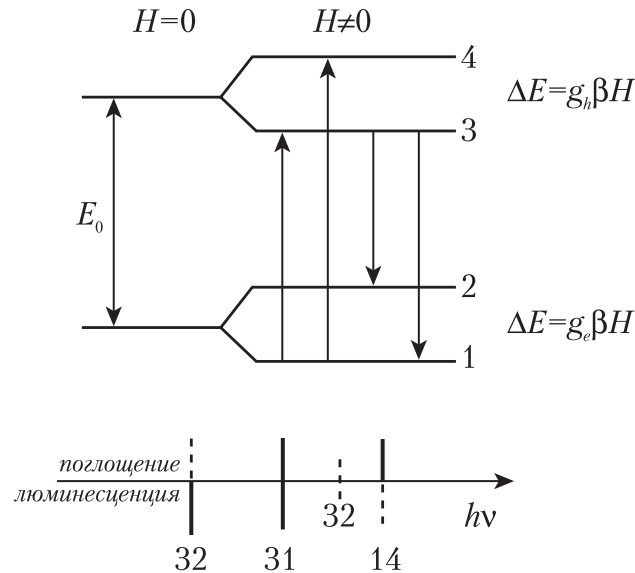


Рис. 29. Расщепление уровней нейтрального донора (1, 2) и экситонно-примесного комплекса с участием нейтрального донора (3, 4) в магнитном поле. Внизу приведена схема спектров поглощения и люминесценции этой системы для низкой (сплошные линии) и высокой (сплошные и штриховые линии) температур.

лощении и в люминесценции при низкой температуре (сплошные линии), а также дополнительная структура (штриховые линии), появляющаяся при повышении температуры вследствие заселения верхних подуровней. Энергии переходов между магнитными подуровнями при энергии перехода в нулевом поле E_0 представляются следующим образом:

$$h\nu_{13} = E_0 + \frac{1}{2}\mu_B H(g_i - g_f), \quad h\nu_{23} = E_0 - \frac{1}{2}\mu_B H(g_i + g_f),$$

$$h\nu_{14} = E_0 + \frac{1}{2}\mu_B H(g_i + g_f), \quad h\nu_{23} = E_0 - \frac{1}{2}\mu_B H(g_i - g_f)$$

здесь μ_B — магнетон Бора, g_i и g_f — факторы спектроскопического расщепления начального и конечного состояний системы.

В анизотропном кристалле результат зависит от ориентации поля H относительно оси кристалла. В **CdS** фактор g_e изотропен, а $g_h = g_{h0} \cos\theta$, где θ — угол между осью кристалла C и направлением внешнего поля. В этом случае картина расщепления в магнитном поле позволяет отличить (D^0x) от (A^0x), поскольку при низкой температуре и $H \perp C$ для (A^0x) будут наблюдаться две линии в поглощении и одна в излучении, а для (D^0x) — наоборот (рис. 30).

Как уже говорилось, уровень ЭПК на основе ионизированной примеси расщеплен обменным взаимодействием. В магнитном

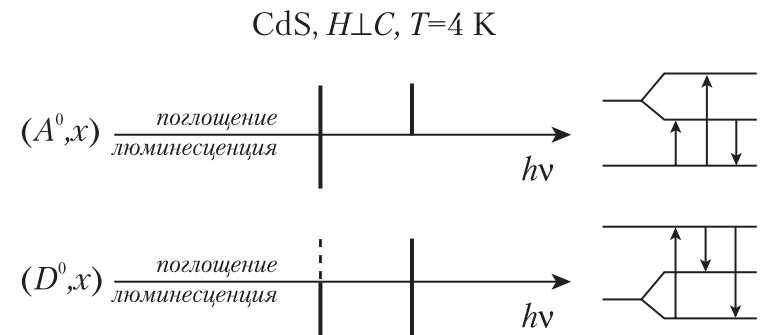


Рис. 30. Схемы расщепления энергетических уровней и спектров поглощения и люминесценции при низкой температуре в кристалле CdS. (A^0x) и (D^0x) — экситоны, связанные на нейтральных акцепторе и доноре. В магнитном поле, перпендикулярном оси кристалла, фактор спектроскопического расщепления для дырки равен нулю.

поле $H \perp C$ энергия компонент дублета в CdS может быть представлена как

$$\Delta E^{1,2} = \frac{\Delta}{2} \pm \frac{1}{2} [\Delta^2 + (g_e \mu_B H)^2]^{\frac{1}{2}},$$

где Δ — обменное расщепление. При $H \parallel C$, когда g_h отлично от нуля, магнитное расщепление компонент определяется эффективными g -факторами $g_e \pm g_h$.

В высококачественных кристаллах кремния с концентрацией примеси (Р, В) в интервале 10^{13} – 10^{15} см $^{-3}$ при низких температурах удается наблюдать сложные системы узких линий излучения, расположенные с длинноволновой стороны от обычной линии связанного экситона. Эти линии были интерпретированы как мульти-экситонные связанные комплексы. Установлено, что число линий и их энергии удовлетворительно описываются оболочечной моделью. Основа этой модели состоит в том, что на примесном центре могут одновременно локализоваться несколько экситонов, электроны и дырки которых последовательно заполняют электронные и дырочные орбиты. Таким образом возникает система подобная атому, имеющему несколько электронных оболочек. Оптические переходы между дырочными и электронными оболочками такого мультиэкситонного примесного комплекса дают систему экспериментально наблюдающихся линий. Эта система очень критична к изменению температуры (даже с интервале 1,5–4 К), к концентрации и типу примеси, к уровню оптического возбуждения. При повышении плотности мощности возбуждения узкие линии исчезают, и появляется широкая полоса излучения электронно-дырочной жидкости (капель), которую мы обсудим ниже.

15. СВОЙСТВА ЭКСИТОНОВ В ПРИПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ КРИСТАЛЛА

Вблизи поверхности кристалла существует приповерхностное электрическое поле, напряженность которого спадает вглубь, как правило, по линейному закону. Появление поля обусловлено тем, что на границе раздела кристалл-вакуум (воздух) нарушается периодичность решетки, кроме того, на поверхности могут адсорбировать молекулы и атомы из окружающей среды. Степень совершен-

ства приповерхностного слоя отличается, в худшую сторону от внутренних областей кристалла вследствие образования микрорельефа на естественной поверхности, загрязнения при обработке поверхности (травление и пр.), преимущественного выхода на поверхность и/или испарения одной из компонент соединения и по другим причинам.

Экспериментально было обнаружено, что экситонные спектры отражения одного и того же кристалла могут сильно отличаться по форме и изменяться при различных воздействиях на приповерхностную область. Часто в контуре отражения наблюдается узкий дополнительный минимум (спайк — spike). Для теоретического исследования этого вопроса была предложена модель, основанная на выделении приповерхностного слоя, в котором электрическое поле столь сильно, что оно разрушает экситон, т.е. этот слой является безэкситонным (так называемый мертвый слой). Ясно, что частотные зависимости показателей поглощения и отражения на частотах экситонного резонанса для мертвого слоя и для области с экситонным резонансом будут сильно различаться. Спектр отражения экситона является результатом интерференции двух лучей — отраженного от внешней поверхности (для этого луча экситонного резонанса не существует) и луча отраженного внутренней границы мертвого слоя (R_1 и R_2 на рис. 31). Для этой двухслойной модели результирующий коэффициент отражения R имеет вид:

$$R = \left(\frac{r_{12} + r_{23} e^{i\theta}}{1 + r_{12} r_{23} e^{i\theta}} \right)^2. \quad (44)$$

Здесь $\theta = 4\pi n_0 l / \lambda$, так что R изменяется с периодом $\lambda / 2n_0$, где λ — длина волны света в вакууме, r_{12} — константа, r_{23} — функция, имеющая резонансный характер, она зависит от затухания и опре-

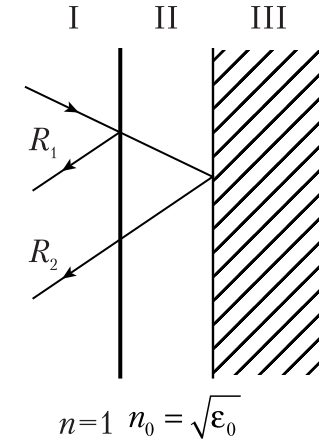


Рис. 31. Отражение света от кристалла с мертвым безэкситонным слоем. I — вакуум, II — мертвый слой, III — кристалл с экситонами (n_0 и ϵ_0 — показатель преломления и диэлектрическая проницаемость мертвого слоя).

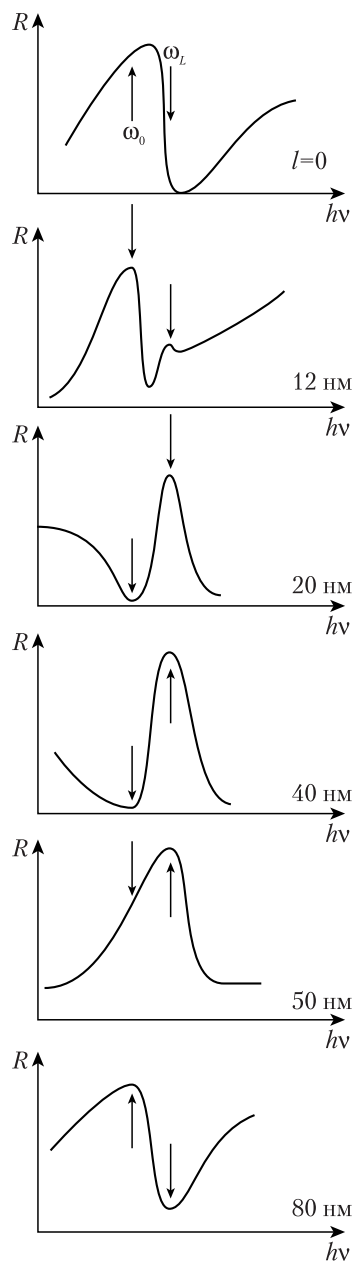


Рис. 32. Контур экситонного отражения для кристаллов с различными толщинами мертвого слоя; ω_0 и ω_L — поперечная и продольная частоты экситона.

деляет форму контура отражения. Формула (44) позволяет, в частности, объяснить периодичность в изменении формы спектра экситонного отражения кристалла при монотонном увеличении толщины мертвого слоя и появление спайка (эти результаты представлены на рис. 32). Толщиной мертвого слоя можно в определенной степени управлять, применяя различные режимы отжига кристалла в различных атмосферах и химическое травление, но наиболее интересным является метод, основанный на обработке поверхности различными дозами электронов с энергией в единицы и десятки килоэлектронвольт. Правильно подобранные энергия и доза электронного облучения позволяют минимизировать толщину мертвого слоя, доводя ее до нескольких нанометров («собственный» мертвый слой). Полностью устранить мертвый слой нельзя, поскольку центр тяжести экситона не может оказаться точно на поверхности в силу определенного значения радиуса экситона и появления зарядов зеркального отображения по другую сторону от границы кристалла. Контур экситонного отражения кристалла при достижении минимальной толщины мертвого слоя становится наиболее узким, при дальнейшем увеличении дозы электронов спектр снова уширяется. Экспериментальные результаты для детально изученных кристаллов группы II–VI CdS и CdSe количественно согласуются с расчетами.

В приповерхностной области могут образоваться потенциальные ямы, локализирующие экситон. Причиной их появления являются изменение ширины запрещенной зоны вследствие 1) изменения химического состава, 2) высокой концентрации дефектов решетки вплоть до образования узкой дефектной зоны, позволяющей захваченным на дефекты экситонам перемещаться в плоскости, параллельной поверхности, 3) локализации экситона около атомов (ионов), адсорбированных на поверхности 4) аморфизации приповерхностного слоя. О том, что экситонное отражение реагирует на изменение состояния дефектов, свидетельствует наблюдавшаяся немонотонность изменения амплитуды контура отражения при повышении температуры. Оказалось, что эта немонотонность коррелирует с термической ионизацией нескольких типов кристаллических дефектов, вследствие того, что зарядовое состояние дефектов влияет на толщину мертвого слоя.

Для детального согласования эксперимента с теорией двухслойная модель иногда оказывается недостаточной, в этом случае

применяется более сложная модель. Если, например, в приповерхностном слое существенны два типа дефектов с сильно различающимися параметрами, то каждому типу соответствует свое распределение плотности приповерхностных зарядов вдоль нормали к поверхности z . В этом случае приповерхностное поле F имеет две компоненты, что влияет соответствующим образом на изменение резонансной частоты экситона ω_0 вдоль z . Приповерхностное поле определяет толщину слоя, в котором доноры и акцепторы ионизированы, и таким образом оно влияет на спектр люминесценции экситонов, связанных на этих примесях — в люминесценции приповерхностного слоя слабо проявляются ЭПК на основе нейтральных примесей. Из этого следует, что меняя l или глубину проникновения света, возбуждающего люминесценцию, можно наблюдать перераспределение интенсивностей излучения разных типов ЭПК.

16. ЭФФЕКТЫ СИЛЬНОГО ОПТИЧЕСКОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ

При повышении уровня оптического возбуждения в спектрах излучения многих кристаллов наблюдаются качественные изменения, в частности, появляются новые полосы, интенсивность которых сверхлинейно зависит от уровня оптической накачки. В течение ряда лет велась дискуссия относительно того, как трансформируется экситонная система в условиях высокой плотности экситонов и выдвигались две модели — образование биекситонов и образование электронно-дырочной жидкости (ЭДЖ), или электронно-дырочных капель. Оказалось, что реализация той или иной модели в большей степени определяется параметрами кристалла, в типичных полупроводниках образуется ЭДЖ. Формирование ЭДЖ облегчается при большом времени жизни экситонов и высокой плотности электронных состояний, что характерно для кристаллов с непрямым межзонным переходом (германий, кремний), где существует несколько эквивалентных экстремумов зоны проводимости. В то же время в прямозонных кристаллах со значительной энергией связи экситона и большой дырочной массой, например, в галогенидах меди, реализуется биекситон.

16.1. Электронно-дырочная жидкость (капли)

Рассмотрим подробнее эксперименты по люминесценции ЭДЖ и обсудим форму полосы излучения и основные параметры ЭДЖ — концентрацию n_0 частиц в капле и ее радиус R_d .

Широкая полоса ЭДЖ появляется в низкотемпературном спектре люминесценции чистого Ge уже при уровне возбуждения в десятки $\text{Вт}\cdot\text{см}^{-2}$ (рис. 33). Поскольку кристалл является непрямозонным, то наблюдается не бесфононное излучение свободного экситона и ЭДЖ, а их фононные повторения с рождением LA фонона. Энергетическое расстояние $\phi=2\text{ мэВ}$ между полосами излучения экситона и ЭДЖ в германии определяет выигрыш в энергии при конденсации экситонов в каплю, обладающую металлическими свойствами. При $T=1,1\text{ К}$ плотность экситонов столь мала, что в люминесценции наблюдается только полоса ЭДЖ, при повышении температуры происходит испарение носителей из капли, полоса ЭДЖ ослабляется, одновременно усиливается полоса экситона (в Ge ЭДЖ перестает существовать при $T>T_k=6,5\text{ К}$). Образование электронно-дырочных капель было доказано опытами по рассеянию света на длине волны $1,6\text{ мкм}$ от оптически возбужденной области кристалла германия.

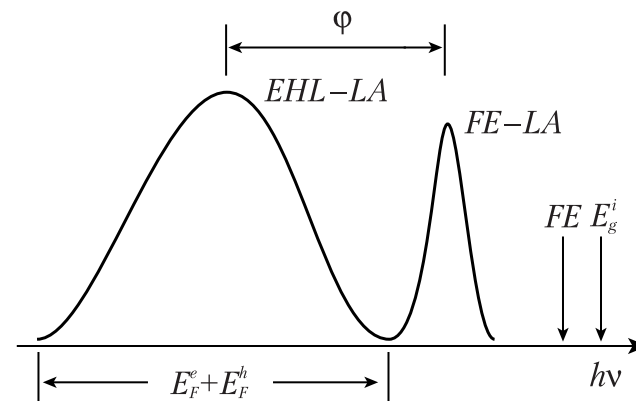


Рис. 33. Спектр люминесценции чистого кристалла германия при $T=2\text{ К}$, плотность возбуждения $50\text{ Вт}/\text{см}^2$. FE — положение свободного экситона, полосы излучения FE-LA и EHL-LA — реплики экситона и электронно-дырочной жидкости (ЭДЖ) с излучением продольного акустического фонона, ϕ — энергия связи экситонов в ЭДЖ.